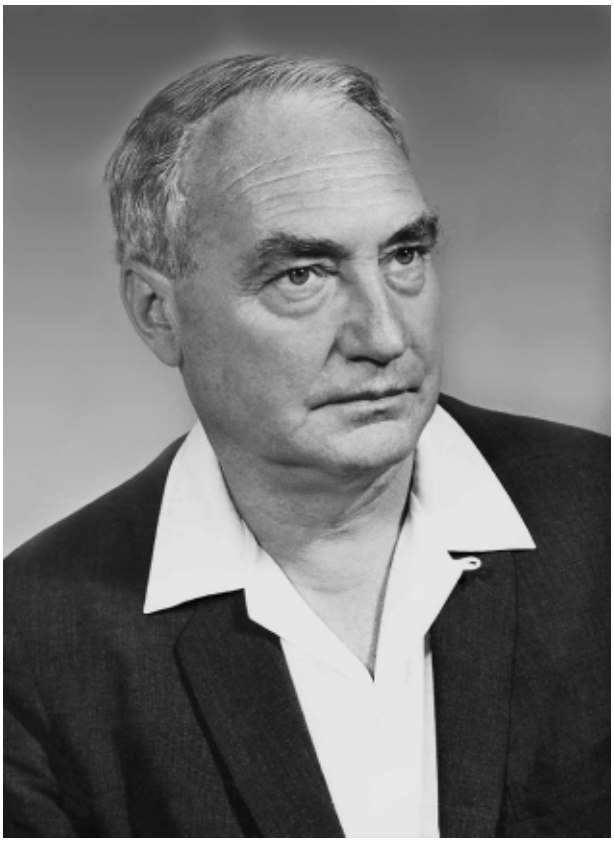
Высокомолекулярные соединения
Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 1, с. 5–8

ПЕРСОНАЛИИ

ВАЛЕНТИН АЛЕКСЕЕВИЧ КАРГИН
1907–1969
(К 100-летию со дня рождения)



В январе 2007 г. исполнилось 100 лет со дня рождения выдающегося российского ученого физикохимика, основателя науки о полимерах в нашей стране академика Валентина Алексеевича Каргина.

Его имя прочно вписано в историю физики и химии полимеров, и не только в Советском Союзе, но и в мире. Многие идеи В.А. Каргина и его подходы к объяснению целого ряда явлений в физической химии полимеров намного пережили своего автора, превратившись сегодня в строчки и параграфы учебных пособий или технологические процессы, до сих пор не утратившие своей актуальности.

Каковы главные достижения В.А. Каргина в области физики и химии макромолекул и полимерных материалов? Структурный подход почти ко всем явлениям в химии и физике полимеров – вот основная линия этого выдающегося ученого. В этом смысле на первое место следует поставить его работы в области структуры полимеров, особенно структуры полимерных тел, в которых не существовало четкого трехмерного порядка.

Здесь Каргин следовал идеям, связанным с упорядочением в пределах некристаллического состояния, и потратил очень много усилий и времени, чтобы со своими учениками построить картину того, что собой представляют так называемые аморфные или полукристаллические (как их в свое время называли) полимерные тела. Процессы самоорганизации макромолекул в полимерах, генезис надмолекулярной структуры в них и связь этих структур с комплексом физико-механических свойств – вот основополагающий вклад Каргина. Нет никаких сомнений в том, что на своем этапе, в 50–60-е годы, эти работы сыграли очень важную роль, пробудив интерес у многих исследователей не только в СССР, но и за рубежом к структурным аспектам физики и физической химии ВМС.

Термомеханические методы исследования полимерных тел всюду ассоциируются с именем Каргина. Они стали настольным рутинным методом быстрой оценки температурных и фазовых переходов после пионерских работ, выполненных

Валентином Алексеевичем в конце 40-х годов. Следует вспомнить и анализ возможности пластификационных процессов в полимерах и то, что из этого вытекает для переработки полимеров. Вообще, современная механика полимерных стекол и механика высокоэластических тел, включает, в частности, и фундаментальный вклад Каргина и его школы. Не надо забывать о модели механического поведения полимерных тел, которая так и вошла в литературу как модель Каргина–Слонимского.

Валентин Алексеевич в середине 30-х годов был одним из первых, кто показал, что растворы полимеров, в частности производных целлюлозы – термодинамически равновесные системы, и к ним нужно подходить не как к коллоидным системам, как это часто делали в то время, а как к истинным растворам. Отсюда вытекали очень важные следствия не только фундаментального плана, но и того, как надо перерабатывать полимерные системы из растворов.

Очень весом вклад Каргина и его школы в теорию и практику реакций полимеризации в экстремальных условиях. Эти достижения связаны прежде всего с работой его университетской молодежи, и в первую очередь В.А. Кабанова и его учеников, которые уже потом стали научными "внуками" Каргина, но первые работы были поставлены по его инициативе. Сюда же относятся структурно-химические проблемы модификации полимерных материалов и основополагающие закономерности, которые Каргину удалось выявить в области свойств привитых и блок-сополимеров. В конце 50-х и начале 60-х годов Каргин установил, как именно химические реакции в полимерных цепях способствуют образованию тех или иных надмолекулярных структурных образований в полимерах и как в свою очередь надмолекулярная организация влияет на кинетику, механизм и строение образующихся продуктов полимераналогичных и внутримолекулярных реакций. Вообще, структурный подход к реакциям образования и превращения полимеров – это фундаментальный вклад Каргина и его школы в химию высокомолекулярных соединений.

Наконец, в области создания и переработки полимерных материалов, когда Каргин был фактически идейным руководителем-консультантом во Всесоюзном институте авиационных материалов и в головном институте по созданию полимерных стекол для авиационной промышленности, а также научным консультантом в отечественной резиновой и шинной промышленности, где были проведены исключительно важные исследования по связи структуры и механики стеклообразных и эластических тел в динамических режимах, по выявлению роли наполнителя и поверхностных взаимодействий.

Но, пожалуй, главная заслуга Каргина состоит в том, что он один из первых в мире и первый в нашей стране осознал и стал активно пропагандировать высокомолекулярные соединения как целую самостоятельная область в науке, объединенную едиными принципами и законами поведения длинных полимерных цепей. Ведь очень долгое время (иногда это можно встретить и сегодня) в отдельных сообществах химиков считалось, что полимеры – лишь часть органической химии или материаловедения и здесь нет никакой особой науки. Этот неоспоримый вклад Каргина всегда – и при жизни, и после его кончины – высоко оценивался практически всеми ведущими полимерщиками мира.

Любопытно, что негласно эта роль Каргина получила своеобразное признание еще во время войны. В 1942 г. Академия наук подводила итоги развития науки за 25 лет после Октябрьской революции. По решению РИСО был издан сборник "Советская химия за 25 лет", а в качестве авторов были привлечены, как сказано в предисловии, "известные химики, принимавшие активное участие в развитии описываемых ими областей науки". Так вот, этот сборник наряду со статьями всемирно известных к тому времени академиков Н.Д. Зелинского, А.Н. Фрумкина, В.Г. Хлопина, В.М. Родионова, А.Е. Арбузова, Н.Н. Семенова и др. включает и статью доктора химических наук В.А. Каргина "Структура и физико-химические свойства высокомолекулярных веществ", где излагается концепция единства структуры и свойств всех синтетических и природных полимеров, поскольку в основе лежат молекулы цепочечного строения. Тогда эта точка зрения была далеко не общепризнанной и еще существовали так называемые "лиофильные коллоиды", шли дискуссии

и т.д. А эту статью Каргина и сегодня, спустя 55 лет, можно рекомендовать студентам-полимерщикам как пример концептуального изложения области науки.

Каргин пользовался колоссальным уважением едва ли не всех ведущих полимерщиков мира, и его работы, пленарные доклады и лекции на международных симпозиумах ИЮПАК и других научных собраниях или во время визитов в университеты и на фирмы всегда имели большой успех.

Каргин выступил инициатором проведения Международного симпозиума по полимерам ИЮПАК в 1960 г. в Москве и готовил его как председатель оргкомитета. Симпозиум продемонстрировал успех советской полимерной школы, блестяще выступили многие выдающиеся представители химической науки, включая помимо Каргина также академиков Н.Н. Семенова и С.С. Медведева. Широко была представлена и научная молодежь. Фактически Каргин показал мировому сообществу, что в Советском Союзе есть талантливейшие ученые и их работы вполне соответствуют мировому уровню.

В середине 50-х годов Каргин осознал необходимость введения полимерного образования для университетских химиков. До тех пор в вузах существовали кафедры либо переработки пластмасс, либо химических волокон, либо связанные с химией и технологий ВМС. Все они ориентировались на те или иные прикладные вопросы. Каргин первым понял, как важно полимерное образование для будущего химика-исследователя. Его предложение об организации в 1935 г. кафедры ВМС в МГУ диктовалось не только желанием иметь дополнительную научную ячейку. Он с первых дней начал думать о том, как готовить кадры, какие читать лекции. Кафедра формально появилась в 1955 году, а в 1956 – уже активно работали первые научные сотрудники. Сегодня – это крупный центр по физико-химическим полимерам, пользующийся мировым признанием.

Первая университетская кафедра ВМС родилась в Москве, но Каргин пропагандировал мысль о том, чтобы и в других университетах организовали кафедры. И постепенно они возникали в университетах Ташкента, Алма-Аты (Алматы), Ленинграда (Санкт-Петербурга), Горького (Нижнего Новгорода), Свердловска (Екатеринбурга).

У Каргина всегда было много учеников из разных регионов Советского Союза. Особенно широкие связи у него сложились с Узбекистаном. Каргин заботился о том, чтобы молодое поколение узбекских химиков получало хорошее образование. На кафедре в университете и в Карповском институте учились многие представители этого региона.

В 1958 г. Каргин сыграл важную роль в научной подготовке знаменитого майского Пленума ЦК КПСС по химии и химической промышленности, где была поставлена основная задача – поднять роль химии для страны, и в первую очередь химии синтетических материалов, в которой мы в то время заметно отставали от мирового уровня. Именно Каргин в содружестве с Н.Н. Семеновым и А.В. Топчиевым были фактическими соавторами основного доклада, с которым Н.С. Хрущев выступил на Пленуме. После Пленума развернулась работа по организации новых химических институтов, лабораторий и заводов, началось инвестирование немалых государственных средств в науку, в образование и в промышленность синтетических полимерных материалов.

Роль В.А. Каргина – беспартийного ученого с его государственным мышлением и научной масштабностью – была весьма значительной. Он как никто умел учитывать взаимодействие и взаимоотношения фундаментальной науки, производства и образования. Его советы и предложения имели положительное воздействие на последующее развитие тех или иных областей науки или отраслей производства.

Одну из наиболее активных своих организационных ролей Каргин сыграл в качестве председателя Научного совета по высокомолекулярным соединениям АН СССР и председателя Научного совета по синтетическим материалам и их применению в народном хозяйстве при ГКНТ СССР. Оба этих Совета, объединяя известных всей стране специалистов, служили своеобразными центрами по организации и развитию важных для науки и страны направлений и областей применения полимерных материалов.

По инициативе В.А. Каргина в 1968 г. был создан и успешно функционировал до 1991 г. Научный совет при ГКНТ СССР по полимерам медицинского назначения.

В 1959 г. Валентин Алексеевич организовал и стал главным редактором первого в стране академического специализированного журнала по химии и физике полимеров "Высокомолекулярные соединения", сделав исключительно важный шаг в объединении сообщества специалистов и организаций на базе хорошего научного журнала, который через два года будет отмечать свое пятидесятилетие.

Талантливейший ученый, мудрый и широко образованный человек с государственным мышлением, отмеченный высшими научными и государственными наградами Родины (звезда Героя Социалистического труда, три ордена Ленина, Ленинская премия и четыре Государственных премии СССР), Валентин Алексеевич Каргин остается в памяти своих учеников и тех, кто его знал и имел счастье работать с ним, как великий учитель, с которым связаны лучшие и счастливейшие годы нашей жизни.

Н.А. Платэ

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 1, с. 9–17

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:547.551

МАТРИЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АНИЛИНА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИАМИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФОКИСЛОТНЫЕ ГРУППЫ

© 2007 г. М. А. Гусева*, А. А. Исакова, О. Л. Грибкова**, В. А. Тверской*, В. Ф. Иванов**, А. В. Ванников**, Ю. А. Федотов*****

**Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова*
117571 Москва, пр. Вернадского, 86
***Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук*
119091 Москва, Ленинский пр., 31
****Закрытое акционерное общество научно-технический центр "Владипир"*
600016 Владимир, ул. Б. Нижегородская, 77

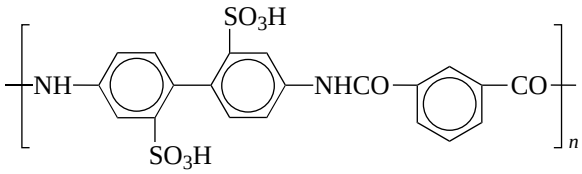
Поступила в редакцию 25.05.2006 г.
Принята в печать 25.07.2006 г.

Исследован матричный синтез полианилина в присутствии водорастворимых ароматических полиамидов, содержащих сульфокислотные группы. Показано влияние природы поликислоты и концентраций компонентов реакционной системы на вид и динамику изменения спектров поглощения. В процессе полимеризации анилина S-образный вид кинетических кривых изменения спектров и опыты по "затравочной" полимеризации указывают на автокаталитический характер образования полианилина. Сделан вывод, что в зависимости от природы поликислоты образуются полимерные комплексы, в которых макромолекулы полианилина расположены вдоль цепи макромолекулы поликислоты (двунитевая структура) или являются боковыми цепями макромолекулы поликислоты (гребнеобразная структура). В последнем случае макромолекулы полианилина выполняют роль ионных мостиков, сшивающих макромолекулы поликислоты, что подтверждается вискозиметрией растворов в процессе полимеризации.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к матричной полимеризации анилина, нейтрализованного полимерными кислотами, обусловлен в первую очередь возможностью получения таким способом материалов, сочетающих специфические электрофизические и оптические свойства полианилина (**ПАНИ**) с механическими свойствами полимерных материалов. Покрытия из ПАНИ обладают антикоррозионными свойствами и стабильны на воздухе [1]. Использованные ранее полимерные сульфокислоты, такие как полистиролсульфокислота, поли(2-акриламидо-2-метил-1-пропан)сульфоновая кислота (**ПАМПСК**) и другие [2–15], отличает регулярность распределения сульфокислотных групп вдоль цепи макромолекулы. Это позволило предположить, что при протонировании анилина указанными поликислотами образующиеся при полимеризации макромолекулы ПАНИ располагаются вдоль цепи макромолекулы поликислоты, формируя двутяжную молекулярную структуру интерполимерного комплекса. При этом макромолекулы поликислоты и ПАНИ изменяют свою конформацию, подстраиваясь друг к другу.

Представляло интерес исследовать возможность матричного синтеза ПАНИ в присутствии поликислот с нерегулярным распределением сульфокислотных групп вдоль цепи макромолекулы. К числу таких полимеров относятся ароматические ПА [16], содержащие сульфокислотные группы как заместители в аминном фрагменте ПА – поли-*n*,*n*'-(2,2'-дисульфокислота)дифениленизофталамид (*изо*-**ПАСК**):



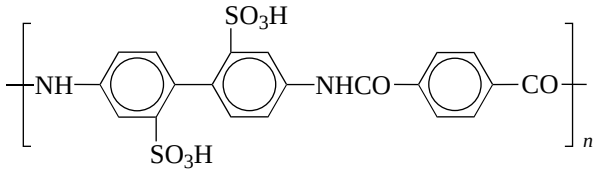
E-mail: tverskoy@mitht.ru (Тверской Владимир Аркадьевич).

Таблица 1. Характеристики ПА

Поликислота	Степень замещения Na^+ на H^+, г-экв%	$\eta^*_{уд}$
изо-ПАСК I	84.5	0.53
изо-ПАСК II	78.3	0.53
изо-ПАСК III	86	0.53
изо-ПАСК IV	96	0.53
тере-ПАСК I	89.3	0.59
тере-ПАСК II	87.9	1.26
тере-ПАСК III	80	1.26
тере-ПАСК IV	93	1.26

* Раствор в концентрированной H_2SO_4, концентрация 0.5 г/дл, 20°C.

и поли-*n*,*n*'-(2,2'-дисульфокислота)дифенилентерефталамид (*тере*-**ПАСК**):



Приведенные водорастворимые ПА различаются структурой кислотного фрагмента: в первом случае – это остаток изофталевой, а во втором – терефталевой кислоты.

Ранее [16] было показано, что макромолекула *изо*-ПАСК в воде находится в конформации вытянутого клубка, и данная конформация меняется с изменением ионной силы раствора. Напротив, конформация жесткой цепи макромолекулы *тере*-ПАСК не меняется при изменении ионной силы раствора. Параметр α в уравнении Марка–Куна–Хаувинка для водно-солевых растворов (0.4 М) полимеров равен 0.92 для раствора *изо*-ПАСК и 1.3 для раствора *тере*-ПАСК. Для жесткого стержня он составляет 1.75.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез указанных ПА в Na^+-форме описан в работе [16]. Их переводили в H^+-форму, пропуская водные растворы через ионообменную колонку с катионитом КУ-2. В табл. 1 приведены характеристики этих полимерных сульфокислот. ПАМПСК ("Aldrich", $M_w = 2 \times 10^6$, 15%-ный водный раствор), перед применением разбавляли до требуемой концентрации.

Анилин перегоняли под вакуумом в атмосфере азота, отбирали фракцию при температуре 84°C (18 мм рт. ст.), использовали свежеперегнанный продукт. В качестве окислителя применяли персульфат аммония (**ПСА**).

Полимеризацию анилина в присутствии поликислот осуществляли при комнатной температуре. За исключением специальных опытов полимеризацию вели при соотношении H^+ : анилин = = 1 г-экв/моль. Во всех опытах соотношение анилин : ПСА составляло 1 : 1 моль/моль. Порядок смешивания компонентов был следующим: к водному раствору *изо*- или *тере*-ПАСК в H^+-форме последовательно добавляли заданное количество водного раствора анилина, а затем ПСА. Для проведения элементного анализа конечный продукт промывали водой в случае образования гетерофазы либо осаждали различными органическими растворителями, такими как изопропанол, 1,4-диоксан, ацетон и сушили в вакууме при комнатной температуре. Спектры электронного поглощения регистрировали на спектрофотометре "Shimadzu UV 3101 PC" в спектральном диапазоне 300–1400 нм при непрерывном сканировании спектра, для чего реакционный раствор сразу после смешивания компонентов переносили в оптическую кювету.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В предварительных опытах было установлено, что электронные спектры поглощения растворов ПАНИ, синтезированных в присутствии рассматриваемых полимерных сульфокислот, при постоянном соотношении реагентов мало зависят от их концентраций.

В спектрах (рис. 1) видны широкие полосы поглощения с максимумами в областях длины волн 430–450, 600–650 и 750–800 нм, характерные для ПАНИ [17], которые связывают с образованием соответственно катион-радикалов, хинониминов и локализованных поляронов. Наряду с этим наблюдается интенсивное поглощение в ближней ИК-области (800–1400 нм), что указывает на высокую степень делокализации носителей зарядов. В электронных спектрах ПАНИ, синтезированного в присутствии *изо*-ПАСК (рис. 1а), имеются две широкие полосы в областях 360–450 и 550–850 нм, в то время как в спектрах ПАНИ, синтезированного в присутствии *тере*-ПАСК

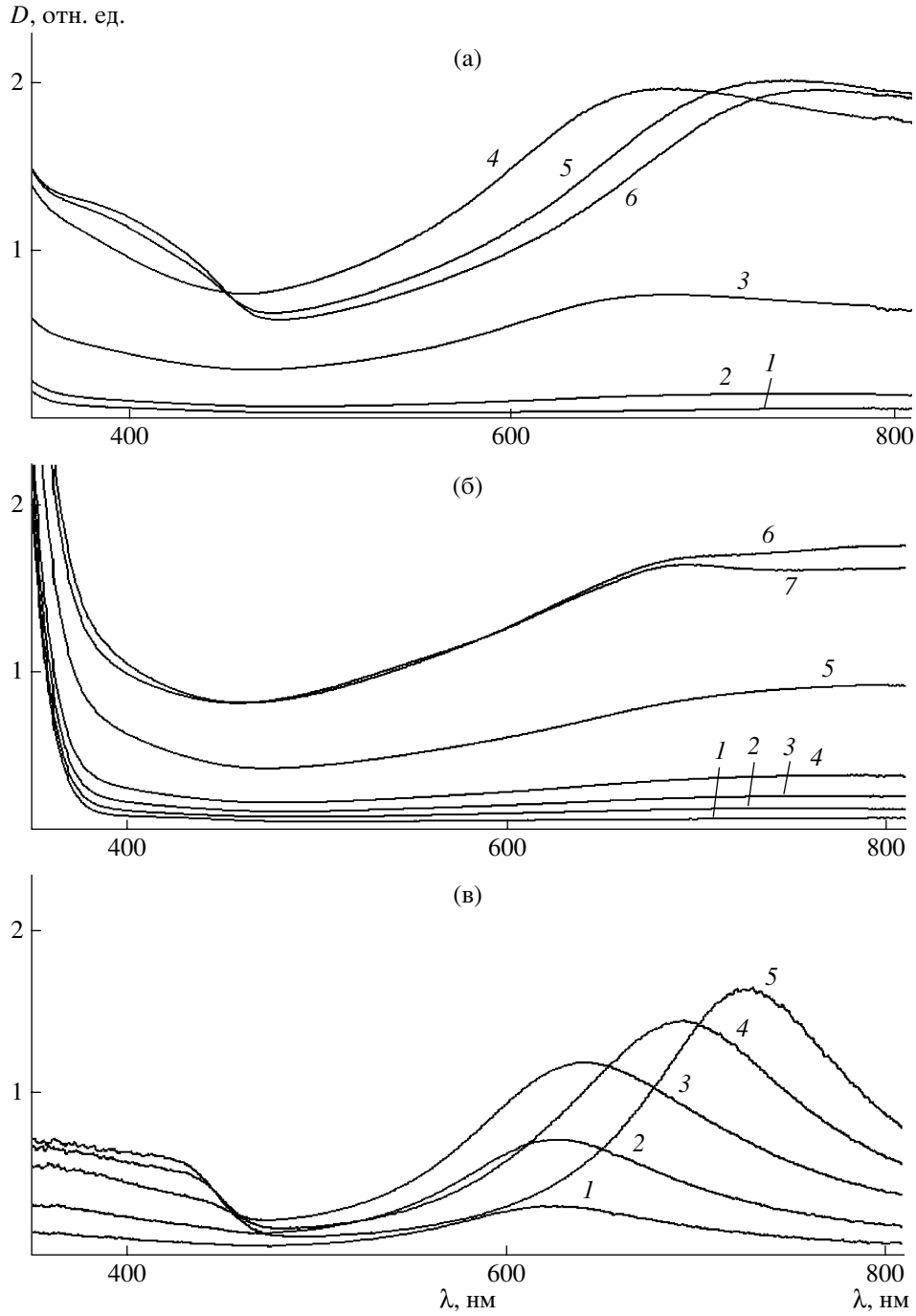


Рис. 1. Изменение электронных спектров поглощения растворов ПАНИ, синтезированных в присутствии *изо*-ПАСК I (а), *mepe*-ПАСК I (б) и ПАМПСК (в), в процессе полимеризации. Время полимеризации а – 0 (*1*), 30 (*2*), 60 (*3*), 90 (*4*), 120 (*5*), 180 мин (*6*); б) – 0 (*1*), 90 (*2*), 120 (*3*), 150 (*4*), 210 (*5*), 270 (*6*), 300 мин (*7*) и в – 1 (*1*), 5 (*2*), 5.6 (*3*), 5.8 (*4*), 6.5 мин (*5*). [Анилин] = 5.8 (а), 8.2 (б) и 4.0 моль/л (в).

(рис. 1б), отсутствует выраженный максимум поглощения в области 360–450 нм, а максимум в области 550–850 нм трансформируется в плечо широкой полосы поглощения, захватывающей ближнюю ИК-область. По-разному изменяются спектры и в процессе синтеза. При полимеризации анилина в присутствии *изо*-ПАСК не происходит сдвига максимума полосы в области 360–450 нм, для максимума же полосы в области 550–850 нм наблюдается батохромный сдвиг. При полимеризации анилина в присутствии *mepe*-ПАСК имеет место гипсохромный сдвиг макси-

мума полосы поглощения в области 550–850 нм. Спектры ПАНИ, синтезируемого в присутствии *изо*-ПАСК (рис. 1а), мало отличаются от аналогичных спектров ПАНИ (рис. 1в), синтезируемого в присутствии ПАМПСК, гибкоцепного полимера с регулярным распределением сульфокислотных групп вдоль цепи макромолекулы.

В работах [13, 18] показано, что макромолекула ПАНИ имеет мультиблочную структуру с чередованием блоков с донорными и акцепторными свойствами. Сдвиги максимумов полос поглощения свидетельствуют об изменении протяженности цепи сопряжения в этих блоках в процессе полимеризации.

На рис. 2 представлены кинетические кривые изменения оптического поглощения реакционных растворов на длине волн 450, 650 и 750 нм. Видно, что для всех полимеров характерно одновременное увеличение оптических плотностей всех трех полос. Иными словами, при полимеризации анилина одновременно формируются различного типа электронные структуры: катион-радикалы (450 нм), хиноиминные фрагменты (650 нм) и локализованные поляроны (750 нм). Также видно, что продолжительность индукционных периодов на этих кинетических кривых изменяется в ряду *тере*-ПАСК > *изо*-ПАСК > > ПАМПСК. S-образный вид кинетических кривых и увеличение индукционного периода с уменьшением концентрации реагентов (рис. 3) предполагают автокаталитический характер процесса образования ПАНИ. Ранее вывод об автокаталитическом характере процесса образования ПАНИ был сделан в работе [13] на основании изучения кинетики изменения оптических плотностей полос, относящихся к поглощению аминной и хиноиминной форм ПАНИ, и работе [19] по кинетике уменьшения оптического поглощения анилина при его полимеризации в присутствии кремнезема, оксида алюминия и катионообменной смолы. Если в указанных работах время индукционного периода не превышало нескольких десятков секунд, то при полимеризации анилина в присутствии *изо*- и *тере*-ПАСК его продолжительность увеличивается до нескольких десятков минут и даже часов в зависимости от природы полимерной сульфокислоты, концентрации реагентов и соотношения анилин/поликислота.

Учитывая достаточную жесткость цепи ПАНИ, разумно предположить, что такая продолжительность индукционного периода связана с трудностью конформационных переходов в макромолекулах данных поликислот, приводящих в соответствие пространственное расположение сульфокислотных групп в них и звеньев ПАНИ. Этому также препятствует неравномерное расположение сульфокислотных групп вдоль цепи макромолекулы (как видно из их структурных формул), неполный перевод их из Na^+- в H^+-форму и жесткость цепей их макромолекул. Понятно, что все перечисленные факторы будут приводить не только к увеличению продолжительности индукционного периода, но и к уменьшению длины макромолекулы и изменению электронного строения ПАНИ. Но, если, как отмечалось выше, макромолекула *изо*-ПАСК может изменять конформацию, то макромолекула *тере*-ПАСК не меняет конформацию при изменении природы растворителя. Это согласуется с тем, что продолжительность индукционного периода наименьшая в случае протонирования анилина ПАМПСК, самая большая при протонировании анилина *тере*-ПАСК и промежуточная в случае протонирования анилина *изо*-ПАСК, как видно из рис. 2. Из сравнения кинетических кривых при полимеризации в присутствии *тере*-ПАСК I и *тере*-ПАСК II (рис. 2б, 2в), удельная вязкость которых различается в 2 раза, также следует, что продолжительность индукционного периода возрастает с увеличением длины цепи макромолекулы *тере*-ПАСК. Приведенные на рис. 3 кинетические кривые во всем изученном диапазоне концентраций анилина (от 2.2 до 15.8 ммоль/л) хорошо описываются уравнением автокаталитической реакции первого порядка по анилину [20], а вычисленная константа скорости этой реакции оказалась равной ~4 л/моль мин.

Подтверждением автокаталитического характера данного процесса являются опыты по полимеризации анилина в присутствии “затравки”, в качестве которой использовали ПАНИ, предварительно синтезированный в тех же условиях. На рис. 4 видно, что введение “затравки” приводит к существенному сокращению индукционного периода.

Полимеризация анилина, протонированного жесткоцепными сульфокислотами *изо*- и *тере*-ПАСК, хотя и с продолжительным индукцион-

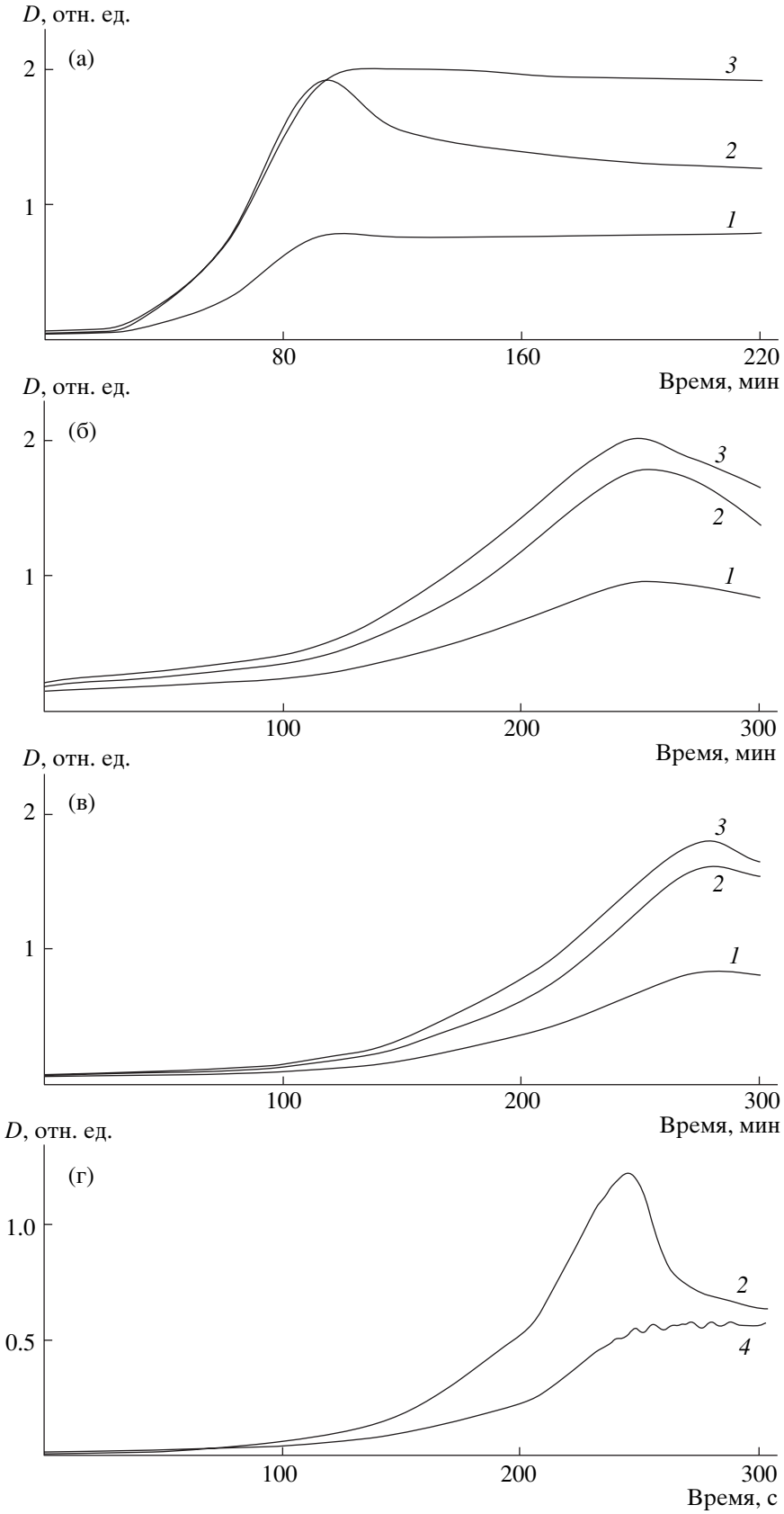


Рис. 2. Кинетика изменения оптической плотности растворов на длине волн 450 (*1*), 650 (*2*), 750 (*3*) и 320 нм (*4*) в процессе полимеризации анилина в присутствии *изо*-ПАСК I (а), *тере*-ПАСК I (б), *тере*-ПАСК II (в) и ПАМПСК (г). [Анилин] = 5.8 (а), 8.2 (б), 7.7 (в) и 4.0 моль/л (г).

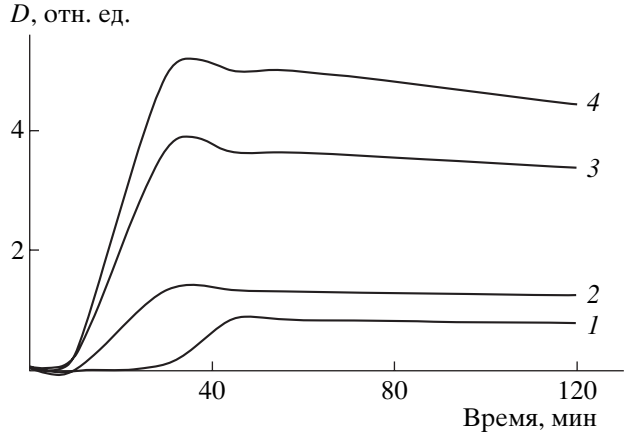


Рис. 3. Кинетика изменения оптической плотности растворов на длине волны 750 нм во время полимеризации анилина в присутствии *изо*-ПАСК II. [Анилин] = 2.2 (*1*), 3.4 (*2*), 10.0 (*3*) и 15.8 моль/л (*4*).

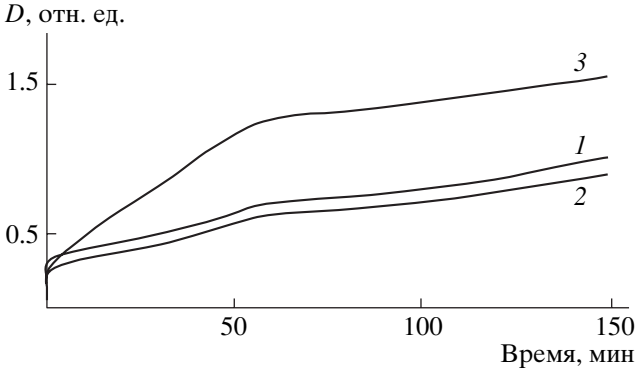


Рис. 4. Кинетика изменения оптической плотности раствора на длине волн 450 (*1*), 650 (*2*) и 750 нм (*3*) при "затравочной" полимеризации анилина в присутствии *мере*-ПАСК I. [Анилин] = = 8.2 ммоль/л.

ным периодом, предполагает, во-первых, очень низкую степень полимеризации и, во-вторых, расположение макромолекулы ПАНИ не вдоль цепи макромолекулы поликислоты, а в виде боковых цепей с разделением зарядов сульфокислотных групп, фиксированных на макромолекуле, и протонированных макромолекул ПАНИ. Такое предположение подтверждают опыты по дробному добавлению анилина к растворам *изо*- и *мере*-ПАСК, в которых выдерживалось стехиометрическое соотношение анилина и окислителя на каждой стадии дробного добавления. По сути, при дробном добавлении анилина моделируется ситуация "затравочной" полимеризации с той лишь разницей, что при дробном добавлении "затравка" является составной частью макромолекулярного комплекса, в котором происходит полимеризация анилина, а при обычной "затравочной" полимеризации растущая цепь и ПАНИ, являющийся "затравкой", связаны с различными макромолекулами поликислоты.

На рис. 5 приведены электронные спектры поглощения реакционного раствора в конце процесса полимеризации, который возобновлялся при добавлении каждой новой порции анилина. При дробном добавлении анилина на каждой стадии оптическое поглощение катион-радикалов (450 нм) сначала уменьшается и лишь затем следует его увеличение, в то время как вид кинетической кривой изменения оптического поглощения поляронов (750 нм) мало отличается от аналогичной кривой в опытах с единовременным добавлением анилина. В отличие от опытов в присутствии *мере*-ПАСК в опытах в присутствии *изо*-ПАСК в спектрах можно наблюдать небольшой батохромный сдвиг максимумов в области 430–450 и 730–750 нм. Такой характер изменения спектров отличается от изменений в соответствующих спектрах при полимеризации анилина без "затравки", что указывает на образование ПАНИ иной химической и электронной структуры.

Интересно, что полимеризация анилина возобновляется и при добавлении количеств анилина, превышающих стехиометрические по отношению к сульфокислотным группам (рис. 5). Это прямое подтверждение образования гребнеобразной структуры, где макромолекулы ПАНИ являются боковыми цепями, связанными с макромолекулой поликислоты ионными связями. При протонировании анилина *мере*-ПАСК, учитывая жесткость обеих цепей, такая структура является единственно возможной, следовательно, велика вероятность образования межмолекулярных ионных сшивок при протонировании анилина сульфокислотными группами, принадлежащими к различным макромолекулам *мере*-ПАСК. Действительно, вискозиметрия растворов в процессе полимеризации подтверждает данное предположение.

На рис. 6 показана кинетика изменения относительной вязкости растворов в процессе полимеризации. Для концентрированных растворов

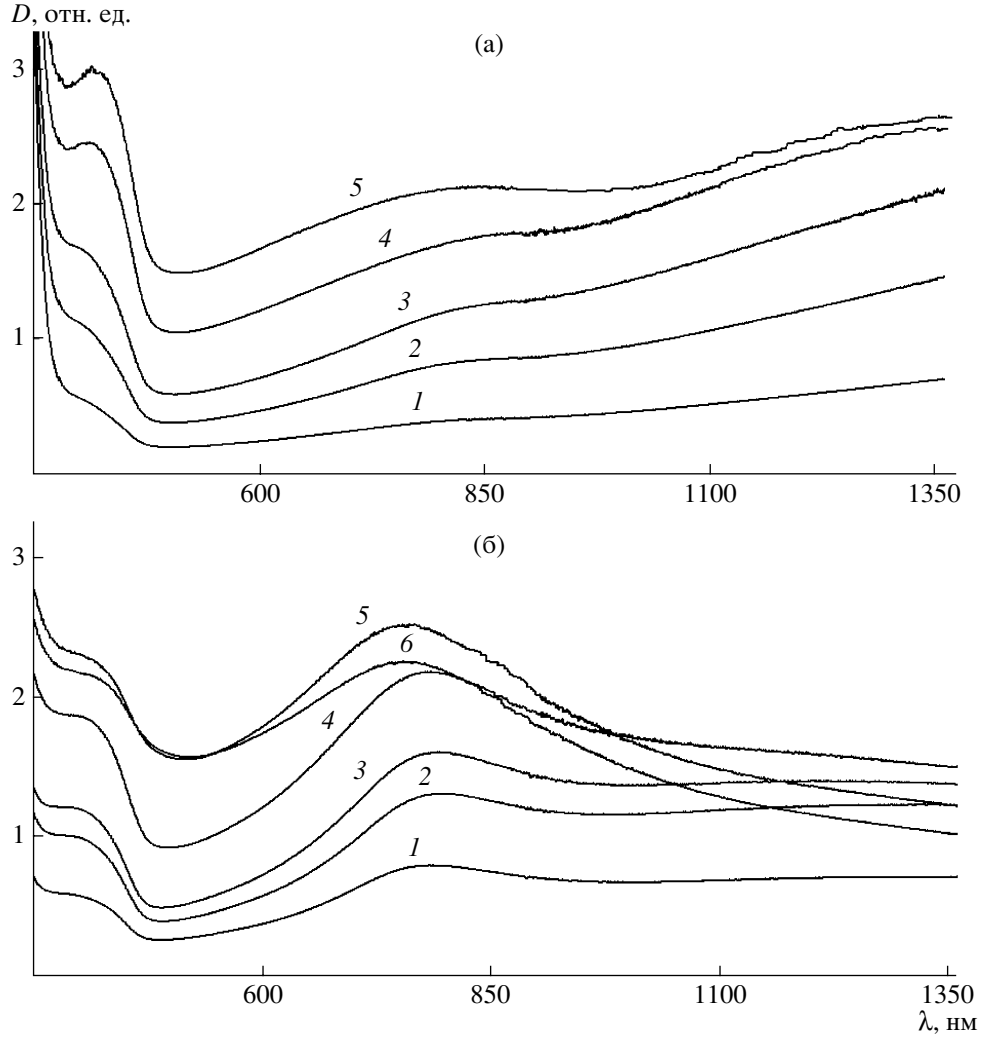


Рис. 5. Электронные спектры поглощения при дробном добавлении анилина к раствору *тере*-ПАСК I ($[H^+]$ = 9.5 мг-экв/л) (а) и *изо*-ПАСК I ($[H^+]$ = 6.4 мг-экв/л) (б). Соотношение H^+ : анилин на разных стадиях составляет 5.0 (*1*), 2.4 (*2*), 1.6 (*3*), 1.0 (*4*), 0.6 (*5*) и 0.5 г-экв/моль (*6*).

тере-ПАСК вид приведенных зависимостей типичен для процессов гелеобразования, и время гелеобразования увеличивается при разбавлении растворов. Для разбавленного раствора с концентрацией анилина менее 5 ммоль/л за время наблюдения гелеобразование не происходит. В противоположность этому при полимеризации анилина в присутствии *изо*-ПАСК той же концентрации гелеобразование не наблюдается (рис. 6), что связано с гибкостью макромолекулы *изо*-ПАСК и возможностью ее расположения вдоль цепи макромолекулы ПАНИ. Также интересно отметить, что на последней стадии полимеризации наблюдается повышение, а затем снижение относительной вязкости растворов, причем данный момент соответствует появлению батохромного сдвига в

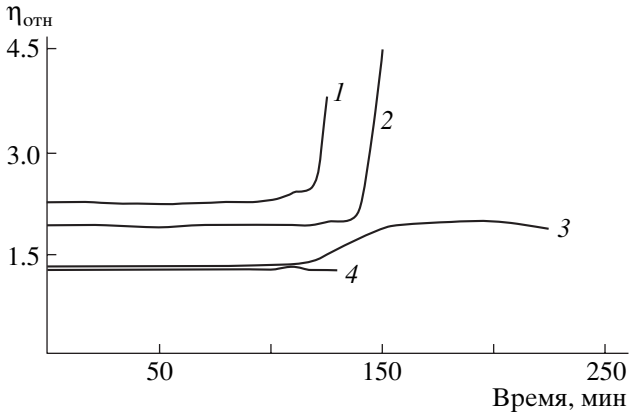


Рис. 6. Кинетика изменения относительной вязкости растворов в процессе полимеризации анилина в присутствии *тере*-ПАСК III (*1–3*) и *изо*-ПАСК III (*4*). [Анилин] = 11.8 (*1*), 9.6 (*2*), 4.4 (*3*) и 13.3 моль/л (*4*).

Таблица 2. Элементный анализ комплексов поликислот с ПАНИ

Поликислота		Анилин : H^+, моль/г-экв	Элементный состав, % (найдено/вычислено)					Осадитель
структура	$[H^+]$, моль. %		C	H	N	S	N/S	
изо-ПАСК IV	96	1	58/45	3.6/4.8	8.4/8.6	9.8/9.6	0.86/0.9	Ацетон
	96	2	62/46	4.2/5.7	9.9/6.5	7.7/5.7	1.28/1.14	1,4-Диоксан
пере-ПАСК IV	93	1	58/46	3.6/4.3	8.3/8.4	9.8/9.5	0.84/0.88	Ацетон
	93	0.5	54/46	3.1/4.6	7.3/7.9	11.3/10	0.64/0.76	»

электронных спектрах поглощения, изменению окраски реакционной среды от синей к темно-зеленой и гелеобразованию в присутствии концентрированных растворов *пере*-ПАСК.

Вероятно, аналогичная структура с макромолекулами ПАНИ в виде боковых цепей образуется и при полимеризации анилина, когда его начальное количество превышает эквивалентное по отношению к сульфокислотным группам. Во всяком случае, на это указывают результаты элементного анализа выделенных полимеров. В табл. 2 приведены теоретические и экспериментально найденные составы полимеров, синтезированных при различных соотношениях анилина и поликислот. Из сравнения опытов с одной и той же сульфокислотой, но при разном количестве анилина видно соответствие между изменением теоретических и экспериментальных величин отношений содержания азота и серы в продуктах реакции.

На основании изложенного выше можно предположить образование следующих структур комплексов поликислот с ПАНИ. В случае *пере*-ПАСК возможно образование лишь структуры, в которой макромолекулы ПАНИ являются боковыми цепями макромолекулы поликислоты, в случае *изо*-ПАСК макромолекулы ПАНИ расположены вдоль цепи поликислоты. Когда количество анилина превышает стехиометрическое по отношению к сульфокислотным группам, реализуется смешанная структура, в которой часть звеньев макромолекулы ПАНИ расположена вдоль цепи поликислоты, а часть звеньев образует боковые цепи.

Поскольку при замене полимерных сульфокислот на их низкомолекулярный аналог – бензолсульфокислоту, в изученном диапазоне концентраций реагентов (и при той же температуре) полимеризация анилина практически не наблюдается, следует полагать, что полимерная матрица обеспечивает повышенную локальную концентрацию анилина и ПАНИ.

Таким образом, в настоящей работе показано, что матричная полимеризация анилина происходит на полимерных сульфокислотах с нерегулярным распределением кислотных групп вдоль цепи макромолекулы. Электронная структура интерполимерного комплекса ПАНИ с этими кислотами отличается от таковой ПАНИ, образующегося в присутствии полимерных сульфокислот с более высокой концентрацией кислотных групп с регулярным распределением вдоль цепи макромолекулы. Эти изменения в электронном строении отражают изменения в структуре и способе присоединения цепи ПАНИ к цепям поликислот.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rannou P.* // Prog. Polym. Sci. 2002. V. 27. P. 135.
2. *Sun L., Yang S.C.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1994. V. 328. P. 167.
3. *Sun L., Yang S.C., Liu L.-M.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1994. V. 328. P. 209.
4. *Sun L., Liu L.-M., Clark R., Yang S.C.* // Synth. Met. 1997. V. 84. № 1–3. P. 67.
5. *Samuelson L., Liu W., Nagarajan R., Kumar J., Bruno F.F., Cholli A.L., Tripathy S.* // Synth. Met. 2001. V. 119. № 1–3. P. 271.

6. *Liu W., Cholli A.L., Nagarajan R., Kumar J., Tripathy S., Bruno F.F., Samuelson L.* // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 49. P. 11345.

7. *Liu W., Kumar J., Tripathy S., Senecal K.J., Samuelson L.* // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 1. P. 71.

8. *Nagarajan R., Tripathy S., Kumar J., Bruno F.F., Samuelson L.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 26. P. 9542.

9. *Lua X., Yua Y., Chena L., Maoa H., Wanga L., Zhanga W., Wei Y.* // Polymer. 2005. V. 46. № 18. P. 5329.

10. *Liu W., Anagnostopoulos A., Bruno F.F., Senecal K., Kumar J., Tripathy S., Samuelson L.* // Synth. Met. 1999. V. 101. № 1–3. P. 738.

11. *Ivanov V.F., Tcheberjako K.V., Gribkova O.L., Nekrasov A.A., Tverskoj V.A., Vannikov A.V.* // Abstrs. Int. Conf. "Spectroelectrochemistry of Conducing Polymers", Moscow, 2002. P. 85.

12. *Ivanov V.F., Gribkova O.L., Nekrasov A.A., Vannikov A.V., Meshkov G.B., Yaminsky I.V.* // Mater. Sci. Eng. C. 2003. V. 23. P. 953.

13. *Иванов В.Ф., Грибкова О.Л., Чеберяко К.В., Некрасов А.А., Тверской В.А., Ванников А.В.* // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 3. С. 339.

14. *Gribkova O.L., Ivanov V.F., Isakova A.A., Nekrasov A.A., Vannikov A.V.* // Book Abstrs 55 Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. Thessaloniki, Greece, 2004. V. II. P. 1033.

15. *Caramyshev A.V., Evtushenko E.G., Ivanov V.F., Barceló A.R., Roig M.G., Shnyrov V.L., VanHuystee R.B., Kurochkin I.N., Vorobiev A.Kh., Sakharov I.Y.* // Biomacromolecules. 2005. V. 6. № 3. P. 1360.

16. *Кирш Ю.Э., Федотов Ю.А., Иудина Н.Н., Каталевский Е.Е.* // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 6. С. 403.

17. *Stilwell D.E., Park S.M.* // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136. № 2. P. 427.

18. *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. № 3. P. 153.

19. *Ягудаева Е.Ю.* Дис. … канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2003.

20. *Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1969.

Matrix Polymerization of Aniline in the Presence of Polyamides Containing Sulfo Acid Groups

M. A. Guseva[a], A. A. Isakova[b], O. L. Gribkova[b], V. A. Tverskoi[a], V. F. Ivanov[b], A. V. Vannikov[b], and Yu. A. Fedotov[c]

[a] *Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology, pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia*

[b] *Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 31, Moscow, 119091 Russia*

[c] *ZAO Scientific and Technical Center Vladimir, ul. B. Nizegorodskaya 77, Vladimir, 600016 Russia*

e-mail: tverskoy@mitht.ru

Abstract—The matrix synthesis of polyaniline in the presence of water-soluble aromatic polyamides containing sulfo acid groups has been studied. It was been shown that the nature of polyacid and the concentration of reagents affect the shape and dynamics of a change in absorption spectra. The S-shaped profile of kinetic curves for spectra variation and the experiments on the seed polymerization provide evidence for the autocatalytic character of polymerization. It has been concluded that, depending on the nature of polyacid, polymer complexes form in which polyaniline macromolecules are situated along macromolecules of polyacid (the two-stream structure) or occur in side chains of polyacid macromolecules (the comb-shape structure). In the latter case, polyaniline macromolecules serve as ionic bridges crosslinking polyacid macromolecules, as confirmed by the viscometric study of solutions in the course of polymerization.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 1, с. 18–35

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.64:542.943

ТЕРМООКИСЛЕНИЕ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО СЛОЖНЫМИ ЭФИРАМИ

© 2007 г. Л. С. Шибряева*, Ю. А. Решмин*, Е. С. Куксенко, О. В. Шаталова*, А. В. Кривандин*, И. Ю. Горбунова**, М. Л. Кербер****

**Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук 119991 Москва, ул. Косыгина, 4*

***Московский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева 125047 Москва, Миусская пл., 9*

Поступила в редакцию 13.03.2006 г.
Принята в печать 07.08.2006 г.

Исследована связь между закономерностями термоокисления образцов изотактического ПП, модифицированного совместимыми и несовместимыми с полимером сложными эфирами, и структурой этих образцов. Анализ кинетики поглощения кислорода, накопления продуктов окисления, изменения физико-механических свойств и параметров структуры ПП в ходе окисления показал, что характер влияния модификатора на кинетику термоокисления полимера зависит от совместимости добавки с полимерной матрицей. Введение сложного эфира, частично совместимого с ПП, ускоряет его окисление, а несовместимого – замедляет. Это обусловлено тем, что фазовое состояние системы определяет характер изменения исходной структуры полимерной матрицы и, следовательно, характер проявления структурных эффектов в кинетике реакций, а также участие добавки в цепных химических реакциях соокисления с ПП.

ВВЕДЕНИЕ

Процесс термоокислительной деструкции полимерных систем, модифицированных низкомолекулярными добавками, был ранее неоднократно описан в литературе, однако при этом получены неоднозначные результаты. Так, показано, что при окислении кислородом ПВХ в среде сложных эфиров дикарбоновых кислот пластификатор ускоряет термоокислительную деструкцию полимера [1–4]. Это ускорение зависит от окислительной устойчивости пластифицирующего агента и его содержания в полимере. В то же время в работах [5, 6] было установлено, что при инициированном окислении ПС в растворе хлорбензола благодаря участию низкомолекулярных радикалов в обрыве кинетических цепей окисления деструкция полимера замедляется. В работах [7, 8] низкомолекулярные добавки рассматриваются в качестве агентов, на которые передается свободная валентность в процессе соокисления с полимером, поэтому они выполняют ингибирующую роль.

E-mail: shibr@pochtamt.ru (Шибряева Людмила Сергеевна).

Анализ литературных данных позволяет заключить, что влияние добавки на реакционную способность модифицированного полимера зависит от природы полимера и добавки, а также от механизма перекрестных реакций между ними.

Однако в литературе не рассматривается вопрос о влиянии структурных параметров на процессы термоокисления и термоокислительной деструкции модифицированного образца, хотя известно, что эти параметры оказывают значительное влияние на кинетику и механизм окисления чистого полимера.

Важно, что в зависимости от совместимости низкомолекулярной добавки с полимером меняется характер ее воздействия на структуру полимера [9–19]. Совместимая добавка приводит к изменению молекулярного строения полимерной матрицы, динамики молекулярных движений, скорости релаксационных процессов [10–18]. В случае несовместимой добавки наблюдается фазовое разделение низкомолекулярного вещества и полимера. Такая добавка вызывает изменение надмолекулярной структуры полимерной матри-

цы, а под действием сил межфазного натяжения может увеличивать упорядоченность аморфных областей, обогащая их цепями в выпрямленной конформации на границе раздела фаз [10].

Варьирование совместимости низкомолекулярной добавки, вводимой в полимер, позволяет не только получить представление о характере влияния структуры на термоокисление модифицированного полимера, но также дает возможность оценить роль структурных эффектов в процессе термоокисления гетерофазных систем в целом.

Цель нашей работы – установить роль структуры в процессе окисления ПП, модифицированного сложными эфирами, совместимыми и несовместимыми с полимерной матрицей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали неингибированный порошок изотактического ПП отечественного производства со следующими характеристиками: M_w = $= 2.86 \times 10^5$, $M_n = 6.23 \times 10^4$, $M_w/M_n = 4.6$, $d = 0.906 \times$ $\times 10^3$ кг/м^3, степень изотактичности 96%.

Модификаторами ПП служили дибутиловый эфир полипропиленгликольадипината (**ППА-4**), ди-2-этилгексиловый эфир себациновой кислоты (**ДОС**) и ди-*н*-алкиловый эфир *о*-фталевой кислоты и спиртовых фракций C_7–C_9 (**ДАФ**). Введение добавок осуществляли путем их смешения с порошкообразным полимером в лабораторном одношнековом экструдере. Параметры экструдера: $L : D = 10$, диаметр червяка 20×10^{-3} м, производительность 0.5 кг/ч. Условия смешения: температура 210°C, число оборотов 0.33 с$^{-1}$.

Образцы готовили в виде пленок, полученных прессованием в атмосфере азота при 190°C и давлении 10 МПа при медленном охлаждении до комнатной температуры. Толщину пленок варьировали от 40 до 80 мкм.

Автоокисление полимеров проводили на циркуляционной установке с вымораживанием летучих продуктов окисления, описанной в работе [20], а также с помощью высокочувствительной установки с поглотителем летучих продуктов, в качестве которого использовали твердый KOH. В первой установке поглощение кислорода измеряли с точностью 4×10^{-6} моль O_2/мм рт. ст. Точность измерений на второй установке достигала 1×10^{-6} моль O_2/мм рт. ст.

Кинетику накопления нелетучих продуктов окисления изучали с помощью ИК-спектрометра “Specord M-80”. Концентрацию карбонилсодержащих, гидроксил и гидропероксидсодержащих групп находили с помощью характеристических полос в области 1500–1800 и 3200–3650 см$^{-1}$ [21].

Этим же методом определяли содержание сложного эфира в смеси с ПП по интенсивности полос при 1240 и 750 см$^{-1}$. Также метод ИК-спектроскопии использовали для изучения строения (конформационного набора) полимерных цепей. Количество цепей в выпрямленной конформации спирали 3_1, образованных из последовательности чередующихся *транс-гош*-конформеров длиной $(TG)_{n \geq 10–13}$, рассчитывали по полосам при 840 и 998 см$^{-1}$ [22, 23]. Аналогичные последовательности длиной $(TG)_{n \geq 4}$ находили по полосе при 975 см$^{-1}$ [23, 24]. Полосы при 840 и 998 см$^{-1}$ относят к макроцепям кристаллических, а полосы при 975 см$^{-1}$ – смешанных областей ПП (кристаллическим и аморфным). Содержание цепей в свернутой конформации рассчитывали по интенсивности полосы при 1155 см$^{-1}$ [22, 23, 25].

Теплофизические параметры исходного и модифицированного ПП определяли методом ДСК на микрокалориметре ДСМ-2М. Скорость сканирования составляла 16 град/мин, масса навески – от 10 до 50 мг. Калибровку калориметра осуществляли по индию с $T_{пл}$ = 156.6°C.

Рентгеновские измерения проводили на автоматизированном дифрактометре с линейным координатным детектором, изготовленном в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна) [26]. Источником рентгеновского излучения служила трубка БСВ29Cu с Ni-фильтром. Для коллимации рентгеновского пучка использовали фокусирующий коллиматор Франкса с одним стеклянным зеркалом и дополнительные щели. На приведенных в работе дифрактограммах по оси абсцисс отложены значения модуля дифракционного вектора $S = (2\sin\theta)/\lambda$, где θ – половина угла рассеяния, λ – длина волны рентгеновского излучения CuK_α (0.1542 нм).

Экспериментальные кривые рассеяния умножали на коэффициент поглощения рентгеновского излучения образцом, вычитали фоновое рассе-

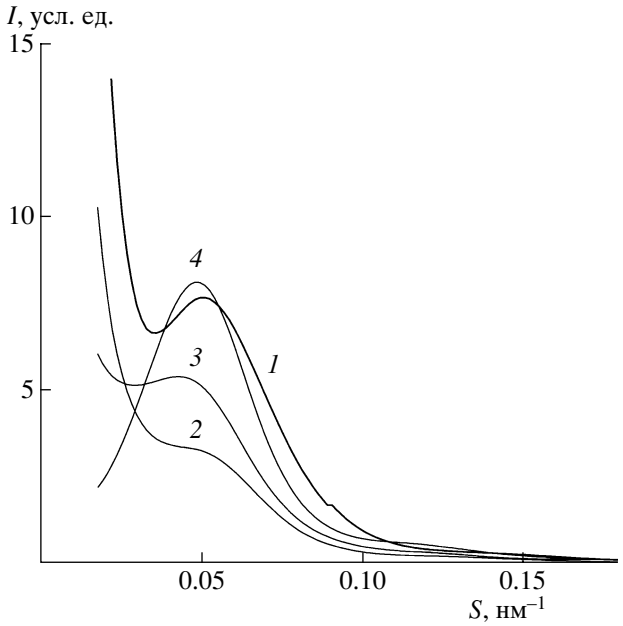


Рис. 1. Данные рентгеноструктурного анализа в малых углах ПП (*1*), ПП с 10% ДАФ (*2*), ПП с 5% ДОС (*3*) и ПП с 1% ППА-4 (*4*).

яние, измеренное без образца, и вводили коллимационную поправку по методу, разработанному в Институте кристаллографии РАН [27]. Для определения положения и ширины малоуглового максимума экспериментальную кривую $I(S)$ в малоугловой области раскладывали на составляющие, аппроксимируя ее функцией

$$I(S) = S^{-2} I_{\max} \exp(-\pi(S - S_{\max})^2/\Delta_s^2) + A\exp(-(2\pi S R_g)^2/3) + kx + h$$

Здесь функция Гаусса (первое слагаемое) описывает малоугловой максимум: $I_{\max}$ – интенсивность малоуглового максимума в его центре, $S_{\max}$ – координата центра этого максимума, Δ_s – интегральная ширина максимума (отношение площади к высоте), множитель S^{-2} учитывает поправку Лоренца. Остальные слагаемые описывают диффузное фоновое рассеяние.

Используя полученные значения параметров $S_{\max}$ и Δ_s, проводили анализ структуры, определяли толщину кристаллитов l и аморфных прослоек a, большой период $c = a + l$, а также индекс кристалличности $x = l/c$ [28, 29].

Оценку физико-механических свойств материалов проводили по ГОСТ 11262 (ASTM D 638; 882).

Ошибки в определении $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кр}}$ составляли ±0.5°C, ошибки в определении теплофизических показателей не превышали 5%, структурных и физико-механических параметров – 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура ПП, модифицированного сложными эфирами

Ранее в работе [19] при помощи интерференционного микрометода оптического клина было показано, что ДАФ и ДОС ограниченно совместимы с ПП при 25°C и имеют ВКТС, равную соответственно 165 и 145°C. В процессе охлаждения ПП, модифицированного ДАФ и ДОС, ниже температуры 110°C происходит частичное расслаивание систем при одновременной кристаллизации полипропилена. ППА-4 в интервале 25–200°C практически не совместим с ПП.

Введение ППА-4 независимо от концентрации приводит к небольшому увеличению размеров сферолитов ПП. Введение ДАФ и ДОС значительно уменьшает размеры надмолекулярных структур. Размеры сферолитов ПП, ПП + 1% ППА-4, ПП + 5% ДАФ, ПП + 5% ДОС составляют 373, 382, 77 и 80 мкм соответственно [19].

Сложные эфиры влияют на структуру как кристаллических, так и аморфных областей полимера. Характер этого влияния зависит от химической природы модификатора.

Данные рентгеноструктурного анализа в малых углах представлены на рис. 1. Дифракционные картины образцов ПП, ПП, наполненного ДАФ и ДОС, значительно отличаются от таковых у ПП с ППА-4. На дифрактограммах первых трех образцов наблюдается центральное малоугловое рассеяние ($S \approx 0.025$ нм$^{-1}$), вызванное неоднородностями электронной плотности [29] (рис. 1).

Аппроксимация начального участка кривой рассеяния формулой Гинье позволила оценить радиус инерции этих неоднородностей R_g. Оценку проводили для неоднородностей плотности шарообразной формы, когда $R_g^2 = 3/5R^2$ [29]. Величина R_g составила 17 нм, а величина радиуса неоднородностей R – около 20 нм. Полученные размеры

Таблица 1. Структурные параметры чистого и модифицированного сложными эфирами ПП

Образец	Большой период, нм	Размер аморфных прослоек, нм	Размер кристаллитов, нм	Индекс кристалличности, % (РСА)	Степень кристалличности, % (ДСК)	Содержание конформеров (по данным ИК-спектроскопии)			
						в кристаллических областях (выпрямленные конформеры)		в аморфных областях	
								(выпрямленные конформеры)	(свернутые конформеры)
						$\frac{D_{840}}{D_{900}}$	$\frac{D_{998}}{D_{900}}$	$\frac{D_{975}-D_{998}}{D_{900}(1-\alpha)}$	$\frac{D_{1155}}{D_{900}(1-\alpha)}$
ПП	18.2	8.8	9.4	52–58	59–64	3.6–3.7	2.9–3.4	0.7–1.0	2.5–2.7
ПП + 1% ППА-4	20.2	8.5	11.7	58	59	4.3	3.0–3.2	0.9–1.0	2.6–2.7
ПП + 5% ДАФ	18.2	8.8	9.4	55	59	3.3–4.1	2.4–3.5	0.4–0.7	2.0–2.4
ПП + 10% ДАФ	18.2	8.8	9.4	52	52	3.3	2.9	0.2–0.6	3.0–3.1
ПП + 5% ДОС	18.0	9.0	9.0	50	49	1.9	3.1	0.04–0.1	3.0
ПП + 10% ДОС	18.0	9.0	9.0	50	50	2.0	3.0	0.05–0.1	3.1

Примечание. α – доля кристаллических областей в полимере.

позволяют приписать неоднородности областям, образованным проходными макроцепями, связывающими соседние сферолиты, т.е. межсферолитным аморфным областям, или связывающими кристаллиты из соседних больших периодов. Аналогичные результаты были получены нами ранее для чистого ПП в работе [30].

На дифрактограмме ПП, наполненного ППА-4, центральное рассеяние отсутствует. Этот факт, по-видимому, объясняется тем, что несовместимый с ПП сложный эфир ППА-4 локализуется в межсферолитных областях, тем самым нивелируя в них разность электронных плотностей. В данном случае характер локализации совместимых добавок в ПП-матрице отличается от ситуации, связанной с введением несовместимой добавки.

Помимо диффузного рассеяния у всех образцов обнаруживается явно выраженный малоугловой рефлекс, обусловленный периодическим чередованием аморфных и кристаллических прослоек в сферолитах (большой период) (рис. 1).

Как следует из анализа малоугловых рефлексов, введение добавок в ПП не приводит к существенным изменениям толщины кристаллитов (табл. 1). Уменьшение интенсивности малоуглового рефлекса у образцов ПП, наполненных совместимыми добавками, можно объяснить преимущественной локализацией добавок в межкристаллитных аморфных прослойках.

В ПП с несовместимой добавкой происходит формирование более однородных по размерам кристаллитов, что следует из данных анализа эндотерм плавления ДСК (табл. 2). Температуры в максимуме эндотерм плавления ПП с ППА-4 несколько увеличиваются, а полуширина пика плавления $\Delta h_{1/2}$ уменьшается. У ПП с ДАФ и ДОС наблюдается уширение пика плавления ДСК, рост $\Delta h_{1/2}$ и снижение степени кристалличности, т.е. аморфизация полимера. ИК-спектры модифицированного ПП демонстрируют уменьшение содержания выпрямленных конформеров в аморфной фазе ПП с ДАФ и ПП с ДОС, причем у первого это проявляется в меньшей степени (табл. 1). Вывод об изменении регулярности строения цепей вытекает из изменения интенсивности оптических плотностей полос при 1155, 840 $см^{-1}$ и разности между величинами оптическими плотностями полос при 975 и 998 $см^{-1}$, ответственных за участки цепей в выпрямленной конформации спирали 3_1 в смешанных и кристаллических областях ПП. Такая разность, отнесенная к доле аморфной фазы полимера, позволяет определять содержание в ней выпрямленных конформеров [25]. В свою очередь интенсивность полосы при 1155 $см^{-1}$ характеризует содержание свернутых конформеров ПП. Как видно из табл. 1, у образцов ПП, модифицированных ДАФ и ДОС, содержание выпрямленных конформеров резко уменьшается, а свернутых растет по сравнению с чистым полипропиленом. У ПП с ППА-4

Таблица 2. Теплофизические параметры исходных образцов чистого ПП и ПП, модифицированного сложными эфирами

Образец	$\frac{^{(1)}T_{пл}}{^{(2)}T_{пл}}$, °C	$\frac{^{(1)}T_{кр}}{^{(2)}T_{кр}}$, °C	$\frac{^{(1)}\Delta H_{пл}}{^{(2)}\Delta H_{пл}}$, Дж/г	$\frac{^{(1)}\Delta Q_{кр}}{^{(2)}\Delta Q_{кр}}$, Дж/г	$\frac{^{(1)}\Delta h_{1/2пл}}{^{(2)}\Delta h_{1/2пл}}$, град	Кристалличность	
						$\alpha_{(\Delta H)}$, %	$\alpha_{(\Delta Q)}$, %
ПП	$\frac{163.6}{163.2}$	$\frac{111.4}{110.2}$	$\frac{90.1}{83.5}$	$\frac{85.8}{90.0}$	$\frac{8.2}{9.0}$	$\frac{66.3}{61.4}$	$\frac{63.0}{66.2}$
ПП + 5% ДАФ	$\frac{161.6}{161.0}$	$\frac{110.0}{110.2}$	$\frac{80.2}{79.0}$	$\frac{81.1}{82.5}$	$\frac{8.0}{10.0}$	$\frac{59.0}{58.1}$	$\frac{59.7}{60.7}$
ПП + 5% ДОС	$\frac{159.2}{160.8}$	$\frac{106.6}{106.0}$	$\frac{66.6}{64.3}$	$\frac{78.4}{76}$	$\frac{10.6}{10.8}$	$\frac{49.0}{47.3}$	$\frac{57.6}{56.0}$
ПП + 1% ППА-4	$\frac{164.4}{164.0}$	$\frac{111.8}{111.2}$	$\frac{79.8}{80.0}$	$\frac{82.0}{84.0}$	$\frac{8.0}{8.6}$	$\frac{58.7}{59.0}$	$\frac{60.3}{61.8}$

Примечание. Индексы $^{(1)}$ и $^{(2)}$ относятся к параметрам первичного и вторичного после перекристаллизации плавления; $^{(1)}\Delta Q_{кр}$ и $^{(2)}\Delta Q_{кр}$ – теплота первичной и вторичной кристаллизации; $\alpha_{(\Delta H)}$ и $\alpha_{(\Delta Q)}$ – степень кристалличности, определенная по теплоте плавления и теплоте кристаллизации соответственно.

регулярность цепей практически не изменяется (табл. 1).

Таким образом, обнаруженные различия в структуре ПП-матрицы, наполненной совместимыми и несовместимой добавками, а также особенности локализации этих добавок в полимере должны отразится на кинетике термоокисления модифицированных образцов ПП.

Кинетика поглощения кислорода

На рис. 2 представлены кинетические кривые поглощения кислорода для чистого и модифицированного ПП, полученные в кинетическом режиме окисления. Как показал эксперимент, этот режим сохраняется, если толщина пленки не превышает 90–100 мкм. При большей толщине образца на скорость окисления начинает влиять диффузия кислорода. Кривые для всех изученных образцов имеют S-образную форму, характерную для цепного окисления с вырожденным разветвлением кинетических цепей. Видны три участка, соответствующие начальному этапу замедленного окисления, в котором проявляется период индукции, стационарному процессу и замедлению окисления на глубокой стадии. Как видно на рисунке, введение сложных эфиров в ПП значительно изменяет кинетику его окисления, что наиболее явно выражено на начальной стадии процесса в периоде индукции $\tau_{инд}$. Величину периода индукции определяли по отрезку, отсекаемому линейной анаморфозой кинетической кривой в координатах $(\Delta N_{O_2})^{1/2} = f(t_{ок})$ (рис. 2) на оси времени. Характер изменения $\tau_{инд}$ главным образом зависит от совместимости добавки с полимером. Введение ДАФ и ДОС, совместимых с ПП, ускоряет, а несовместимого с полимером ППА-4 замедляет окисление полимера. В первом случае наблюдается уменьшение периода индукции $\tau_{инд}$, а в последнем – его увеличение (табл. 3).

Анализ кривых изменения скорости в ходе окисления чистого и модифицированного ПП (рис. 3), полученных методом дифференцирования кривых поглощения кислорода, также показал снижение величин текущих скоростей окисления полимера в присутствии ППА-4 и их рост в присутствии ДАФ и ДОС, особенно на начальной стадии процесса до глубины окисления ~1 моль поглощенного кислорода на 1 кг полимера.

На стадии глубокого окисления величина предельной концентрации реакционноспособных RH-связей, участвующих в поглощении кислорода, в образцах ПП + ДАФ и ПП + ДОС выше, чем в чистом ПП (табл. 3). Концентрацию этих связей определяли по методу, предложенному в работе [31], из соотношения между текущей скоростью окисления W_{O_2} и концентрацией поглощенного кислорода ΔN_{O_2}. Эта зависимость может быть описана прямой линией в координатах $(W_{O_2})^{1/2} = f(\Delta N_{O_2})$. Предельную концентрацию связей, участвующих в окислении полимерных образцов,

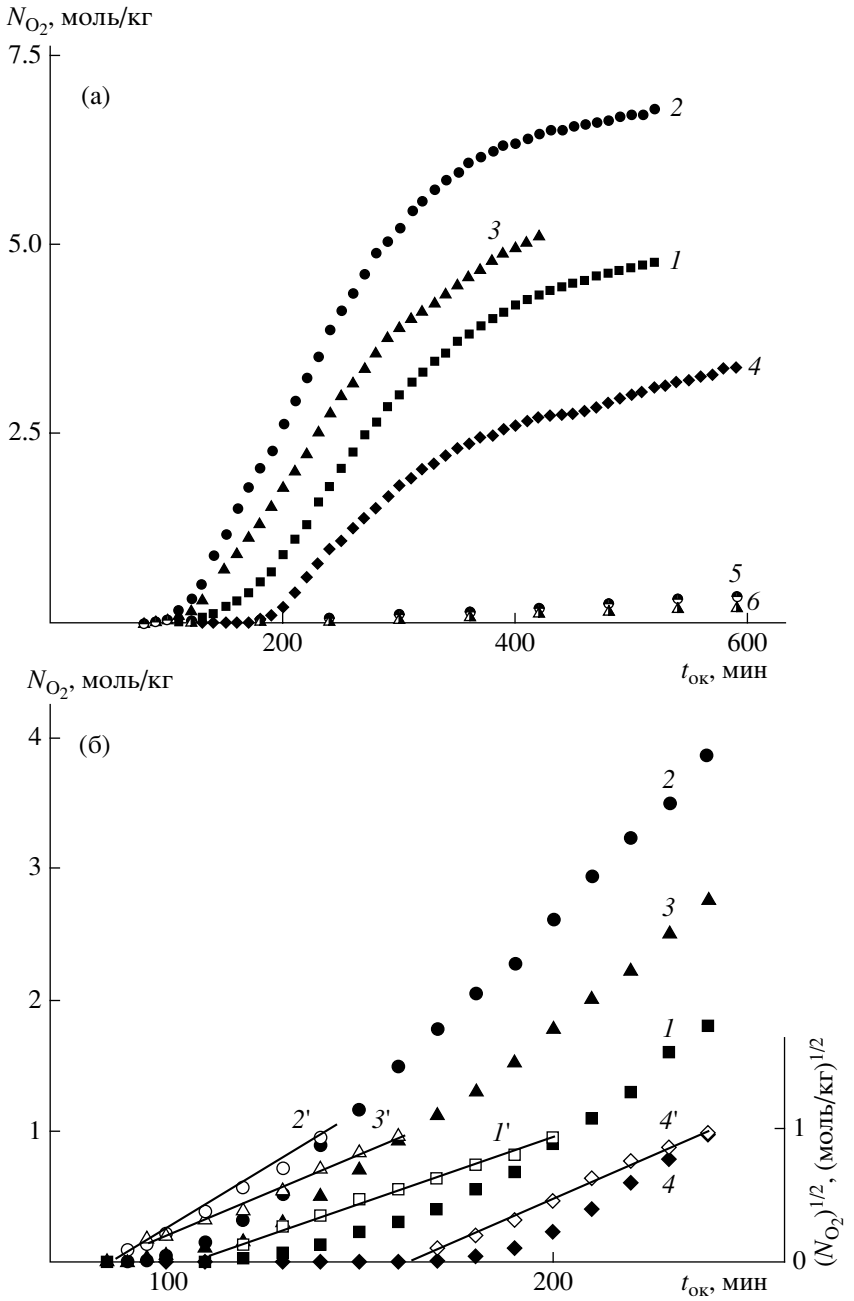


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода образцами ПП (*1*), ПП с 5% ДАФ (*2*), ПП с 5% ДОС (*3*), ПП с 1% ППА-4 (*4*), чистыми ДАФ (*5*), ППА-4 (*6*) (а), а также начальные участки кинетических кривых (*1*–*4*) и их линейные анаморфозы (*1'*–*4'*) для ПП (*1, 1'*), ПП с 5% ДАФ (*2, 2'*), с 5%ДОС (*3, 3'*) и с 1% ППА-4 (*4, 4'*) (б). $T_{ок}$ = 130°C, p_{O_2} = 600 мм рт. ст.

получали экстраполяцией указанной зависимости на концентрацию поглощенного кислорода, соответствующую нулевому значению скорости окисления. При этом считали, что каждая поглощенная молекула кислорода приводит к расходованию одной RH-связи. Полученные результаты показывают, что скорость окисления образца ПП, наполненного ДАФ, больше, чем образца ПП с ДОС.

Наблюдаемые различия кинетики поглощения кислорода чистым и модифицированным ПП можно объяснить изменением реакционной способности ПП-матрицы, изменением в механизме окисления вследствие перестройки структуры в

Таблица 3. Кинетические параметры окисления ПП, ДАФ, ДОС и модифицированного ПП ($T_{ок}$ = 130°C)

Образец	Давление кислорода, мм рт. ст.	Период индукции $\tau_{инд}$, мин	Максимальная скорость окисления $W_{O_2} \times 10^4$, моль/кг с	$b \times 10^5$, моль$^{1/2}$/кг$^{1/2}$ с	$\frac{\tau_{инд\ ПП+СЭ}}{\tau_{инд\ ПП}}$	Предельная концентрация реакционноспособных RH-связей
ПП	600	120	4.5	18.7	1	5.9
ПП + 5% ДАФ	600	80–90	6.3	30.4	0.7–0.8	8.0
ПП + 5% ДОС	600	80–90	4.7	23.3	0.7–0.8	6.0
ПП + 1% ППА-4	600	155–170	3.3	17.0	1.3–1.4	–
ДАФ	600	240	0.15	–	2.0	–
ДОС	600	420	0.10	–	3.5	–
ПП	150	190	–	–	1	–
ПП + 5% ДАФ	150	115	–	–	0.6	–
ПП + 1% ППА-4	150	240	–	–	1.25	–

присутствии модификатора и участием в окислении молекул модификаторов.

Реакционную способность чистого и модифицированного ПП можно оценить по величине параметра b, который связан с соотношением констант скоростей отдельных стадий процесса окисления следующим образом [20, 31, 32]:

$$\Delta N_{O_2}^{1/2} = b(t_{ок} - \tau_0) = (\alpha\sigma k_2^2 k_4 [RH]^3)^{1/2}(t_{ок} - \tau_0)/(8k_6)^{1/2},$$

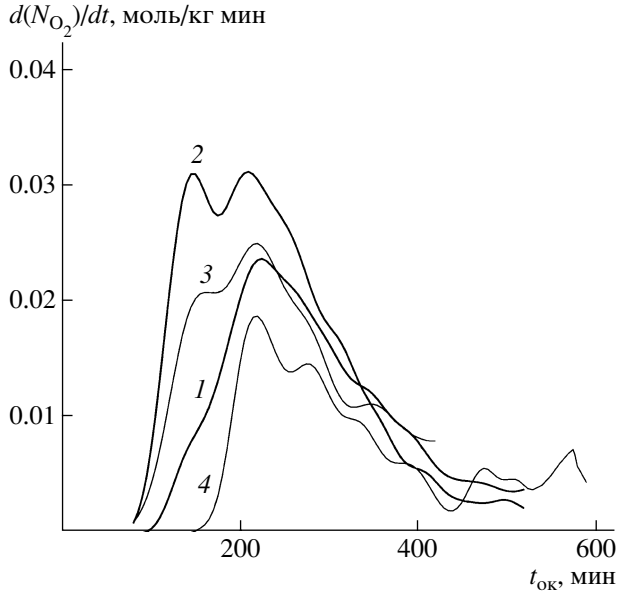


Рис. 3. Кривые изменения текущей скорости поглощения кислорода в ходе окисления ПП (*1*), ПП с 5% ДАФ (*2*), с 5% ДОС (*3*) и с 1% ППА-4 (*4*). $T_{ок}$ = 130°C, p_{O_2} = 600 мм рт. ст.

где $\Delta N_{O_2}^{1/2}$ – изменение количества поглощенного кислорода на начальной стадии процесса окисления, когда скорость окисления определяется скоростью накопления гидропероксида, а концентрация мономерных звеньев остается неизменной; k_2, k_6 – константы скорости продолжения и квадратичного обрыва кинетических цепей окисления; k_4 – константа скорости распада гидропероксида; α – выход гидропероксида на 1 моль поглощенного кислорода; σ – вероятность вырожденного разветвления кинетических цепей окисления, τ_0 – отрезок, отсекаемый линейной анаморфозой на оси времен, т.е. $\tau_{инд}$.

Величины параметров b для каждого образца были определены по наклонам линейных анаморфоз начальных участков кинетических кривых поглощения кислорода (до 1 моль поглощенного кислорода на 1 кг полимера) в координатах $(\Delta N_{O_2})^{1/2} = f(t_{ок})$ (рис. 2). Сопоставление полученных результатов для исходного и модифицированного ПП показывает, что введение ДАФ и ДОС несколько увеличивает реакционную способность модифицированной системы ПП + добавка, а ППА-4 практически не изменяет ее (табл. 3).

Важно отметить, что давление кислорода влияет на скорость окисления, окисление модифицированных образцов при меньшем давлении кислорода замедляется. Однако соотношение между скоростями окисления чистого ПП и ПП с ДАФ и ПП с ППА-4 при более высоком (p_{O_2} = 600 мм рт. ст.)

Таблица 4. Продукты окисления чистого и модифицированного ПП ($T_{ок}$ = 130°C, p_{O_2} = 150 мм рт. ст.)

Образец	Время окисления, мин	Продукты окисления				
		гидроксилсодержащие		карбонилсодержащие		
		$\frac{D_{3370}}{D_{900}}$	$\frac{D_{3420}}{D_{900}}$	$\frac{D^*_{1725}}{D_{900}}$	$\frac{D^*_{1735}}{D_{900}}$	$\frac{D_{1760}}{D_{900}}$
ПП	0	0.10	0.08	0.50	0.05	–
	30	0.10	0.10	0.00	0.70	0.07
	60	0.10	0.10	0.40	0.40	0.03
	120	0.20	0.14	0.60	0.80	0.14
	160	0.30	0.30	1.20	1.20	0.23
ПП + 5% ДАФ	0	0.10	0.10	1.60	2.30	0.13
	30	0.10	0.10	1.80	1.70	0.11
	60	0.10	0.10	1.50	1.40	0.05
	120	0.22	0.25	1.30	1.05	0.16
	160	0.35	0.33	1.80	1.80	0.18
ПП + 5% ДОС	0	0.08	0.10	4.50	4.50	0.20
	30	0.10	0.10	6.20	6.20	0.18
	60	0.10	0.10	4.00	4.00	0.13
	120	0.15	0.10	4.00	4.00	0.20
	160	0.15	0.10	2.70	2.70	0.17
	240	0.20	0.20	3.00	2.70	0.20
ПП + 1% ППА-4	0	0.13	0.10	1.20	1.20	0.05
	30	0.13	0.13	0.50	0.70	0.06
	60	0.13	0.10	0.65	0.65	0.07
	120	0.12	0.10	0.50	0.50	0.05
	160	0.13	0.11	0.50	0.50	0.08
	240	0.13	0.13	0.80	0.70	0.10

* Сложноэфирные группы добавки + продукты окисления.

и более низком (p_{O_2} = 150 мм рт. ст.) давлениях кислорода не изменяется (табл. 3).

Из литературы известно [31, 33], что в чистом полимере наибольшее влияние структурные факторы обычно оказывают на величину периода индукции. Структурные параметры влияют на каждую из кинетических констант скоростей отдельных стадий окисления таким образом, что соотношение между ними, характеризующее реакционную способность полимера, меняется мало. Важно отметить значительно меньшую реакционную способность чистых сложных эфиров по сравнению с чистым ПП (табл. 3). Если одной из причин роста реакционной способности системы ПП + ДАФ и ПП + ДОС является участие в окислении молекул модификаторов, то полученные результаты указывают на рост их реакционной способности в полимерной среде.

Нелетучие продукты окисления модифицированного ПП

Для установления роли модификаторов в процессе окисления ПП был изучен состав продуктов окисления полимеров. Данные анализа нелетучих продуктов у образцов ПП, найденные с помощью ИК-спектроскопии, приведены в табл. 4. Как видно, значительных различий в содержании и скорости накопления гидроксилсодержащих групп в ходе окисления образцов чистого и модифицированного ПП не обнаруживается, за исключением системы ПП + ППА-4. Во всех образцах одиночных групп ОН образуется мало. При этом у ПП,

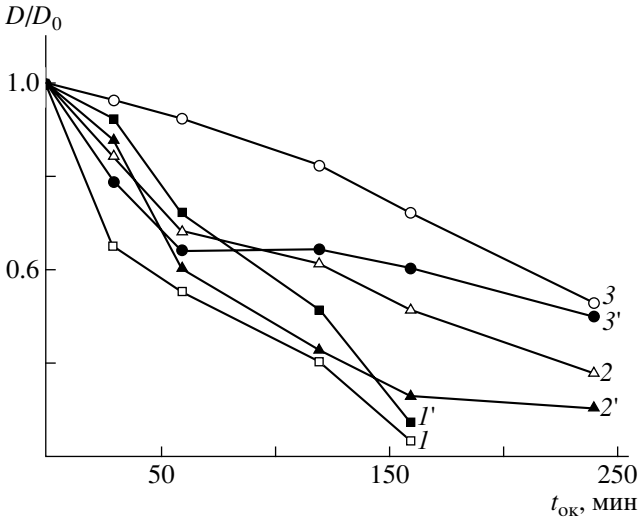


Рис. 4. Относительное изменение интенсивностей полос при 750 (*1–3*) и 1265 $см^{-1}$ (*1'–3'*) в ИК-спектрах образцов ПП с 5% ДАФ (*1*, *1'*), ПП с 5% ДОС (*2*, *2'*) и ПП с 1% ППА-4 (*3*, *3'*), в ходе их окисления при $T_{ок}$ = 130°C и p_{O_2} = 600 мм рт. ст. Полосы характеризуют изменение содержания сложных эфиров.

модифицированного ППА-4, наблюдается более низкая скорость накопления блочных групп OH, что вполне объяснимо меньшей скоростью окисления.

Так как в ИК-спектрах образцов характеристические полосы сложноэфирных групп добавок и карбонилсодержащих продуктов окисления обнаруживаются в одной области при 1700–1800 $см^{-1}$, перекрывая друг друга, изменения в интенсивности указанных полос у окисленных полимерных образцов могут быть результатом суперпозиции двух процессов: накопления карбонилсодержащих продуктов и уменьшения концентрации добавок в ходе окисления (табл. 4). У образцов чистого ПП, в ходе окисления которого накапливаются группы >C=O, интенсивность полос при 1725, 1735 и 1760 $см^{-1}$ возрастает. У образцов модифицированного ПП интенсивность первых двух полос снижается, а интенсивность последней практически не изменяется.

Если сложные эфиры участвуют в окислении, то они должны расходоваться в ходе процесса. По-видимому, это является причиной уменьшения интенсивности полос при 1725 и 1735 $см^{-1}$. Анализ кривых расходования эфиров в ходе окисления модифицированных образцов был проведен по изменению интенсивности полос при 750 и 1265 $см^{-1}$, характерных для сложных эфиров. Соответствующие кривые представлены на рис. 4. Полученные данные показывают, что скорость расходования эфира наиболее велика в образце ПП с ДАФ. Скорость снижается у образца ПП с ДОС и значительно падает у ПП с ППА-4. Можно предположить, что уменьшение концентрации эфиров связано с их выпотеванием и улетучиванием из ПП-матрицы в процессе окисления, при этом летучесть добавок должна расти в ряду ДАФ–ДОС–ППА-4. Действительно, в работе [19] выполняется указанное соотношение, однако потеря сложных эфиров из полимера даже после переработки при значительно более высокой температуре (>200°C) по сравнению с температурой окисления не превышает 20% от исходной концентрации, в то время как при окислении концентрация эфиров снижается более резко, например у ПП с ДАФ до ~4 раз.

По-видимому, увеличение скорости поглощения кислорода у образцов ПП, модифицированных совместимыми добавками, как и рост активности добавок по отношению к кислороду, можно рассматривать с позиции участия сложных эфиров в процессе соокисления с ПП-матрицей.

Влияние сложных эфиров на термоокисление ПП-матрицы в модифицированных образцах можно установить по изменению физико-механических и структурных параметров полимера в ходе процесса.

Физико-механические параметры окисленных образцов чистого и модифицированного ПП

Зависимости относительных величин предела прочности и удлинения при разрыве модифицированного ПП от времени окисления представлены на рис. 5. Как видно, при окислении всех изученных образцов наблюдается значительное снижение предельной прочности и удлинения при разрыве ПП. Снижение этих параметров у модифицированного полимера выражено сильнее, чем у чистого. Причиной падения прочности и удлинения при разрыве ПП в присутствии модификаторов может быть разрушение кристаллитов и проходных межкристаллитных цепей, несущих нагрузку [33, 34]. Тот факт, что падение величин механических параметров вызвано деструкцией цепей в ходе окисления, вытекает из замедления

снижения относительного удлинения для ингибированного ПП (рис. 5б).

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что модификаторы увеличивают скорость деструкции полимера. При этом модификаторы ДАФ и ДОС, совместимые с ПП, ускоряющие окисление, ускоряют и деструкцию цепей полимера, а ППА-4 несовместимый с ПП, снижающий скорость окисления, не тормозит этот процесс. Сопоставление скоростей поглощения кислорода и падения физико-механических параметров, показывает, что выход разрывов цепей на моль поглощенного кислорода у ПП-матрицы в системе ПП + ППА-4, выше, чем у чистого полимера.

Структурные параметры окисленных образцов чистого и модифицированного ПП

Структурные параметры окисленных образцов ПП были определены с помощью ДСК и ИК-спектроскопии. Как показывают данные обоих методов, окисление значительно изменяет структуру полимера, причем эти изменения зависят от модификатора, введенного в ПП, и глубины окисления образца. В начале окисления всех исследованных образцов в результате высокотемпературного воздействия происходит отжиг. Как следствие, структура кристаллитов ПП совершенствуется. Совершенствование структуры кристаллитов вытекает из роста температуры $T_{пл}$ и теплоты $\Delta H_{пл}$ их плавления, а также теплоты кристаллизации $\Delta Q_{кр}$ (табл. 5). В ИК-спектрах образцов возрастает интенсивность ИК-полос при 840, 998 $см^{-1}$ (табл. 6). Одновременно проходные цепи обогащаются выпрямленными конформерами, на что указывает рост интенсивности полосы при 975 $см^{-1}$, а также величины соотношения $(D_{975}–D_{998})/D_{900}(1 – \alpha)$. Как следует из табл. 5 и 6, перестройки структуры при температурном воздействии наиболее явно проявляются у образцов ПП и ПП, модифицированного совместимыми добавками. У ПП, наполненного ППА-4, такой рост выражен в меньшей степени. Это можно объяснить как более высокими скоростями термоокисления, которые обеспечивают структурные перестройки в ПП с совместимыми добавками, так и разными механизмами изменения структуры в ПП с совместимыми и несовместимым сложным эфиром.

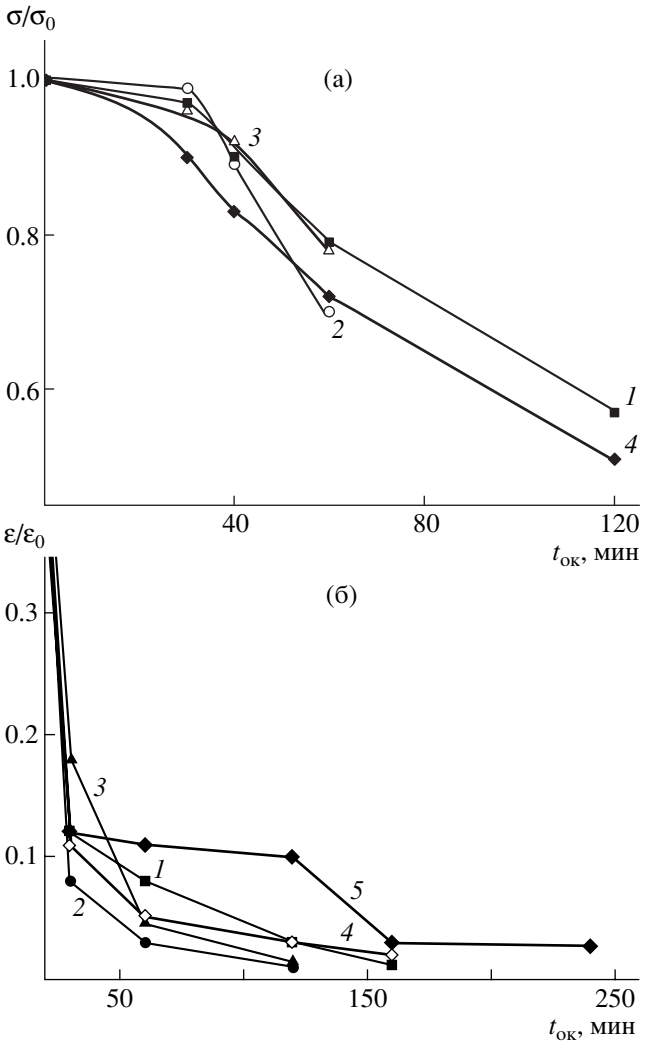


Рис. 5. Кривые изменения предельной прочности (а) и удлинения (б) в ходе окисления чистого ПП (*1*) и ПП, модифицированного 5% ДАФ (*2*), 5% ДОС (*3*) и 1% ППА-4 (*4*) ПП и ингибитор (*5*). $T_{ок}$ = 130°C, p_{O_2} = = 150 мм рт. ст.

С ростом глубины окисления изученных образцов полимеров наблюдается снижение температуры в максимуме пика плавления кристаллитов $T_{пл}$. Также появляется низкоплавкое плечо, четко выраженное на эндотерме либо первичного, либо вторичного плавления. При этом уширяется пик плавления, увеличивается $\Delta h_{1/2}$, область плавления сдвигается в сторону низких температур (табл. 5), что свидетельствует о появлении низкоплавкой фракции кристаллитов с дефектной структурой или кристаллитов, более мелких по размерам. На стадии глубокого окисления падают теплота плавления и кристаллизации полимера, т.е. снижается степень кристалличности

Таблица 5. Теплофизические параметры исходных и окисленных образцов чистого и модифицированного ПП ($T_{ок}$ = 130°C, p_{O_2} = 150 мм рт. ст.)

Образец	$t_{ок}$, мин	$\frac{^{(1)}T_{пл}}{^{(2)}T_{пл}}$, °C	$\frac{^{(1)}T_{кр}}{^{(2)}T_{кр}}$, °C	$\frac{^{(1)}\Delta H_{пл}}{^{(2)}\Delta H_{пл}}$, Дж/г	$\frac{^{(1)}\Delta Q_{кр}}{^{(2)}\Delta Q_{кр}}$, Дж/г	$\frac{^{(1)}\Delta h_{1/2\ пл}}{^{(2)}\Delta h_{1/2\ пл}}$, град	Кристалличность	
							$\alpha_{(\Delta H)}$, %	$\alpha_{(\Delta Q)}$, %
ПП	0	163.6 / 163.2	111.0 / 110.9	82.0 / 80.0	86.0 / 87.0	8(157–165) / 8.4	60.3 / 59.0	63.3 / 64.0
	15	164.6 / 164.2	111.4 / 110.2	90.1 / 83.5	85.8 / 90.0	9(158–167) / 11.0	66.3 / 61.4	63.0 / 66.2
	30	161 + плечо 146 / 158 + плечо 149	109.2 / 104.0	88.6 / 81.5	92.0 / 93.0	11(152–163) / 14(147–161)	65.1 / 60.0	67.7 / 68.0
	60	159 + плечо 144 / 159.0	108.6 / –	67.8 / 57.9	81.6 / –	11(149–160) / 13.5	50.0 / 42.6	60.0 / –
	160	158 + плечо 142 / 157.1	104.3 / 102.5	56.7 / 47.0	68.5 / –	11(149–160) / 16.5	41.7 / 34.6	50.4 / –
	240	152.6 / 152 + плечо 145	103.6 / 102.3	53.0 / 45.2	55.9 / –	10(150–160) / 18(142–160)	39.0 / 33.3	41.1 / –
ПП + 5% ДАФ	0	161.6 / 161.0	111.0 / 110.2	80.2 / 79.0	81.1 / 82.5	8(155–163) / 10.0	59.0 / 58.1	59.7 / 60.7
	15	162.5 / 162.0	110.0 / 109.4	94.0 / 92.0	100.0 / –	8.2 / –	69.1 / 67.6	73.6 / –
	30	162 + плечо 147 / 161.0	109.0 / 109.0	87.0 / 79.2	89.0 / –	9(154–163) / 10.2	64.0 / 58.3	65.5 / –
	60	159.5 / 157 + плечо 147	106.0 / 104.0	78.5 / 70.7	81.0 / –	13(149–162) / 16.0	57.8 / 52.0	59.6 / –
	240	157.0 / 156 + плечо 144	103.0 / 102.0	56.0 / 45.6	82.0 / 78.9	11.0 / 20.0	41.1 / 33.5	60.2 / 58.0
ПП + 5% ДОС	0	159.2 / 160.8	106.6 / 105.8	66.6 / 64.3	78.4 / 76.0	11(152–163) / 10.8	49.0 / 47.3	57.6 / 56.0
	60	157 + плечо 146 / 156.5	105.0 / 103.8	74.0 / 69.0	81.3 / 67.0	14(148–162) / 20.0	54.5 / 50.9	59.8 / 49.3
	160	157.5 / 155.5	103.0 / 103.6	56.0 / 59.0	70.0 / –	15(147–162) / 20.5	41.2 / 43.4	51.5 / –
ПП + 1% ППА-4	0	164.4 / 164.0	111.8 / 111.2	79.8 / 80.0	82.0 / 84.0	8(157–165) / 8.6	58.7 / 59.0	60.3 / 61.8
	30	162.5 / 163.0	110.0 / 110.8	85.1 / 88.0	90.0 / 92.0	10(155–165) / 11.0	62.5 / 64.8	66.0 / 67.7
	60	161 + плечо 146 / 162.5	108.0 / 105.0	69.4 / 55.5	84.0 / 84.3	14(148–162) / 13.5	51.1 / 40.8	61.8 / 62.0
	160	158.0 / 160.0	106.0 / 104.0	64.7 / 49.4	73.4 / 69.9	12(149–161) / 18(144–162)	47.6 / 36.4	54.0 / 51.4

Примечание. $\Delta h_{1/2пл}$ – полуширина пика плавления, в скобках указан интервал температур, соответствующий полуширине пика плавления.

Таблица 6. Структурные параметры окисленных образцов модифицированного ПП (данные ИК-спектроскопии, $T_{ок}$ = 130°C, p_{O_2} = 150 мм рт. ст.)

Образцы	Время окисления, мин	D_{998}/D_{900}	D_{998}/D_{2727}	D_{840}/D_{2727}	D_{975}/D_{2727}	$\frac{D_{975}-D_{998}}{D_{900}(1-\alpha)}$	D_{840}/D_{975}
ПП	0	3.0	2.8	3.8	3.2	1.0	1.1
	30	3.5	3.3	4.2	3.8	1.25	1.1
	60	3.8	3.6	4.7	4.2	1.5	1.1
	160	2.5	2.2	3.3	2.8	1.5	1.2
	180	1.5	1.7	2.1	1.9	0.5	1.1
ПП + 5% ДАФ	0	2.4	2.7	3.4	2.8	0.3	1.2
	30	3.1	3.1	4.0	3.3	0.5	1.2
	60	3.0	3.5	3.9	3.7	0.5	1.05
	120	1.9	2.1	2.2	2.7	1.3	0.8
	160	1.7	2.0	1.9	2.1	0.2	0.9
ПП + 5% ДОС	0	2.9	2.8	2.9	2.9	0.2	1.0
	30	2.3	2.6	3.1	2.8	0.4	1.1
	60	2.8	3.6	4.6	4.4	1.4	1.1
	120	2.8	3.4	4.2	4.1	1.2	1.0
	160	2.5	3.4	3.7	4.0	1.0	0.9
	240	2.4	2.8	3.1	2.9	0.2	1.0
ПП + 1% ППА-4	0	2.4	2.7	3.3	2.9	0.5	1.1
	30	3.2	3.6	4.4	3.8	0.8	1.2
	60	2.3	2.5	3.9	2.9	1.05	1.3
	120	2.4	2.6	2.5	2.9	0.7	0.9
	160	2.0	2.3	2.3	2.8	1.25	0.8
	240	2.2	2.5	2.0	2.7	0.3	0.7

ПП, что указывает на аморфизацию полимерной матрицы.

Данные ИК-спектроскопии подтверждают результаты ДСК. Анализ кинетики изменения строения полимерных цепей показал, что с ростом глубины окисления происходит деструкция кристаллических цепей. Это вытекает из падения интенсивностей полос при 998 и 840 $см^{-1}$. При окислении также разрушаются проходные цепи аморфных областей в выпрямленной конформации. Об этом свидетельствует падение интенсивности полосы при 975 $см^{-1}$ и величины соотношения $(D_{975}–D_{998})/D_{900}(1 – \alpha)$ (табл. 6).

Помимо изменения $T_{пл}$, $\Delta H_{пл}$ и $\Delta Q_{кр}$ окисление образцов приводит к уменьшению температуры неизотермической кристаллизации $T_{кр}$. Повторная переплавка окисленных образцов изменяет форму пика плавления, уменьшает величину теплоты и температуры плавления ПП кристаллитов (табл. 5). Падение величин $T_{кр}$, а также $^{(2)}\Delta H_{пл}$ и $^{(2)}\Delta Q_{кр}$ по сравнению с $^{(1)}\Delta H_{пл}$, $^{(1)}\Delta Q_{кр}$ по-видимому, является результатом снижения скорости формирования кристаллитов ПП. Это возможно из-за роста межмолекулярного взаимодействия цепей аморфной фазы, обогащенных продуктами окисления, накопившимися в ходе процесса, которые связаны с кристаллизующимися макромолекулами и тормозят процесс кристаллизации.

У образца ПП + ППА-4 $T_{пл}$ снижается медленнее, чем у образцов с совместимыми добавками. У образцов ПП, модифицированного ДАФ и ДОС, появление низкотемпературного плеча на эндотерме плавления, т.е. фракции низкоплавких кристаллитов, наблюдается при меньшем времени окисления, чем у ПП, модифицированного ППА-4, что также может быть связано с меньшей скоростью окисления последнего. Однако характер изменения эндотермических пиков плавления кристаллитов ПП после перекристал-

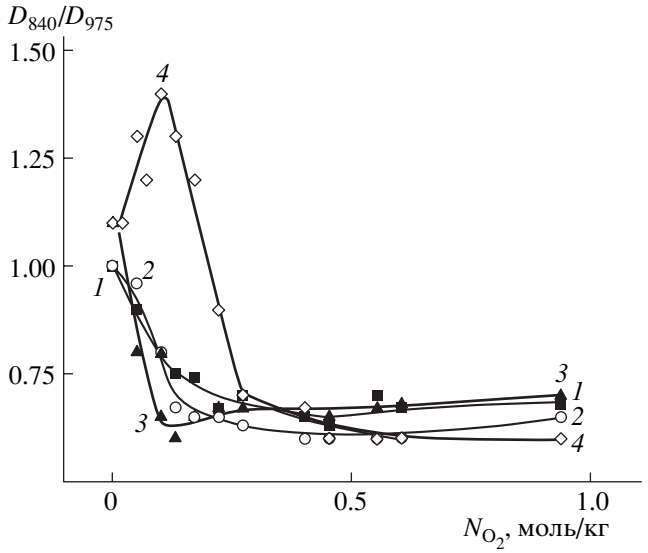


Рис. 6. Кривые изменения соотношения между интенсивностью полос при 840 и 975 $см^{-1}$ в зависимости от концентрации поглощенного кислорода для образцов ПП (*1*), ПП с 5% ДАФ (*2*), ПП с 5% ДОС (*3*) и ПП с 1% ППА-4 (*4*). $T_{ок}$ = 130°C, p_{O_2} = 600 мм рт. ст.

лизации, различающийся у ПП, ПП с ДАФ, ПП с ДОС и ПП с ППА-4, позволяет предположить различие в механизме деструкции цепей полимерной матрицы в присутствии совместимых и несовместимой добавок.

Анализ изменения соотношений интенсивностей полос при 840 и 975 $см^{-1}$, характеризующих процессы перестройки и деструкции полимерных цепей в кристаллитах и аморфных областях в ходе окисления у ПП, ПП с ДАФ, ДОС и ППА-4, показал, что вид зависимости D_{840}/D_{975} от концентрации поглощенного кислорода у ПП, наполненного несовместимой добавкой, отличается от наблюдаемой для других образцов (табл. 6). Различие усиливается при повышенном давлении кислорода, когда скорость окисления увеличивается, но характер различия не изменяется (рис. 6).

Данные, представленные в табл. 6 и на рис. 6, показывают, что при одной концентрации поглощенного кислорода на начальной стадии окисления у образца ПП, модифицированного ППА-4, преобладает отжиг кристаллитов в большей степени, чем у ПП, ПП с ДАФ и ПП с ДОС. При поглощении кислорода в концентрации более 0.1 моль/кг, превалирует деструкция проходных цепей в аморфных областях полимера (рис. 6). Вследствие этого соотношение D_{840}/D_{975} у ПП с ППА-4 сначала увеличивается, затем падает, а у ПП с совместимыми добавками монотонно снижается по мере повышения концентрации поглощенного кислорода.

Поглощение одного и того же количества кислорода у ПП с ППА-4 приводит к большему уменьшению содержания проходных цепей в выпрямленной конформации, чем у чистого ПП, ПП с ДАФ и ДОС. Тот факт, что это уменьшение обусловлено деструкцией проходных цепей, также подтверждается данными по изменению физико-механических параметров в ходе окисления.

Возможно, что ускорению деструкции проходных цепей в ПП с ППА-4 способствуют перенапряжения на этих цепях, возникающие в результате межфазных взаимодействий на границе раздела фаз, что характерно для несовместимых систем [35].

Для уточнения особенностей термоокислительной деструкции, сопровождающей окисление ПП, модифицированного совместимыми и несовместимыми с ним сложными эфирами, исследовали термоокисление ПП + ДАФ, ПП + ДОС и ПП + ППА-4 в присутствии ингибитора. Введение ингибитора в модифицированный ПП может привести к изменению скорости деструкции, если разрывы цепей появляются в развитом цепном процессе окисления на стадии продолжения или обрыва кинетических цепей, влияние ингибитора существенно меньше на этот процесс на стадии инициирования за счет разрыва перенапряженных связей. Действительно, введение ингибитора в исследуемые образцы ПП значительно снижает начальную скорость поглощения кислорода (замедляет накопление продуктов окисления) чистого ПП и ПП, модифицированного ДАФ и практически не оказывает влияния на нее у образца ПП + ППА-4 (табл. 7). При этом падает скорость расходования ДАФ (табл. 6, 7) и замедляется разрушение проходных цепей в процессе ингибированного окисления (табл. 7). В образце ПП + + ППА-4 скорость расходования олигоэфира изменяется существенно в меньшей степени по сравнению с ДАФ и практически не зависит от присутствия ингибитора в ПП.

Таким образом, анализ изменения структурных параметров ПП в процессе окисления в ингибированных образцах показал замедление

Таблица 7. Изменения концентрации сложных эфиров и структуры ПП цепей в ходе окисления ингибированных образцов модифицированного ПП ($T_{ок}$ = 130°C, p_{O_2} = 150 мм рт. ст.)

Образец	Время окисления, мин	Содержание сложных эфиров				Строение макромолекул модифицированного ПП						
						кристаллические области					аморфные области	
		$\frac{D_{1265}}{D_{900}}$	$\frac{D_{1725}}{D_{900}}$	$\frac{D_{1737}}{D_{900}}$	$\frac{D_{750}}{D_{900}}$	$\frac{D_{840}}{D_{1300}}$	$\frac{D_{975}}{D_{1300}}$	$\frac{D_{998}}{D_{975}}$	$\frac{D_{998}}{D_{900}}$	$\frac{D_{840}}{D_{900}}$	$\frac{D_{975}}{D_{900}}$	$\frac{D_{1155}}{D_{900}}$
ПП + 1% ППА-4	0	0.4	1.0	1.0	0.4	3.3	3.2	1.0	2.7	2.8	2.7	1.4
ингибированный	45	0.4	0.4	0.5	0	4.5	3.7	0.9	3.4	4.1	3.4	1.5
	120	0.5	1.9	1.5	0.1	5.3	4.7	0.9	3.8	4.9	4.3	1.4
	180	0.1	0.7	0.8	0.06	5.3	4.3	1.0	3.4	4.4	3.6	1.3
	240	0.4	1.5	1.5	0.1	4.5	4.1	0.9	3.5	4.2	3.8	1.2
	300	0.3	1.5	1.5	0.1	4.5	4.2	1.0	3.6	4.0	3.7	1.3
ПП + 5% ДАФ	0	1.8	1.6	2.3	0.6	2.9	2.8	0.9	3.2	4.9	3.5	1.5
ингибированный	45	1.7	2.3	2.5	0.4	4.6	3.4	0.9	3.7	5.6	4.1	1.4
	120	0.8	1.5	1.8	0.2	5.5	3.9	0.9	3.8	5.9	4.2	1.4
	180	1.0	1.9	1.9	0.3	5.0	3.9	0.9	3.6	5.4	4.1	1.2
	240	0.8	2.0	2.0	0.2	5.3	4.0	0.9	3.5	5.3	3.9	1.0
	300	0.6	0.6	1.8	0.2	5.4	4.1	0.9	3.7	5.6	4.3	1.4
ПП + 5% ДОС	0	0.3	2.7	2.7	0.1	3.3	3.2	1.0	2.6	2.7	2.7	1.5
ингибированный	45	0.01	2.7	2.7	0.06	3.4	3.3	1.0	2.7	2.8	2.7	1.3
	120	0.1	2.5	2.5	0.07	2.3	2.2	1.0	2.5	2.6	2.5	1.3
	180	0.04	2.4	2.4	0.07	2.3	2.2	1.0	2.3	2.4	2.3	1.3
	240	0.1	2.0	2.0	0.04	2.7	2.6	1.0	2.6	2.7	2.6	1.2
	300	0.3	2.9	2.8	0.04	3.2	3.1	1.0	3.0	3.2	3.1	1.4

деструкции проходных цепей в ПП + ДАФ и отсутствие влияния ППА-4 на этот процесс в ПП + ППА-4, что, по-видимому, указывает на деструкцию перенапряженных проходных цепей на межфазной границе ПП – ППА-4 как на возможный механизм ускоренного разрушения цепей ПП в присутствии ППА-4.

Характер изменения физико-механических и структурных параметров изученных образцов ПП в ходе окисления позволяет сделать вывод о том, что сложные эфиры изменяют механизм окисления ПП-матрицы.

Механизм влияния добавок на окисление ПП, модифицированного сложными эфирами

С целью уточнения роли структурных параметров в кинетике окисления модифицированного ПП, кинетические кривые поглощения кислорода из рис. 2 были трансформированы в кривые, учитывающие окисление только аморфных областей ПП-компонента, с помощью выражения $\Delta N_{O_2}/(1-\alpha)\beta = f(t_{ок})$, где α – степень кристалличности ПП, β – доля ПП, содержащегося в образце. Эти кривые представлены на рис. 7. Количество поглощенного кислорода полимером определяется с учетом степени его кристалличности в условиях окисления. Как следует из начальных участков кинетических кривых поглощения кислорода (до глубины окисления 1 моль поглощенного кислорода на 1 кг полимера), характер влияния модификаторов на процесс окисления не изменяется и остается тем же, что на рис. 2. При этом уменьшается разница между скоростями окисления чистого и модифицированного ПП, особенно в случае образцов, модифицированных совместимыми добавками ДАФ и ДОС (рис. 7).

Однако, если скорость окисления и деструкции модифицированного ПП была бы обусловлена только изменением структуры проходных цепей, например повышением содержания свернутых

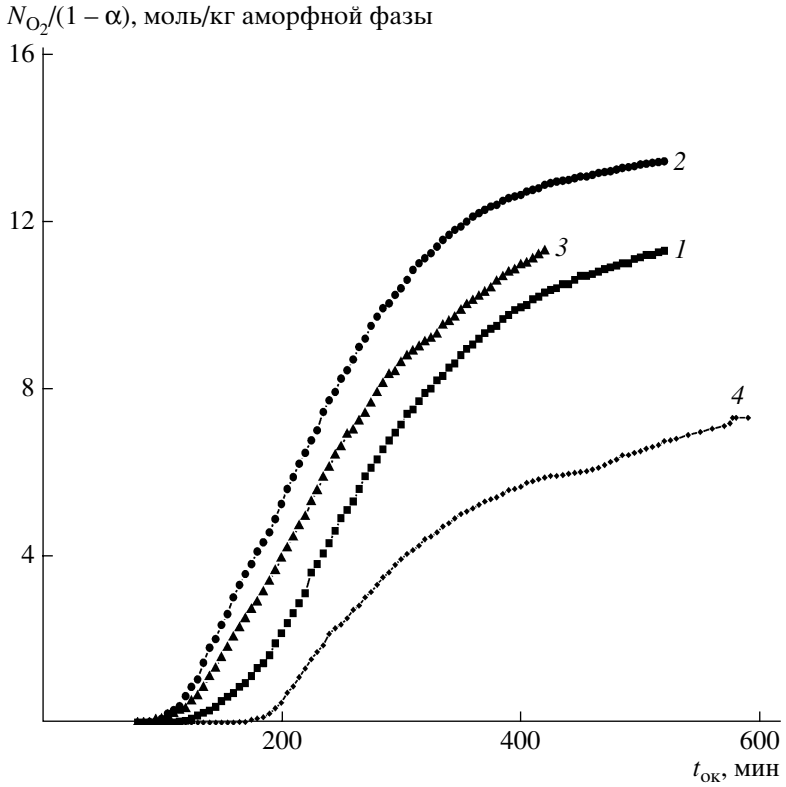


Рис. 7. Кинетические кривые поглощения кислорода аморфными областями образцов ПП (*1*), ПП с 5% ДАФ (*2*), ПП с 5% ДОС (*3*), ПП с 1% ППА-4 (*4*). $T_{ок}$ = 130°C, p_{O_2} = 600 мм рт. ст.

конформеров у образцов ПП + ДАФ и ПП + ДОС, то у последних должна расти скорость накопления гидропероксидов по сравнению с чистым ПП, однако этого не происходит. Кроме того, скорость окисления образца ПП + ДОС была бы выше, чем у ПП + ДАФ, а не наоборот.

Деструкция полимерных цепей может происходить на стадии обрыва или продолжения кинетических цепей окисления. С увеличением сегментальной подвижности внутримолекулярная передача кинетических цепей окисления, наблюдаемая в чистом ПП, в модифицированных образцах может измениться на межмолекулярную. В результате этого кинетические цепи окисления становятся короче, а число разрывов в макромолекуле растет. Но в случае ускорения процесса деструкции на стадии продолжения кинетических цепей вследствие преобладания межмолекулярной передачи в составе гидроксилсодержащих продуктов будут преобладать одиночные группы ОН [33]. Однако при анализе состава продуктов явно выраженного преобладания одиночных групп ОН над блочными не установлено.

Рост подвижности цепей наблюдается не только у ПП с совместимыми добавками, но и у ПП + + ППА-4. Но скорость окисления ПП в его присутствии снижается. Причиной изменения скорости окисления, а также роста скорости деструкции ПП в присутствии совместимых добавок при том, что концентрация гидропероксидов в ходе окисления остается низкой, по-видимому, является совместное окисление (соокисление) полимера и добавок, а также наличие обменных реакций между ПП и молекулами сложного эфира.

Поскольку активность чистых сложных эфиров по отношению к кислороду меньше, чем у ПП, окисляющийся полимер может инициировать кинетические цепи окисления в низкомолекулярной добавке по реакции

$$R_{пп}O_2^* + MH \xrightarrow{k_2'} R_{пп}OOH + M^* \qquad (1)$$

$$M^* + O_2 \xrightarrow{k_1'} MO_2^* \qquad (2)$$

Образующийся пероксидный радикал MO_2^* будет участвовать в реакции передачи кинетической цепи окисления добавки

$$MO_2^* + MH \xrightarrow{k_2''} MOOH + M^* \quad (3)$$

или в реакции передачи кинетической цепи окисления ПП-матрицы

$$MO_2^* + R_{пп}H \xrightarrow{k_2'''} MOOH + R_{пп}^* \quad (4)$$

Радикалы модификатора могут тормозить окисление ПП, участвуя в реакциях обрыва кинетических цепей окисления:

$$MO_2^* + R_{пп}O_2^* \xrightarrow{k_6'} \text{неактивные продукты} \quad (5)$$

$$MO_2^* + R_{пп}^* \xrightarrow{k_6''} \text{неактивные продукты} \quad (6)$$

Обрыв кинетических цепей окисления может происходить по реакции между пероксидными радикалами ПП

$$R_{пп}O_2^* + R_{пп}O_2^* \longrightarrow \text{неактивные продукты} \quad (7)$$

При высоком давлении кислорода реакцией гибели радикалов R* (6) можно пренебречь.

Если предположить, что радикалы ПП $R_{пп}O_2^*$, инициируют кинетические цепи окисления модификатора по реакции (1), то скорость инициирования составит $w_i = k_2'[R_{пп}O_2^*][MH]$. В соответствии с условиями квазистационарности, когда можно пренебречь распадом гидропероксида, а обрыв кинетических цепей окисления квадратичный и осуществляется по реакции (7), лимитирующей стадией окисления оказывается реакция передачи кинетической цепи окисления между пероксидным радикалом и RH-связью ПП

$$R_{пп}O_2^* + R_{пп}H \xrightarrow{k_2} R_{пп}OOH + R_{пп}^*$$

скорость окисления модифицированного ПП на начальной стадии окисления составит

$$W_{O_2} = (k_2 k_2'/k_6)[MH][RH]$$

На стадии соокисления ПП и модификатора, при высокой стационарной концентрации пероксидных радикалов модификатора MO_2^*, обрыв кинетических цепей может осуществляться по реакции (5), тогда $W_{O_2} = (k_2' k_2'''/k_6')[MH][RH]$.

Таким образом, скорость окисления модифицированного ПП определяется соотношением констант скоростей прямых и перекрестных реакций продолжения и обрыва кинетических цепей окисления и концентрацией добавки, введенной в ПП.

Возможно, что сложные эфиры или продукты их окисления могут взаимодействовать с гидропероксидами ПП, снижая их концентрацию, и тем самым замедлять окисление на развитой стадии процесса:

$$ROOH + M \longrightarrow \text{неактивные продукты}$$

Важно отметить, что потеря совместимой добавки в полимере коррелирует с увеличением начальной скорости окисления образца и падением удлинения при разрыве. При этом наибольшие скорость расходования добавки, скорость окисления полимера, а также падения удлинения при разрыве наблюдается у образца ПП, модифицированного ДАФ.

Анализ литературных данных показывает, что кинетика и механизм окисления ПП зависят от локализации низкомолекулярной добавки в полимере. Модификатор преимущественно собирается в межкристаллитных областях, как в случае ДАФ и ДОС, и там же локализуется радикальный процесс. Тогда окисляющиеся полимерные цепи, контактирующие с молекулами сложных эфиров, а также низкомолекулярные радикалы, способные обмениваться свободной валентностью с эфирами, способствуют переносу свободной валентности с полимера на добавку. Так как активность чистых сложных эфиров по отношению к кислороду меньше, чем у ПП, окисляющийся полимер будет инициировать кинетические цепи окисления в низкомолекулярной добавке по реакции (1). Наличие мелких кристаллитов ПП, аморфизация полимера и высокое содержание свернутых конформеров приводят к ускорению окисления ПП в системах ПП + ДАФ и ПП + ДОС. В результате на начальной стадии окисления инициирующее действие окисленного ПП подавляет возможное ингибирующее действие сложных эфиров, т.е. ингибирующее действие последних в совместимых системах нивелируется. Механизм

окисления изменяется только на более глубокой стадии: по мере включения добавки в процесс окисления повышается стационарная концентрация радикалов сложных эфиров, которые могут обрывать кинетические цепи окисления ПП, оказывая ингибирующее действие на полимер.

По-видимому, локализация ППА-4 в межсферолитных областях ПП между цепями в выпрямленной конформации и кристаллитами с более совершенной структурой способствует проявлению ингибирующего действия эфира, участию радикалов модификатора в обрыве кинетических цепей окисления по реакции (2).

Замедление окисления ПП в присутствии ППА-4, ингибирующее действие модификатора может быть усилено большей однородностью и упорядоченным строением кристаллитов в модифицированной полимерной матрице.

Таким образом, из совокупности полученных данных следует, что модификаторы, введенные в ПП, оказывают двоякое влияние на окисление полимера. С одной стороны, изменяя структуру ПП, сложные эфиры могут влиять на реакционную способность полимерной матрицы, с другой стороны, они могут участвовать в радикальных реакциях соокисления, т.е. проявление ингибирующего и инициирующего действия модификаторов на окисление ПП зависит от совместимости добавки с полимером.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абдуллин М.И., Аблеев Р.И., Янборисов В.М., Минскер К.С.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 786.
2. *Абдуллин М.И., Валеев А.Ф., Бирюков В.П., Тросман Г.М., Минскер К.С.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 93.
3. *Минскер К.С., Абдуллин М.И., Аблеев Р.И., Казаков В.П.* // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 8. С. 613.
4. *Абдуллин М.И., Зуева Н.П., Минскер К.С.* // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 3. С. 174.
5. *Залевская Н.М., Опейда И.А., Кучер Р.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 7. С. 493.
6. *Опейда И.А., Залевская Н.М.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2270.
7. *Шилов Ю.Б., Денисов Е.Т.* // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. № 2. С. 306.
8. *Иванченко П.А., Денисов Е.Т., Харитонов В.В.* // Кинетика и катализ. 1971. Т. 12. № 2. С. 492.
9. *Козлов П.В., Папков С.П.* Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982.
10. *Соколова Л.В., Волгин В.А., Гаврилюк Б.К.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 480.
11. *Соколова Л.В., Волгин В.А., Гаврилюк Б.К.* // Каучук и резина.1986. № 10. С. 8.
12. *Соколова Л.В., Шершнев В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 879.
13. *Соколова Л.В., Чеснокова О.А., Шершнев В.А.* // Высокомолек. соед. А.1987. Т. 29. № 1. С. 25.
14. *Нижник В.В., Ткаченко Г.Г., Соломко В.П., Пелишенко С.С.* // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев: Наукова думка, 1975. Вып. 7. С. 98.
15. *Нижник В.В., Соломко В.П., Пелишенко С.С., Вербовая С.Н., Паршутина Л.С., Ткаченко Г.Г.* // Физическая химия полимерных композиций. Киев: Наукова думка, 1974. С. 117.
16. *Горбунова И.Ю., Лущейкин Г.А., Кербер М.Л.* // Пласт. массы. 1989. № 6. С. 46.
17. *Горбунова И.Ю., Барашков О.К., Подорожко Е.А., Кербер М.Л.* // Пласт. массы. 1989. № 8. С. 58.
18. *Нечитайло Н.А., Санин П.И.* // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 7. С. 1491.
19. *Владимирова С.И.* Дис. … канд. хим. наук М.: РХТУ им. Менделеева, 1999.
20. *Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П.* Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986.
21. *Дехант И., Данц З., Киммер В., Шмольтке З.* Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. Олейника Э.Ф. М.: Химия, 1976.
22. *Киссин Ю.В., Цветкова В.И., Чирков Н.М.* // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 5. С. 1092.
23. *Kissin Y.V.* // J. Polym. Sci. A-2. 1983. V. 21. № 10. P. 2085.
24. *Kissin Y.V.* Isospecific Polymerization of Olefins (With heterogeneous Ziegler-Natta catalysts). New York: Springer-Verlag, 1985.
25. *Samuals R.J.* // Makromol. Chem. 1981. B. 4. S. 241.

26. *Васильев С.Е., Донец Д.Е., Заневский Ю.В., Иванов А.Б., Смыков Л.П., Черемухина Г.А., Черненко С.П.* // Приборы и техника эксперимента. 1995. № 2. С. 172.

27. *Щедрин Б.М., Фейгин Л.А.* // Кристаллография. 1966. Т. 11. № 2. С. 159.

28. *Buchanan D.R.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1971. V. 9. № 4. P. 645.

29. *Свергун Д.И., Фейгин Л.А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. С. 54.

30. *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.

31. *Shibryaeva L.S., Kiryushkin S.G., Zaikov G.E.* // Polym. Degrad. Stab. 1992. V. 36. № 1. P. 17.

32. *Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л.* Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988.

33. *Попов А.А., Рапопорт Н.Я., Заиков Г.Е.* Окисление ориентированных и напряженных полимеров. М.: Химия, 1987.

34. *Рапопорт Н.Я., Шибряева Л.С., Заиков Г.Е., Иринг М., Тюдеш Ф., Фодор З.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 842.

35. *Липатов Ю.С.* Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980.

Thermal Oxidation of Ester-Modified Isotactic Polypropylene

L. S. Shibryaeva[a], Yu. A. Reshmin[a], E. S. Kuksenko[b], O. V. Shatalova[a], A. V. Krivandin[a], I. Yu. Gorbunova[b], and M. L. Kerber[b]

[a] *Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

[b] *Mendeleev University of Chemical Technology, Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia*

e-mail: shibr@pochtamt.ru

Abstract—The relationship between the thermal oxidation of isotactic PP samples modified by esters miscible and immiscible with the polymer and the structure of these samples has been studied. An analysis of kinetic features of oxygen uptake, buildup of oxidation products, and changes in the mechanical properties and structural parameters of PP in the course of oxidation has shown that the effect of a modifier on the kinetics of thermal oxidation of the polymer depends on compatibility of an additive and a polymer matrix. The addition of ester that is partially miscible with PP accelerates oxidation of this polymer. In the case of an immiscible ester, the effect is quite the reverse. This phenomenon is rationalized by the fact that the phase state of the system determines changes in the initial structure of the polymer matrix and, hence, manifestation of structural effects in the kinetics of reactions and the participation of additives in chain chemical reactions of cooxidation with PP.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 1, с. 36–44

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.64:542.954

РАЗВЕТВЛЕННЫЕ ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

© 2007 г. В. Н. Кижняев, Ф. А. Покатилов, Л. И. Верещагин

Иркутский государственный университет
664003 Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Поступила в редакцию 31.03.2006 г.
Принята в печать 06.09.2006 г.

Установлена способность 5-хлорметилтетразола вступать под действием основания в реакцию поликонденсации (полиалкилирования) с образованием гетероцепных олигомерных продуктов. Поликонденсация в присутствии N–H незамещенных поли-С-винилтетразолов приводит к получению высокомолекулярных привитых сополимеров с боковыми полиметилентетразольными цепочками. Изучены некоторые свойства разветвленных полимерных продуктов, которые характеризуются высокой плотностью и большим относительным содержанием азота.

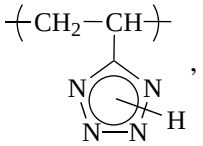
Тетразолсодержащие полимеры, благодаря присущему им комплексу физико-химических и эксплуатационных характеристик (таких, как высокие энтальпии образования, низкая чувствительность к удару и трению, относительно высокая термостабильность, повышенная плотность, низкие температуры горения и образование большого количества нейтрального газа при термическом разложении), относятся к перспективным компонентам порохов, взрывчатых композиций, реактивных топлив и газогенерирующих систем [1–7]. С этих позиций наибольшее внимание исследователей привлекает карбоцепной полимер поли-5-винилтетразол (**ПВТ**), технология промышленного производства которого основана на реакции азидирования полиакрилонитрила [8]. ПВТ – аморфный полимер с температурой стеклования 100°С, высокой плотностью (1.3–1.45 г/см^3 в зависимости от способа получения) и температурой начала разложения ~220°С [9]. Из-за повышенной самоассоциации макромолекулярных цепей ПВТ имеет ограниченный набор растворяющих его жидкостей: сильно донорные растворители ДМФА и ДМСО, водно-органические (ацетон, ацетонитрил, этанол) смеси, водные растворы сильных минеральных кислот (H_2SO_4, $HClO_4$) и ряда неорганических солей (роданидов, иодидов, перхлоратов) [10–12]. В неионизованном состоянии ПВТ ограниченно совместим с водой, несмотря на то, что является типичной полимерной кислотой (pK_0 4.65); полимерные соли неограниченно смешиваются с водой [13]. Для улучшения совместимости ПВТ с компонентами композиционных материалов на его основе полимер подвергают модификации. Практическую реализацию нашла реакция алкилирования тетразольных циклов действием на полимер диметилсульфата в среде ДМФА в присутствии основания [14]. Модифицированный полимер, содержащий в структуре звенья изомерных 1-метил- и 2-метил-5-винилтетразолов (**МВТ**), растворим в гораздо более широком ряду растворителей, нежели исходный ПВТ [10]. Однако введение в тетразольный цикл метильных групп приводит к некоторой потере полимером энергетических характеристик, снижению плотности (до 1.2–1.25 г/см^3) и уменьшению относительного содержания азота. Последнее обстоятельство негативно сказывается на возможности использования тетразолсодержащих полимеров в качестве химических генераторов инертного газа – азота. В настоящей работе развит новый подход к макромолекулярному дизайну тетразолсодержащих полимеров с целью синтеза разветвленных полимеров с повышенным содержанием азота, исследованы некоторые свойства получаемых продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

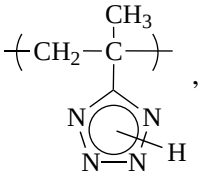
5-Хлорметилтетразол (**ХМТ**) ($T_{пл}$ = 88°С) и 5-(β-хлорэтил)тетразол (**ХЭТ**) ($T_{пл}$ = 104°С)

E-mail: kizhnyaev@chem.isu.ru (Кижняев Валерий Николаевич).

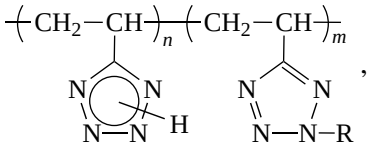
синтезировали по известным методикам [15, 16]. Использованные в качестве полимерных матриц для прививочной поликонденсации ПВТ с $M_w = 25 \times 10^4$



поли-5-изопропенилтетразол (**ПИПТ**) с $M_w = 15 \times 10^4$



сополимеры 5-винилтетразола с МВТ состава 0.75 : 0.25 (**I**) и с 2-амил-5-винилтетразолом состава 0.5 : 0.5 (**II**)



где R = CH_3 (I) и C_5H_{11} (II), получали радикальной полимеризацией по методикам [17, 18].

Поликонденсацию хлоралкильных производных тетразола в среде ДМФА с добавлением эквимольного количества триэтиламина (**ТЭА**) проводили в термостатируемой ячейке в атмосфере аргона при постоянном перемешивании при 60°C в случае ХМТ и 120°C в случае ХЭТ. Продолжительность процесса варьировали от 0.25 до 24 ч. Образующиеся полимерные продукты выделяли из реакционной массы высаждением в 0.1 М водный раствор HCl, промывали дистиллированной водой и сушили в вакууме до постоянной массы. Синтез привитых сополимеров осуществляли аналогичным способом с добавлением в реакционную среду высокомолекулярной матрицы, в качестве которой использовали ПВТ, ПИПТ, а также сополимеры I и II. Мольное соотношение участвующего в поликонденсации мономера (ХМТ или ХЭТ) и полимера (поли-С-винилтетразола) составляло 10 : 1. Соотношение алкилентетразольных (боковая цепь) и винилтетразольных (основная цепь) звеньев в привитом сополимере рассчитывали из весовых количеств взятого в реакцию исходного карбоцепного полимера и выделенного продукта прививочной поликонденсации.

Плотность полимеров определяли пикнометрическим методом [19]. Для турбидиметрического титрования использовали 0.1%-ные растворы полимеров в ДМФА, в качестве осадителя – 0.1 М водный раствор HCl. Оптическую плотность растворов измеряли на фотоэлектрическом колориметре КФК-2. Потенциометрические измерения проводили с использованием иономера ЭВ-74. ММ образцов олигомеров рассчитывали из данных элементного анализа по остаточному содержанию хлора. Термограммы полимеров снимали на дериватографе фирмы МОМ в динамическом режиме; скорость нагревания 5 град/мин. Вязкость растворов полимеров в ДМФА определяли с использованием вискозиметра Уббелоде при 20°C. Спектры ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре “Varian VXR-500” в растворах дейтерированного ДМСО.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Склонность тетразольного цикла к реакции алкилирования галоидными алкилами в основной среде используется не только для модификации N–H незамещенных поли-С-винилтетразолов, но и для синтеза гетероцепных полиалкилентетразолов взаимодействием *бис*-тетразолов с дигалогеналканами [20]. В данной работе аналогичные политетразолы получены гомополиконденсацией ХМТ и ХЭТ в среде ДМФА в присутствии ТЭА.

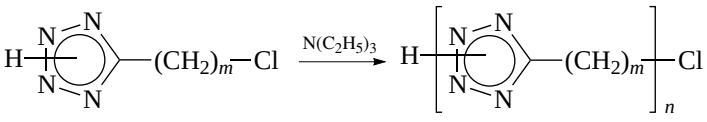


Таблица 1. Свойства полиалкилентетразолов

Образец	$M_w \times 10^{-3}$	Содержание азота, %	[η] в ДМФА при 20°C	Температура размягчения, °C	Температура начала	Плотность, г/см^3	Растворители*
Полиметилентетразол	1.6	66.9	0.08	75–80	230	1.22	ДМФА, ДМСО, водные растворы H_2SO_4 (38.7%), NH_4SCN (4.5 M), $LiClO_4$ (3.5 M)
Полиэтилентетразол	1.7	57.0	0.09	78–82	225	1.19	ДМФА, ДМСО, водные растворы H_2SO_4 (30.0%), NH_4SCN (2.9 M), $LiClO_4$ (2.7 M)

* В скобках указана минимальная растворяющая концентрация низкомолекулярного электролита при 20°C.

(m = 1, 2). Эту реакцию можно классифицировать как полиалкилирование, где роль алкилирующего агента и субстрата выполняет замещенный тетразол. Найденные характеристические вязкости и ММ (табл. 1), соответствующие наличию в цепи 15–20 повторяющихся метилен- или этилентетразольных звеньев, указывают на олигомерную природу образующихся продуктов реакции. Кинетические исследования поликонденсации показали, что скорость образования и конечный выход олигомерных полиалкилентетразолов гораздо выше в реакции с участием ХМТ (рис. 1). Более того, при температуре поликонденсации ХМТ (60°C) реакция с участием ХЭТ не происходит. Для проведения поликонденсации ХЭТ температуру реакции необходимо повысить до 120°C, но даже в таких условиях выход олигомерного продукта за 48 ч не превышает 17–20%. Замена атома галогена в молекуле ХЭТ на бром или иод существенного влияния на процесс поликонденсации не оказывает [21]. Все это указывает на более высокую алкилирующую способность хлорметильной группы по отношению к тетразолат-аниону по сравнению с β-галогенэтильными реакционными группами. Следует отметить зависимость изменения степени полимеризации $\bar{P}$ во времени при поликонденсации ХМТ. Если конверсия монотонно увеличивается в течение 9–10 ч реакции, то степень полимеризации резко возрастает за первые 0.5 ч (до 10–12), а в дальнейшем лишь удваивает свое значение, достигая максимальной величины (как и конверсия) через 9–10 ч (рис. 1). Максимальная ММ продуктов поликонденсации ХМТ и ХЭТ не превышает 2000, что указывает на их олигомерную природу.

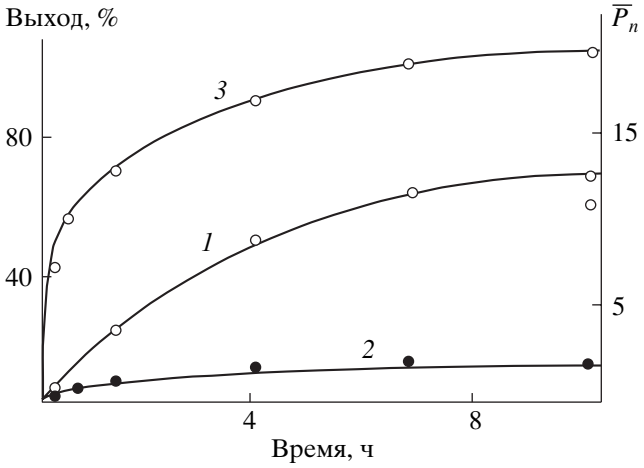


Рис. 1. Зависимость выхода полиметилен- (*1*) и полиэтилентетразола (*2*), а также степени полимеризации $\bar{P}_n$ полиметилентетразола (*3*) от продолжительности реакции поликонденсации ХМТ при 60°C и ХЭТ при 120°C.

Алкилирование 5-замещенного тетразольного цикла в основной среде всегда приводит к образованию двух изомерных 1,5- и 2,5-дизамещенных продуктов [22]. Это явление имеет место и при поликонденсации галогеналкильных производных тетразола. Наличие в спектрах ЯМР ^{13}C получаемых полиалкилентетразолов двух сигналов углерода гетероцикла с хим. сдвигами δ = 151.95 и 160.64 м.д. указывает на присутствие в макромолекуле двух изомерных мономерных фрагментов с 1,5- и 2,5-диметилензамещенными тетразольными циклами; соотношение изомеров составляет 1 : 3.

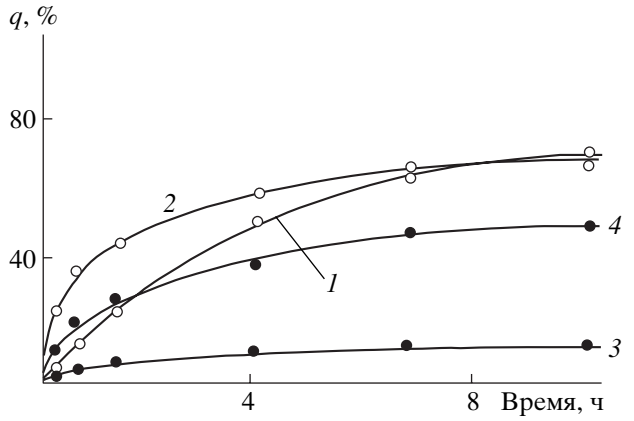


Рис. 2. Зависимость степени превращения q от продолжительности реакции поликонденсации ХМТ при 60°С (*1, 2*) и ХЭТ при 120°С (*3, 4*) в отсутствие (*1, 3*) и в присутствии ПВТ (*2, 4*).

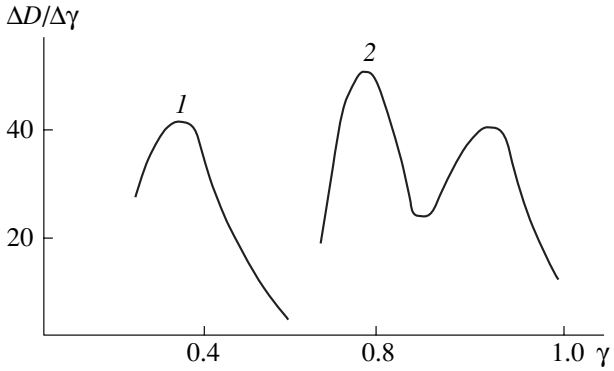
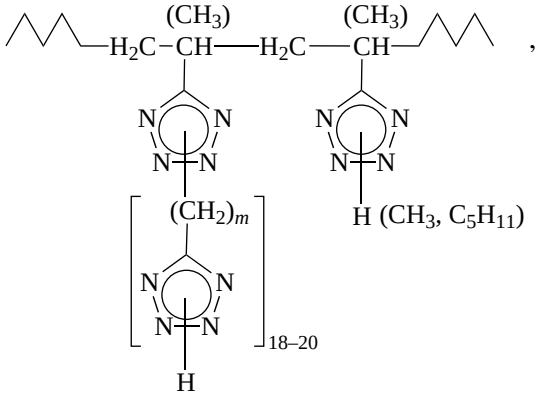


Рис 3. Результаты турбидиметрического титрования продукта прививочной поликонденсации ХМТ к ПВТ (*1*) и механической смеси полиметилентетразола и ПВТ (*2*).

Полиалкилентетразолы представляют собой неокрашенные порошкообразные вещества с физико-химическими константами, представленными в табл. 1. По растворимости, значениям плотностей и термостойкости гетероцепные полимеры в большей степени схожи с поли-N-винил-, нежели с поли-С-винилтетразолами. Но в отличие от обоих типов карбоцепных поливинилтетразолов полиалкилентетразолы способны переходить в вязкотекучее состояние при относительно низких температурах размягчения. По процентному количеству азота продукт поликонденсации ХМТ превосходит карбоцепные тетразолсодержащие полимеры ~ на 10%, что делает его весьма перспективным компонентом газогенерирующих систем. Следует отметить, что на настоящий момент полимеров с большим относительным содержанием азота, чем у полиметилентетразола, не синтезировано.

Реакцию поликонденсации ХМТ и ХЭТ можно использовать для синтеза разветвленных тетразолсодержащих полимеров, содержащих в качестве основной цепи макромолекулу поливинилтетразола и боковые полиалкилентетразольные цепочки. В качестве полимерной матрицы для прививочной поликонденсации нами были использованы поли-С-винилтетразолы с N–H незамещенными тетразольными фрагментами: ПВТ, ПИПТ, сополимеры I и II. Присутствие высокомолекулярной матрицы существенно повышает степень превращения ХЭТ, но практически не сказывается на таковой для процесса с участием ХМТ, увеличивая, однако, скорость реакции (рис. 2). Максимальная степень превращения ХМТ в условиях прививочной поликонденсации достигается за 5–6 ч. В результате поликонденсации ХМТ и ХЭТ в приведенных выше условиях, но в присутствии высокомолекулярной матрицы, были синтезированы привитые сополимеры общей формулы



где $m = 1, 2$.

Учитывая тот факт, что даже на начальных степенях превращения хлоралкилтетразолов из реакционной системы выделены исключительно привитые сополимеры без примеси олигомерных продуктов, можно предположить ступенчатый характер формирования боковой алкилентетразольной цепи. Однако это не исключает возможность одновременного образования в системе низкомолекулярных продуктов конденсации (димерных, тримерных), которые наряду с мономерами участвуют в прививке к полимерной матрице.

Таблица 2. Характеристики продуктов прививочной поликонденсации ХМТ и ХЭТ на полимерную матрицу (исходное мольное соотношение хлоралкилтетразол : поли-С-винилтетразол = 10 : 1)

Полимерная матрица	Соотношение мономерных звеньев алкилентетразол (боковая цепь) : винилтетразол (основная цепь)	Число мономерных звеньев винилтетразола между узлами разветвления	[η] в ДМФА при 20°С	Плотность, г/см^3	Растворители
ПВТ*	5 : 1	2–3	0.3	1.52	ДМФА, ДМСО, водные растворы H_2SO_4, NH_4SCN, $LiClO_4$
ПВТ	6 : 1	~2	0.2	1.70	То же
ПИПТ**	2 : 1	7–8	0.45	1.38	То же и водный раствор NaOH
Сополимер I	7 : 1	1–2	0.5	1.28	То же
Сополимер II	6 : 1	~2	1.7	–	То же, но не растворим в водном растворе NH_4SCN

* Продукт прививочной поликонденсации ХЭТ на ПВТ.
** Исходное мольное соотношение ХМТ : ПИПТ = 2.2 : 1.

Подтверждением образования привитых разветвленных сополимеров служили результаты спектрального анализа, исследования растворимости полимеров, свойств их растворов, данные турбидиметрического титрования. Вид дифференциальных кривых осаждения сополимеров существенно отличается от аналогичного для механической смеси поливинил- и полиалкилентетразолов (рис. 3). В спектрах ЯМР ^{1}H привитых сополимеров присутствуют сигналы протонов основной углеводородной цепи при δ = 1.86 м.д. (CH_2), 2.52 (CH), протонов заместителей в тетразольном цикле в 4.24 м.д. (CH_3) (в случае сополимера I) и 0.89, 1.35, 4.65 м.д. (C_5H_{11}) (в случае сополимера II), относящихся к мономерным звеньям основной цепи. Протоны боковой полиметилентетразольной цепи характеризуются в спектре набором сигналов в области 6.28–6.64 м.д., а полиэтилентетразольной цепи двумя наборами сигналов в области 4.82–4.90 м.д. (CH_2 при $C_{цикл}$) и 6.11–6.37 (CH_2 при $N_{цикл}$). Мультиплетность сигналов протонов метиленовых групп объясняется отмеченным выше фактом формирования полиалкилентетразольной цепи из изомерных 1,5- и 2,5-дизамещенных тетразольных фрагментов. Существование указанных структур наглядно подтверждено спектрами ЯМР ^{13}C, в которых имеются соответствующие сигналы $C_{цикл}$ при 151.04 и 160.91 м.д.

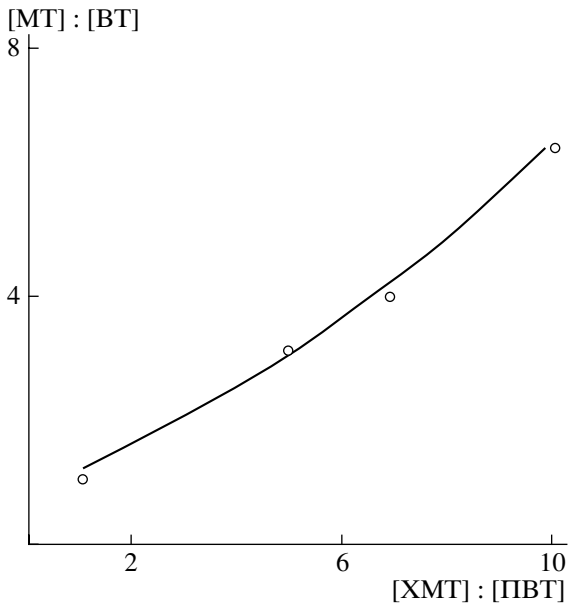


Рис. 4. Зависимость мольного соотношения мономерных звеньев метилентетразола (боковая цепь) и винилтетразола (основная цепь) ([МТ] : [ВТ]) в привитом сополимере от исходного соотношения ХМТ : ПВТ при прививочной поликонденсации.

Параметры, характеризующие структуру образующихся разветвленных полимерных продуктов, представлены в табл. 2. Соотношение числа мономерных звеньев боковых (полиалкилентетразольных) и основной (поливинилтетразольной) полимерных цепей в 1.5–2 раза отличается от исходного соотношения компонентов прививочной

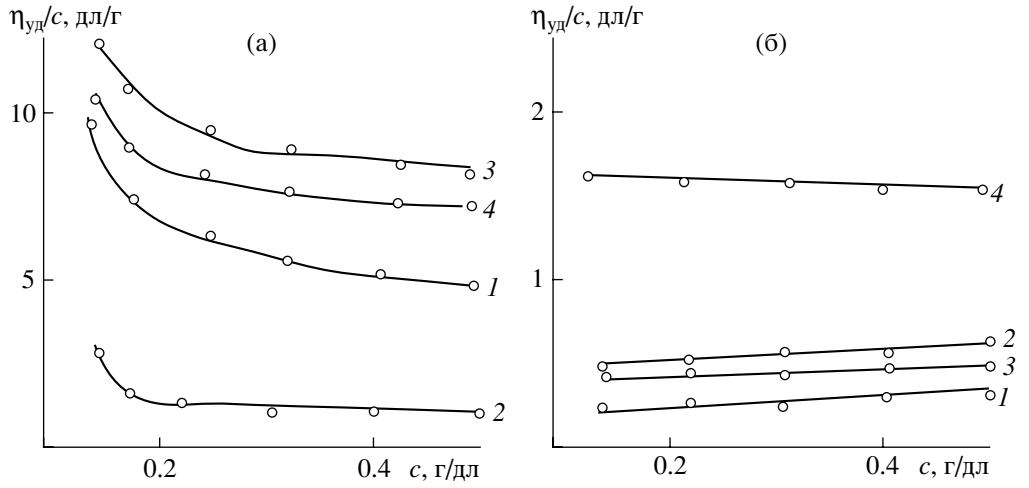


Рис. 5. Концентрационные зависимости приведенной вязкости растворов поли-С-винилтетразолов ПВТ (*1*), ПИПТ (*2*), сополимеров I (*3*) и II (*4*) (а), а также соответствующих продуктов прививочной поликонденсации к ним ХМТ (б) в ДМФА при 20°С.

поликонденсации и мало зависит от природы высокомолекулярной матрицы и хлоралкильного производного тетразола при десятикратном избытке подшиваемого мономера. При уменьшении избытка ХМТ состав привитого сополимера приближается к составу исходной смеси (рис. 4 и табл. 2, пример с ПИПТ). Если принять допущение, что длина боковых полиалкилентетразольных цепей приблизительно равна длине полиалкилентетразолов ($\bar{P}$ = 15–20), синтезированных поликонденсацией ХМТ и ХЭТ в аналогичных условиях, но в отсутствие высокомолекулярной матрицы, то плотность разветвления в привитых сополимерах будет соответствовать значениям, приведенным в таблице.

Получаемые порошкообразные продукты привитой поликонденсации отличаются повышенной плотностью, которая превосходит аналогичные параметры у исходных ПВТ, ПИПТ (1.4 и 1.3 г/см^3 соответственно) и полиалкилентетразолов (табл. 1). Максимальным значением плотности характеризуется продукт на основе ПВТ с боковыми полиметилентетразольными цепочками. Подтверждением образования привитых сополимеров служит изучение их растворимости и поведения в растворах. В целом по набору растворителей сополимеры в большей степени приближаются к гетероцепным полиалкилентетразолам (табл. 2), чем к карбоцепным поливинилтетразолам. В отличие от линейных поли-С-винилтетразолов, использованных в качестве матрицы для прививочной поликонденсации, разветвленные полимеры не растворимы в водных растворах щелочей (за исключением сополимера на основе ПИПТ), несмотря на наличие остаточных N–H незамещенных тетразольных циклов в основной полимерной цепи и аналогичных терминальных фрагментов в полиалкилентетразольных цепочках. Привитые сополимеры, в отличие от исходных поливинилтетразолов, не проявляют полиэлектролитных свойств, что выражается в линейных концентрационных зависимостях приведенной вязкости их растворов (рис. 5). Кроме того, вязкость растворов привитых сополимеров существенно меньше, чем у исходных линейных поли-С-винилтетразолов. Этот факт наряду со слабой зависимостью приведенной вязкости от концентрации сополимеров в растворе служит еще одним подтверждением их разветвленной структуры. Причиной тому является хорошо известное явление [23] компактизации макромолекулярных клубков разветвленных полимеров вследствие сильных межмолекулярных взаимодействий боковых цепей. Боковые полиалкилентетразольные цепи сформированы из полярных дизамещенных тетразольных фрагментов, что должно приводить к сильным межмолекулярным диполь-дипольным взаимодействиям и способствовать образованию глобулярной структуры макромолекул.

Влияние боковых полиметилентетразольных цепей на свойства получаемых разветвленных полимеров наглядно показано на рис. 6а. По мере

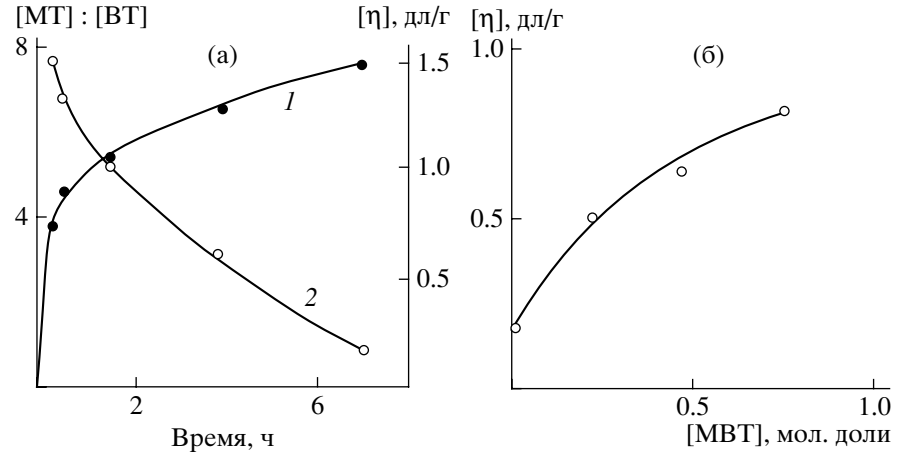


Рис. 6. Зависимости соотношения мономерных звеньев метилентетразола (боковая цепь) и винилтетразола (основная цепь) ([МТ] : [ВТ]) в привитом сополимере (*1*), характеристической вязкости сополимеров от продолжительности прививочной поликонденсации ХМТ к ПВТ (*2*) (а) и доли звеньев МВТ в сополимере I (б).

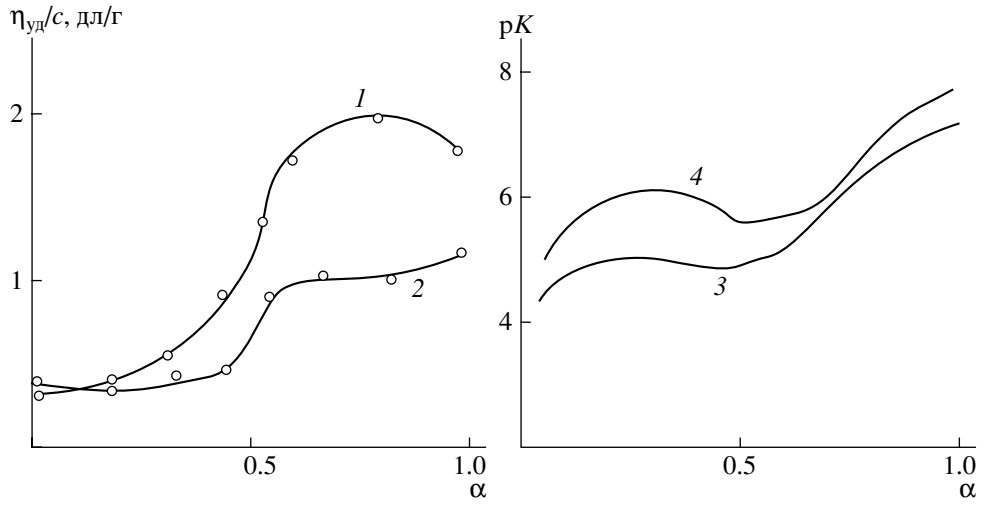


Рис. 7. Зависимость приведенной вязкости и p*K* от степени ионизации ПИПТ (*1*, *3*) и продукта прививочной поликонденсации к нему ХМТ (*2*, *4*) в водных растворах при 20°C.

протекания прививочной поликонденсации ХМТ на ПВТ отношение числа мономерных звеньев в боковой и основной цепях увеличивается (т.е. наблюдается рост боковых цепочек), характеристическая вязкость получаемых продуктов, наоборот, уменьшается. Вязкостные характеристики получаемых разветвленных полимеров зависят и от высокомолекулярной матрицы, использованной для прививочной поликонденсации. Алкильные заместители, присутствующие в линейных поли-С-винилтетразолах (сополимеры I и II), препятствуют межмолекулярным взаимодействиям боковых полиметилентетразольных цепей в получаемых привитых сополимерах. Как следствие, имеет место уменьшение степени компактизации макромолекулярных клубков и возрастание характеристической вязкости привитого сополимера. Например, наблюдается выраженная тенденция увеличения вязкости сополимера с повышением содержания метилзамещенных тетразольных циклов в исходном сополимере I, использованном для прививочной поликонденсации (рис. 6б). Эффект экранирующего действия алкильных заместителей более резко проявляется с увеличением размеров углеводородного радикала: характеристическая

вязкость привитого сополимера на основе сополимера II в 3.5 раза превосходит вязкость аналогичного сополимера на основе сополимера I (табл. 2) при одинаковой степени разветвленности. Можно отметить и некоторую взаимосвязь характеристической вязкости привитых сополимеров и их плотности (табл. 2). Более сильная компактизация полимерных клубков, вероятно, способствует их более плотной упаковке в надмолекулярной структуре, что способствует росту плотности полимерного продукта.

Уменьшение степени разветвленности приводит к проявлению привитым сополимером свойств, присущих использованному для модификации линейному поли-С-винилтетразолу. Примером может служить привитой сополимер на основе ПИПТ, который, как и исходный линейный полимер, проявляет свойства полимерной кислоты. Разветвленный полимер растворим в водных растворах щелочей, проявляет эффект полиэлектролитного набухания (хотя и в меньшей степени, чем ПИПТ) при ионизации (рис. 7, кривые *1*, *2*) и обнаруживает существование конформационного перехода из компактной конформации макромолекул, стабильной при низких степенях ионизации, в развернутую при высоких (рис. 7, кривые *3*, *4*). При этом свободная энергия конформационного перехода для водных растворов привитого сополимера, равная 384.7 против 338.8 Дж/моль [17] для ПИПТ, указывает на возможность участия в стабилизации компактного состояния макромолекул диполь-дипольных взаимодействий между боковыми полиметилентетразольными цепями. Более того, тетразольные циклы боковых цепей благодаря наличию основных атомов азота способны к образованию водородных связей с N–H незамещенными тетразольными циклами основной полимерной цепи, что также должно способствовать стабилизации компактной конформации макромолекул разветвленного полимера. Этим можно объяснить и ослабление кислотных свойств у сополимера (pK_0 4.6) по сравнению с исходным ПИПТ (4.0 [17]).

В заключение можно отметить, что термическая стабильность привитых сополимеров ($T_{разл}$ = = 220–240°C) лежит в пределах, типичных для всех известных тетразолсодержащих полимеров. Однако учитывая высокое содержание азота (до 68%), высокую плотность разветвленных полимеров, получаемых прививочной поликонденсацией ХМТ на поли-С-винилтетразолы, можно отнести указанные соединения к наиболее перспективным высокомолекулярным компонентам газогенерирующих систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Finnegan W.G., Henry R.A.* Pat. 3004959 USA. 1961.
2. *Adicoff A.* Pat. 3036086 USA. 1962.
3. *Henry R.A.* Pat. 3351627 USA. 1967
4. *Henry R.A.* Pat. 3383389 USA. 1968.
5. *Torley R.E., Sprague G.S.* Pat. 3397186 USA. 1968.
6. *Островский В.А., Колдобский Г.И.* // Рос. хим. журн. 1997. Т. 41. № 2. С. 84.
7. *Кижняев В.Н., Петрова Т.Л., Гущин В.П., Смирнов А.И.* // Химия в интересах устойчивого развития. 1997. № 5. С. 507.
8. *Gaponik P.N., Ivashkevich O.A., Karavai V.P., Lesnikovich A.I., Chernavina N.I., Sukhanov G.T., Gareev G.A.* // Angew. Makromol. Chem. 1994. B. 219. S. 77.
9. *Рощупкин В.П., Неделько В.В., Ларикова Т.С., Курмаз С.В., Афанасьев Н.А., Фрончек Э.В., Королев Г.В.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1726.
10. *Кижняев В.Н., Горковенко О.П., Баженов Д.Н., Смирнов А.И.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 5. С. 856.
11. *Кижняев В.Н., Горковенко О.П., Баженов Д.Н., Смирнов А.И.* // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 11. С. 1948.
12. *Кижняев В.Н., Горковенко О.П., Смирнов А.И.* // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 10. С. 1757.
13. *Кижняев В.Н., Горковенко О.П., Сафронов А.П., Адамова Л.В.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 527.
14. *Gaponik P.N., Ivashkevich O.A., Chernavina N.I., Lesnikovich A.I., Sukhanov G.T., Gareev G.A.* // Angew. Makromol. Chem. 1994. B. 219. S. 89.
15. *Yaouanc J.J., Sturtz G., Kraus J.C., Chastel C., Colin J.* // Tetrahedron Lett. 1981. V. 21. № 28. P. 2689.
16. *Arnold C., Thatcher D.* // J. Org. Chem. 1969. V. 37. № 4. P. 1141.

17. *Кижняев В.Н., Круглова В.А., Анненков В.В., Верещагин Л.И.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 6. С. 420.

18. *Кижняев В.Н., Смирнов А.И.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 12. С. 1997.

19. *Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М.* Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972.

20. *Dyer E., Christie P.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1968. V. 6. № 4. P. 729.

21. *Einberg F.J.* Pat. 4013596 USA. 1977.

22. *Butler R.N.* Advances in Heterocyclic Chemistry. Norwich: Acad. Press, 1977. V. 21.

23. *Платэ Н.А., Шибаев В.П.* Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.

Branched Tetrazole-Containing Polymers

V. N. Kizhnyaev, F. A. Pokatilov, and L. I. Vereshchagin

Irkutsk State University,
ul. Karla Marksa 1, Irkutsk, 664003 Russia
e-mail: kizhnyaev@chem.isu.ru

Abstract—It has been established that the polycondensation (polyalkylation) of 5-chloromethyltetrazole occurs in a basic medium to give rise to heterochain oligomeric products. When carried out in the presence of N–H unsubstituted poly(C-vinyltetrazoles), polycondensation yields high-molecular-mass graft copolymers containing side poly(methylenetetrazole) chains. Some properties of branched polymeric products that are characterized by a high density and a large relative content of nitrogen have been studied.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 1, с. 45–53

УДК 541.64:539.3

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ АМОРФНОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В ПРОЦЕССЕ ЕГО НЕУПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ[1]

© 2007 г. А. Л. Волынский, Т. Е. Гроховская, А. И. Кулебякина, Н. Ф. Бакеев

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

Поступила в редакцию 15.03.2006 г.
Принята в печать 15.06.2006 г.

С помощью прямой микроскопической методики исследованы процессы деформации и усадки поливинилхлорида выше его температуры стеклования. Перед растяжением полимера или перед его усадкой на поверхность наносили тонкое (10–15 нм) металлическое покрытие. В результате последующей деформации (усадки) нанесенное покрытие претерпевает структурные перестройки, которые регистрировали прямым микроскопическим методом. Эти перестройки содержат информацию о механизме деформации полимера-подложки. В частности, методика позволяет охарактеризовать процесс развития межфазной поверхности полимера при деформации и обратный процесс сокращения межфазной поверхности при его усадке. Обнаружено, что при увеличении площади межфазной поверхности ее прирост сопровождается ростом дефектности поверхностного слоя полимера. Указанные дефекты способны концентрировать механическое напряжение, что сильнейшим образом отражается на фрагментации металлического покрытия, нанесенного на поверхность полимера. Показано, что поверхностные дефекты могут быть устранены при отжиге полимера выше его температуры стеклования. Введение пластификатора в полимер, понижающее его температуру стеклования ниже температуры деформирования, также препятствует развитию указанных дефектов при увеличении площади поверхности полимера в процессе его неупругой деформации.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование механизма больших деформаций аморфных полимеров является одной из фундаментальных задач физической химии полимеров. Исследования в этой области, проводимые на протяжении нескольких десятилетий, обобщены в многочисленных монографиях [1–4].

К настоящему времени выявлены и объяснены многие структурные особенности деформации аморфных полимеров. В то же время существует еще один аспект деформации полимеров и твердых тел вообще, которому до настоящего времени не уделяли достаточного внимания. Речь идет об одном из наиболее общих свойств твердых тел – изменению площади их поверхности в процессе деформации. Этот фактор, хотя и имеет место при деформировании любых твердых тел вообще, никак не учитывают и не изучают. В частности, нет никаких сведений о структуре и свойствах "новой" поверхности, возникающей при деформировании полимеров. До настоящего времени исследований такого рода вообще не проводили, и при этом молчаливо предполагали, что такая "новообразованная" при деформировании полимера поверхность ничем не отличается от поверхности полимера до деформации. Получению и развитию представлений об указанных процессах препятствует отсутствие прямых методов исследования.

В настоящей работе сделана попытка получения информации о процессах развития новой поверхности полимера при его деформации. Этот аспект больших деформаций полимеров изучали с помощью новой микроскопической методики.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали промышленные пленки аморфного ПЭТФ толщиной 100 мкм (темпе-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32538).

E-mail: volynskii@mail.ru (Волынский Александр Львович).

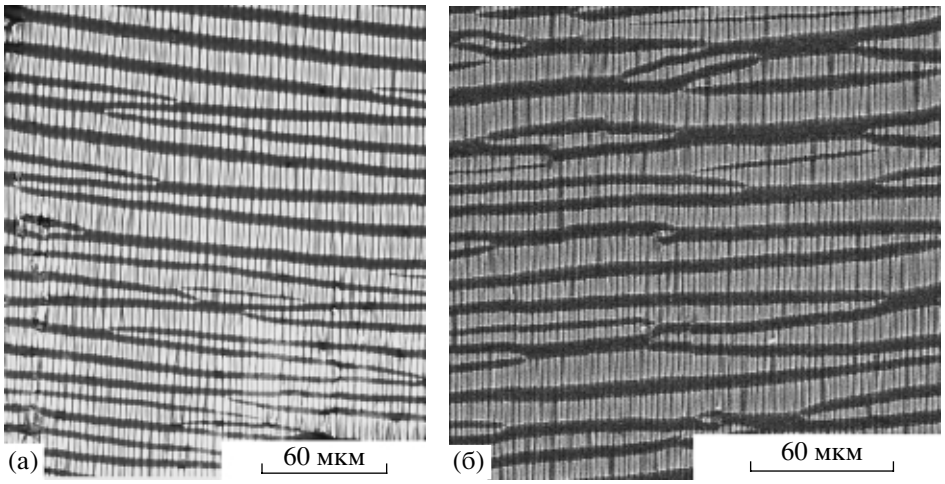


Рис. 1. Сканирующие электронные микрофотографии пластифицированного (а) и непластифицированного ПВХ (б), растянутых на 100%. Перед деформацией на поверхность образцов было нанесено тонкое (10 нм) платиновое покрытие. Пластифицированный ПВХ был деформирован при комнатной температуре, а непластифицированный – при 90°С. Ось растяжения вертикальна. Пояснения в тексте.

ратура стеклования 72.1°С), ПВХ, содержащего 60% пластификатора диоктилфталата (**ДОФ**), толщиной 100 мкм (температура стеклования пластифицированного ПВХ, определенная методом ДСК, равна –15°С), а также пленки непластифицированного (жесткого) ПВХ толщиной 80 мкм (температура стеклования 68°С). Температуру стеклования измеряли с помощью термоанализатора ТА 4000 фирмы "Mettler" с приставкой DSC 30 со скоростью нагревания 20 град/мин. На поверхность образцов ПВХ наносили тонкий (10 нм) слой платины методом ионно-плазменного напыления, после чего их растягивали до необходимой степени удлинения с помощью ручных подвижных зажимов при комнатной температуре (пластифицированный ПВХ) и с помощью динамометра "Instron-1122" при 90°С (непластифицированный ПВХ). Деформированные пленки пластифицированного ПВХ с фиксированными размерами исследовали с помощью электронного сканирующего микроскопа. Пленки непластифицированного ПВХ после растяжения охлаждали до комнатной температуры и исследовали в электронном сканирующем микроскопе. Часть образцов сначала деформировали до необходимой степени удлинения, фиксировали их размеры (образцы пластифицированного ПВХ фиксировали с помощью специального зажима, а образцы непластифицированного ПВХ охлаждали до комнатной температуры) и наносили на их поверхность тонкий (10 нм) слой платины методом ионно-плазменного напыления. Затем полимеры подвергали усадке и изучали в сканирующем электронном микроскопе "Hitachi S-520". Структурные перестройки, сопровождающие деформацию ПЭТФ в жидких средах, исследовали с помощью светового микроскопа "Nikon" Eclipse E400 POL.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены электронные микрофотографии образцов пластифицированного и жесткого ПВХ, на поверхность которых нанесено металлическое покрытие; после этого они были растянуты на 100%. В обоих случаях наблюдается характерное поверхностное структурообразование, главными особенностями которого является формирование регулярного микрорельефа и множественная фрагментация покрытия. Согласно развитым ранее представлениям [5–9], возникающие картины позволяют визуализировать поля напряжений, развивающиеся в полимере в процессе деформации. Это растягивающие напряжения, задаваемые разрывной машиной, ответственные за фрагментацию покрытия, и одновременно действующие сжимающие напряжения (латеральная контракция), ответственные за возникновение регулярного микрорельефа.

Вместе с тем из рис. 1 следует, что в процессе деформации в полимере возникает и развивается новая поверхность. Действительно, часть поверх-

ности деформированного полимерного образца, не занятая фрагментами покрытия, представляет собой по существу новую поверхность полимера, "родившуюся" в результате деформации полимера с покрытием. Очевидно, что при "рождении" такой поверхности часть полимера, находившаяся до этого в объеме полимера, переходит (выносится) в поверхностный слой. Данный процесс транспорта материала из объема в поверхность имеет место во всех случаях деформации твердых тел и полимеров в частности. Возникает вопрос о свойствах указанной "новообразованной" поверхности. Важно отметить, что результаты, представленные на рис. 1, характеризуют именно исходную поверхность полимера, поскольку покрытие присутствует именно на этой исходной поверхности. Сказать что-либо о свойствах "новообразованной" поверхности, локализованной между фрагментами покрытия, данные рис. 1 не позволяют.

Вместе с тем разработанная и обоснованная в работах [10–12] микроскопическая методика выявления структурных перестроек деформируемого полимера дает возможность также исследовать и "новообразованную" в результате деформирования поверхность полимера. Сначала необходимо продеформировать полимер, в результате чего произойдет изменение (увеличение) площади его поверхности. Затем нанести на эту по сути новую поверхность тонкое покрытие, после чего "подвергнуть" полимер усадке. При усадке, очевидно, будет происходить обратный процесс – уменьшение площади поверхности полимера, который сопровождается транспортом части полимера из его поверхности в объем. Нанесенное на поверхность покрытие позволит визуализировать указанный процесс.

Электронные микрофотографии образцов пластифицированного и жесткого ПВХ, подвергнутых растяжению на 100%, с последующим нанесением на их поверхность тонкого металлического слоя и усадке приведены на рис. 2. Напомним, что растяжение и усадка пластифицированного ПВХ осуществляется при комнатной температуре, в то время как соответствующая процедура в случае жесткого ПВХ проводится выше его температуры стеклования (100°C). Температура усадки непластифицированного ПВХ была выбрана с таким расчетом, чтобы она была удалена от его температуры стеклования (68°C) примерно на такое же "расстояние", как и для пластифицированного ПВХ. В первом случае этот интервал равен ~32°C, а во втором он составляет ~35°C.

На рисунке в обоих случаях виден регулярный волнистый рельеф, обусловленный усадкой (восстановлением первоначальных размеров) полимерной подложки. Гребни волн, появление которых связано со сжатием покрытия на податливой подложке [5–9], направлены перпендикулярно направлению усадки. Помимо регулярно расположенных волн наблюдается фрагментация покрытия, обусловленная увеличением ширины образца при его усадке. Направление распространения трещин нормально оси растяжения полимерной подложки.

Главной особенностью фрагментации покрытия, нанесенного на поверхность пластифицированного ПВХ, является его распад на длинные узкие ленты примерно одинаковой ширины (рис. 2а, 2б). Важно отметить, что трещины в этом случае распространяются в покрытии практически прямолинейно и простираются от одного края образца до другого. Сравнение рис. 1а и 2а демонстрирует несомненное сходство прямого и обратного процессов. Полученный результат свидетельствует, во-первых, об относительной равновесности деформации пластифицированного ПВХ, поскольку структурообразование в покрытии прямого и обратного процессов практически совпадают. Во-вторых, сходство таких картин указывает также на то, что качество возникающей при деформации полимера поверхности практически не отличается от соответствующих характеристик для исходного полимера.

Рассмотрим теперь структурные особенности микрорельефа в металлическом покрытии, который появляется при усадке непластифицированного ПВХ. Из рис. 2в следует, что, несмотря на принципиальное сходство наблюдаемых картин поверхностного структурообразования обоих видов ПВХ (наличие трещин разрушения в покрытии и возникновение регулярного микрорельефа), существует и ряд важных морфологических отличий в микрорельефах. Прежде всего отметим, что в случае усадки непластифицированного ПВХ происходит беспорядочное растрескивание металлического покрытия с формированием и развитием коротких (5–20 мкм) хаотически расположенных трещин. Они покрывают всю по-

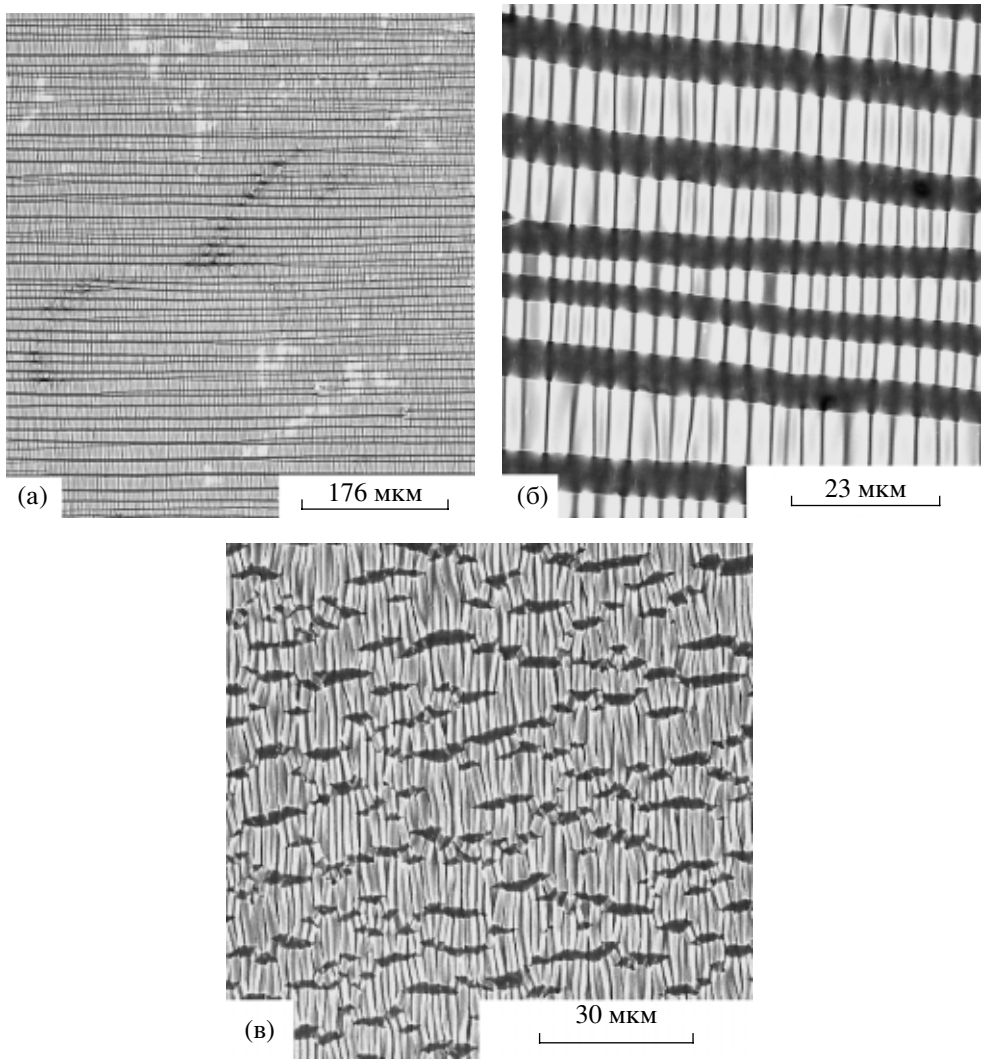


Рис. 2. Сканирующие электронные микрофотографии пластифицированного (а, б) и непластифицированного ПВХ (в), растянутых на 100%. После растяжения на поверхность образцов было нанесено тонкое (10 нм) платиновое покрытие, после чего они были подвергнуты усадке. Растяжение и усадка пластифицированного ПВХ были проведены при комнатной температуре, а для непластифицированного ПВХ – при 100°C. Ось деформации горизонтальна.

верхность образца, претерпевшего усадку. Фактически в данном случае покрытие не распадается на отдельные фрагменты, как при фрагментации покрытия на поверхности пластифицированного ПВХ (рис. 2а, 2б). В целом покрытие остается единым, но содержащим огромное количество отверстий (коротких трещин).

Возникает вопрос о причинах обнаруженного явления. Более конкретно, почему в пластифицированном ПВХ число трещин относительно невелико, и они практически прямолинейно распространяются на огромные расстояния (от края и до края образца)? В то же время в жестком ПВХ в тех же условиях возникает несравненно большее количество трещин, и они немного увеличиваются (от 3 до 10 мкм), после чего прекращают свой рост.

Понять и объяснить экспериментальные данные, представленные на рис. 1 и 2, помогают результаты исследования другого явления – крейзинга полимеров. Несмотря на существенные различия, оба явления имеют и много общего. Действительно, в обоих случаях происходит возникновение и развитие неких зон под действием растягивающего напряжения. При крейзинге – локализованные зоны неупругой деформации по-

лимера – крейзы [13], при фрагментации покрытия – зарождение и рост трещин. В обоих случаях рост указанных образований происходит в направлении, нормальном оси приложенного разрывного напряжения. Важно отметить, что для зарождения (инициирования) и крейзов и трещин необходим некий концентратор напряжения.

Рассмотрим более подробно процесс крейзинга полимера в жидкой среде. С этой целью растяжению в ААС были подвергнуты два образца ПЭТФ. Первый был деформирован в среде этилового спирта, второй – в среде *н*-гептана на 10%. Обе жидкости являются адсорбционно-активными по отношению к ПЭТФ и поэтому эффективно облегчают процесс крейзинга. В то же время этиловый спирт в существенно большей степени понижает межфазную поверхностную энергию полимера, и поэтому при прочих равных условиях деформация ПЭТФ в его среде происходит при значительно меньшем напряжении, чем в *н*-гептане [14].

На рис. 3 представлены световые микрофотографии образцов ПЭТФ, деформированных в этиловом спирте и в *н*-гептане. Как и следовало ожидать, в образцах происходит зарождение и развитие крейзов, что легко регистрируется световым микроскопом. Можно отметить важные особенности этого процесса. При низком напряжении, которое реализуется при деформировании полимера в этаноле, зарождается относительно небольшое количество крейзов (рис. 3а), которые практически прямолинейно распространяются через поперечное сечение полимера, что неоднократно наблюдали ранее [15].

При повышении напряжения деформации, при замене этанола на *н*-гептан количество крейзов заметно увеличивается в полном соответствии с представлениями, развитыми в работах [13, 16]. Однако рост числа крейзов является не единственным отличием, которое вызывает изменение напряжения деформации. Из рис. 3б следует, что когда количество зародившихся крейзов увеличивается, изменяются и их размеры. В этом случае появляются главным образом короткие крейзы, прорастающие на относительно небольшое расстояние и после этого прекращающие свой рост. Общая картина крейзинга полимера в жидкой среде в полной мере соответствует особенностям процесса растрескивания металлического покры-

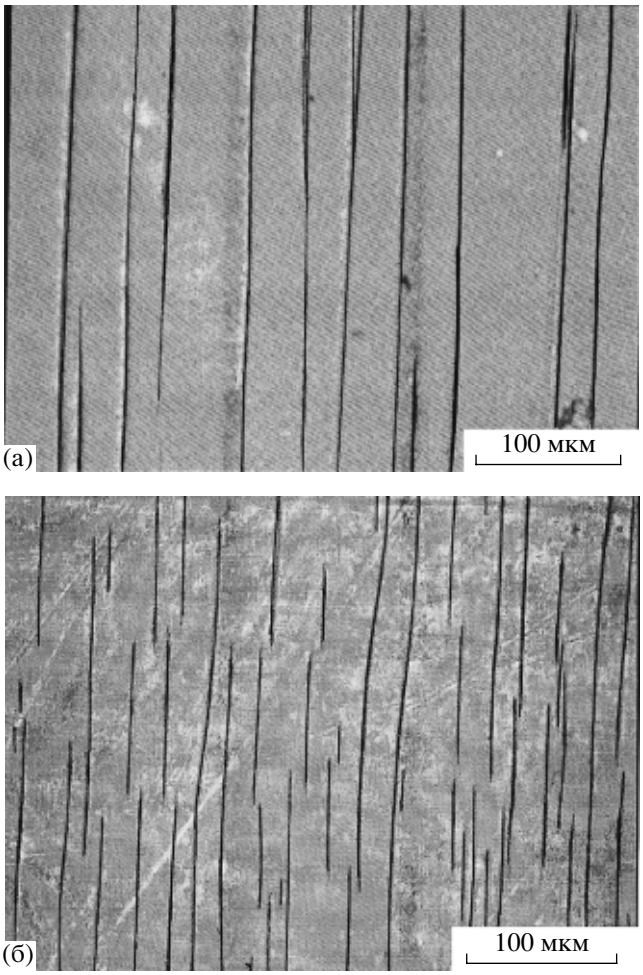


Рис. 3. Световые микрофотографии образцов ПЭТФ, растянутых при комнатной температуре на 10% в этаноле (а) и в *н*-гептане (б).

тия, которое наблюдается при усадке полимера с покрытием (ср. рис. 1а и 1б с рис. 3а и 3б).

В работах [13, 17, 18] было показано, что число возникающих крейзов зависит от величины статического напряжения или скорости деформации, которое в свою очередь определяет уровень напряжения в полимере. Учитывая эти наблюдения, было установлено, что инициирование крейзов регулируется неким критерием, аналогичным критерию Гриффита. Морфологическое сходство двух рассматриваемых процессов позволяет предположить и аналогичный механизм как инициирования трещин разрушения, так и зарождения крейзов.

Физический смысл данного подхода состоит в общепринятом предположении о том, что реальный полимер содержит набор поверхностных де-

фектов, способных в разной степени концентрировать внешнее напряжение, и, следовательно, различающихся по степени опасности с точки зрения инициирования зародышевых трещин разрушения или локальных зон неупругой деформации в виде крейзов. При обычном механизме разрушения твердых тел, когда "реализация" самого опасного дефекта в материале приводит к возникновению магистральной трещины разрушения, ее прорастание через поперечное сечение материала способствует его распаду на две или очень редко на большее число частей. Такой механизм разрушения обусловлен следующим: прорастание магистральной трещины имеет своим следствием падение до нуля напряжения в областях материала, примыкающих к стенкам прорастающей трещины, что исключает возможность зарождения и роста новых трещин.

В рассматриваемом случае разрушения жесткого покрытия, как и при крейзинге, такого падения напряжения не происходит, и покрытие продолжает дробиться до тех пор, пока поддерживается напряжение в материале [5]. В этой связи при повышении скорости растяжения увеличивается число зародившихся крейзов [13, 17, 18] и количество трещин в покрытии [19]. Возможно, что нанесенное покрытие наследует поверхностные микродефекты полимера (роль таких микродефектов была подробно рассмотрена при исследовании стадии инициирования крейзинга [13]). При приложении внешнего напряжения "срабатывают" в качестве зародышей трещин те дефекты, уровень локального напряжения на которых достигает предела прочности (и пластичности) металлического покрытия. В такой ситуации повышение напряжения в полимере будет, очевидно, приводить к "срабатыванию" все менее опасных дефектов, поскольку каждый дефект имеет свой порог неустойчивости. Естественно, что рост напряжения должен увеличивать количество как крейзов, так и трещин в покрытии, что и наблюдается в эксперименте.

Итак, число крейзов и трещин в покрытии определяется дефектностью поверхности твердого тела. Чтобы понять, в чем причина изменения размеров крейзов или трещин в покрытии, связанная с их количеством, вернемся к рис. 3. Хорошо видно, что рост индивидуальных крейзов прекращается в том случае, если их вершины сближаются. Когда количество крейзов невелико (рис. 3а), вероятность их зарождения близко друг от друга невелика. Тогда они распространяются прямолинейно и независимо друг от друга. Важно отметить, что рост крейзов, как и трещин разрушения, обусловлен локальным напряжением, формирующимся в окрестности острой вершины крейза (трещины). Именно это напряжение диктует направление развития крейза (трещины). Постоянство скорости роста крейза было объяснено Камбуром следующим образом: "Движение вершины крейза из одного положения в другое сопровождается аналогичным перемещением поля напряжений, окружающего вершину крейза, без какого-либо изменения величины концентрации напряжения" [20]. Последнее утверждение справедливо в том случае, если крейз распространяется в сплошной среде, не возмущенной какими-либо другими напряжениями. По существу такая ситуация реализуется, когда крейзов в материале относительно мало, они разобщены в объеме полимера и их движение определяется только собственным локальным напряжением в окрестности их вершин. В данном случае крейз распространяется непрерывно и прямолинейно, пока в полимере имеется механическое разрывное напряжение.

Когда количество крейзов велико, их вершины могут сближаться и взаимно влиять на локальное напряжение в окрестности их вершин. В результате такого влияния происходит уменьшение концентрации локальных напряжений в окрестности вершин крейзов вплоть до остановки процесса их роста. Именно эту ситуацию мы и наблюдаем в эксперименте (рис. 3б).

Таким образом, увеличение напряжения приводит к росту числа крейзов и трещин в покрытии. Однако в рассматриваемом нами случае усадки полимера с покрытием (рис. 2а и 2б) внешнее напряжение вообще не действует на полимер. Несмотря на то, что усадка обусловлена внутренними свойствами системы полимер–покрытие, наблюдаются те же особенности фрагментации покрытия, что и при крейзинге. Резкое увеличение числа трещин при усадке непластифицированного ПВХ по сравнению с пластифицированным, можно объяснить только предположив, что новая поверхность, родившаяся при деформировании непластифицированного ПВХ, оказывается значительно более дефектной. Именно эта дефектность и ответственна за множественное растрес-

кивание металлического покрытия на его поверхности.

Итак, различие в картинах фрагментации покрытия, представленного на рис. 2, обусловлено большей дефектностью поверхности непластифицированного ПВХ. Однако остается неясным вопрос: дефектность ли это полимера, на поверхность которого нанесено покрытие и которую оно наследует, или собственная дефектность покрытия, возникающая при его формировании в процессе ионно-плазменного напыления? Оба вида дефектности, очевидно, будут влиять на процесс фрагментации покрытия.

Для ответа на поставленный вопрос был проделан следующий эксперимент. Образец ориентированного непластифицированного ПВХ с покрытием подвергали отжигу выше его температуры стеклования. Однако в отличие от образца, микрофотография поверхности которого представлена на рис. 3б, этот отжиг проводили в несколько другом режиме. До температуры отжига (100°C) образец нагревали не в свободном состоянии, а с фиксированными размерами. После нагревания образца до температуры отжига его некоторое время выдерживали с фиксированными размерами (~10 мин) и только затем освобождали. После усадки такой образец исследовали в электронном микроскопе. Можно было ожидать, что отжиг полимера выше его температуры стеклования повлияет на дефектность его поверхности, что в свою очередь отразится на характере фрагментации покрытия. Это предположение основано на многочисленных экспериментальных данных, свидетельствующих о повышенной молекулярной подвижности в тонких пленках и поверхностных слоях стеклообразных полимеров [21, 22]. Очевидно, что столь низкотемпературный отжиг вряд ли повлияет на структуру платинового покрытия, поскольку этот металл имеет очень высокую температуру плавления (1769°C [23]).

На рис. 4 представлены электронные микрофотографии образца непластифицированного ПВХ, имеющего тонкое платиновое покрытие, подвергнутого термостимулируемой усадке после кратковременного отжига выше температуры стеклования с фиксированными размерами. Хорошо видно, что в результате отжига образца перед его усадкой картина фрагментации покрытия заметно изменяется (ср. рис. 2 и 4). Количество трещин в покрытии резко уменьшается по сравнению с образцом, подвергнутым отжигу в свободном состоянии. В результате этого среднее расстояние между трещинами в покрытии увеличивается от 9.5 до 23 мкм. Естественно предположить, что количество трещин в покрытии равно количеству "сработавших" поверхностных дефектов. Изменение числа таких дефектов свидетельствует о том, что отжиг образца выше температуры стеклования приводит к залечиванию значительной части поверхностных дефектов, образовавшихся в поверхностном слое полимера при его деформировании. В этой связи неудивительно, что в пластифицированном ПВХ в результате деформации количество дефектов не увеличивается, поскольку указанный полимер находится выше его температуры стеклования как при растяжении, так и при усадке.

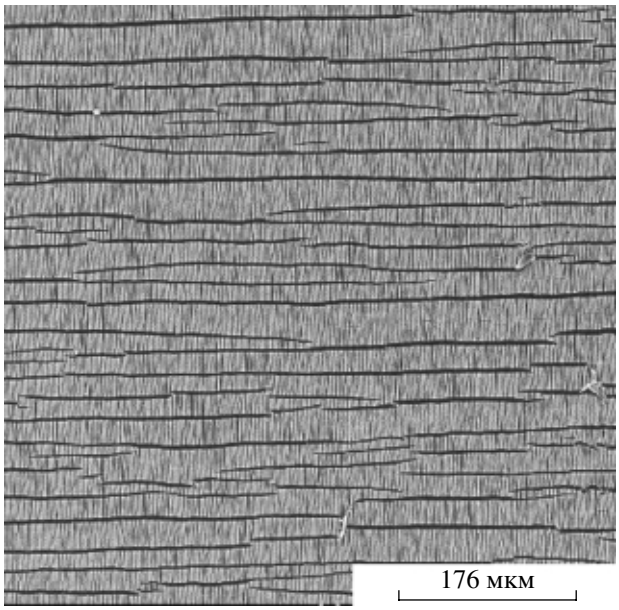


Рис. 4. Сканирующая электронная микрофотография непластифицированного ПВХ, растянутого на 100%. После растяжения на поверхность образца было нанесено тонкое (10 нм) платиновое покрытие, после чего образец был отожжен при 100°C в течение 10 мин с фиксированными размерами, а затем в свободном состоянии. Ось деформации горизонтальна.

Полученный результат позволяет сделать вывод о том, что деформация непластифицированного ПВХ выше его температуры стеклования, сопровождающаяся увеличением площади его поверхности, способствует заметному увеличе-

нию числа дефектов, которые могут концентрировать напряжение и инициировать трещины в металлическом покрытии. Аналогичная деформация пластифицированного ПВХ не приводит к увеличению числа дефектов, инициирующих локальное разрушения покрытия. Этот эффект может быть связан с интенсивным молекулярным движением в пластифицированном полимере, который содержит ~60% пластификатора и является по существу гелеобразной системой.

Таким образом, показано, что примененная микроскопическая методика позволяет визуализировать процесс увеличения площади поверхности полимера в результате его деформации. Свойства возникающей в результате деформации поверхности заметно отличается от соответствующих ее свойств у исходного полимера. В процессе деформации возникает поверхность, содержащая большое количество микродефектов, способных концентрировать механическое напряжение.

Авторы выражают искреннюю признательность С.Л. Баженову за плодотворные дискуссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лазуркин Ю.С.* Дис. … д-ра физ-мат. наук. М.: Ин-т физических проблем им. С.И. Вавилова АН СССР, 1954.

2. *Гуль В.Е., Кулезнев В.Н.* Структура и механические свойства полимеров. М.: Химия, 1972.

3. *Аскадский А.А.* Деформация полимеров. М.: Химия, 1973.

4. *Нарисава И.* Прочность полимерных материалов. М.: Химия, 1987.

5. *Волынский А.Л., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф.* // Рос. хим. журн. (ЖВХО им. Д.И. Менделеева). 1998. Т. 42. № 3. С. 57.

6. *Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Ozerin A.N., Bakeev N.F.* // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 72. P. 1267.

7. *Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Bakeev N.F.* // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. P. 547.

8. *Bazhenov S.L., Volynskii A.L., Alexandrov V.M., Bakeev N.F.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2002. V. 40. № 1. P. 10.

9. *Волынский А.Л.* // Наука в России. 2002. № 3. С. 4.

10. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф.* // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 5. С. 644.

11. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 449.

12. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Люлевич В.В., Ярышева Л.М., Большакова А.В., Кечекьян А.С., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 247.

13. *Volynskii A.L., Bakeev N.F.* Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995.

14. *Волынский А.Л., Шитов Н.А., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 4. С. 859.

15. *Алескеров А.Г., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 3. С. 218.

16. *Волынский А.Л., Луковкин Г.М., Ярышева Л.М., Пазухина Л.Ю., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2357.

17. *Ярышева Л.М., Чернов И.В., Кабальнова Л.Ю., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Козлов П.В.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1544.

18. *Луковкин Г.М., Пазухина Л.Ю., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2192.

19. *Волынский А.Л., Воронина Е.Е., Лебедева О.В., Яминский И.В., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 10. С. 1627.

20. *Kambour R.P.* // J. Polym. Sci., Macromol. Rev. 1973. V. 7. P. 1.

21. *Forrest J.A., Dalnoki-Veress K.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2001. V. 94. P. 167.

22. *Forrest J.A.* // Eur. Phys. J. E. 2002. V. 8. P. 261.

23. *Егоров А.М.* // Физический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1963. Т. 4. С. 42.

Specifics of Change in the Surface Area of Amorphous Poly(vinyl chloride) during Its Inelastic Deformation

A. L. Volynskii, T. E. Grokhovskaya, A. I. Kulebyakina, and N. F. Bakeev

Faculty of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia
e-mail: volynskii@mail.ru

Abstract—A direct microscopic observation procedure was used to study the processes of deformation and shrinkage of poly(vinyl chloride) above its glass transition temperature. Prior to stretching or contraction of the polymer, its surface was decorated with a thin (10–15 nm) metal layer. As a result of subsequent deformation (shrinkage), the decoration underwent structural rearrangements, which were detected by means of direct microscopic examination. These rearrangements contain information on the mechanism of deformation of the polymer substrate. In particular, the procedure makes it possible to characterize the process of development of the interface in the polymer during deformation and the reverse process of interface contraction during the shrinkage of the material. It was found that, in the case of increase in the interfacial area, its growth is accompanied by a growth in imperfection of the polymer surface layer. These defects can concentrate mechanical stress, thus strongly affecting the fragmentation of the metal decoration on the polymer surface. It was shown that the surface defects could be eliminated by annealing the polymer above its glass transition temperature. The introduction of a plasticizer that decreases the glass transition temperature below the deformation temperature also prevents the development of these defects during an increase in the surface area of the polymer in the process of its inelastic deformation.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 1, с. 54–61

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВОГО МАСЛА[1]

© 2007 г. Т. И. Мединцева*, С. А. Купцов, Н. А. Ерина***, Э. В. Прут***

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук*
119991 Москва, ул. Косыгина, 4
***Московский государственный педагогический университет*
119992 Москва, ул. М. Пироговская, 1
****Veeco Metrology/Digital Instruments*
112 Robin Hill Road, Santa Barbara, California 93117, USA

Поступила в редакцию 13.04.2006 г.
Принята в печать 25.07.2006 г.

Методами оптической и атомно-силовой микроскопии, рентгеноструктурного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии исследована структура смесей изотактического полипропилена с этиленпропиленовым маслом. Показано, что смеси представляют собой гетерогенные системы из частично кристаллического ПП и масла, кристаллизующегося при низких температурах. Увеличение содержания масла в смеси приводит к изменению размеров сферолитов, уменьшению размеров ламелей и соответственно к снижению температуры плавления ПП. Смеси ПП с маслом термодинамически совместимы в расплаве. С повышением содержания масла механизм деформирования ПП постепенно меняется от пластического к квазихрупкому с существенным падением механических характеристик материала. Экспериментальные результаты удовлетворительно описываются моделью, в которой деформируется только полимерная матрица.

Наряду с созданием сложных многокомпонентных материалов на основе новых полимеров большое место в современном полимерном материаловедении по-прежнему занимают смеси и композиты на основе самых дешевых и крупнотоннажных полиолефинов, таких как ПЭ и ПП. Так, вследствие уникального сочетания механических и реологических свойств компонентов в готовом продукте одними из наиболее широко используемых в промышленности материалов являются термопластичные вулканизаты на основе ПП и различных эластомеров [1–3].

Термопластичные вулканизаты обладают свойствами резин при температурах эксплуатации, а перерабатываются как термопласты при высоких температурах, что дает возможность организовать процесс по непрерывной схеме с возвратом отходов производства в цикл без существенной потери свойств конечного материала [4, 5].

Однако для получения определенной структуры и достижения необходимого комплекса механических и реологических свойств требуется оптимизация параметров процесса смешения и рецептуры смеси. Для улучшения реологического поведения в смесь часто добавляют пластификаторы, в частности этиленпропиленовое масло (**ЭПМ**), что позволяет получать более мягкие материалы и приводит к значительному улучшению процесса [6, 7].

При смешении ПП с эластомером в присутствии масла последнее перераспределяется между данными полимерами [8–10]. В работе [11] показано, что распределение ЭПМ в полимере и термодинамические параметры процесса кристаллизации ПП зависят от типа термопласта. Было высказано предположение о том, что масло диспергируется в ПП и локализуется в неупорядоченных областях.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-08-01295-а).

E-mail: evprut@center.chph.ras.ru (Прут Эдуард Вениаминович).

Цель настоящей работы – исследование влияния содержания ЭПМ на структуру и свойства ПП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали промышленный изотактический ПП марки 21030-16 с $M_w = 3.5 \times 10^5$, $M_n = 7.7 \times 10^4$, температурой плавления 165°C, степенью кристалличности 55%; этиленпропиленовое масло с плотностью 0.860–0.895 г/см^3 при 15°C, показателем преломления 1.48–1.49 при 20°C, вязкостью 80–95 сСт при 50°C и 9–17 сСт при 100°C.

Смеси ПП–ЭПМ получали при 190°C в лабораторном двухроторном смесителе закрытого типа в течение 10 мин при скорости вращения роторов 70 об/мин. Объемная доля масла в смесях $\varphi_м$ составляла 0.05, 0.09, 0.14, 0.18 и 0.27.

Для исследований приготавливали образцы смесей в виде пластин толщиной 0.35 мм. Пластины получали прессованием при 190°C и давлении 10 МПа в течение 10 мин. Затем пластины охлаждали под давлением до комнатной температуры со скоростью 20 град/мин.

Дифрактограммы ПП и его смесей с ЭПМ получали на дифрактометре ДРОН-3М (медное излучение, никелевый фильтр, съемка на прохождение).

Структурные исследования проводили методом контрастной интерференционной оптической микроскопии на микроскопе "Nikon Eclipse ME600" и с помощью АСМ на сканирующем зондовом микроскопе MultiMode™ Nanoscope IIIa™ ("Veeco Metrology/Digital Instruments", США) в режиме осцилляций или прерывистого контакта [12]. Использовали кремниевые зонды с жесткостью 40 Н/м и резонансной частотой 1502–00 кГц. Для усиления фазового контраста сканирование проводили в режиме, когда рабочая амплитуда составляла 0.3–0.5 от значения амплитуды свободных колебаний зонда. В таком режиме наиболее яркие места на фазовом изображении соответствуют более жесткому компоненту и наоборот [13].

Для получения плоской бездефектной поверхности образцы ПП и его смесей для АСМ-исследований прессовали между пластинами слюды с показателем поверхностной шероховатости порядка нескольких ангстрем.

Теплофизические исследования проводили на калориметре "Mettler TA 4000" в атмосфере аргона в диапазоне температур –100…+200°C при скорости нагревания и охлаждения 10 град/мин. Калибровку калориметра осуществляли по галлию, индию и олову. Погрешность измерения температуры составляла ±0.2°C, а теплоты плавления ±2%. Исследовали образцы массой 4–5 мг.

Реологические измерения выполняли на капиллярном микровискозиметре МВ-3М при 190°C и постоянной нагрузке [14]. Были получены зависимости эффективной сдвиговой вязкости η в диапазоне напряжений сдвига 10^3–10^5 Па при течении через капилляр с отношением длины к диаметру, равным 15. Результаты экспериментов обрабатывали по общепринятой методике [15].

Для проведения механических испытаний из полученных пластин вырубали двусторонние лопатки с длиной рабочей части 35 мм и шириной 5 мм. Одноосное растяжение образцов осуществляли на испытательной машине "Инстрон-1122" при комнатной температуре и постоянной скорости перемещения верхнего траверса 50 мм/мин. Из диаграмм напряжение σ–удлинение ε определяли модуль упругости E (по начальному участку кривой), предел прочности $\sigma_р$ и удлинение при разрыве $\varepsilon_р$. Величину $\sigma_р$ рассчитывали на начальное сечение образца. Результаты усредняли по 10–12 образцам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура смесей ПП–ЭПМ

На рис. 1 представлены оптические микрофотографии поверхностей образцов ПП и его смесей с ЭПМ. Морфология ПП характеризуется наличием плотно упакованных сферолитов с размером 50–80 мкм, имеющих вид усеченных сфер, образующихся в результате столкновения сферолитов в ходе их роста (рис. 1а). Плотная сферолитная упаковка, очевидно, свидетельствует о том, что скорость роста сферолитов была приблизительно одинаковой во всех направлениях, а их диаметр определяется лишь тем, как далеко были расположены центры нуклеации. Введение масла заметно меняет процесс кристаллизации.

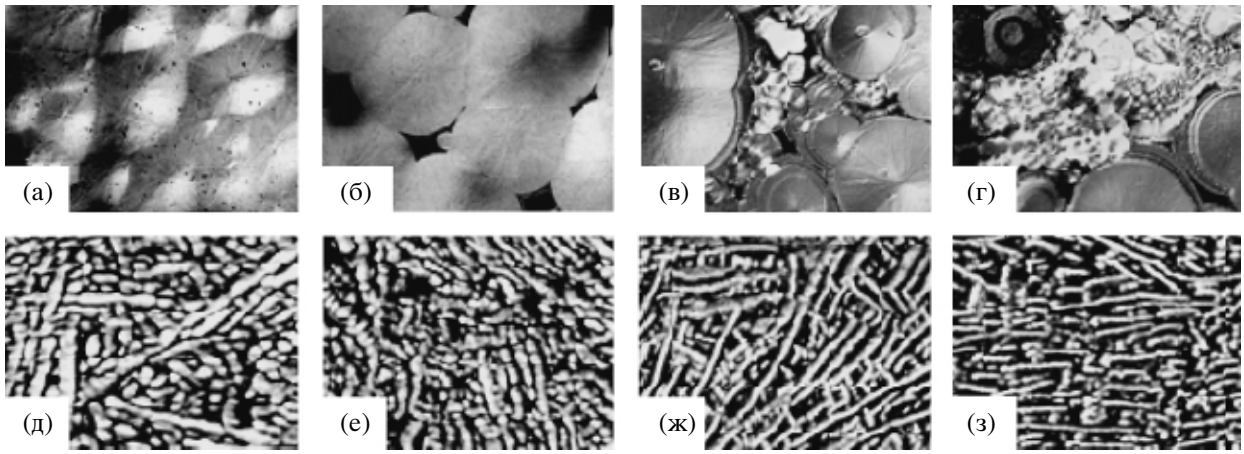


Рис. 1. Оптические микрофотографии (а–г) и АСМ-фазовые изображения (д–з) поверхностей образцов ПП (а, д) и смесей ПП–ЭПМ с объемной долей масла $\varphi_м$ = 0.05 (б, е), 0.09 (в, ж), 0.27 (г, з). Размер оптических изображений 260 × 170 м км, АСМ-изображений – 800 × 600 нм.

Даже небольшое количество ЭПМ ($\varphi_м$ = 0.05) локализуется в межсферолитном пространстве и приводит к образованию сферолитов правильной сферической формы и значительному росту их размеров (до 100–120 мкм), что указывает на заметное уменьшение пространственных ограничений в ходе кристаллизации (рис. 1б). Дальнейшее повышение концентрации ЭПМ в ПП сопровождается существенным увеличением степени полидисперсности сферолитов по размерам: имеются очень крупные сферолиты, до 150 мкм в диаметре, и совсем мелкие, 5–10 мкм (рис. 1в, 1г).

На рис. 1 также приведены АСМ-изображения поверхностной ламелярной структуры сферолитов ПП. Усредненные значения толщины ламелей, определенной в десяти различных участках сферолитов, представлены в таблице. Видно, что толщина ламелей сильно зависит от содержания ЭПМ в смеси. При введении относительно небольшого количества масла ($\varphi_м$ = 0.05) толщина ламелей снижается незначительно, тогда как при объемной доле ЭПМ, равной 0.27, толщина ламелей уменьшается в ~2 раза. Это свидетельствует о том, что ЭПМ существенно влияет на процесс кристаллизации ПП, как и предполагалось в работе [11].

Из данных РСА (рис. 2, кривые *1–4*) следует, что кристаллическая фаза как в индивидуальном ПП, так и в его смесях с ЭПМ представляет собой моноклинную модификацию [16]. Из таблицы видно, что положение рефлексов ПП в смесях не зависит от содержания масла $\varphi_м$. Это означает, что параметры элементарной ячейки и соответственно плотность кристаллитов не претерпевают изменений, т.е. ЭПМ в исследованном диапазоне концентраций не диффундирует в кристаллические области ПП.

Дифрактограмма индивидуального ЭПМ при 20°C представляет собой аморфное гало (рис. 2, кривая *5*). Однако при температуре –50°C на дифрактограмме ЭПМ (рис. 2, кривая *6*) на фоне аморфного гало наблюдаются два кристаллических рефлекса с межплоскостными расстояниями 0.379 и 0.366 нм, соответствующими рефлексам

Зависимость структурных характеристик ПП и смесей ПП–ЭПМ

$\varphi_м$	$T_{пл}$, °C	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	Межплоскостное расстояние		Размеры ламелей L, нм	$\gamma_т$, эрг/см^2
			d_{110}, нм	d_{040}, нм		
0	165.9	81	0.627	0.524	24.8	90
0.05	164.5	77	0.627	0.523	23.1	89
0.09	163.8	77	0.628	0.524	14.2	56
0.27	159.1	74	0.628	0.523	12.5	60

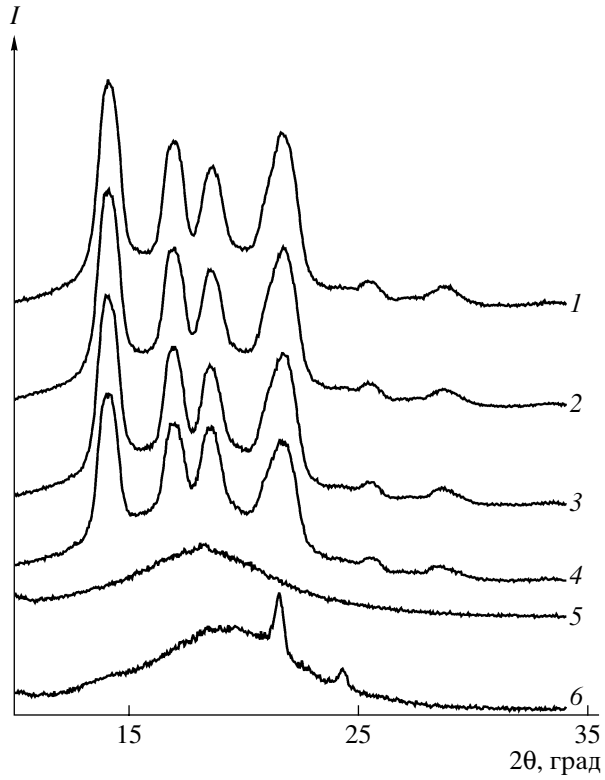


Рис. 2. Дифрактограммы ПП (*1*), смесей ПП–ЭПМ с объемной долей масла $\varphi_м$ = 0.05 (*2*), 0.09 (*3*), 0.27 (*4*) и ЭПМ (*5, 6*). T = 20 (*1–5*) и –50°C (*6*).

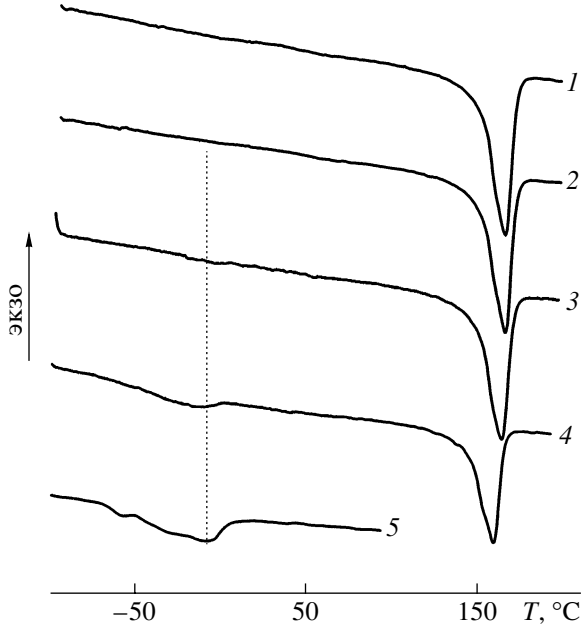


Рис. 3. Термограммы ПП (*1*), смесей ПП–ЭПМ с объемной долей масла $\varphi_м$ = 0.05 (*2*), 0.09 (*3*), 0.27 (*4*) и ЭПМ (*5*). Штриховая линия соответствует температуре плавления ЭПМ.

(110) и (200) полиэтилена с орторомбической ячейкой [16]. Очевидно, в составе ЭПМ имеются этиленовые фрагменты, способные к кристаллизации, и пропиленовые фрагменты, не кристаллизующиеся при охлаждении.

На рис. 3 приведены термограммы индивидуальных ПП, ЭПМ и их смесей. Термограммы ПП (кривая *1*) и его смесей с ЭПМ (кривые *2–4*) характеризуются наличием эндотермического пика, положение которого с ростом содержания ЭПМ сдвигается в область более низких температур (таблица). На термограмме индивидуального ЭПМ (кривая *5*) имеется достаточно широкий эндотермический пик, обусловленный процессами стеклования при –60°C и плавления при –15°C. Следует отметить, что для смеси ПП с объемной долей ЭПМ 0.27 (рис. 3, кривая *4*) в том же температурном диапазоне проявляются аналогичные температурные переходы.

Отметим, что локализация масла в межсферолитном пространстве оптическим методом определяется при $\varphi_м$ = 0.05, в то время как метод ДСК чувствителен к данному явлению только при $\varphi_м \sim 0.27$.

С ростом $\varphi_м$ наблюдается тенденция к уменьшению температуры плавления $T_{пл}$ и теплоты плавления $\Delta H_{пл}$ ПП (таблица).

Полагая, что плотность кристаллитов ПП остается постоянной и, используя экспериментальные значения $T_{пл}$ и толщины ламелей L, можно оценить свободную поверхностную энергию торцевых граней ламелярных кристаллитов $\gamma_т$ по формуле Томсона [16]

$$T_{пл} = T_0(1 - 2\gamma_т/(L\rho_к\Delta H_0),$$

где T_0 и ΔH_0 – равновесные температура и теплота плавления кристаллита ПП с бесконечной длиной складки, соответственно равные 460.5 K и 165 Дж/г [16, т. 3], $\rho_к$ – плотность кристаллита (0.936 г/см^3 [16, т. 1]).

Величины $\gamma_т$ для ПП и смеси с объемной долей ЭПМ 0.05 практически одинаковы (таблица). Существенное снижение этого параметра наблюдается при объемной доле ЭПМ 0.09–0.27. Следовательно, ЭПМ влияет на процесс формирования ламелярной структуры ПП, снижая энергию образования складок.

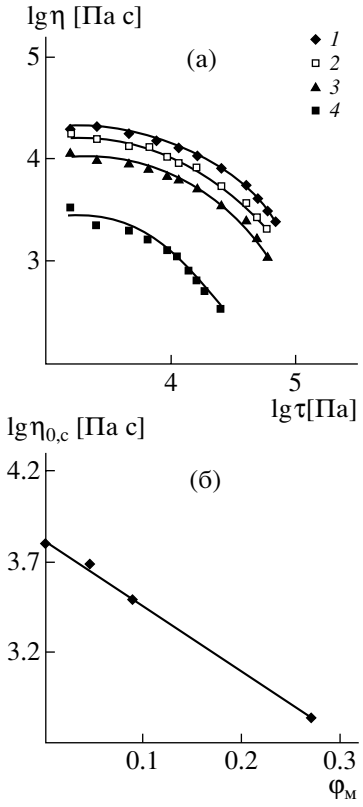


Рис. 4. Зависимость эффективной сдвиговой вязкости $\lg\eta$ от напряжения сдвига $\lg\tau$ для ПП (*1*) и смесей ПП–ЭПМ с объемной долей масла $\varphi_м = 0.05$ (*2*), 0.09 (*3*) и 0.27 (*4*) (а), а также зависимость начальной вязкости $\ln\eta_0$ ПП–ЭПМ от содержания масла $\varphi_м$ (б).

Уменьшение $T_{пл}$ ПП с ростом содержания ЭПМ позволяет предположить, что диаграмма состояний такой системы может быть отнесена к диаграммам эвтектического типа. Выше $T_{пл}$ ПП имеет место гомогенный расплав ПП и ЭПМ. При охлаждении расплава происходит кристаллизация высокоплавкого компонента (ПП), а его аморфная фаза обогащена пропиленовыми фрагментами ЭПМ. Это способствует тому, что в процессе кристаллизации уменьшается толщина ламелей и соответственно снижается температура плавления ПП.

Реологическое поведение смесей ПП–ЭПМ

На рис. 4а приведены зависимости эффективной сдвиговой вязкости η от напряжения сдвига τ для ПП и его смесей с ЭПМ. Видно, что для всех исследованных образцов при достаточно больших напряжениях сдвига происходит падение вязкости с ростом τ. С другой стороны, в области $\lg\tau \le 3.7$ Па с уменьшением напряжения сдвига наблюдается тенденция к достижению постоянного значения так называемой начальной вязкости, отвечающей ньютоновскому течению. Следовательно, ПП и его смеси с ЭПМ ведут себя как расплавы обычных полимеров с широким ММР [17]. Увеличение содержания масла приводит к существенному снижению вязкости смесей по сравнению с вязкостью ПП.

На основе модели свободного объема в монографии [17] получено следующее соотношение для начальной вязкости раствора полимера $\eta_{0,c}$ при малых концентрациях растворителя φ:

$$\eta_{0,c} = \eta_0 \exp(-K\varphi),$$

где η_0 – начальная вязкость полимера, K – постоянная для данной системы величина. Полагая, что для изучаемой системы ПП–ЭПМ φ эквивалентно $\varphi_м$, имеем выражение

$$\ln\eta_{0,c} = \ln\eta_0 - K\varphi_м \qquad (1)$$

На рис. 4б представлена зависимость $\ln\eta_{0,c}$ для смесей ПП–ЭПМ от содержания масла $\varphi_м$. Она имеет линейный характер и описывается соотношением (1) с $K = 0.34$.

Линейный характер изменения начальной вязкости смесей ПП–ЭПМ при вариации концентрации $\varphi_м$ и уменьшение $T_{пл}$ с ростом $\varphi_м$ позволяют предположить, что ПП и ЭПМ совместимы в расплаве.

Термодинамическую совместимость ПП с ЭПМ исследовали интерференционным методом [15]. Как показал эксперимент, ПП и ЭПМ действительно совместимы во всем диапазоне составов выше $T_{пл}$ ПП. Интерферограммы зоны смешения содержат ряд непрерывных полос, не претерпевающих скачкообразного изменения, что и дает основание говорить о полной термодинамической совместимости компонентов бинарной системы.

Механические свойства смесей ПП–ЭПМ

Присутствие масла в ПП влияет не только на структуру и реологические свойства, но и на механические характеристики бинарной системы.

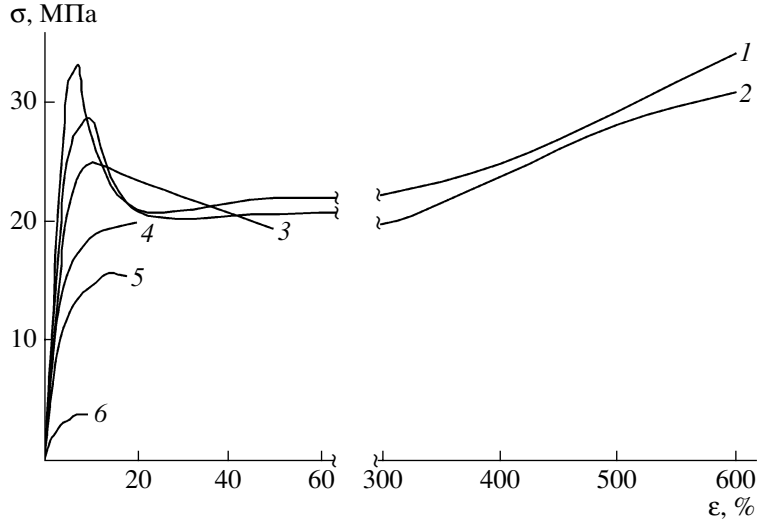


Рис. 5. Диаграммы растяжения σ–ε для индивидуального ПП (*1*) и смесей ПП–ЭПМ с объемной долей $\varphi_м$ = 0.05 (*2*), 0.09 (*3*), 0.14 (*4*), 0.18 (*5*) и 0.27 (*6*).

На рис. 5 представлены диаграммы σ–ε при одноосном растяжении для индивидуального ПП и его смесей с ЭПМ. Диаграмма растяжения ПП имеет характерный вид, который достаточно хорошо описан в литературе [1–3]. На деформационной кривой наблюдается пик текучести, максимум которого соответствует пределу текучести. После достижения предела текучести напряжение падает, а после распространения шейки вдоль всей рабочей длины образца начинается однородное деформационное упрочнение полимера (рис. 5, кривая *1*). При введении масла в ПП вид кривых σ–ε изменяется. Так, диаграмма растяжения смеси ПП с объемной долей ЭПМ 0.05 (рис. 5, кривая *2*) аналогична диаграмме исходного ПП. Однако величина предела текучести снижается и возрастает значение удлинения, при котором наступает течение материала. С увеличением содержания масла пик текучести сильно уширяется, и образец разрушается при снижении напряжения после достижения предела текучести, т.е. наблюдается переход к квазихрупкому разрушению (рис. 5, кривая *3*). Смеси с объемной долей масла более 0.10 уже разрушаются хрупко (рис. 5, кривые *4–6*). Следовательно, с повышением содержания масла в ПП происходит постепенный переход механизма разрушения материала от пластического к квазихрупкому.

Как и следовало ожидать, величины модуля упругости E, предела прочности $\sigma_р$ и удлинения при разрыве $\varepsilon_р$ уменьшаются с ростом содержания масла.

В настоящее время в литературе имеется широкий спектр моделей для анализа модуля упругости E полимерных смесей [18]. Так как модуль упругости масла $E_м$ значительно меньше, чем модуль упругости ПП $E_{ПП}$, смесь ПП с маслом можно рассматривать как ПП-матрицу с порами, для которой $E_м \longrightarrow 0$.

Анализ экспериментальных результатов на основе различных моделей, рассмотренных в работах [18–20], продемонстрировал, что лучшее совпадение с расчетными данными наблюдается при использовании модели Дэвиса, предложенной для описания модуля упругости гетерофазных систем [20]

$$E^{1/5} = E_{ПП}^{1/5}(1 - \varphi_м) + E_м^{1/5}\varphi_м$$

Поскольку $E_{ПП} \gg E_м$, это уравнение можно представить в виде

$$E^{1/5} \approx E_{ПП}^{1/5}(1 - \varphi_м)$$

или

$$E/E_{ПП} = (1 - \varphi_м)^5 \qquad (2)$$

Экспериментальные данные (точки) и теоретическая зависимость модуля упругости смесей ПП–ЭПМ от содержания масла, вычисленная по

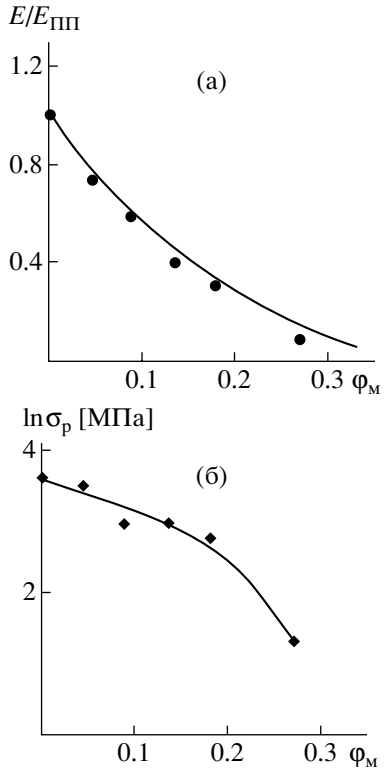


Рис. 6. Зависимости модуля упругости E (а) и предела прочности $\sigma_р$ (б) смесей ПП–ЭПМ от содержания масла $\varphi_м$, рассчитанные по уравнениям (*2*) (а) и (*3*) (б). Точки – экспериментальные значения.

уравнению (2), приведены на рис. 6а. Видно, что экспериментальные данные достаточно хорошо согласуются с расчетом при $\varphi_м < 0.2$. При использовании моделей Кернера, Такаянаги и др. не удается получить удовлетворительное соответствие результатов.

Для описания прочности матрицы с порами было предложено следующее уравнение [21]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-cP),$$

где c – некоторая константа, P – объемная доля пор. Данное уравнение было проанализировано в ряде работ [21–23].

На рис. 6б представлена зависимость предела прочности $\sigma_р$ смесей ПП–ЭПМ от объемного содержания масла $\varphi_м$, рассчитанная согласно уравнению

$$\ln\sigma_р = \ln\sigma_{р\,ПП} - c\varphi_м \qquad (3)$$

($\sigma_{р\,ПП}$ – предел прочности ПП-матрицы).

Было найдено, что $c = 5$. В работе [23] предполагается, что величина c зависит от концентрации напряжения на межфазной границе: чем выше значение c, тем выше концентрация напряжения и слабее межфазное взаимодействие. Сопоставление величины c, приведенной в работе [23], со значением, полученным в настоящей работе ($c = 5$), показывает, что в смеси ПП–ЭПМ наблюдается слабое межфазное взаимодействие между компонентами.

Таким образом, экспериментальные результаты достаточно удовлетворительно описываются уравнениями, полученными на основе модели, в которой деформируется матрица – ПП.

Авторы признательны В.Г. Куличихину и В.Е. Древалю за возможность проведения реологических испытаний и полезные дискуссии при обсуждении результатов, А.В. Котовой за проведение эксперимента по определению термодинамической совместимости в смесях.

Авторы также благодарят фирму “Enichem Elastomeri” за предоставленное для исследований этиленпропиленовое масло.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polypropylene Handbook / Ed. by Moore E.P., jr. Munich: Hanser Publ., 1996.
2. Polypropylene / Ed. by Karger-Kocsis J. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1999.
3. Polypropylene / Ed. by Karger-Kocsis J. London: Chapman and Hall, 1995. V. 2.
4. *Karger-Kocsis J.* // Thermoplastic Rubber via Dynamic Vulcanization. In Polymer Blends and Alloys / Ed. by Shonaike G.O., Simon G.P. New York: Marcell Dekker, 1999.
5. Thermoplastic Elastomers. A Comprensive Review / Eds. by Legge N.R., Holden G., Schroeder H.E. Munich: Hanser Publ., 1987.
6. *Coran A.J.* // Rubber Chem. Technol. 1995. V. 68. № 3. P. 351.
7. *Medintseva T., Erina N., Prut E.* // Macromol. Symp. 2001. V. 176. № 1. P. 49.
8. *Jayraman K., Kolli V.G., Kang S.Y., Kumar S., Ellul M.D.* // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 93. P. 113.
9. *Sengers W.G.F., Sengupta P., Gotsis A.D., Noordermeer J.W.M., Picken S.J.* // Polymer. 2004. V. 45. P. 8881.

10. *Sengers W.G.F., Wubbenhorst M., Picken S.J., Gotsis A.D.* // Polymer. 2005. V. 46. P. 6391.

11. *Шибряева Л.С., Корж Н.Н., Карпова С.Г., Попов А.А., Чепель Л.М., Мединцева Т.И., Прут Э.В.* // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 11. С. 78.

12. *Zhong Q., Innis D., Kjoller K., Elings V.* // Surface Sci. Lett. 1993. V. 290. P. 688.

13. *Magonov S. N.* // Encyclopedia of Analytical Chemistry / Ed. by Meyers R.A. Chichester. Wiley, 2000. P. 7432.

14. *Древаль В.Е, Хайретдинов Ф.Н., Литвинов И.А., Кербер М.Л., Куличихин В.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 1. С. 79.

15. *Малкин А.Я., Чалых А.Е.* Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.

16. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. М.: Мир, 1984. Т. 1, 3.

17. *Виноградов Г.В., Малкин А.Я.* Реология полимеров. М.: Химия, 1977.

18. *Нильсен Л.* Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978.

19. *Uemura S., Takayanagi M.* // J. Appl. Polym. Sci. 1966. V. 10. P. 113.

20. *Davies W.E.A.* // J. Phys. D. 1971. V. 4. P. 1325.

21. *Kunori T., Geil P.H.* // J. Macromol. Sci. B. 1980. V. 18. № 1. P. 135.

22. *Piggott M.R., Leidner J.* // J. Appl. Polym. Sci. 1974. V. 18. P. 1619.

23. *Gupta A.K., Purwar S.N.* // J. Appl. Polym. Sci. 1984. V. 29. P. 3513.

Structure and Properties of Blends of Isotactic Polypropylene with Ethylene–Propylene Oil

T. I. Medintseva[a], S. A. Kuptsov[b], N. A. Erina[c], and E. V. Prut[a]

[a] *Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

[b] *Moscow State Pedagogical University, ul. M. Pirogovskaya 1, Moscow, 119992 Russia*

[c] *Veeco Metrology/Digital Instruments, 112 Robin Hill Road, Santa Barbara, California 93117, USA*

e-mail: evprut@center.chph.ras.ru

Abstract—The structure of blends of isotactic polypropylene with ethylene–propylene oil was studied by the techniques of light and atomic force microscopy, X-ray diffraction analysis, and DSC. It was shown that the blends are heterogeneous systems based on semicrystalline PP and oil crystallizing at low temperatures. An increase in the oil content of the blend leads to a change in the spherulite size; a decrease in the lamella size; and, accordingly, to a drop in the melting temperature of PP. The PP–oil blends are thermodynamically compatible in melt. The mechanism of PP deformation gradually varies from the ductile to the quasi-brittle mode with a significant deterioration of mechanical characteristics of the material with an increase in the oil content. The experimental results are described satisfactorily by a model of deformation of the polymer matrix alone.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 1, с. 62–70

КОМПОЗИТЫ

УДК 541.64:537.5

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ИЗГОТОВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА САЖЕНАПОЛНЕННЫХ СТЕКЛОАРМИРОВАННЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ

© 2007 г. А. В. Марков

Белорусский государственный технологический университет
220050 Минск, ул. Свердлова, 13а

Поступила в редакцию 03.02.2006 г.
Принята в печать 18.08.2006 г.

Исследованы электрические свойства саженаполненных стеклоармированных термопластичных композитов с однонаправленной и хаотической структурой. Образцы были получены по различным технологиям: литьем под давлением, прессованием, пластформованием, намоткой и пултрузией. Показано, что электрические свойства композитов определяются характером распределения частиц наполнителя в полимерной матрице, тесно связанным с параметрами процесса смешения и технологическими свойствами материала.

ВВЕДЕНИЕ

Удельное электрическое сопротивление материалов зависит от технологического процесса и режимов получения изделия [1, 2]. Условия формования определяют структуру матричного полимера, распределение наполнителя в объеме матрицы, его структурирование, взаимодействие между компонентами, а также обусловливают эксплутационные свойства конечного изделия.

В настоящее время существует множество способов переработки термопластичных полимеров в изделия. При этом одним из определяющих факторов любого технологического процесса, в котором происходит совмещение дисперсного наполнителя с полимером, является смешение. В зависимости от выбора технологии производства достигается разное распределение частиц и соответственно степень дисперсии одного из компонентов [3–5].

Наполнитель в полимерной матрице может образовывать следующую структуру (рис. 1): матричную, статистическую, ориентированную, слоистую. Все отмеченные структуры (за исключением матричной) существуют в реальных полимерных композитах. Матричная структура используется в качестве расчетной модели [2].

E-mail: zuanlun@yahoo.com (Марков Александр Владимирович).

Статистическая структура (рис. 1б) реализуется в случае, когда полимер и наполнитель смешиваются в виде гранул близкого размера (например, при порошковой технологии совмещения) ниже температуры плавления матричного полимера с последующим прессованием [1, 6–8]. При совмещении компонентов в расплаве (экструзия, литье под давлением) однородного распределения можно достичь при достаточно продолжительном смешении и больших скоростях сдвига. Однако длительное смешение увеличивает время цикла и сокращает производительность оборудования. Распределение частиц при совмещении в расплаве менее однородно, чем, например, при порошковой технологии.

Гранулы полимера, как правило, имеют на несколько порядков бóльшие размеры, чем частицы наполнителя. Поэтому наряду со свойствами наполнителя и технологическими параметрами на распределение частиц в матрице существенно влияют вязкость расплава и поверхностное натяжение на границе раздела фаз. При высокой вязкости и незначительном времени смешения частицы наполнителя способны только покрыть гранулы полимера. Распределение частиц в данном случае показано на рис. 1д [1, 2, 9].

Отметим, что в последнем варианте порог протекания наступает при более низком содержании наполнителя, особенно если наполнитель имеет высокую удельную поверхность. Это явление ис-

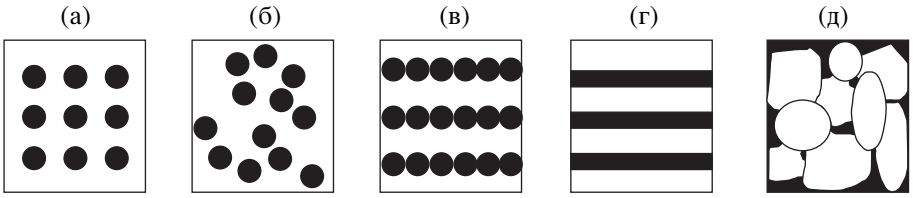


Рис. 1. Распределение частиц наполнителя [2]. Пояснения в тексте.

пользуют, например, при изготовлении изделий с антистатическими свойствами методом холодной экструзии [1, 10, 11].

Настоящая работа посвящена изучению влияния структуры саженаполненных стеклоармированных термопластичных композитов на электропроводность материала, а также исследованию зависимости между распределением частиц наполнителя, типом технологического процесса изготовления образцов и электрическими свойствами материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Исследованные материалы могут быть подразделены на две группы: саженаполненные термопластичные композиты, однонаправленно армированные стекловолокном; саженаполненные термопластичные композиты, хаотически армированные стекловолокном (длина волокна ~10 мм).

В качестве матричного полимера использовали ПЭНД ABIFOR1300/20 (“Billeter Kunststoffpulver AG”) со средним размером гранул ~80 мкм (в случае порошковой технологии совмещения) и ПП (Caplen TC221-015-002035521-95, марка 2211-020, Москва) со средним размером гранул ~80 мкм (в случае порошковой технологии совмещения) и со стандарным размером гранул (в случае расплавной технологии совмещения). Стеклянным наполнителем служили ровинги EC 13-136 TD22 (“Vetrotex”, Германия) и EC13-2400 A (Производственное объединение “Стекловолокно”, Полоцк). В качестве электропроводящего наполнителя использовали сажу Printex XE2 (DEGUSSA AG) со средним размером частиц 30 нм, абсорбция дибутилфталата 380 мл/100 г сажи, удельная поверхность 950–1075 $м^2/г$ и плотность 2.17 $г/см^3$.

Изготовление образцов

Образцы изготовили по следующим технологическим схемам.

Намотка (порошковая технология совмещения). Порошок ПЭ (или ПП) смешивали в растворе дистилированной воды с этанолом. Сажу сначала диспергировали в растворе воды с этанолом (ультрозвуковой смеситель) в течение 10 мин при 20°C и затем смешивали с раствором ПЭ (ПП). С помощью намоточного устройства [12] стеклянный ровинг (EC 13-136 TD22) пропитывали в приготовленной смеси и наматывали на оправку (пластина 150 × 200 мм) со скоростью 6 $мин^{-1}$. В результате горячего прессования (температура формы 160°C (240°C), давление 0.9 МПа) готовили плиты композита с однонаправленной структурой.

Содержание сажи в полимере варировали от 0.25 до 10 мас. %, содержание стекловолокна в композите 18–38 мас. %. Толщина образцов составляла 2–3 мм.

Пултрузия (расплавная технология совмещения). Стеклянный ровинг (EC13-2400 A) пропитывали расплавом ПП (скорость пултрузии 5 см/с) на пултрузионной установке [13]. Калиброванные стенги (диаметр 3 мм) затем спрессовывали в пластины с однонаправленной структурой (температура формы 240°C, давление 1 МПа).

Содержание сажи в полимере составляло 2 и 7 мас. %, содержание стекловолокна в композите 29 ± 1 мас. %. Толщина образцов 2–3 мм.

Прессование. Стенги (диаметр 3 мм) на основе ПП и стекловолокна, изготовленные по пултрузионной технологии, рубили на гранулы длиной ~10 мм. Полученные гранулы спрессовывали в пластины с хаотической структурой (температура формы 240°C, давление 0.9 МПа).

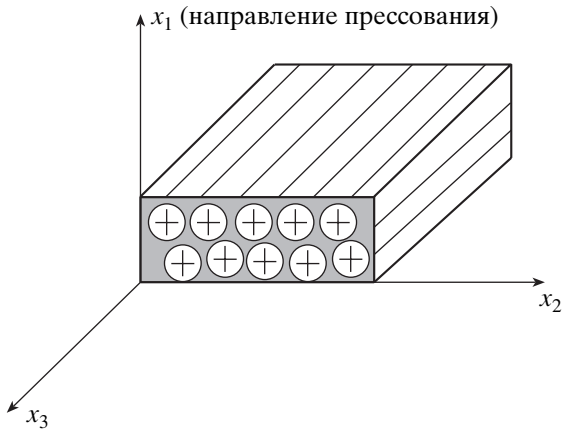


Рис. 2. Направления измерения электропроводности материала.

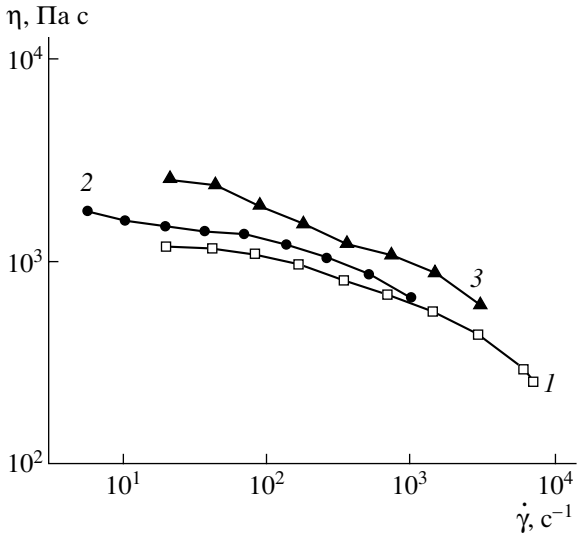


Рис. 3. Влияние массового содержания сажи на коэффициент вязкости расплава полипропилена: *1* – ПП (240°C, сопло 0.5 мм), *2* – ПП + 2 мас. % сажи (240°C, сопло 1.0 мм), *3* – ПП + 7 мас. % сажи (240°C, сопло 1.0 мм).

Пластоформование. Гранулы материала на основе ПП и стекловолокна, полученные по пултрузионной технологии, еще раз экструдировали в специально подготовленную форму. Расплав прессовали в пластины с хаотической структурой (температура формы 20°C, давление 1 МПа).

Литье под давлением. Пластины с хаотической структурой изготавливали литьем под давлением гранул ПП и стекловолокна, полученных по пултрузионной технологии (температура расплава 240°C, давление впрыска 130 МПа, температура формы 20°C).

Удельное электрическое сопротивление

Определение удельного электрического сопротивления вдоль оси прессования (направление x_1) и в перпендикулярных направлениях (направления x_2, x_3) (рис. 2) проводили в стационарных условиях в диапазоне частот 20–(1×10^6) Гц методом диэлектрической спектроскопии при использовании "HP 4284a Impedance Analyser" [14]. Образцы готовили в форме пластин размером 5×5 мм и толщиной 2–3 мм. Электропроводность рассчитывали по формуле

$$\sigma = \varepsilon_0 2\pi f \varepsilon'',$$

где ε_0 – диэлектрическая постоянная, f – частота, ε'' – реактивная составляющая комплексной диэлектрической проницаемости.

Определение параметров вязкого течения

Сдвиговую вязкость расплава полимера определяли на капиллярном вискозиметре (Fa. Rosand) при 240°C в интервале скоростей сдига 20–10^5 c^{-1}. Диаметр сопла составлял 0.5 и 1.0 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вязкость наполненных полимеров

Реологические свойства матричного полимера существенно влияют на характер распределения частиц при смешении, толщину граничного слоя, смачиваемость наполнителя [15] и соответственно обусловливают физические и механические свойства конечного продукта. Как для порошковой технологии, так и для расплавной технологии совмещения с повышением содержания сажи вязкость расплава (раствора) увеличивается (рис. 3), что является нежелательным для последующей пропитки стеклоровинга.

В случае порошковой технологии рост вязкости раствора приводит также к уменьшению массового содержания волокна, что объясняется изменением поверхностной энергии и контактным взаимодействием между наполнителем и жидкостью (рис. 4). Увеличение вязкости в зависимости от содержания наполнителя для различных термопластичных материалов при

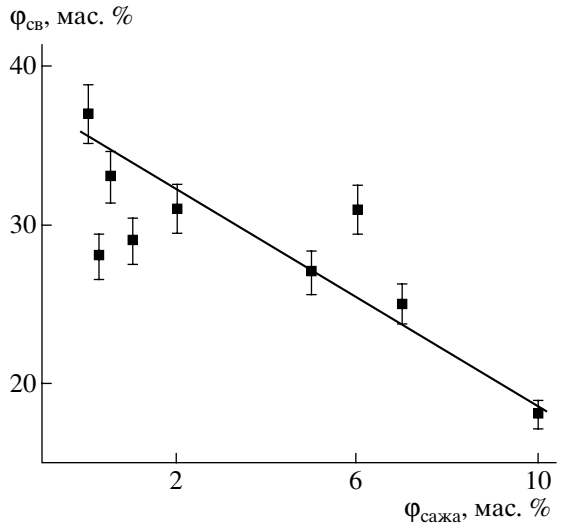


Рис. 4. Влияние массового содержания сажи $\varphi_{сажа}$ на массовое содержание стекловолокна $\varphi_{св}$ при намотке.

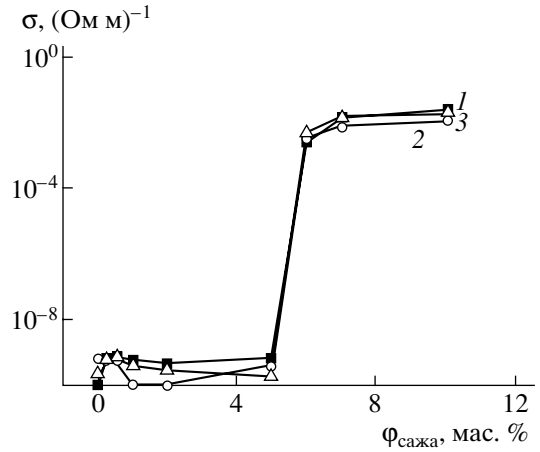


Рис. 5. Электропроводность σ саженаполненных стеклоармированных композитов на основе ПЭ. Массовое содержание стекловолокна 30%. *1* – направление x_1, *2* – направление x_2, *3* – направление x_3.

введении в них сажи было также подтверждено, например, в работе [16].

Электропроводность

Как показали эксперименты, при порошковой технологии изготовления однонаправленных композитов (рис. 5) порог протекания наступает значительно раньше (~6 мас. % сажи), чем при совмещении в расплаве (пултрузии). Это объясняется хорошим диспергированием частиц наполнителя в растворе, вязкость которого в несколько раз ниже вязкости расплава [17].

Измерения электропроводности образцов на основе ПП и ПЭ, полученных по намоточной технологии, показали, что влияние матрицы на порог протекания в исследованном случае незначительно. Этот результат можно объяснить тем, что процесс смешения ПЭ и ПП в виде мелкодисперсных порошков с сажей проводили в водном растворе, и реологические свойства указанных растворов в обоих случаях почти одинаковые. При последующем прессовании однонаправленных плит происходит только незначительное течение в поперечном направлении, и соответственно перераспределением частиц в матрице можно пренебречь.

Направление армирования композита оказывает большое влияние на анизотропию электрической проводимости. Для образцов, полученных методом намотки, анизотропия выявлена только в перколяционной области. Рисунок 6 показывает этот феномен более детально. Максимальная проводимость в данном случае наблюдалась в направлении волокон, причем при добавлении стекловолокна электропроводность резко возрастает (рис. 7).

Данное явление объясняется тем, что при армировании стекловолокном происходит непосредственное увеличение содержания сажи в чи-

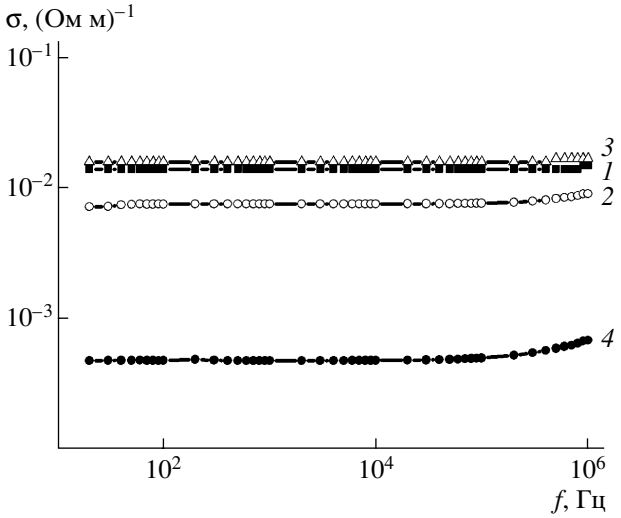


Рис. 6. Анизотропия электрической проводимости композитов на основе ПЭ. Массовое содержание стекловолокна 30%, массовое содержание сажи 7%. *1* – направление x_1, *2* – направление x_2, *3* – направление x_3, *4* – без стеклоармирования.

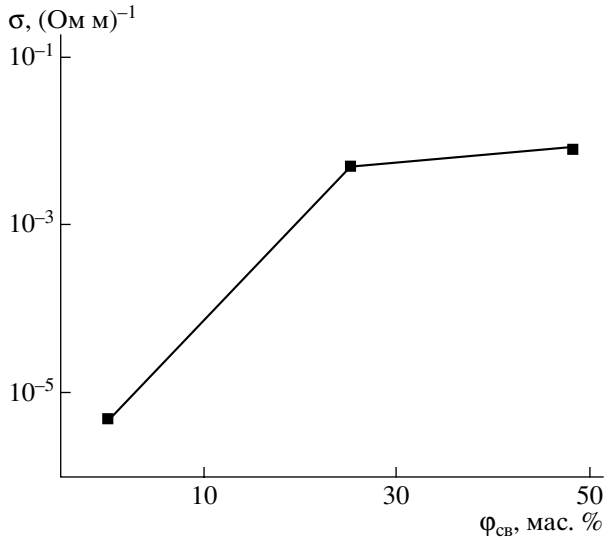


Рис. 7. Влияние содержания стекловолокна на электрическую проводимость материала. Массовое содержание сажи 7%.

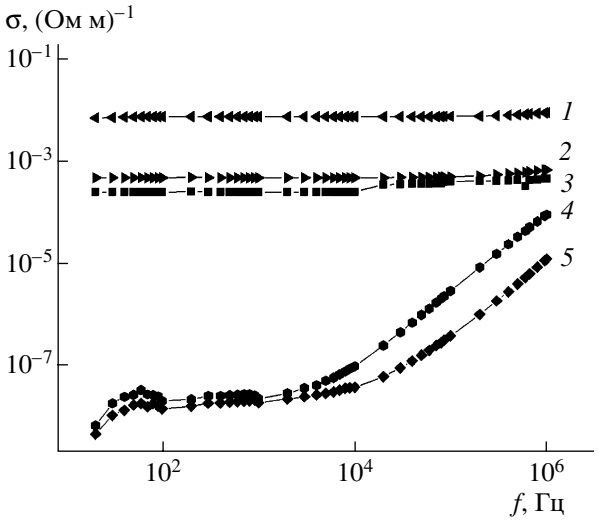


Рис. 8. Влияние технологического процесса на электропроводность материала: *1* – намотка, *2* – прессование, *3* – пултрузия, *4* – литье под давлением, *5* – пластоформование.

стом полимере вследствие уменьшения свободного объема, что приводит дополнительно к структурированию частиц сажи.

Изменение структуры композита и технологии изготовления образцов также влияет на электропроводность материалов. На рис. 8 представлена электропроводность (направление x_1) материалов с различной структурой при одинаковом содержании сажи (~7 мас. %) и стекловолокна (29 ± 1 мас. %). Как видно, электропроводность образцов, изготовленных по порошковой технологии, выше, чем при использовании метода пултрузии. Для композитов с хаотической структурой электропроводность образцов, полученных прессованием, оказалась выше, чем при литье под давлением и пластоформовании, где материал подвергся вторичной обработке и время смешения возросло в ~2 раза. Время смешения, таким образом, играет двоякую роль. С одной стороны, его надо увеличивать для достижения более однородного распределения частиц наполнителя в объеме матрицы и разрушения агломератов. С другой стороны, увеличение времени смешения приводит к тому, что частицы наполнителя покрываются полимерным слоем и удельное сопротиление материала повышается. Проведенные исследования подтверждают результаты, представленные в работах [1, 2, 18].

При намотке (порошковая технология изготовления) частицы наполнителя ориентируются вдоль волокна, что связано с процессами течения при изготовлении образцов [17] (рис. 9а). Формирование сеточной структуры в этом случае происходит легче, чем, например, при литье под давлением или пластоформовании. Различие электропроводности образцов, полученных по двум последним методам, незначительно.

Распределение частиц сажи в объеме материала для различных технологических процессов показано на фотографиях микроструктуры образцов (рис. 9). При прессовании, где время смешения было меньше, отчетливо наблюдаются агломераты сажи.

Интересным оказывается распределение частиц сажи при пултрузии (рис. 10). Как видно, большинство частиц сажи локализированы вдоль волокон. Этот феномен может быть рассмотрен как фильтрационный эффект при пропитке стеклоровинга полимерным связующим.

Измерения электропроводности в данном случае в направлении x_3 при малом содержании сажи (2 мас. %) подтвердили влияние распределения частиц на электрические свойства (рис. 11). При частоте ~500 кГц происходит скачкообразное увеличение электропроводности с 10^{-5} до 0.98 Ом$^{-1}$ м$^{-1}$.

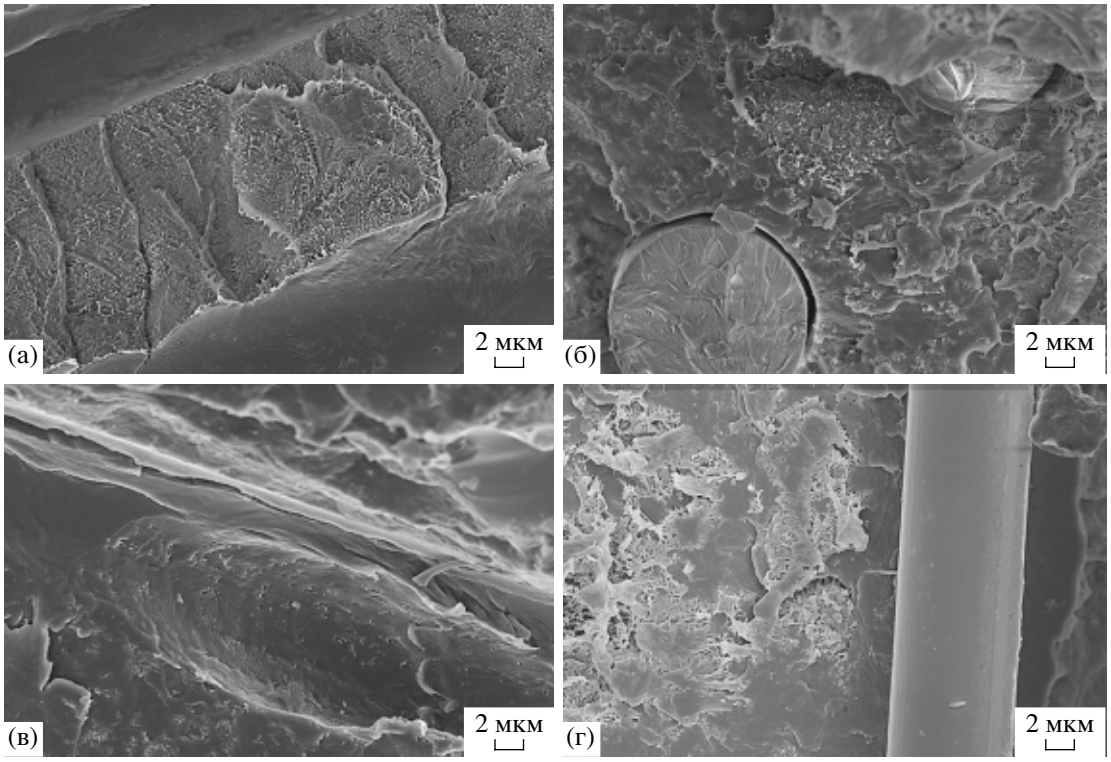


Рис. 9. Фотографии микроструктуры образцов: а – намотка, б – прессование, в – пластоформование, г – пултрузия.

Механические свойства

Исследовали материалы с хаотической структурой на основе ПП (содержание сажи в полимере 2 мас. %, содержание стекловолокна в композите 29 ± 1 мас. %). Для более точной оценки влияния сажи на механические свойства предел прочности σ_c и модуль упругости E_c материалов оценивали следующим образом:

$$E_c = E/P \quad (1)$$

$$\sigma_c = \sigma/P, \quad (2)$$

где P – объемное содержание стекловолокна. Увеличение содержания сажи приводит к росту прочности и модуля упругости и снижению относительного удлинения при разрыве (рис. 12–14). Полученные результаты полностью коррелиру-

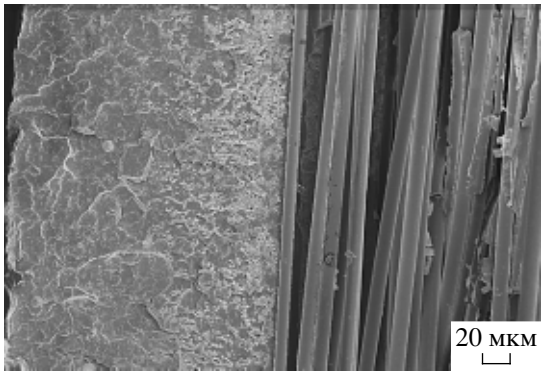


Рис. 10. Распределение частиц сажи при пултрузии.

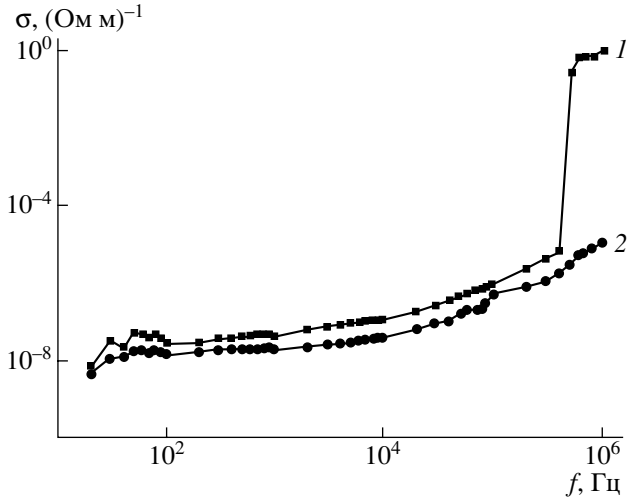


Рис. 11. Электропроводность образцов вдоль направления волокон.
Массовое содержание сажи 2%. *1* – пултрузия, *2* – намотка.

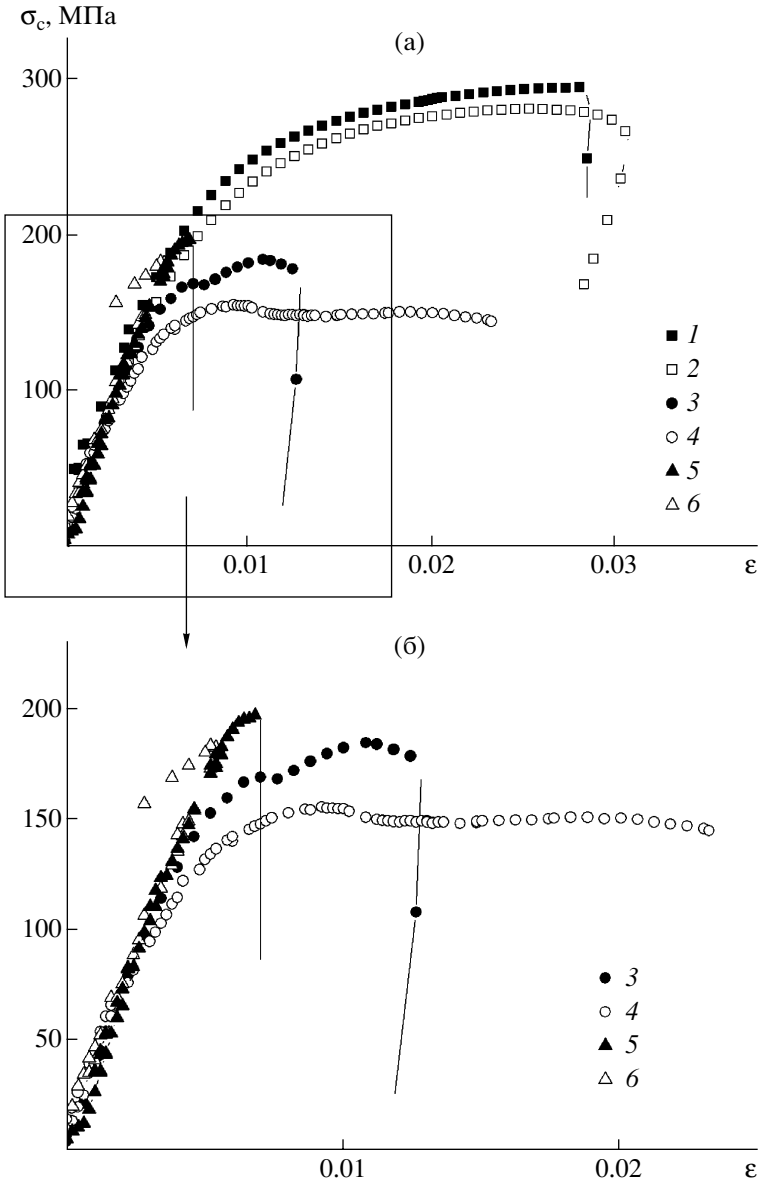


Рис. 12. Диаграммы разрушения саженаполненных стеклоармированных термопластов. *1, 2* – литье под давлением, *3, 4* – прессование, *5, 6* – пластоформование. Содержание сажи 2 (*1*, *3*, *5*) и 0% (*2, 4, 6*). На рисунке а квадратом ограничен участок кривых, показанный на рисунке б в увеличенном масштабе.

ют с данными, представленными в работе [17] для однонаправленных образцов.

Как видно из полученных диаграмм, технология изготовления значительно влияет на механические свойства материала. В случае пластоформования происходит лучшее смачивание и смешение волокна с полимерным связующим, что приводит к росту механических характеристик по сравнению с обычным прессованием. Повышенные прочностные свойства материалов, изготовленных методом литья под давлением, могут быть объяснены характером распределения, ориентацией волокна и матрицы в процессе заполнения полости формы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований электрических и механических свойств саженаполненных стеклоармированных термопластичных композитов обнаружено, что наряду с содержанием электропроводящего наполнителя существенную роль играют структура материала и техноло-

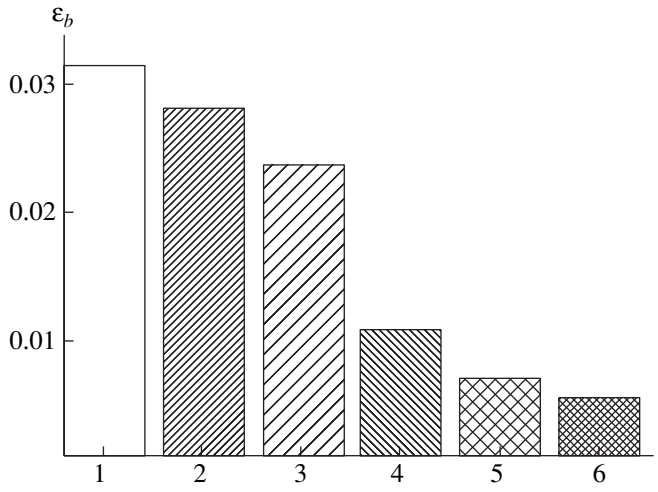


Рис. 13. Изменение относительного удлинения при разрушении $\varepsilon_в$ образцов от технологии изготовления. 1, 2 – литье под давлением, 3, 4 – прессование, 5, 6 – пластоформование. Содержание сажи 0 (1, 3, 5) и 2% (2, 4, 6).

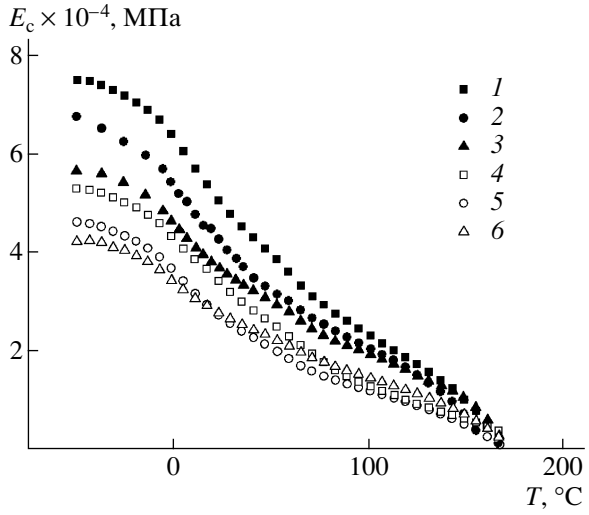


Рис. 14. Зависимость модуля упругости при растяжении материала от температуры испытаний и технологии изготовления: *1, 4* – литье под давлением, *2, 5* – пластоформование, *3, 6* – прессование. Содержание сажи 2 (*1–3*) и 0% (*4–6*).

гия изготовления образцов. Параметры смешения определяют характер распределения частиц в полимере, их агломерацию или разрушение и тем самым вероятность образования сеточной структуры наполнителя. Результаты проведенных исследований показывают, что изменение электрических свойств материала, связанное с выбором того или иного способа изготовления, должно учитываться при конструировании и производстве изделий электротехнического назначения.

Автор благодарит Немецкую службу академических обменов DAAD и работников кафедры 5-09 “Композиционные материалы” TUHH (Гамбург, Германия) за оказанную помощь в проведении исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чмутин И.А., Летягин С.В., Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 699.
2. *Гуль В.Е., Шенфиль Л.З.* Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984.
3. *Pearson J.R.* Mechanics of Polymer Processing. London: Elsevier, 1985.
4. Mixing in Polymer Processing / Ed. by Chris Rauwendaal. New York: Dekker, 1991.
5. Two-Phase Polymer Systems / Ed. by Utracki L.A. Munich: Hanser, 1991.
6. *Jyer S.R., Drzal L.T.* // J. Thermoplastic Composite Materials. 1990. № 3. P. 325.
7. *Sala G., Cutolo D.* // Composites. A. 1997. V. 28. P. 637.
8. *Haffner S.M., Friedrich K., Hogg P.J., Busfield J.J.C.* // Composite Sci. Technol. 1998. V. 58. P. 1371.
9. *Moshe Narkis, Gershon Lidor, Anita Vaxman, Linor Zuri* // J. Electrostatic. 1999. V. 47. P. 201.
10. *Malliaris A., Turner D.* // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. № 2. P. 614.
11. *Mamunya Y.P., Davydenko V.V., Pissis P., Lebedev E.V.* // Eur. Polym. J. 2002. V. 38. P. 1887.
12. *Fiedler B., Schulte K.* // 10th Eur. Conf. on Composite Materials. Brugge, Belgium, 2002.
13. *Ставров В.П., Марков А.В.* // Матер. докл. Международной конф. “Новые конкурентоспособные и прогрессивные технологии”. Могилев: Могилевский машиностроительный ин-т, 2000. С. 163.
14. *Schwarz M., Bauhofer W., Schulte K.* // Polymer. 2002. V. 43. P. 3079.
15. *Липатов Ю.С.* Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия, 1991.
16. *Hauf G. S.* Dissertation: TU Darmstadt, 1999.
17. *Markov A., Fiedler B., Schulte K.* // Composites A. (in press).
18. *Schüller R., Petermann J., Schulte K., Wentzel H.-P.* // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 63. P. 1741.

The Effect of Manufacturing Procedure on the Electric Properties of Carbon Black-Filled, Fiberglass-Reinforced Thermoplastic Composites

A. V. Markov

Belarussian State Technological University,
ul. Sverdlova 13a, Minsk, 220050 Belarus
e-mail: zuanlun@yahoo.com

Abstract—The electric properties of carbon black-filled, fiberglass reinforced thermoplastic composites with unidirectional and random structure were studied. Their samples were prepared according to various manufacturing technologies: injection molding, molding, press molding, winding, and pultrusion. It was shown that the electric properties of the composites are determined by the character of distribution of filler particles in the polymer matrix, which is closely strongly related to the blending parameters and the technological properties of the material.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 1, с. 71–78

КОМПОЗИТЫ

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ЧАСТИЦ РЕЗИНЫ

© 2007 г. О. А. Серенко*, Г. П. Гончарук*, А. Л. Ракитянский, А. А. Караева**, Е. С. Оболонкова*, С. Л. Баженов***

**Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук 117393 Москва, Профсоюзная ул., 70*

***Московский педагогический государственный университет 119992 Москва, М. Пироговская ул., 1*

Поступила в редакцию 23.03.2006 г.
Принята в печать 25.07.2006 г.

Исследованы композиты на основе ПП и частиц резины при разных температурах. Установлено, что с повышением температуры в наполненном ПП изменяется вид дефектов, образующихся вблизи крупных частиц наполнителя: от трещины к ромбовидной поре и затем к овальной или щелевидной поре. Видоизменение дефектов предопределяет смену механизма разрушения композита при постоянном содержании частиц наполнителя от хрупкого до достижения верхнего предела текучести к разрыву при формировании или распространении шейки и, наконец, к пластичному неоднородному деформированию с устойчивым ростом шейки.

ВВЕДЕНИЕ

Деформационное поведение дисперсно-наполненного композита определяется свойствами матричного полимера, концентрацией и размером частиц наполнителя. Размер частиц обусловливает форму пор, образующихся при отслоении частиц от матрицы или разрушении. Вблизи мелких частиц возникают овальные поры, а вблизи крупных – ромбовидные трещины, приводящие к разрушению материала [1]. Критический размер "крупных частиц", вблизи которых появляются ромбовидные поры, индивидуален для каждого полимера и определяется его вязкостью разрушения.

При растяжении композита поведение овальных и ромбовидных пор различно [1, 2]. Рост овальной поры происходит преимущественно вдоль направления вытяжки материала. Напротив, ромбовидная трещина увеличивается в трех направлениях: параллельно и перпендикулярно оси растяжения образца, а также по его толщине, что вызывает преждевременное разрушение материала при низких значениях деформации. Овальная пора превращается в ромбовидный дефект, когда ее раскрытие (удлинение) достигает значения, равного критическому раскрытию трещины в ненаполненном полимере с надрезом [1]. Критический размер частицы D_{cr}, т.е. минимальный размер частиц наполнителя, вблизи которых формируются ромбовидные поры, равен

$$D_{cr} = \frac{\delta_{cr}}{\lambda - 1} \quad (1)$$

Здесь δ_{cr} – критическое раскрытие трещины в ненаполненном полимере, λ – степень вытяжки матричного полимера. При образовании ромбовидных пор в области шейки материала величину λ можно принять равной естественной степени вытяжки полимера в шейке. Введение в полимер наполнителя с размером больше критического неизбежно приводит к образованию ромбовидных трещин.

Величина критического раскрытия трещины δ_{cr} увеличивается с ростом температуры [3]. При исследовании деформационного поведения наполненного ПЭ средней плотности было установлено, что при температуре выше 70°C ромбовидные поры не образуются [4]. Причиной их отсутствия является то, что размер введенных частиц наполнителя недостаточен для формирования ромбовидных пор.

E-mail: oserenko@yandex.ru (Серенко Ольга Анатольевна).

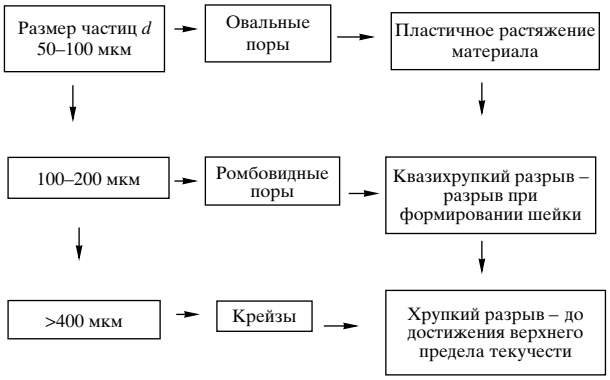


Рис. 1. Схема влияния размера частиц на форму образующихся дефектов и характер разрушения материала на основе ПП.

При растяжении композитов на основе ПП образуются дефекты трех видов – крейзы, быстро переходящие в магистральные трещины [5], и два вида пор, ромбовидные и овальные [3]. Тип дефекта предопределяет характер разрушения материала – хрупкое разрушение, разрушение при формировании, при распространении шейки и на стадии деформационного упрочнения. Согласно принятой терминологии [6, 7], разрушение материала до начала пластического течения (до достижения верхнего предела текучести) называют хрупким; разрыв при формировании шейки – квазихрупким; разрушение в процессе распространения шейки или на стадии деформационного упрочнения соответствует пластичному поведению.

Обобщенная схема деформационного поведения системы ПП–частицы резины представлена на рис. 1. При небольшом содержании наполнителя (~1 об. %) с увеличением размера частиц изменяется вид образующихся дефектов от овальной поры к ромбовидной и затем к трещине. Как следствие, реализуется переход от пластичного к квазихрупкому и, наконец, к хрупкому разрыву. Следует отметить, что уменьшение размера частиц наполнителя не подавляет крейзинг в композите на основе ПП. Крейзы образуются и вблизи мелких частиц наполнителя, но не переходят в быстро растущие трещины, разрушающие материал, т.е. становятся неопасными [3].

Известно, что уменьшение размера частиц наполнителя снижает локальные перенапряжения, возникающие вокруг частиц [8]. Аналогичное действие оказывает и повышение температуры испытаний. Можно предположить, что при увеличении температуры уровень локальных перенапряжений вокруг частиц наполнителя уменьшится и изменится форма дефекта, формирующегося вблизи частицы фиксированного размера. Так, в композите на основе ПЭ средней плотности с ростом температуры вблизи крупных частиц наполнителя вместо ромбовидных пор образуются овальные [3, 4].

Цель настоящей работы – исследование влияния температуры на деформационно-прочностные свойства композита на основе ПП и частиц резины, а также на форму образующихся дефектов и характер разрушения материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления композиционного материала использовали ПП марки 21060. В качестве наполнителя применяли полидисперсную резиновую крошку, полученную при упруго-деформационном измельчении автомобильных уплотнителей на основе этиленпропилендиенового каучука СКЭПТ. Размер частиц резины составлял 10–800 мкм.

Условия смешения ПП с частицами резины, а также условия прессования пластин из полученных композиций приведены в работе [5]. Концентрацию наполнителя изменяли от 1.7 до 77 об. %, что соответствует 2–80 мас. %.

Механические испытания композитов проводили на динамометрической установке 203Р-005, снабженной термокамерой. Температуру испытаний изменяли от 20 до 120°С. Точность измерения температуры ±1°С. Образцы представляли собой двусторонние лопатки с размером рабочей части 5×35 мм. Образец предварительно выдерживали при заданной температуре ~5 мин. Скорость растяжения 20 мм/мин.

Поверхность деформированных образцов изучали с помощью растрового электронного микроскопа “Hitachi S-520” и компьютерного оптического микроскопа Q×10.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Повышение температуры от 20 до 120°С не изменяет характер растяжения матричного полимера, который деформируется с образованием шейки и разрушается после распространения шейки

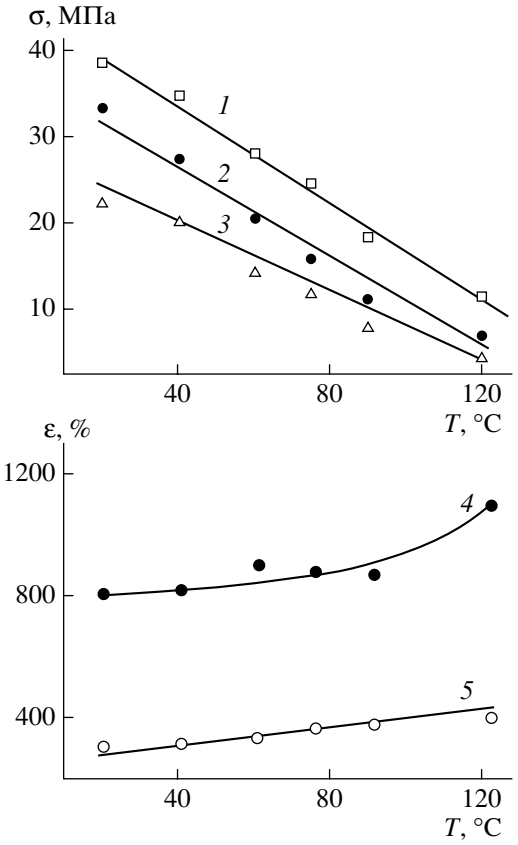


Рис. 2. Температурные зависимости механических характеристик ПП – прочности (*1*), верхнего предела текучести (*2*), напряжения вытяжки шейки (*3*), а также деформаций при разрыве (*4*) и в шейке (*5*).

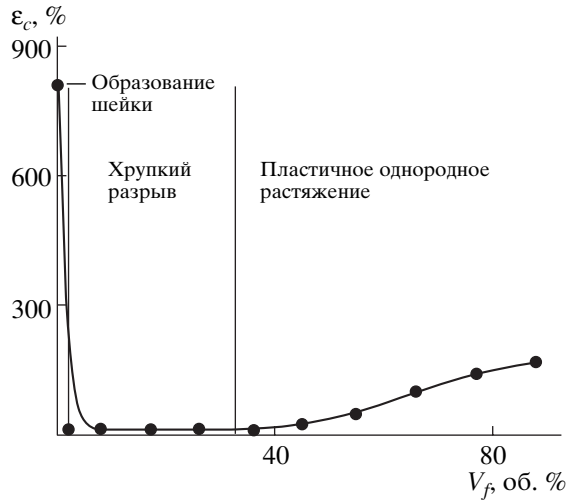


Рис. 3. Зависимость относительного удлинения при разрыве композита на основе ПП от концентрации частиц резины при 20°C.

на всю длину рабочей части образца на стадии ориентационного упрочнения. На рис. 2 приведены температурные зависимости прочности при разрыве, верхнего предела текучести и напряжения вытяжки шейки для исходного ПП, а также температурные зависимости деформаций в шейке и при разрыве полимера. Прочностные характеристики ПП уменьшаются с увеличением температуры. Изменение деформации при разрыве полимера незначительно до 90°C, выше 90°C она возрастает от 870 до 1100%. Прирост деформации в шейке ПП в исследованном интервале температур небольшой и составляет 100%.

На рис. 3 показана зависимость относительного удлинения при разрыве композита на основе ПП от концентрации частиц резины V_f при комнатной температуре. Для хрупкого разрушения пластичного ПП достаточно несколько крупных частиц резины. При содержании наполнителя до ~36 об. % разрывная деформация композита ε_c составляет лишь 10–15%. Резкое уменьшение величины ε_c при введении частиц и переход от пластичного к хрупкому разрушению вызваны образованием крейзов, трансформирующихся в магистральную трещину [5]. Переход крейза в трещину осуществляется вблизи частиц резины с размером не менее 400 мкм. При содержании наполнителя более 36 об. % деформация при разрыве материала увеличивается. Это обусловлено переходом от хрупкого к однородно пластичному растяжению материала [5].

Рассмотрим влияние температуры на свойства исследуемых композитов трех составов. Два из них с V_f = 8 и 26 об. % разрушаются хрупко при 20°C. Третий композит содержит 45 об. % частиц резины и деформируется пластично.

Кривые растяжения этих композитов при разной температуре приведены на рис. 4. По мере повышения температуры характер растяжения ПП с 8 об. % наполнителя изменяется от хрупкого разрыва до достижения верхнего предела текучести (рис. 4а, кривая *1*) к разрушению при формировании шейки, затем при распространении шейки (кривые *2*, *3*) и, наконец, после распространения шейки на всю рабочую часть образца, т.е. на стадии деформационного упрочнения (кривая *4*). Разрушение композита при формировании или при распространении шейки – это две моды квазихрупкого разрыва системы полимер–наполнитель, которые в целом являются переходными

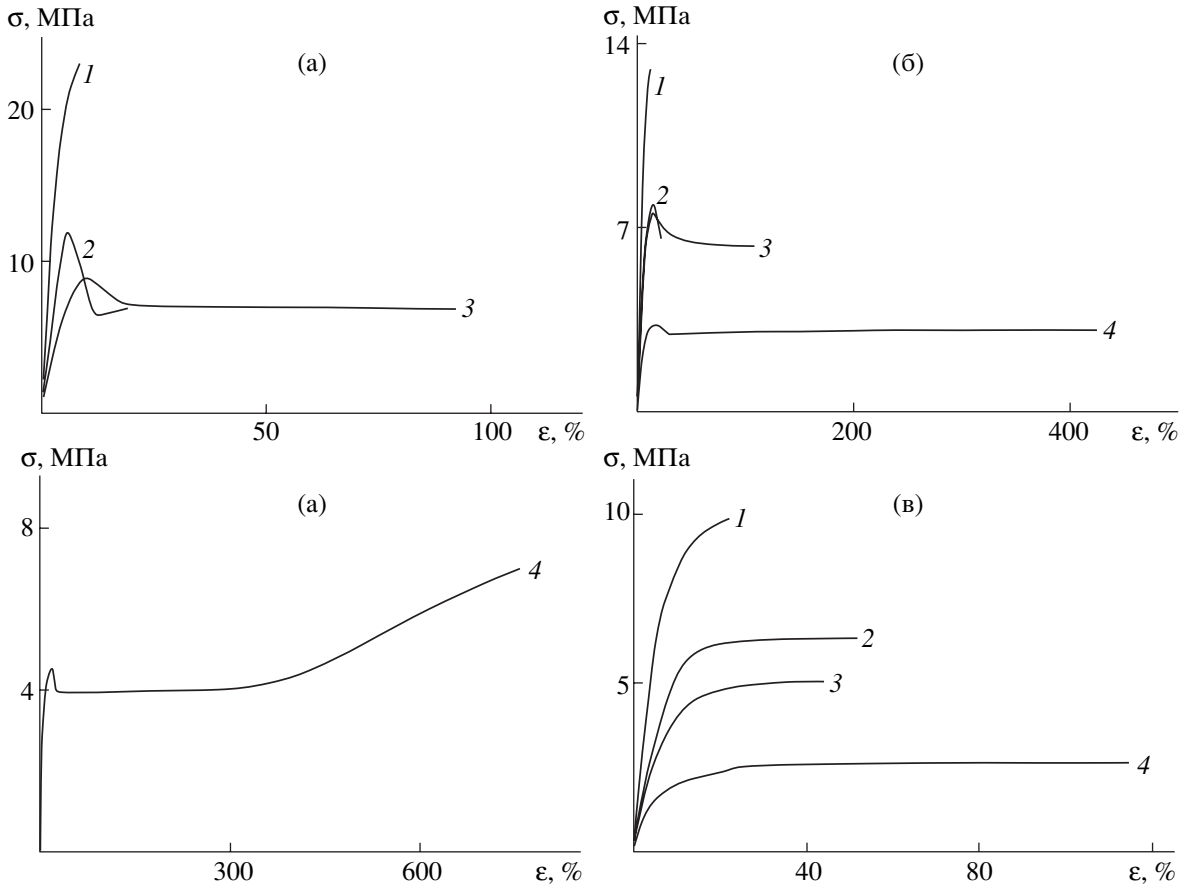


Рис. 4. Кривые растяжения композитов на основе ПП при V_f = 8 (а), 26 (б) и 45 об. % (в). T = 40 (*1*), 75 (*2*), 90 (*3*) и 120°C (*4*).

стадиями от хрупкого к пластичному растяжению материала. Таким образом, в ПП с V_f = 8 об. % при повышении температуры осуществляется переход от хрупкого к квазихрупкому и к неоднородному пластичному деформированию. Аналогичное видоизменение кривых растяжения системы и, значит, последовательный переход от хрупкого к квазихрупкому и пластичному разрушению при увеличении температуры наблюдается и при V_f = 17 об. %.

Характер деформирования материала с содержанием наполнителя 26 об. % также изменяется с ростом температуры. Если при 40°C композит разрушается хрупко (рис. 4б, кривая *1*), то при 75°C и выше – при формировании шейки (кривая *2*), а затем при ее распространении (кривые *3* и *4*). Схожее поведение демонстрируют материалы с концентрацией наполнителя до 36 об. % включительно.

Напротив, вид кривых растяжения ПП с $V_f \geq 45$ об. % не изменяется при повышении температуры (рис. 4в). Материалы деформируются однородно пластично как при 20, так и при 120°C.

На рис. 5 приведены типичные зависимости прочности σ_c и относительного удлинения при разрыве ε_c материалов от температуры. При повышении температуры до 40°C прочность ПП с V_f = 8 об. % (рис. 5а, кривая *1*) изменяется незначительно. При 60°C величина σ_c резко уменьшается и затем снова плавно снижается при дальнейшем повышении температуры. Существенное понижение прочности в интервале 40–60°C связано с переходом от хрупкого к квазихрупкому разрушению материала, т.е. с переходом от разрыва до достижения верхнего предела текучести к разрыву при формировании шейки.

Относительное удлинение при разрыве системы ПП-8 об. % наполнителя остается практически постоянным в интервале температур 20–60°C

(рис. 5б, кривая *1*). При 75°C значение ε_c несколько подрастает, а при $T > 75$°C резко увеличивается. Так, при 75°C величина ε_c материала равна 75%, а при 120°C – 750%. Это обстоятельство обусловлено переходом от квазихрупкого разрыва к растяжению с образованием и устойчивым ростом шейки.

Виды зависимостей σ_c–T и ε_c–T для материалов с концентрацией частиц резины $V_f \le 17$ об. % схожи с таковыми для ПП с 8 об. % наполнителя. Различие их состоит в том, что с увеличением содержания наполнителя уменьшаются и высота ступени на кривой σ_c–T (рис. 5а, кривая *2*) при переходе от хрупкого к квазихрупкому разрыву композитов, и прирост относительного удлинения при разрыве в интервале 75–120°C (рис. 5б, кривая *2*). Таким образом, смена характера разрушения низконаполненных материалов от хрупкого к квазихрупкому более ярко проявляется на зависимости σ_c–T, а переход от квазихрупкого разрушения к неоднородному пластичному растяжению – на кривой ε_c–T.

При $V_f = 26$ об. % зависимость σ_c–T монотонна (рис. 5а, кривая *3*). Уменьшается и прирост относительного удлинения при разрыве данного композита в области 75–120°C (рис. 5б, кривая *3*).

Деформационное поведение ПП с 45 или 66 об. % наполнителя не изменяется при повышении температуры, при этом их прочность постепенно уменьшается (рис. 5а, кривые *4, 5*). Однако вид температурных зависимостей ε_c–T для указанных композитов различен. Относительное удлинение при разрыве ПП с $V_f = 45$ об. % возрастает от 20 до 70% (рис. 5б, кривая *4*), в то время как для ПП с $V_f = 66$ об. % оно остается практически постоянным в исследованном температурном интервале (кривая 5).

Для определения причин, вызывающих изменение деформационного поведения композитов при $V_f \le 45$ об. %, были проведены микроскопические исследования.

На рис. 6 представлены снимки разрушенных при разной температуре образцов ПП, содержащего 8 об. % частиц резины. При 40°C внешний вид образца свидетельствует о его хрупком разрыве (рис. 6а), при 60°C на поверхности разрушения видны тяжи матричного полимера (рис. 6б), при 75°C видна формирующаяся шейка (рис. 6в).

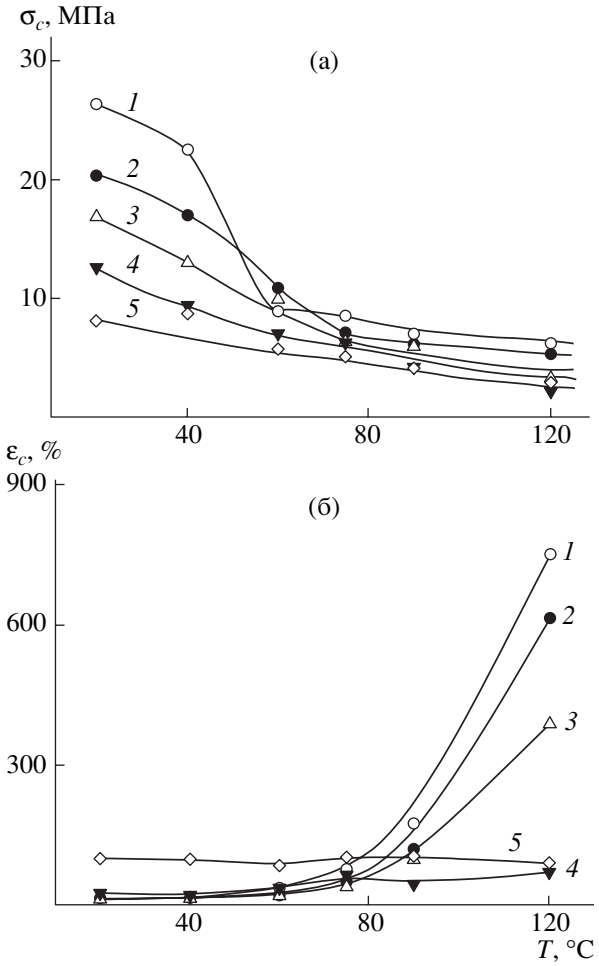


Рис. 5. Температурные зависимости прочности (а) и относительного удлинения при разрыве (б) для материалов на основе ПП при концентрации частиц резины 8 (*1*), 17 (*2*), 26 (*3*), 45 (*4*) и 66 об. % (*5*).

Разрыв в ее области вызван распространением ромбовидной поры поперек оси вытяжки. Данное обстоятельство указывает на изменение вида дефекта, приводящего к разрушению материала. Вместо наблюдаемых при более низких температурах опасных крейзов, которые быстро переходят в трещины, формируются и растут ромбовидные поры.

Для подтверждения полученного результата был изготовлен материал с концентрацией частиц резины ~1 об. %. На рис. 6г приведен снимок этого образца, деформированного при 75°C. Видно, что при разрушении крупной частицы резины размером ~800 мкм появилась ромбовидная пора. Таким образом, в композите при 75°C действи-

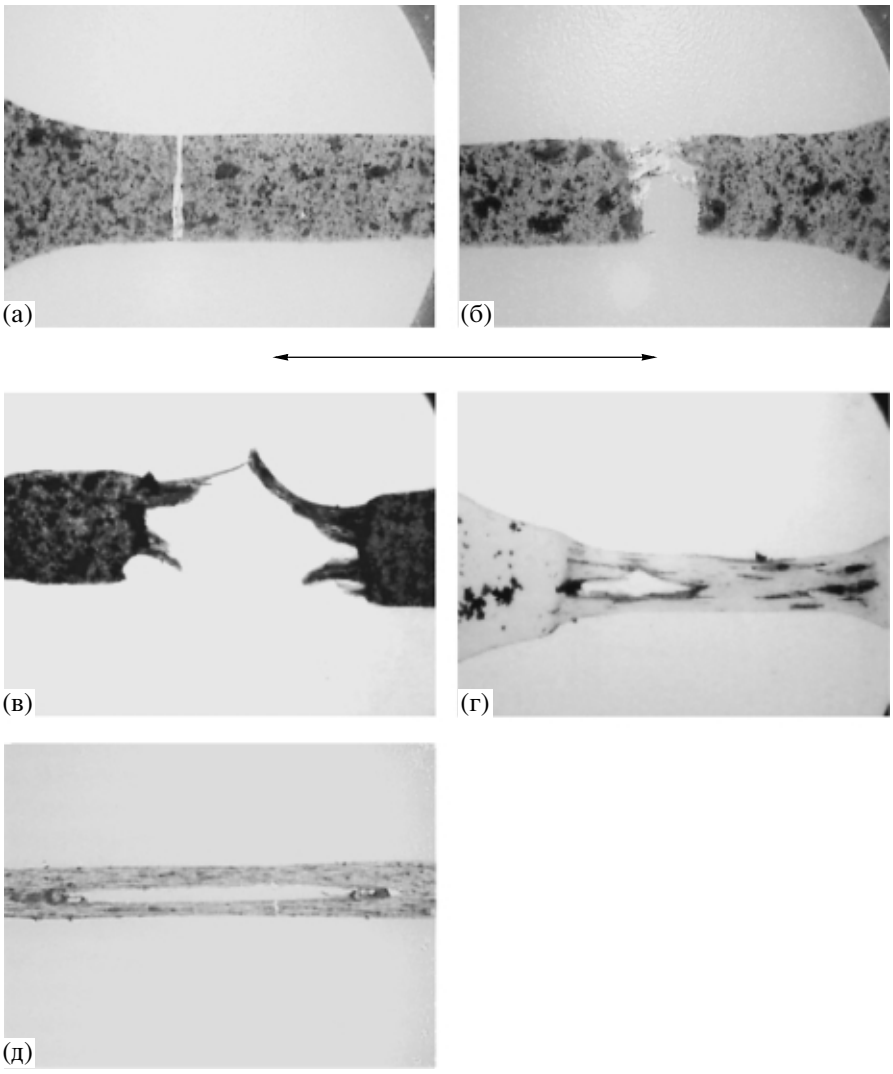


Рис. 6. Вид образцов ПП – резина, разрушенных при 40 (а), 60 (б), 75 (в, г) и 120°C (д). Содержание частиц резины 8 (а, б, в, д) и 1 об. % (г). Стрелкой указано направление растяжения. Увеличение 10.

тельно происходит смена видов образующихся опасных дефектов.

При 90 и 120°C в области шейки материала наблюдаются как овальные поры, так и поры, сильно вытянутые вдоль оси растяжения, больше похожие на щели (рис. 6д). Длина щелевидных дефектов может достигать 20–25 мм. Они прорастают на всю толщину образца, однако не являются опасными, поскольку не происходит их поперечного роста. Увеличение длины щелевидной поры вдоль оси вытяжки композита не приводит к его разрыву. Материал разрушается при слиянии нескольких дефектов такой формы, при этом образец выглядит как пучок разрозненных волокон.

Электронно-микроскопические снимки поверхности образцов, разрушенных при 120°C, представлены на рис. 7. Хорошо просматривается ориентированная структура матричного полимера. Ромбовидных пор нет. Отсутствие поперечного роста пор свидетельствует об уменьшении тангенциальных напряжений в шейке с ростом температуры.

Образование и развитие щелевидных пор более характерно для волокнистых композитов [7]. При растяжении однонаправленных армированных материалов вдоль оси волокон возникающие нормальные напряжения существенно превышают тангенциальные. В результате образовавшаяся трещина распространяется вдоль волокон по

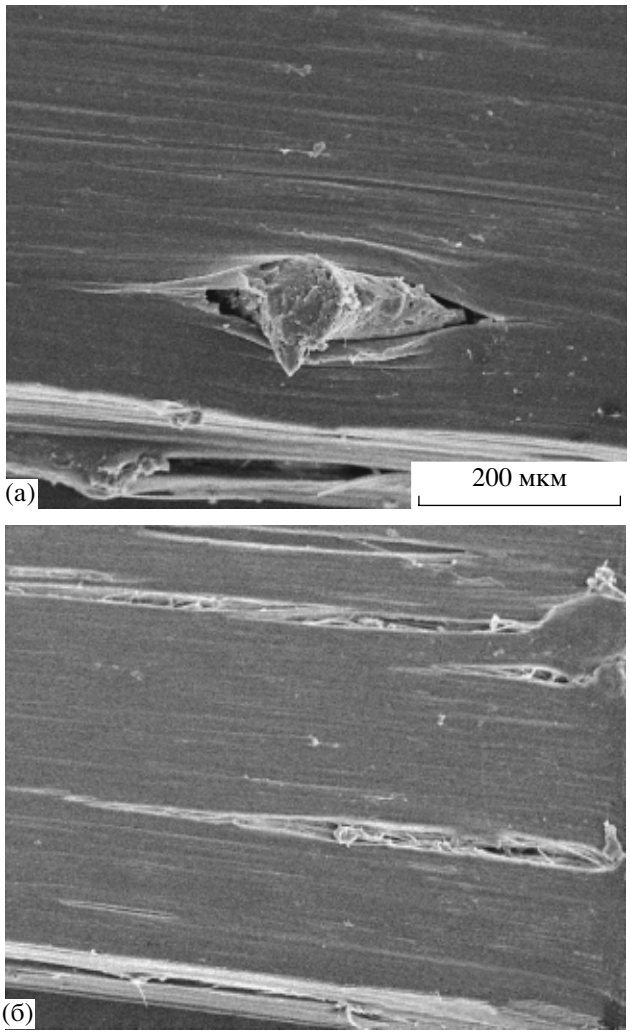


Рис. 7. Поверхность образца ПП-8 об. % частиц резины, разрушенного при 120°С: а – вид овальных пор, б – щелевидных.

межфазной границе волокно–матрица. Более жесткое по сравнению с матрицей волокно препятствует развитию трещины поперек оси вытяжки. Очевидно, аналогичная ситуация возникает и в низконаполненном композите на основе ПП. В области шейки ориентированная матрица с волокнистоподобной структурой ограничивает рост поры перпендикулярно оси растяжения. Увеличение ее размеров происходит только вдоль вытяжки образца между "волокнами" полимера.

Отсутствие ромбовидных пор вблизи крупных частиц и формирование овальных и щелевидных дефектов в шейке композита обусловливает переход от квазихрупкого разрыва материала к пластичному неоднородному растяжению с устойчивым ростом шейки.

Обобщая изложенные результаты, можно заключить, что повышение температуры оказывает такое же влияние на форму образующихся дефектов в композите на основе ПП, как и уменьшение размера частиц наполнителя (рис. 1), вызывая переход от крейза к ромбовидной поре и затем к овальной или щелевидной порам. Видоизменение дефекта предопределяет смену механизма разрушения композита при постоянном содержании частиц наполнителя от хрупкого до достижения верхнего предела текучести к разрыву при формировании или распространении шейки и, наконец, к пластичному неоднородному растяжению с устойчивым ростом шейки. Переход от хрупкого к квазихрупкому разрушению сопровождается резким уменьшением прочности композита, а от квазихрупкого к пластичному – значительным увеличением его относительного удлинения при разрыве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баженов С.Л., Серенко О.А., Дубникова И.Л., Берлин Ал.Ал.* // Докл. РАН. 2003. Т. 393. № 3. С. 336.

2. *Серенко О.А., Насруллаев И.Н., Баженов С.Л.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 5. С. 759.

3. *Серенко О.А., Баженов С.Л., Насруллаев И.Н., Берлин Ал.Ал.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 1. С. 64.

4. *Серенко О.А., Гончарук Г.П., Насруллаев И.Н., Магомедов Г.М., Оболонкова Е.С., Баженов С.Л.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 11. С. 1900.

5. *Гончарук Г.П., Баженов С.Л., Оболонкова Е.С., Серенко О.А.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 6. С. 970.

6. *Li J.X., Silverstein M., Hiltner A., Baer E.* // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 52. № 2. P. 255, 269.

7. *Berlin A.A., Volfson S.A., Enikolopian N.S., Negmatov S.S.* Principles of Polymer Composites. Berlin; Heidelberg; New York; Tokio : Springer-Verlag, 1986.

8. *Бакнелл К.Б.* Ударопрочные пластики. Л.: Химия, 1981.

Effect of Temperature on the Stress–Strain Behavior of a Polypropylene–Particulate Rubber Composite

O. A. Serenko[a], G. P. Goncharuk[a], A. L. Rakityanskii[b], A. A. Karaeva[b], E. S. Obolonkova[a], and S. L. Bazhenov[a]

[a] *Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia*

[b] *Moscow State Pedagogical University, Malaya Pirogovskaya ul. 1, Moscow, 119992 Russia*

e-mail: oserenko@yandex.ru

Abstract—Composites based on polypropylene and rubber particles were studied at different temperatures. It was found that, as the temperature is elevated, the type of defects that are formed near large filler particles in filled PP changes from a crack to a diamond-shaped void and, next, to an elliptical or slit void. The change in the defect type predetermines the change of the composite failure mechanism at a constant particulate-filler content from brittle fracture up to the yield point to fracture during neck formation or propagation and, finally, to nonuniform plastic drawing with a stable neck growth.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 1, с. 79–87

ДЕСТРУКЦИЯ

УДК 541.64:536.7

ОЗОНОСТОЙКОСТЬ СШИТЫХ СМЕСЕЙ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ И ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ И МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В НИХ

© 2007 г. Н. М. Ливанова*, Ю. И. Лякин, А. А. Попов*, В. А. Шершнев****

**Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук 119991 Москва, ул. Косыгина, 4*

***Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова 117571 Москва, пр. Вернадского, 86*

Поступила в редакцию 20.04.2006 г.
Принята в печать 25.07.2006 г.

Исследована связь озоностойкости с объемом и структурой межфазного слоя и количеством сшивок в нем в совулканизатах бутадиен-нитрильных каучуков различной полярности с этиленпропилендиеновыми эластомерами, отличающимися сомономерным составом и стереорегулярностью пропиленовых звеньев. Показано, что озоностойкость определяется совместимостью компонентов, объемом, плотностью межфазного слоя, количеством сшивок в нем и прочностью сетки СКЭПТ.

В настоящей работе с целью изучения механизма озонозащитного действия малоненасыщенного компонента исследована зависимость скорости озонной деструкции диеновой матрицы от объема и структуры межфазного слоя, количества сшивок, образующихся в нем, и прочности сетки СКЭПТ. В работе [1] установлено влияние на формирование межфазного слоя содержания этиленовых и пропиленовых звеньев, диеновых групп и степени изотактичности пропиленовых фрагментов цепей в СКЭПТ, а также изомерного состава бутадиеновых звеньев в бутадиен-нитрильном каучуке (**БНК**). Представляло интерес соотнесение особенностей структуры зоны межфазного взаимодействия, ее объема с эффективностью торможения озонной деструкции диенового эластомера в сшитых гетерофазных смесях сополимеров БНК различной полярности и этиленпропилендиеновых эластомеров (**СКЭПТ**) фирм "Uniroyal" и DSM, отличающихся соотношением сомономеров и стереорегулярностью пропиленовых последовательностей [2–4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись совулканизаты БНК со СКЭПТ марки "Royalen" фирмы "Uniroyal" (США) и фирмы DSM (Голландия) марок 778, 714 712 с различным содержанием этиленовых, пропиленовых звеньев и этилиденнорборнена (**ЭНБ**), а также микротактичностью пропиленовых последовательностей. Состав, молекулярно-массовые характеристики, вязкость по Муни, степень изотактичности пропиленовых звеньев СКЭПТ по данным ИК-спектроскопии [5, 6] и количество фракции, не растворимой в толуоле при комнатной температуре, приведены в табл. 1. Содержание в сополимерах этиленовых (G_n) и пропиленовых (D_m) последовательностей разной длины, определенное методом ИК-спектроскопии [5, 7], установлено в работах [2, 4].

Использовали промышленные БНК марок БНКС-18, БНКС-28 и БНКС-40 с содержанием звеньев акрилонитрила 18, 28 и 40 мас. %. Показатели этих каучуков соответствовали ТУ. Вязкость по Муни при 100°C составляла 40–50, 45–65, 45–70 усл. ед. Методом ИК-спектроскопии найдено содержание *транс*-1,4-, 1,2- и *цис*-1,4-звеньев бутадиена (полосы 967, 911 и 730 $см^{-1}$) в БНК с использованием коэффициентов экстинкции, приведенных в работе [8] (табл. 2).

Состав вулканизующей системы для БНК в мас. ч. следующий: стеариновая кислота 2.0, сульфенамид Ц 1.5, оксид цинка 5.0, сера 0.75. СКЭПТ вулканизовали пероксимоном F-40 на носителе в

E-mail: livanova@sky.chph.ras.ru (Ливанова Надежда Михайловна).

Таблица 1. Состав и основные характеристики этиленпропилендиеновых эластомеров

Марка СКЭПТ	Этилен : пропилен*, мас. %	Степень изотактичности, %	Содержание ЭНБ, мас. %	Содержание геля, %	$M_w \times 10^{-5}$ [9]	$M_n \times 10^{-5}$ [9]	M_w/M_n	Вязкость по Муни (у.е.) при 125°C
R 512	68 : 32	20	4	25	1.95	–	1.50	57
R 505	57 : 43	24	8	7	–	–	Узкое*	55
R 521	52 : 48	22	5	9	2.11	–	1.61	29
778	65 : 35	13	4.5	13	2.0	1.35	1.48	63
714	50 : 50	12	8	9	–	–	–	63
712	52 : 48	11	4.5	11	3.01	1.60	1.88	63

* По данным фирмы.

количестве 5.5 мас. ч. Смешение каждого из каучуков со своей вулканизующей системой проводили на вальцах при 40–60°C в течение 15 мин. Затем в тех же условиях получали смесь каучуков. Вулканизацию смесей осуществляли при 170°C течение 15 мин. В процессе смешения каучуков и вулканизации происходило перераспределение вулканизующих агентов [9].

Скорость озонной деструкции смесей исследовали методом релаксации напряжений при концентрации озона 8.5×10^{-6} моль/л, 30°C и различных деформациях растяжения на релаксометре ИХФ-2 [10].

Степень сшивания компонентов в межфазном слое оценивали по набуханию в селективном растворителе *н*-гептане по методу Заппа [11, 12]. Количество экстрагированных из сшитых смесей веществ не превышало 7%. В смеси полимеров с различной полярностью межфазный слой может быть образован благодаря локальной диффузии сегментов неполярного полимера в содержащие бутадиеновые звенья микрообъемы полярного [13–15]. По величине равновесной степени набухания $Q_р$ в *н*-гептане рассчитывали величину $-\alpha$, характеризующую отклонение $Q_р$ от аддитивных значений, по формуле [12]

$$\alpha = [(Q_{ад} - Q_р)/(Q_{ад} - Q_2)] \times 100\%,$$

где $Q_{ад}$ – аддитивная величина набухания в данном растворителе, вычисленная по равновесной степени набухания вулканизатов каждого из каучуков; Q_2 – доля набухания БНК.

Таблица 2. Изомерный состав бутадиеновых звеньев в сополимерах бутадиена с акрилонитрилом

Марка БНК	Содержание бутадиеновых звеньев, %		
	транс-1,4	1,2	*цис*-1,4
БНКС-18	82.0	8.2	9.8
БНКС-28	76.4	14.4	9.2
БНКС-40	93.0	4.4	2.6

Параметры взаимодействия χ Флори–Хаггинса полибутадиенов и СКЭПТ с *н*-гептаном приведены в работе [16, гл. 10], параметры растворимости – там же и в работе [17].

Определение прочностных свойств при растяжении производили по ГОСТ 270-75 на разрывной машине с маятниковым силоизмерителем РМИ-60 со скоростью движения нижнего зажима 500 мм/мин. Точность измерения прочности на разрыв ±10%. Равновесную степень набухания в толуоле в течение 1 суток определяли весовым методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены кривые спада усилия во времени в атмосфере озона в совулканизатах с полярными БНК при дисперсной структуре СКЭПТ состава 85 : 15 (кривая *1*) и с непрерывной пространственной структурой состава 70 : 30 (кривая *2*). В первом случае происходит полное разрушение диеновой матрицы. При непрерывной структуре СКЭПТ наблюдается резкий переход на участок II кривой *2*, величина квазиравновесного напряжения σ^* на котором отражает ее прочность. Разрушение сетки СКЭПТ при неко-

торой величине деформации сопровождается спадом напряжения до нуля (кривая *1*).

Величину скорости релаксации определяли на стационарном участке I, следующим за участком высокой скорости физической релаксации за счет сегментальной подвижности цепей [10] (рис. 1). На этом этапе идет накопление разрывов цепей [18]. Эффективность торможения деструкции матрицы $v_p^{отн}$ определена по отношению скорости релаксации напряжений в озоносодержащей среде вулканизата БНК к скорости релаксации напряжений в его совулканизате со СКЭПТ при одинаковой величине деформации и характеризует кратность понижения скорости деструкции в присутствии озоностойкого компонента по сравнению с незащищенным БНК.

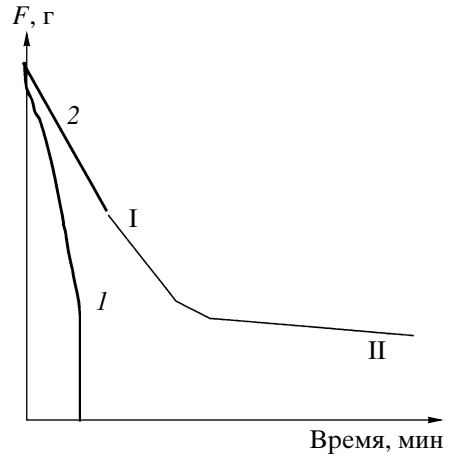


Рис. 1. Кривые спада усилия *F* в растянутых образцах совулканизатов БНК, содержащих 15 (*1*) и 30 мас. ч. СКЭПТ (*2*). Пояснения в тексте.

Данные по эффективности торможения озонной деструкции диенового каучука при отсутствии (состав смеси 85 : 15) и наличии сетки СКЭПТ (состав 70 : 30) при различных деформациях приведены в табл. 3. При образовании непрерывной сетки СКЭПТ скорость деструкции

Таблица 3. Эффективность торможения озонной деструкции БНК $v_p^{отн}$ этиленпропилендиеновыми эластомерами при соотношении компонентов 85 : 15 и 70 : 30 и величина $-\alpha$

Совулканизаты БНК со СКЭПТ	$v_p^{отн}$ (85 : 15) при ε = 30%	$v_p^{отн}$ (70 : 30) при разной деформации				$-\alpha$, % (70 : 30)
		30%	50%	70%	90%	
БНКС-18						
778	1.5	5.1	4.2	3.8	4.2	12.6
714	1.8	5.1	3.1	3.1	2.9	48.9
712	1.7	6.8	5.7	3.6	5.6	79.8
R 512	1.7	26.0	7.9	4.0	3.4	8.1
R 505	0.9	4.5	2.6	2.9	2.0	52.5
R 521	1.3	20.4	7.5	4.9	4.5	27.1
БНКС-28						
778	1.6	2.3	1.7	2.2	1.9	7.4
714	1.5	2.5	2.0	1.9	–	36.0
712	2.3	3.2	2.9	3.0	1.8	63.4
R 512	1.2	3.8	2.5	2.2	1.6	14.5
R 505	1.0	1.5	1.4	1.5	1.5	25.3
R 521	3.0	4.4	3.6	2.3	1.7	20.9
БНКС-40						
778	1.9	1.9	0.6	–	–	12.4
714	2.2	2.1	1.7	–	–	42.6
712	2.1	2.1	1.8	–	–	69.9
R 512	1.8	3.1	2.4	1.3	0.7	15.4
R 505	1.5	1.3	1.1	1.1	1.7	32.6
R 521	1.9	2.7	1.6	1.5	1.0	38.6

матрицы БНКС-18 и БНКС-28 достигает минимального значения ($v_p^{отн}$ максимальная) [10]. Эффективность торможения озонной деструкции БНКС-18 в присутствии СКЭПТ с высокой стереорегулярностью пропиленовых звеньев марки "Royalen" (за исключением R 505) намного выше, чем СКЭПТ фирмы DSM аналогичного состава с низкой степенью изотактичности пропиленовых последовательностей. В смесях БНК с высокой полярностью величина $v_p^{отн}$ резко понижается, и различия между смесями сглаживаются. Это обусловлено уменьшением протяженности зоны межфазного взаимодействия вследствие увеличения содержания полярных звеньев акрилонитрила в БНК. Прерывание адгезионных контактов облегчает микрорасслоение фаз [10] при деформировании образца и значительно повышает скорость роста озонных микротрещин и их слияния (табл. 3).

В совулканизатах БНКС-40 со СКЭПТ фирмы DSM разница в величинах $v_p^{отн}$ при содержании озоностойкого компонента 15 и 30 мас. ч. отсутствует. Это объясняется низкой совместимостью компонентов, увеличением размера частиц диспергируемого сополимера и исключительно низкой прочностью его сетки, либо ее отсутствием (рис. 2е). Разрушение сетки в совулканизатах, если она образовалась, происходит при деформации 30–50% в отличие от СКЭПТ фирмы "Uniroyal" аналогичного состава (рис. 2в).

Плотность межфазного слоя и количество сшивок в нем, определенное по отклонению равновесной степени набухания от аддитивной величины $-\alpha$ (табл. 3), максимальны при использовании СКЭПТ обеих фирм с высоким содержанием этиленовых звеньев. Однако объем области взаимопроникновения сегментов цепей сополимеров в случае СКЭПТ с низкой стереорегулярностью пропиленовых звеньев (фирма DSM) меньше, чем со СКЭПТ фирмы "Uniroyal" [1]. Как показано в упомянутой работе, этиленовые последовательности хорошо совмещаются со всеми изомерами бутадиеновых звеньев в соседстве с пропиленовыми фрагментами цепей в изотактической конфигурации и могут проникать в области БНК, содержащие, по-видимому, одиночные полярные группы. Это обусловлено затрудненностью конформационных переходов: потенциальный барьер переходов между поворотными изомерами мономерных единиц изотактического ПП составляет 21 кДж/моль, а в ПЭ потенциальный барьер *T-G*-перехода – 2.5 кДж/моль, *G-G*-перехода – 8.8–10 кДж/моль [19].

Если этиленовые звенья соседствуют с атактическими звеньями пропилена, то область сегментальной растворимости ограничена неполярными участками БНК. Таким образом, в первом случае объем межфазного слоя больше при локальном понижении его плотности [1], чем объясняется некоторое увеличение $-\alpha$ с ростом содержания звеньев акрилонитрила в БНК в отличие от смесей со СКЭПТ 778 (табл. 3). Эффективность торможения деструкции $v_p^{отн}$ в смеси БНКС-18 со СКЭПТ 778 в 5 раз ниже, чем со СКЭПТ R 512.

Количество сшивок между фазами при использовании СКЭПТ R 521 в отличие от СКЭПТ 712 аналогичного сомономерного состава с низкой микротактичностью пропиленовых звеньев [1] значительно больше. Как следует из приведенных в табл. 3 данных, величина $v_p^{отн}$ БНКС-18 со СКЭПТ R 521 в 3 раза выше, чем со СКЭПТ 712.

Уменьшение совместимости компонентов обусловливает формирование более крупнодисперсной структуры со слабой связью между частицами дисперсной фазы. Топологическая структура смеси характеризуется большим расстоянием между соседними элементами сетки СКЭПТ [20]. Прекращение роста и слияния микротрещин происходит при прорастании микротрещины до межфазного слоя. Понижение скорости трещинообразования наблюдается с уменьшением расстояния между соседними элементами сетки. Это является причиной значительной разницы в эффективности торможения деструкции БНКС-18 в присутствии СКЭПТ 778 и СКЭПТ R 512, СКЭПТ 712 и СКЭПТ R 521, обусловленной особенностями межфазного взаимодействия в гетерофазных смесях.

Увеличение полярности при использовании БНКС-28 не приводит к уменьшению плотности межфазного слоя в смесях со СКЭПТ обеих фирм, что обусловлено влиянием изомерного состава бутадиеновых звеньев на совмещение БНК со СКЭПТ. В работе [1] показано, что плотность

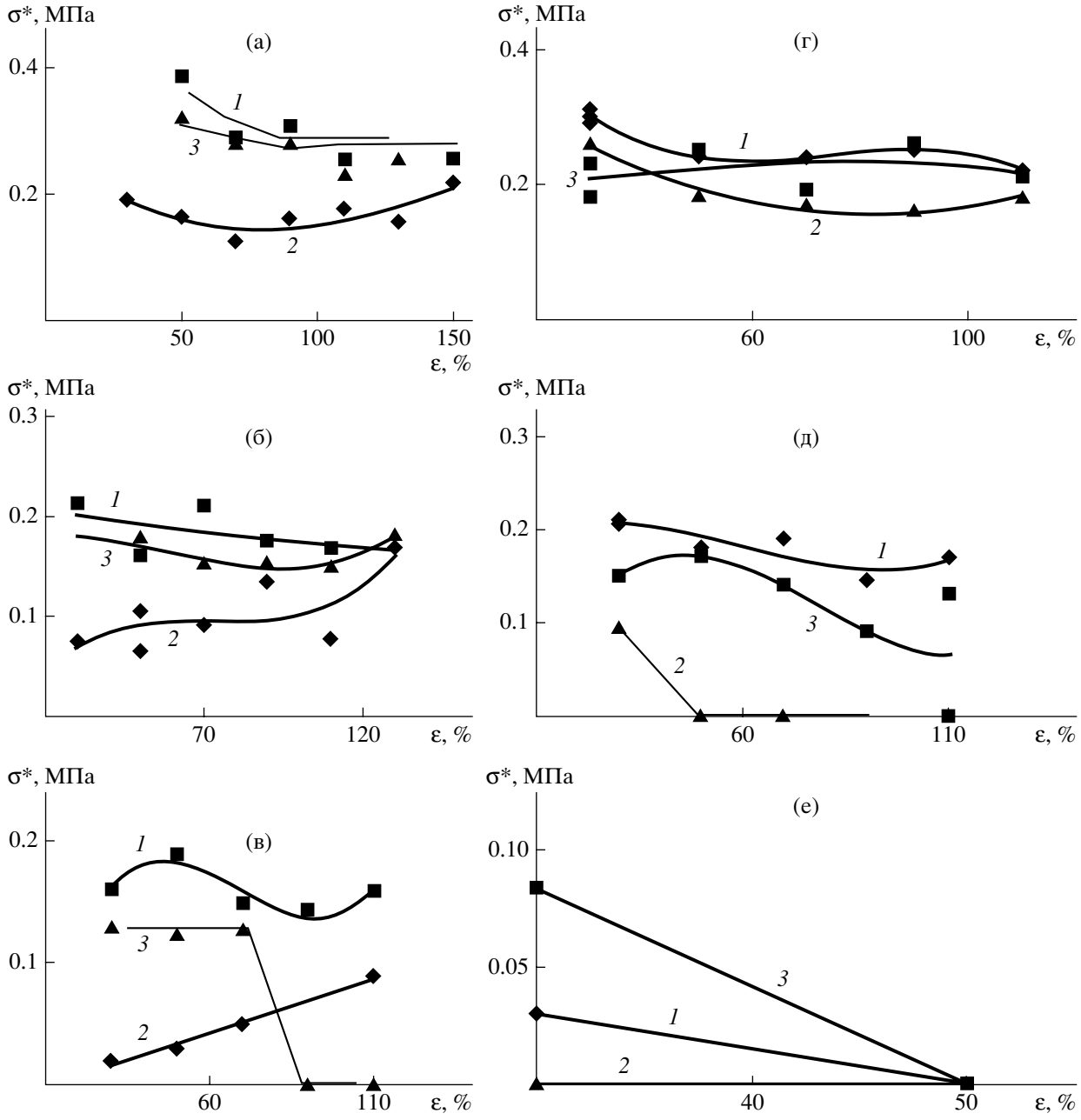


Рис. 2. Зависимость величины квазиравновесного напряжения σ* от деформации растяжения ε (T = 30°C) для совулканизатов БНКС-18 (а, г), БНКС-28 (б, д) и БНКС-40 (в, е) со СКЭПТ R 512 и СКЭПТ 778 (*1*), СКЭПТ R 505 и СКЭПТ 714 (*2*), СКЭПТ R 521 и СКЭПТ 712 (*3*).

межфазного слоя и количество сшивок в нем увеличивается с ростом суммарного содержания *цис*-1,4- и 1,2-звеньев бутадиена в БНК (табл. 2). Несмотря на это, происходит значительное понижение величины $v_p^{отн}$, что вызвано уменьшением объема межфазного слоя с увеличением количества полярных звеньев в БНК. В соответствии с этим $v_p^{отн}$ в смесях с БНКС-40 минимально.

Повышенное содержание звеньев ЭНБ в СКЭПТ R 505 и СКЭПТ 714 при таком же соотношении этиленовых и пропиленовых звеньев, как в СКЭПТ R 521 и СКЭПТ 712 (табл. 1), способствует уменьшению количества сшивок между фазами, если пропиленовые звенья имеют изотактическую конфигурацию (R 505), и увеличению – если атактическую [1]. Но во всех случаях происходит понижение эффективности торможе-

ния озонной деструкции и, как будет показано ниже, прочности сетки СКЭПТ. Большое количество громоздкого диена препятствует формированию объемного плотного межфазного слоя [1]. Повышение вдвое содержания диеновых групп в R 505 по сравнению с R 521 приводит к понижению в 2 раза количества межфазных сшивок в смеси с БНКС-18 и падению $\nu_p^{отн}$ в 4.5 раза. В смесях всех БНК со СКЭПТ 714 количество сшивок возрастает в 1.6–1.8 раза, а $\nu_p^{отн}$ падает в смесях с БНКС-18 и БНКС-28 в 1.3 раза. Таким образом, даже увеличение количества сшивок главным образом по межфазной границе, уменьшает озонозащитный эффект. Это связано с малой глубиной взаимопроникновения сегментов цепей сополимеров [1], что вызывает понижение прочности межфазных контактов. Наиболее эффективная защита обеспечивается совмещением БНК со СКЭПТ с высоким содержанием этиленовых звеньев при высокой степени изотактичности пропиленовых последовательностей и умеренном количестве диеновых групп.

Характер зависимости величины квазиравновесного напряжения σ* от деформации в соответствии с особенностями адгезионного взаимодействия фаз отражает способность сетки СКЭПТ противостоять деформированию (рис. 2). Вследствие того, что фаза СКЭПТ связана с матрицей через межфазные слои, содержащие химические сшивки между компонентами, величина σ* представляет собой суперпозицию напряжений в матрице и фазе СКЭПТ. Тем не менее, она дает представление о напряжениях, которые возникают в вулканизационной сетке СКЭПТ при деформировании образца. На прочность сетки влияет степень развитости межфазного слоя, его протяженность, количество химических связей между фазами и степень сшивания в фазе СКЭПТ [21]. При малом сродстве компонентов (смеси на основе БНКС-40 [21]) проявляется также зависимость величины σ* от наличия в сополимере микрокристаллических доменов этиленовых [22–24] и изотактических пропиленовых последовательностей [2–4].

СКЭПТ фирмы DSM всех составов с пропиленовыми звеньями низкой стереорегулярности образуют в сшитых смесях с БНК сетку менее прочную, чем СКЭПТ фирмы "Uniroyal" (рис. 2). Наибольшей прочностью обладают пространственные структуры СКЭПТ в смесях с наименее полярным БНКС-18 (рис. 2а, 2г). В совулканизатах с БНКС-28 (рис. 2д) разрушение сетки СКЭПТ 712 с высоким содержанием атактических пропиленовых звеньев происходит при ε = 110%, а СКЭПТ 714 с большим количеством диеновых групп (8%) – при ε = 50%. В то же время значения σ* смесей со СКЭПТ марки "Royalen" аналогичного состава (R 505 и R 521) сохраняются на достаточно высоком уровне (0.10–0.15 МПа). СКЭПТ обеих фирм с высоким содержанием этиленовых звеньев образуют наиболее прочный пространственный каркас.

СКЭПТ R 512 и СКЭПТ R 521 с высоким содержанием этиленовых и изотактических пропиленовых звеньев образуют сетку различной прочности, но во всех случаях понижение величины квазиравновесного напряжения σ* в образце при переходе от смесей БНК с меньшим содержанием звеньев акрилонитрила к смесям с бóльшим их количеством (например, от БНКС-18 к БНКС-28) пропорционально увеличению количества полярных звеньев в БНК. Таким образом, прочность сетки СКЭПТ зависит от протяженности межфазного слоя. Прерывание межфазного взаимодействия полярными звеньями приводит к падению прочности сетки СКЭПТ.

В смесях со СКЭПТ фирмы DSM только для СКЭПТ 778 в совулканизатах с БНКС-18 и БНКС-28 и СКЭПТ 712 со всеми БНК наблюдается пропорциональность понижения напряжения σ* росту содержания звеньев акрилонитрила. Следовательно, для них тоже это основная причина падения прочности пространственной структуры СКЭПТ. Но в смеси БНКС-40 со СКЭПТ 778 происходит непропорционально сильное понижение прочности сетки СКЭПТ при довольно большой плотности и количестве сшивок в межфазном слое (табл. 3). Это объясняется уменьшением объема межфазного слоя за счет его протяженности и глубины взаимопроникновения участков разнородных цепей. При преобладании атактической фракции в СКЭПТ с высоким содержанием этилена совмещение с высокополярным БНК ограничено содержанием в нем бутадиеновых звеньев [1].

На рис. 3 приведены зависимости квазиравновесного напряжения от величины –α для совулканизатов БНК со СКЭПТ различных фирм. С ро-

стом плотности межфазного слоя и количества сшивок между компонентами (уменьшением величины $-\alpha$) наблюдается пропорциональное увеличение прочности сетки СКЭПТ в смесях с наиболее развитым межфазным слоем. Наклон линейной зависимости характеризует относительный вклад в прочность сетки протяженности межфазного слоя и глубины взаимодиффузии разнородных цепей в нем. При гипотетической максимальной плотности межфазного слоя, соответствующей величине $-\alpha = 0$, прочность сетки СКЭПТ марки "Royalen" в этих смесях составит 4.3 МПа, а марки "Keltan" – 3.1 МПа. Более низкая прочность сетки СКЭПТ в последнем случае обусловлена меньшим объемом межфазного слоя по глубине зоны межфазного взаимодействия [1], а также меньшим содержанием микрокристаллических доменов (содержание гель-фракции в табл. 1) [2–4].

Нелинейная зависимость для смесей БНКС-28 и БНКС-40 с минимумами для СКЭПТ R 505 и СКЭПТ 714 вызвана слабым межфазным взаимодействием, ограниченным присутствием большого количества громоздких диеновых групп [1]. Вследствие этого количество сшивок между фазами невелико (табл. 3). Большую роль начинает играть структура самой фазы озоностойкого компонента. Наличие упорядоченных термодинамически устойчивых образований не только этиленовых, но и стереорегулярных пропиленовых последовательностей достаточно большой длины вследствие микроблочного распределения сомономеров по цепи придает дополнительную прочность сетке СКЭПТ фирмы "Uniroyal". Преобладание атактической конфигурации пропиленовых звеньев в СКЭПТ фирмы DSM обусловливает более низкую прочность его сетки (рис. 3) и ее неспособность выдерживать деформации растяжения без распада на отдельные элементы; возникающая дисперсная структура не препятствует прорастанию и слиянию микротрещин.

Таким образом, снижение скорости озонной деструкции диенового эластомера объясняется способностью компонентов к совмещению, объемом, плотностью межфазного слоя и количеством сшивок в нем, прочностью сетки СКЭПТ, зависящей от количества химических сшивок между фазами, и, как показано в работе [21], степени сшивания фазы СКЭПТ.

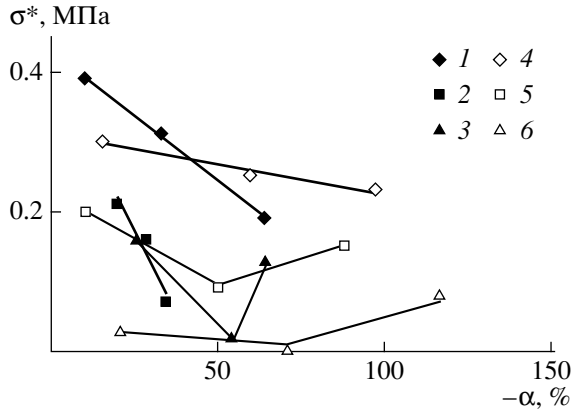


Рис. 3. Зависимость величины квазиравновесного напряжения σ* от отклонения равновесного набухания от аддитивной величины $-\alpha$. *1*, *4* – совулканизаты БНКС-18, *2*, *5* – БНКС-28, *3*, *6* – БНКС-40 со СКЭПТ R 512, СКЭПТ R 505 и СКЭПТ R 521 (*1, 2, 3*) и СКЭПТ 778, СКЭПТ 714 и СКЭПТ 712 (*4, 5, 6*).

Установлено, что не только соотношение сомономеров в СКЭПТ, но и стереорегулярность пропиленовых последовательностей определяет особенности формирования межфазного слоя, его объем в сшитых гетерофазных смесях с БНК различной полярности. Наиболее плотный и объемный межфазный слой с наибольшим количеством сшивок обеспечивает диеновой матрице наиболее эффективную защиту от озонной деструкции.

Данные по равновесному набуханию в толуоле для вулканизатов и сшитых смесей БНК со СКЭПТ различных марок при соотношении эластомеров 70 : 30 приведены в табл. 4. Равновесное

Таблица 4. Равновесное набухание в толуоле $Q_р$ (%) сшитых смесей БНК со СКЭПТ при соотношении компонентов 70 : 30

Марка СКЭПТ	$Q_р$ (%) СКЭПТ	$Q_р$ (%) сшитых смесей с БНКС		
		БНКС-18	БНКС-28	БНКС-40
–	–	320	240	130
778	140	280	230	170
714	280	240	240	160
712	160	340	240	190
R 512	230	390	300	280
R 521	220	390	280	310
R 505	170	300	270	270

Таблица 5. Разрывная прочность σ_p и деформация при разрыве ε_p сшитых смесей БНКС со СКЭПТ при соотношении компонентов 70 : 30

Марка СКЭПТ	σ_p (МПа) СКЭПТ	ε_p (%) СКЭПТ	Значения σ_p и ε_p для смесей СКЭПТ с БНКС					
			σ_p, МПа	ε_p, %	σ_p, МПа	ε_p, %	σ_p, МПа	ε_p, %
			БНКС-18		БНКС-28		БНКС-40	
–	–	–	2.8	500	3.3	660	4.4	610
778	5.2	420	6.1	650	6.0	610	4.5	650
714	2.9	680	2.2	460	6.2	550	7.6	860
712	1.3	100	3.3	640	5.2	550	3.2	920
R 512	1.9	280	4.0	560	2.7	650	4.4	780
R 505	1.5	140	2.3	590	3.3	650	4.7	750
R 521	1.6	230	4.8	720	2.4	530	3.6	720

набухание совулканизатов на основе БНКС-18 и БНКС-28 несколько ниже или близко к значениям для вулканизатов БНК. Для сшитых смесей БНКС-40 со СКЭПТ полученные значения выше, чем для вулканизата индивидуального БНК на 30–140%. Это связано с низким сродством компонентов, с малым объемом и большой рыхлостью межфазных слоев.

По физико-механическим характеристикам (табл. 5) совулканизаты БНКС-18 со СКЭПТ R 512, СКЭПТ R 521 и СКЭПТ 778 характеризуются повышенной прочностью на разрыв по сравнению с вулканизатом чистого БНКС-18. Значительное повышение прочности наблюдается также у совулканизатов БНКС-28 со всеми СКЭПТ фирмы DSM и БНКС-40 со СКЭПТ 714.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ливанова Н.М.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 8. С. 1424.
2. *Ливанова Н.М., Карпова С.Г., Попов А.А.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 417.
3. *Ливанова Н.М., Евреинов Ю.В., Попов А.А., Шершнев В.А.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 6. С. 903.
4. *Ливанова Н.М., Карпова С.Г., Попов А.А.* // Пласт. массы. 2005. № 2. С. 11.
5. *Dechant J., Danz R., Kimmer W., Schmolke R.* Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren. Berlin: Akademie-Verlag, 1972.
6. *Киссин Ю.В., Цветкова В.И., Чирков Н.М.* // Докл. АН СССР. 1963. Т. 152. № 5. С. 1162.
7. *Bucci G., Simonazzi T.* // Rubber Chem. and Technol. 1965. V. 38. № 1. P. 334.
8. *Козлова Н.В., Сухов Ф.Ф., Базов В.П.* // Завод. лаб. 1965. Т. 31. № 8. С. 968.
9. *Шершнев В.А., Юловская В.Д., Лямкина Н.В., Моторнов М.И., Евреинов Ю.В.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 462.
10. *Крисюк Б.Э., Попов А.А., Ливанова Н.М., Фармаковская М.П.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 1. С. 102.
11. Multicomponent Polymer Systems / Ed. by Gould R.F. Washington; Housten: Am. Chem. Soc., 1970.
12. *Леднев Ю.Н., Захаров Н.Д., Захаркин О.А., Кулезнев В.Н., Усачев С.В.* // Коллоид. журн. 1977. Т. 39. № 1. С. 170.
13. *Кулезнев В.Н.* Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
14. *Орехов С.В., Захаров Н.Д., Кулезнев В.Н., Догадкин Б.А.* // Коллоид. журн. 1970. Т. 32. № 2. С. 245.
15. *Воюцкий С.С., Вакула В.Л.* // Механика полимеров. 1969. Т. 3. № 13. С. 455.
16. The Stereo Rubbers / Ed. by William M. Saltmen. New York; London; Sydney; Toronto: Wiley, 1979. V. 2.
17. *Нестеров А.Е.* Справочник по физической химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. Т. 1.
18. *Разумовский С.Д., Заиков Г.Е.* Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974.

19. *Волькенштейн М.В.* Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959.

20. *Ливанова Н.М., Попов А.А, Шершнев В.А., Юловская В.Д.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 5. С. 742.

21. *Ливанова Н.М., Лякин Ю.И., Попов А.А., Шершнев В.А.* // Каучук и резина. 2006. № 4. С. 2.

22. *Бухина М.Ф.* Кристаллизация каучуков и резин. М.: Химия, 1973. С. 176.

23. *Виноградов Г.В., Иванова Л.И., Яновский Ю.Г., Френкин Э.И.* // Высокомолек. соед. Б.1968. Т. 10. № 10. С. 726.

24. *Бартенев Г.М., Алигулиев Р.М., Ованесова Г.С., Хитеева Д.М., Ботуров К.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2355.

Ozone Resistance of Crosslinked Blends of Butadiene–Acrylonitrile and Ethylene–Propylene–Diene Elastomers and Interphase Interaction in These Blends

N. M. Livanova[a], Yu. I. Lyakin[b], A. A. Popov[a], and V. A. Shershnev[b]

[a] *Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

[b] *Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology, pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia*

e-mail: livanova@sky.chph.ras.ru

Abstract—The relation of ozone resistance to the volume and structure of the interphase layer and the amounts of crosslinks in the interlayer was studied for covulcanizates of butadiene–acrylonitrile rubbers of various polarities with ethylene–propylene–diene (EPDM) elastomers that differed in the comonomer composition and stereoregularity of propylene units. It was shown that the ozone resistance is determined by the compatibility of the components, the interlayer volume and density, the amount of crosslinks in the interlayer, and the strength of the EPDM network.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 1, с. 88–95

УДК 541.64:539.199:547.458.82

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ МИРИСТИНАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАСТВОРЕ

© 2007 г. С. В. Бушин, А. К. Хрипунов, М. А. Безрукова, Э. П. Астапенко

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

Поступила в редакцию 16.02.2006 г.
Принята в печать 24.07.2006 г.

Образцы миристината целлюлозы со степенью замещения 230–250 исследованы методами молекулярной гидродинамики (вискозиметрия, аналитическое ультрацентрифугирование (флотация), изотермическая поступательная диффузия) в хлороформе в области $M = (56–652) \times 10^3$. Полученные результаты интерпретированы в рамках модели обобщенной червеобразной цепи Ямакавы–Фуджи со следующими параметрами: персистентная длина $a = 115 \times 10^{-8}$ см, диаметр цепи $d = 45 \times 10^{-8}$ см, молекулярная масса на единицу длины цепи $M_L = 270 \times 10^8$ см$^{-1}$. Сделан вывод о растворении полимера в хлороформе в виде димеров.

ВВЕДЕНИЕ

Систематическое исследование структурных характеристик и конформаций молекул миристинатзамещенных производных целлюлозы позволяет интерпретировать на молекулярном уровне свойства, объясняющие их разнообразные нанотехнологические применения. В настоящее время молекулярные исследования миристинатзамещенной целлюлозы в разбавленных растворах немногочисленны [1, 2]. В работе [2] изучены поступательное и вращательное трение молекул для гомологического ряда смешанного эфира целлюлозы, миристиновой и уксусной кислот (**АМЦ**) со степенью замещения γ по остатку миристиновой кислоты в пределах 270–290. Сделан вывод о необычном сочетании высокой скелетной жесткости молекул с большим влиянием объемных взаимодействий на размеры. Такое необычное сочетание свойств требует подтверждения для других производных целлюлозы с алифатическими заместителями при широкой вариации степеней замещения.

В представленной работе молекулярно гидродинамические свойства миристината целлюлозы (**МЦ**) со степенью замещения в пределах $\gamma = 230–250$ сопоставлены со свойствами исследованного ранее полимера АМЦ [2].

E-mail: bushin@imc.macro.ru (Бушин Станислав Васильевич).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы МЦ получали, как и ранее [2], методом смешанных ангидридов с использованием ангидрида трифторуксусной кислоты и самой кислоты. Степень замещения образцов МЦ определяли по элементному анализу.

Молекулярно-гидродинамические исследования проводили в хлороформе для образцов МЦ с близкими значениями степени замещения по миристиновому остатку ($\gamma \cong 230–250$) и различной характеристической вязкостью $[\eta]$ (таблица). Вискозиметрические измерения выполняли на капиллярном вискозиметре Оствальда при разной температуре в интервале 20–50°C. Коэффициенты поступательной диффузии D измеряли при 24°C на поляризационном диффузометре [3] в растворах с концентрацией c, не превышающей 0.1×10^{-2} г/см^3. Среднее значение инкремента показателя преломления, найденного по площадям под интерференционными кривыми, $dn/dc = 0.042$. Коэффициенты флотации ($-s$) измеряли на аналитической ультрацентрифуге фирмы МОМ (модель 3170/B, Венгрия), оснащенной поляризационно-интерферометрической приставкой [3], при скорости вращения ротора 40×10^3 об/мин и температуре 24°C. ММ образцов рассчитывали по формуле Сведберга $M_{sD} = (-s/D)RT/(\bar{\nu}\rho_0 - 1)$, где парциальный удельный объем полимера $\bar{\nu} = 0.973$ см^3/г найден из данных пикнометрии, $\rho_0 = 1.485$ г/см^3 –

Молекулярно-гидродинамические характеристики образцов МЦ в хлороформе

$M_{sD} \times 10^{-3}$	[η], см^3/г	$d\ln[\eta]/dT \times 10^3$, K^{-1}	$-s_o$, ед. Сведберга	$D \times 10^7$, см^2/с	M_z/M_w
652	180	–1.9	25	2.15	1.05
496	160	–4.5	23	2.6	1.065
245	104	–2.2	17.5	4.0	1.19
231	78	–5.2	16.5	4.0	1.042
89.7	40	–0.1	12	7.5	1.042
56.0	–	–	9.5	9.5	1.132

плотность растворителя. Величины M_{sD}, [η], температурные коэффициенты характеристической вязкости $d\ln[\eta]/dT$, коэффициенты D и ($-s$) приведены в таблице.

Количественную оценку ММР образцов из данных скоростной седиментации и поступательной диффузии с учетом концентрационной зависимости коэффициентов флотации ($-s$) выполняли с помощью метода унимодальных кривых в приближении гауссова распределения. Величины дисперсии седиментационных кривых $\bar{\Delta}^2$ рассчитывали методом максимальной ординаты и площади под кривой [4, 5]. Приведение значений $\bar{\Delta}^2$ к нулевой концентрации выполняли способом, изложенным в работе [6]. Дисперсию границы, обусловленную ее диффузионным уширением $\bar{\sigma}_D^2 = 2Dt$, исключали на основании данных измерений коэффициентов диффузии. Величины M_z/M_w представлены в таблице.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены в зависимости от ММ характеристическая вязкость [η], а также коэффициенты диффузии D и флотации ($-s_0$) МЦ в логарифмических координатах. Зависимости аппроксимированы прямыми.

Показатели степени a, b и c уравнений Марка–Куна–Хаувинка для МЦ в хлороформе отличаются от величины 0.5 (в уравнениях для [η] и D превышают 0.5):

$$[\eta] = K_\eta M^a = 6.06 \times 10^{-5} M^{0.77}$$

$$D = K_D M^{-b} = 7.58 \times 10^{-4} M^{-0.61} \quad (1)$$

$$(-s_0) = K_s M^c = 1.36 \times 10^{-14} M^{0.39}$$

Это отличие менее сильное, чем то, которое наблюдали ранее для АМЦ в хлороформе (a = 1.2, b = 0.68, c = 0.32 [2]).

Структура повторяющихся звеньев МЦ и АМЦ практически совпадает, учитывая близкие степени замещения по миристиновым боковым заместителям. Для нее характерна большая величина поперечника молекулярной цепи, которая обеспечена густой посадкой на молекуле длинных алифатических боковых цепей. На первый взгляд незначительное отличие степени замещения по миристинату не объясняет заметного различия в гидродинамическом поведении молекул МЦ и АМЦ (хлороформ, 24°C).

Это различие отчетливо видно на рис. 2, на котором зависимости *1* и *4* представляют гидродинамическое поведение МЦ (γ = 230–250) и АМЦ (γ = 290–270 [2]) соответственно.

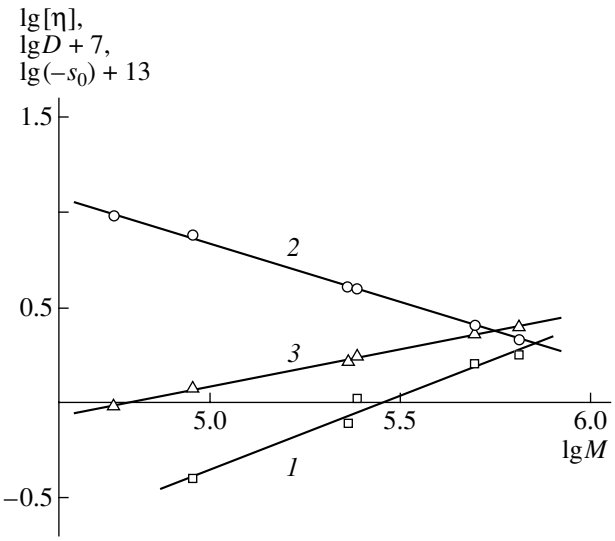


Рис. 1. Зависимости lg[η] (*1*), lg$D$ (*2*) и lg($-s_0$) (*3*) от lg$M$ для МЦ в хлороформе.

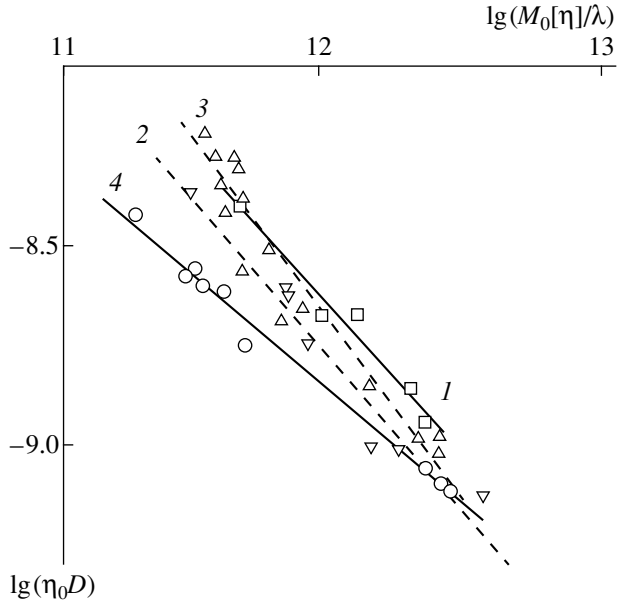


Рис. 2. Зависимости $\lg(M_0[\eta]/\lambda)$ от $\lg(\eta_0 D)$ для МЦ (*1*), дифенил-фосфонокарбамата целлюлозы [7] (*2*), ПММА–ПС [8] (*3*), АМЦ [2] (*4*).

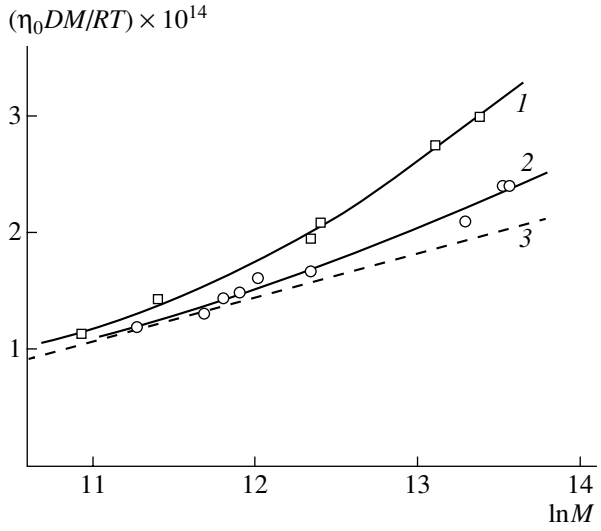


Рис. 3. Зависимости $\eta_0 DM/RT$ от $\ln(M)$ для МЦ (*1*) и АМЦ (*2*) в хлороформе. Прямая *3* – асимптотический предел зависимостей (*1*) и (*2*) при $M \longrightarrow 0$, отвечающей уравнению (2).

Гидродинамическим аналогом МЦ, как показано на рис. 2, может служить дифенилфосфонокарбамат целлюлозы [7], содержащий объемные боковые заместители (прямая *2*). Не менее близким по гидродинамическим свойствам аналогом МЦ является его структурный аналог – графт-сополимер полиметилметакрилата с полистиролом в роли боковых цепей (прямая *3*, [8]). Однако гидродинамическое поведение близкого по строению высокозамещенного АМЦ [2] резко отличается от поведения МЦ.

В то же время сходство строения молекул МЦ и АМЦ отчетливо проявляется в гидродинамических характеристиках полимеров при малых ММ, при которых влияние сворачивания на конформацию цепи ослаблено. Действительно, зависимости $\eta_0 DM/RT$ от $\ln(M)$ (рис. 3) для МЦ (кривая *1*) и АМЦ (кривая *2*) приближаются при уменьшении ММ к общей начальной касательной (прямая *3*).

Линейный график зависимости (*3*) отвечает модели стержня (rod like model) [9], в которой

$$\eta_0 DM/RT = (M_L/3\pi N_A)(\ln M + 0.3863 + \ln(dM_L)) \quad (2)$$

Наклон прямой пропорционален линейной плотности массы стержня $M_L = M/L$ (L – длина стержня, M – масса модели молекулы), а положение прямой по оси ординат (при фиксированной линейной плотности M_L) зависит от величины гидродинамического диаметра d стержня; η_0 – вязкость растворителя. Приближение зависимостей для МЦ и АМЦ к общей начальной касательной (рис. 3, прямая *3*) при $M \longrightarrow 0$ соответствует стремлению конформации молекулы к стержнеобразной при одинаковой величине M_L. В этом случае и гидродинамический диаметр стержня d, моделирующего молекулы полимеров, одинаков. Отклонение экспериментальных точек от начальной касательной связан с изгибанием стержня при увеличении его длины. Экспериментальные точки для АМЦ сильнее прижаты к начальной касательной, чем точки для МЦ, что указывает на более высокую гибкость молекул МЦ.

Быстрый рост размеров молекул АМЦ с увеличением ММ и их большая величина, следующие из рис. 3, послужили в работе [2] аргументом в пользу предположения о больших объемных эффектах в полимере. Однако факт практически линейной зависимости $\eta_0 DM/RT$ от $\ln M$ в широкой области ММ полимера является существенным доводом в пользу альтернативного объяснения размеров и гидродинамического поведения молекул АМЦ на основе стержнеобразной конформации. В связи с этим необходимо подчерк-

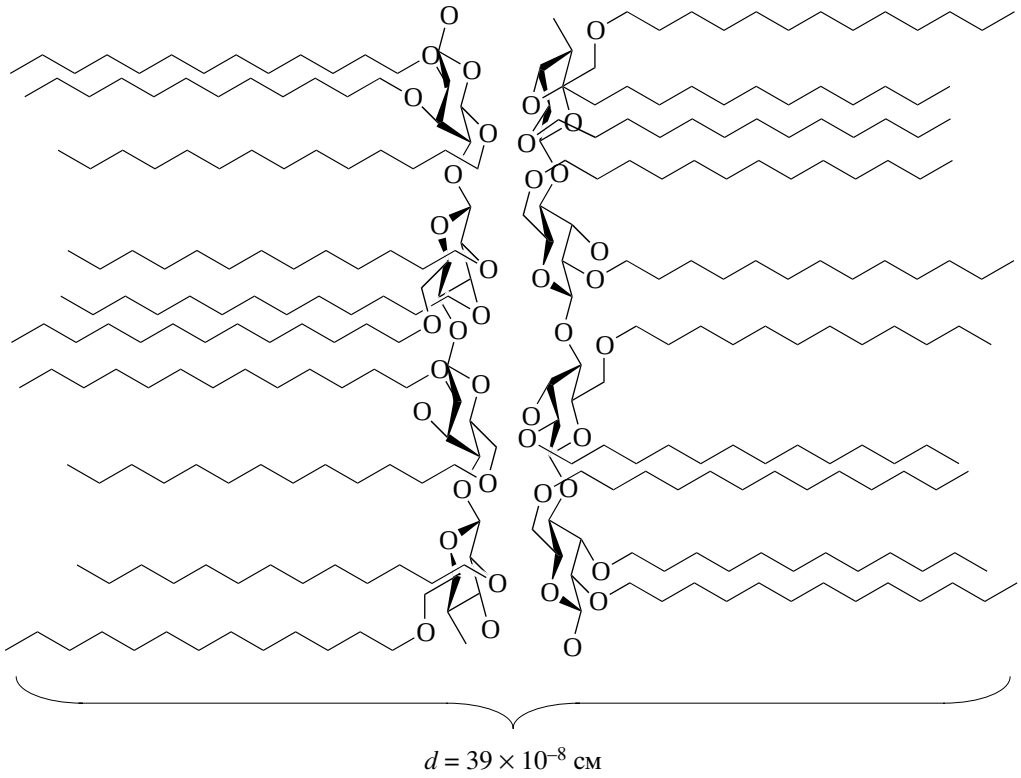


Рис. 4. Структура двойной цепи димера миристинатзамещенной целлюлозы в хлороформе. d – диаметр двойной цепи.

нуть, что значение параметра объемного набухания $\varepsilon = 0.34$, использованное в работе [2] при объяснении гидродинамического поведения молекул АМЦ, очень велико и в литературе встречается только как теоретический предел указанного параметра [10].

Связь величин $M_L = 270 \times 10^8$ см$^{-1}$ и $d = 39 \times \times 10^{-8}$ см, найденных по положению и наклону начальной касательной (рис. 3, прямая *3*) для стержня, моделирующего гидродинамическое поведение молекул, со структурными характеристиками цепей МЦ и АМЦ следует из их сопоставления с величинами $M_0/\lambda = 133 \times 10^8$ см$^{-1}$ и $d_{\text{гл.ц}} = 17 \times 10^{-8}$ см (M_0 и λ – масса и длина глюкозидной единицы полимера, включающей миристиновые боковые заместители, $d_{\text{гл.ц}} = (4/\pi N_A)^{1/2}(M_0/\lambda)^{1/2}\nabla^{1/2}$ – диаметр миристинатзамещенной гликановой цепи). Величины M_L и d вдвое выше, чем величины M_0/λ и $d_{\text{гл.ц}}$. Это означает, что устойчивая гидродинамическая единица полимера в разбавленном растворе отличается от простой молекулярной цепи и представляет собой сдвоенную цепь (молекулярный дублет).

Свойство, условно называемое "свойством парности" молекул целлюлозы и ее производных, неоднократно встречается в литературе. Первичные, вторичные, третичные и четвертичные структуры гликанов находятся в тесной связи с их функциональными свойствами в природе [11–15]. Так, третичная структура целлюлозы – это жесткое волокно, формируемое из свернутых двухцепочечных лент, стабилизированных многочисленными межцепными водородными связями [11]. Представление о двухцепочечности лент, видимо, принято на основе рентгеноструктурного анализа, начиная еще с работ Meyer и Misch 1937 г. В последние годы основной полиморф целлюлозы I (*C*I) рассматривается как состоящий из двух полиморфов, из которых CI_α – полиморф, имеющий триклинную элементарную ячейку с одной проходной цепью, а CI_β – полиморф с моноклинной элементарной ячейкой и двумя проходными цепями [14, 15].

Для случая предельно разбавленного раствора "свойство парности" впервые отмечено для молекул полисахарида бактериального происхождения, продуцируемого Xanthomonas campestri, –

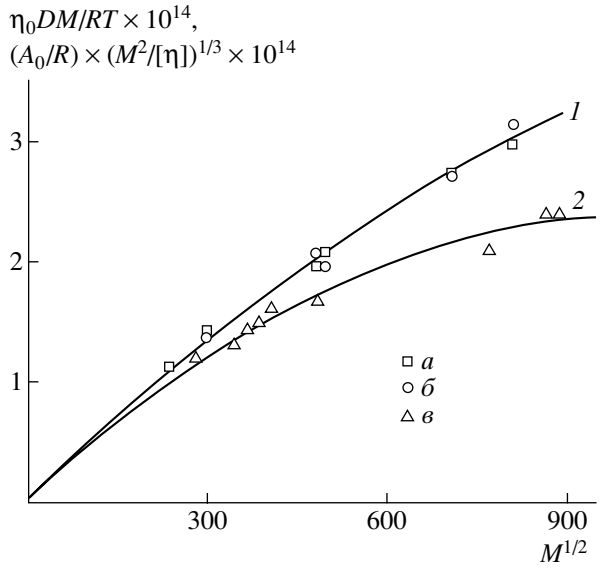


Рис. 5. Зависимости $\eta_0 DM/RT$ и $(A_0/R)(M^2/[\eta])^{1/3}$ от $M^{1/2}$ для МЦ (*1*) и АМЦ [2] (*2*) в хлороформе. а – данные вискозиметрии, б, в – данные поступательной диффузии.

ксантана в водном растворе с добавкой 0.1 моль/л NaCl в серии из трех работ [16–18]. В работе [18], последней в упомянутой серии, устойчивые молекулярные дублеты ксантана удается разбить на индивидуальные молекулы лишь при использовании в качестве растворителя кадоксена.

Вероятное строение дублета молекул миристинатзамещенных производных целлюлозы как устойчивой гидродинамической единицы представлено на рис. 4 и основывается на приведенных характеристиках стержня.

Вместе с парностью, которая рассматривается в качестве первой посылки при конструировании вероятной структуры дублета молекул, второй посылкой являются амфипатические свойства полимера [19]. Для структуры дублета предложена модель с сомкнутыми полиглюкозидными цепями и расположенными по одну сторону от каждой глюкановой цепи остатками миристиновой кислоты.

Описание конформационных свойств дублетов молекул МЦ и АМЦ в хлороформе во всем интервале ММ проведено на основе модели обобщенной червеобразной цепи, предложенной Yamakawa [20]. На рис. 5 приведены экспериментальные зависимости для МЦ и АМЦ. Точки на графике – экспериментальные величины $\eta_0 DM/RT$ и (A_0/R) $(M^2/[\eta])^{1/3}$, представленные как функции от $M^{1/2}$. Множитель (A_0/R) введен для совмещения диффузионных и вискозиметрических точек по оси ординат (R – универсальная газовая постоянная, $A_0 = 4.22 \times 10^{-10}$ эрг/К – среднее по образцам значение гидродинамического параметра $A_0 = (\eta_0 D/T)([\eta]M)^{1/3}$). Экспериментальные точки совмещены с теоретическими кривыми [9, 21]:

$$M_L(N_A P_\infty)^{-1}\psi(M/(M_L \times 2a), d/2a)(M/(M_L \times 2a))^{1/2} = F(M^{1/2}) \quad (3)$$

Здесь функция $\psi(M/(M_L \times 2a), d/2a)$ равна отношению коэффициента P в теории поступательного трения червеобразной модели к его предельному значению P_∞ при $M \longrightarrow \infty$, $M/(M_L \times 2a)$ – число статистических сегментов в обобщенной червеобразной цепи, $d/2a$ – приведенный диаметр такой цепи, $2a$ – длина статистического сегмента (a – персистентная длина), d – гидродинамический диаметр. Совмещение теоретических зависимостей с экспериментальными точками выполнено при значениях $a_{МЦ} = 115 \times 10^{-8}$ см, $d_{МЦ} = 45 \times 10^{-8}$ см для МЦ (рис. 5, кривая *1*) и $a_{АМЦ} = 650 \times 10^{-8}$ см, $d_{АМЦ} = 50 \times 10^{-8}$ см для АМЦ (рис. 5, кривая *2*).

Большая величина равновесной жесткости, найденная для спаренных цепей АМЦ, свидетельствует о высокой регулярности строения молекулярного дублета вдоль направления его вытянутости; регулярность нарушается лишь незначительным числом дефектов. Полимер имеет строение, типичное для “hairy rod” полипептидов, описанное в работе [22]. Роль жесткого стержнеобразного ядра в случае АМЦ выполняет сдвоенная полигликановая цепь, роль “hairy” компонента – миристиновые боковые цепи, характеризующиеся высокой плотностью упаковки $2 \times (3/5.15) \times 10^8$ см$^{-1}$ в направлении сдвоенной цепи. “Hairy rod” структура молекулы предполагает упорядоченность конденсированной фазы полимера в двух направлениях – вдоль направления взаимной ориентации жестких стержнеобразных ядер молекул и в перпендикулярном направлении вдоль вытянутых алифатических цепей “hairy"-компоненты [22]. В соответствии с этим "hairy rod"-структура молекул миристинатзамещенной целлюлозы объясняет легкость образования полимером пленок Ленг-

мюра–Блоджет моно- и мультислойной структуры, а также характер упорядоченности молекул в таких пленках, установленный рентгеноструктурными исследованиями [19].

Вместе с тем при отмеченной выше большой равновесной жесткости молекул даже незначительные нарушения регулярности их структуры заметно влияют на гибкость молекулы.

В дальнейшем используется модель дефектов регулярной структуры.

Источником небольшой доли случайных дефектов регулярной структуры пар, очевидно, являются статистически неравномерно распределенные совпадения пробелов замещения по миристиновым боковым группам в параллельных цепях.

Число дополнительных нарушений регулярности структуры спаренных цепей в связи с переходом от АМЦ к МЦ, приходящееся на одну персистентную длину АМЦ, рассчитывается по формуле $(a_{АМС}/\lambda)[(\gamma_2 - \gamma_1)/300]^2$, где γ_1 и γ_2 – степень замещения по миристиновому заместителю для МЦ и АМЦ соответственно.

Уравнение баланса гибкостей имеет вид

$$(a_{МЦ}/\lambda)^{-1} = (a_{АМЦ}/\lambda)^{-1} + \\ + [\sigma^2(a_{АМЦ}/\lambda)\{(\gamma_2 - \gamma_1)/300\}^2]^{-1}, \quad (4)$$

где σ^2 – фактор заторможенности вращений вокруг оси шарнира, помещенного в месте дефекта. Оценочный расчет по предложенной простой модели приводит к величине $\sigma = 4.63$ ($\sigma^2 = 21.5$), которая соответствует гибкости обычной (несдвоенной) полиглюкозидной цепи. Большая величина фактора σ в случае несдвоенной целлюлозной цепи вызвана двусвязностью полигликозидного кислородного мостика, обеспечиваемой главным образом водородной связью O(3)H…O(5'). Сдвоенная цепь молекулярной пары двусвязна по своей структуре. Такая же, как и в случае простой цепи, величина фактора σ означает, что водородные связи O(3)H…O(5') могут изменять направление ориентации от ориентации вдоль цепи (торможение вращений в полигликозидном кислородном мостике) к ориентации поперек цепей (водородные мостики, связывающие параллельные цепи).

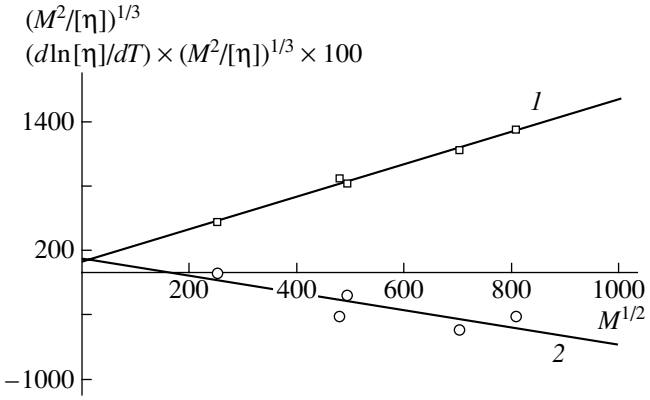


Рис. 6. Зависимости $(M^2/[\eta])^{1/3}$ (*1*) и $d\ln[\eta]/dT(M^2/[\eta])^{1/3}$ (*2*) от $M^{1/2}$ для МЦ в хлороформе. Прямые *1* и *2* рассчитаны по уравнениям (5) и (6) соответственно.

Результаты изучения равновесной жесткости МЦ и АМЦ дополнены температурными измерениями характеристической вязкости для пяти образцов МЦ различной ММ.

На рис. 6 приведены величины $(M^2/[\eta])^{1/3}$ и $(M^2/[\eta])^{1/3}d(\ln[\eta]/dT)$ при разных значениях $M^{1/2}$; здесь $d(\ln[\eta]/dT)$ – температурный коэффициент характеристической вязкости.

По представленным на рис. 6 данным найден температурный коэффициент $\alpha = d(\ln\bar{h}^2)/dT$ невозмущенных размеров молекул полимера ($\bar{h}^2$ – средний квадрат расстояния между концами молекулы). С этой целью по экспериментальным точкам построены асимптотические зависимости для прямой *1*, отвечающей уравнению [3, 23]

$$(M^2/[\eta])^{1/3} = \Phi^{-1/3}(M_L/2a)^{1/2}M^{1/2} + \\ + 0.73\Phi^{-1/3}M_L[\ln(2a/d) - 0.75], \quad (5)$$

и для прямой *2*, соответствующей соотношению

$$(M^2/[\eta])^{1/3}d(\ln[\eta]/dT) = \\ = \Phi^{-1/3}(3/2)\alpha(M_L/2a)^{1/2}M^{1/2} - \\ - 2.2\Phi^{-1/3}M_L d\ln(2a/d)/dT \quad (6)$$

Уравнение (6) является производной по температуре от выражения (5). Отношение угловых коэффициентов $\Phi^{-1/3}(3/2)\alpha(M_L/2a)^{1/2}$ и $\Phi^{-1/3}(M_L/2a)^{1/2}M^{1/2}$ линейных зависимостей (6) и (5) пропорционально

температурному коэффициенту $\alpha = d(\ln \bar{h}^2)/dT$ невозмущенных размеров молекул полимера. Из отношения наклонов прямых получена величина $\alpha = -2.5 \times 10^{-3}$ K^{-1}.

В первую группу параметров, определяющих величину $\alpha = f(U_i, dU_i/dT, \gamma, d\gamma/dT)$, входит совокупность потенциальных барьеров внутримолекулярных вращений; вторая группа – производные по температуре от величин потенциальных барьеров dU_i/dT. Общность первой группы параметров, стабилизирующих двухцепную структуру МЦ и АМЦ, сопутствует общности и во второй группе. Однако различие в числе дефектов, определяющее различную гибкость их парных цепей, вызвано небольшим различием степени замещения γ МЦ и АМЦ, которое не зависит от температуры ($d\gamma/dT = 0$ по крайней мере в интервале 20–50°C). Поэтому, полагая линейным характер зависимости α от перечисленных параметров в ограниченном интервале температур (20–50°C), можно ожидать, что температурные коэффициенты невозмущенных размеров у МЦ и АМЦ мало отличаются по величине. Это ожидание подтверждается близостью температурных коэффициентов невозмущенных размеров: полученного в настоящей работе $\alpha = -2.5 \times 10^{-3}$ K^{-1} для МЦ и -2.3×10^{-3} K^{-1} [2] для АМЦ.

Таким образом, данные температурных измерений можно рассматривать как подтверждение того, что причиной изменения равновесной жесткости спаренных цепей МЦ и АМЦ являются дефекты структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Цветков Н.В., Хрипунов А.К., Астапенко Э.П., Диденко С.А.* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1306.
2. *Бушин С.В., Астапенко Э.П., Беляева Е.В., Хрипунов А.К., Цветков В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 6. С. 1021.
3. *Цветков В.Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
4. *Цветков В.Н.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1951. Т. 21. № 6. С. 701.
5. *Цветков В.Н.* // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 10. С. 1575.
6. *Лавренко П.Н., Горбунов А.А., Уринов Э.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 1. С. 244.
7. *Корнеева Е.В., Лавренко П.Н., Уринов Э., Хрипунов А.К., Куценко Л.И., Цветков В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. №7. С. 1547.
8. *Цветков В.Н., Магарик С.Я., Кадыров Т., Андреева Г.А.* // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 4. С. 943.
9. *Yamakawa H., Fujii M.* // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
10. *Gray H.B., Bloomfield V.A., Hearst J.E.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 4. P. 1493.
11. *Березин И.В., Савич Ю.В.* // Основы биохимии. М.: МГУ, 1990. С. 154.
12. *Альбертс Б., Брей Д., Льюис Дж., Рэфф М., Робертс К., Уотсон Дж.* // Молекулярная биология клетки. М.: Мир, 1994. Т. 3. С. 383, 420.
13. *Рейвн П., Эверт Р., Айкхорн С.* // Современная ботаника. М.: Мир, 1990. Т. 1. С. 36, 52.
14. *Brown R.M.* // J. Macromol. Chem., Pure Appl. Chem. 1996. V. 33. № 10. P. 1345.
15. *O'Suulivan A.C.* // Cellulose. 1997. V. 4. № 1. P. 173.
16. *Sato T., Norisuye T., Fujita H.* // Polym. J. 1984. V. 16. № 4. P. 341.
17. *Sato T., Kojima S., Norisuye T., Fujita H.* // Polym. J. 1984. V. 16. № 5. P. 423.
18. *Sato T., Norisuye T., Fujita H.* // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 2696.
19. *Хрипунов А.К., Баклагина Ю.Г., Степина Н.Д, Янусова Л.Г., Фейгин Л.А., Денисов В.М., Волков А.Я., Лаврентьев В.К.* // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 2. С. 352.
20. *Yamakawa H.* // Macromolecules. 1977. V. 10. № 3. P. 692.
21. *Yamakawa H., Fujii M.* // Macromolecules. 1974. V. 7. № 1. P. 128.
22. *Fukuto M., Heilman R.K., Pershan P.S.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. № 12. P. 6253.
23. *Бушин С.В., Цветков В.Н., Лысенко Е.Б., Емельянов В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2494.

Hydrodynamic and Conformational Properties of Cellulose Myristate Molecules in Solution

S. V. Bushin, A. K. Khripunov, M. A. Bezrukova, and E. P. Astapenko

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

e-mail: bushin@imc.macro.ru

Abstract—Cellulose myristate samples with a degree of substitution of 230–250 have been studied by the methods of molecular hydrodynamics (viscometry, analytical ultracentrifugation (flotation), and isothermal translational diffusion) in chloroform in the range $M = (56–652) \times 10^3$. The experimental evidence has been interpreted within the framework of the generalized wormlike Yamakawa–Fuji model with the following parameters: the persistence length $a = 115 \times 10^{-8}$ cm, the chain diameter $d = 45 \times 10^{-8}$ cm, and the molecular mass per unit chain length $M_L = 270 \times 10^8$ cm^{-1}. It has been inferred that the polymer dissolves in chloroform in the form of dimers.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 1, с. 96–108

МЕМБРАНЫ

УДК 541.64:539.2:533.15

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И КОНФОРМАЦИОННОГО СОСТАВА НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРИМИДОВ

© 2007 г. Ю. В. Костина, Г. Н. Бондаренко, А. Ю. Алентьев, Ю. П. Ямпольский

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

Поступила в редакцию 15.05.2006 г.
Принята в печать 28.07.2006 г.

На примере двух изоструктурных полиэфиримидов проанализировано влияние изопропилиденовой и гексафторизопропилиденовой групп и образования водородных связей с хлороформом на изменение геометрических и энергетических параметров полимерной цепи. Установлена связь между изменениями геометрических параметров полимерной цепи и газоразделительными свойствами пленок этих полиэфиримидов. Показано, что увеличение проницаемости обусловлено повышением барьеров вращения и, следовательно, увеличением жесткости цепи, а рост селективности газоразделения связан с уменьшением количества изоэнергетических конформеров и повышением конформационной однородности полимерной цепи. Методами ИК-Фурье спектроскопии зарегистрировано, а методами квантовой химии подтверждено, что конформационная неоднородность и мелкомасштабная подвижность цепи полиэфиримида возможна только в узле Ph–O–Ph'. Полученные данные применены для оценки роли молекулярной подвижности полимерной цепи в механизме прохождения газа или пенетранта через пленку полимера и для прогноза транспортных свойств полимеров этого ряда. На примере двух других полиэфиримидов полученный прогноз подтвержден экспериментальными данными по газоразделению.

ВВЕДЕНИЕ

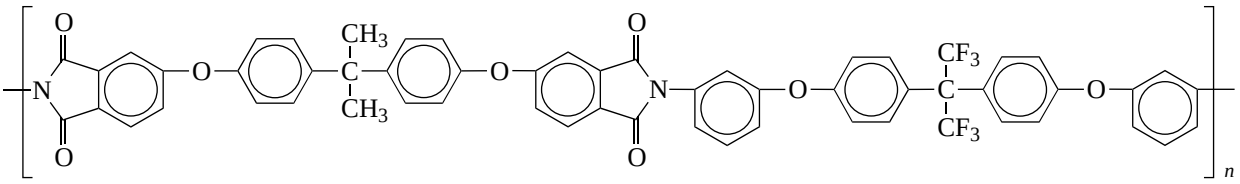
Связь между химической структурой мономерного звена и транспортными свойствами полимера широко исследуется и используется на практике [1–3]. Введение в основную цепь заместителей различной природы, изменение типа замещения и изомерия влияют на транспортные свойства полимера. Например, введение в полимер групп $-Si(Me)_3$ [1, 2, 4, 5] или $-CF_3$ [3, 6, 7] приводит к увеличению проницаемости, а иногда и селективности газоразделения. Используются такие приемы эмпирически, детальное изучение причин изменения транспортных свойств полимеров в зависимости от их структуры проводится несистематически.

E-mail: julia@ips.ac.ru (Костина Юлия Вадимовна).

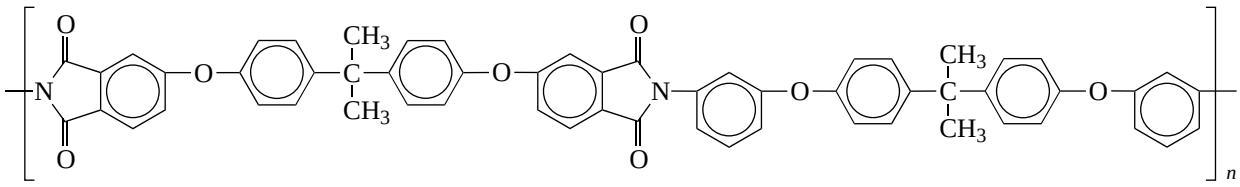
Цель настоящей работы – определение методами ИК-Фурье спектроскопии и квантовой химии зависимости структурных и энергетических параметров узлов полимерной цепи от строения соседних групп и образования водородных связей с растворителем, а также рассмотрение механизма влияния геометрии цепи и мелкомасштабной подвижности на газоразделительные свойства пленок на примере ароматических полиэфиримидов (**ПЭИ**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

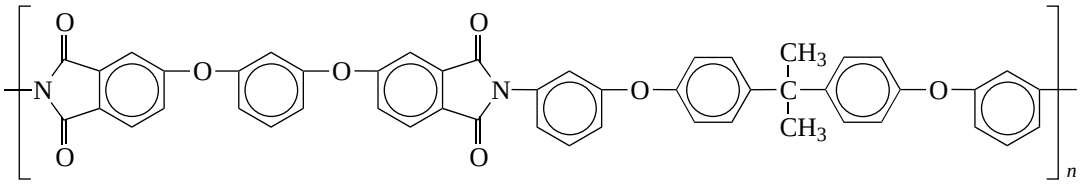
Объектами исследования служили ПЭИ, синтезированные и охарактеризованные в ИНЭОС РАН [8, 9], структурные формулы которых приведены ниже.



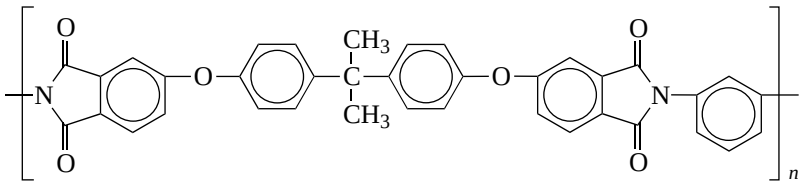
(ПЭИ I)



(ПЭИ II)



(ПЭИ III),



(ПЭИ IV)

Для измерения транспортных характеристик пленки ПЭИ формировали из растворов в хлороформе (~5 мас. %) толщиной 30–40 мкм на кольце с целлофановой подложкой в течение 3–5 суток. По завершении процесса пленкообразования пленки отделяли от подложки и доводили до постоянной массы сушкой в вакууме при комнатной температуре (“стандартный” метод формирования пленок). Ряд образцов сушили, не отделяя от кольца, в течение 60 суток (медленная десорбция хлороформа). Присутствие в пленках остаточного растворителя (до 4%) было зафиксировано даже после нескольких лет хранения [10, 11].

Методом ИК-Фурье спектроскопии исследовали как образцы ПЭИ, прессованные с KBr, так и пленки толщиной 5–7 мкм, сформированные из растворов в хлороформе и в ТГФ (~5 мас. %) на подложках из KBr. Пленки прогревали до температуры стеклования T_c в высокотемпературной ячейке с последующим охлаждением до комнатной [12]. Измерения выполняли на ИК-Фурье спектрометре “IFS 66v” в области 400–4000 см$^{-1}$.

Квантово-химические расчеты проводили полуэмпирическими и ab initio методами. Для конформационного анализа с вычислением энергии внутреннего вращения применяли метод ММ2. Оптимизацию моделей, расчет энергии комплексообразования и потенциальной энергии в точке выполняли полуэмпирическим методом AM1 в программном пакете Морас. Заряды атомов и колебательный спектр модельных структур рассчитывали методом DFT (B1LYP) в базисе 6-31G в программном пакете Gaussian-98 (Serial № PC91419457W-1423R).

При расчете вероятности существования конформеров использовали основное уравнение закона Максвелла–Больцмана

$$W = \frac{\exp(-E_i/kT)}{\sum_i \exp(-E_i/kT)},$$

где W – вероятность существования данного конформера; E_i – величина энергетического минимума, кДж/моль; k – постоянная Больцмана; T – аб-

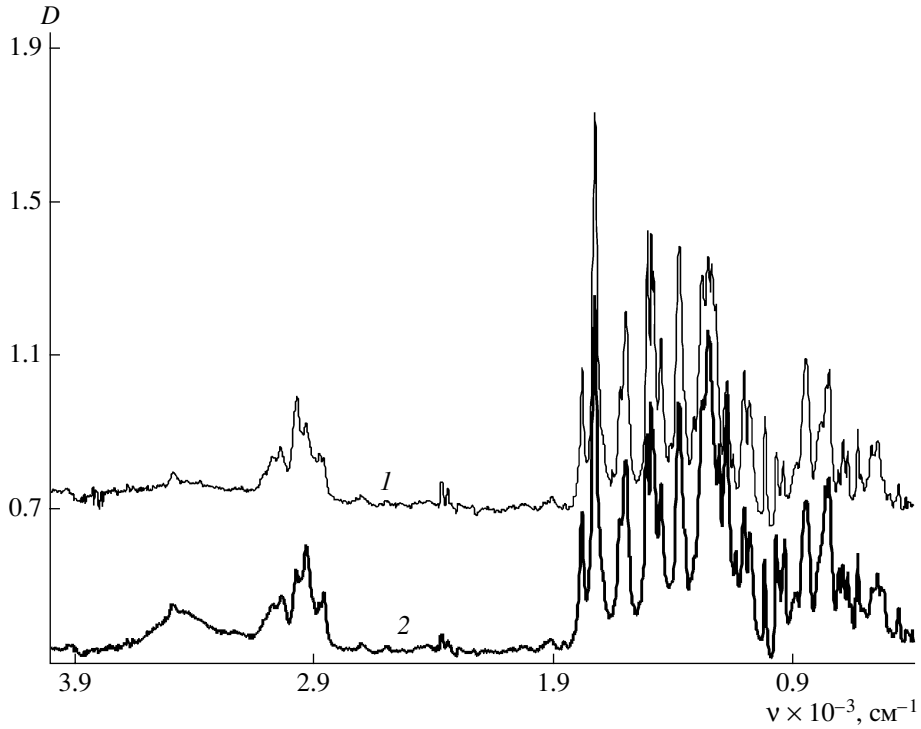


Рис. 1. ИК-спектры образцов ПЭИ I (*1*) и ПЭИ II (*2*), прессованных с KBr.

солютная температура. Значения энергетических минимумов нормировали к минимальному.

Угол между плоскостями фенильных колец ω в узле Ph–O–Ph' вычисляли как величину угла между нормальными векторами к этим плоскостям по координатам атомов фенильных колец.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сходство и отличие конформационного состава ПЭИ в зависимости от структуры и способа приготовления образца

Для ПЭИ I и ПЭИ II было установлено значительное влияние способа приготовления пленок на их транспортные свойства: в зависимости от способа приготовления селективность газоразделения увеличивалась в несколько раз [10]. ИК-спектры образцов ПЭИ I и ПЭИ II, прессованных с KBr, приведены на рис. 1. Поскольку строение элементарных звеньев ПЭИ I и ПЭИ II отличается только наличием гексафторизопропилиденовой или изопропилиденовой группы соответственно, в ИК-спектрах обоих полимеров наибольшие различия наблюдаются при 1300–1200 $см^{-1}$, т.е. в области поглощения связей C–F и смешанных колебаний узла Ph–O–Ph' (рис. 2, спектры *1*, *2*). Полоса 1203 $см^{-1}$, отсутствующая в спектре образца ПЭИ II, может быть отнесена к колебаниям C–F. Остальные полосы поглощения указанного спектрального диапазона присутствуют в спектрах обоих ПЭИ и могут быть отнесены к колебаниям в узлах Ph–O–Ph'. В ИК-спектре ПЭИ I в интервале 1260–1250 $см^{-1}$ имеются две интенсивные полосы поглощения, в то время как в спектре ПЭИ II в этой области лежит одна широкая размытая полоса. Другие полосы в данной области спектра ПЭИ I и ПЭИ II различаются по положению максимумов и относительной интенсивности. Такое различие в количестве и форме полос колебаний связей и углов C–O в спектрах разных ПЭИ может возникать в связи с реализацией разного набора конформаций в узле Ph–O–Ph'.

Для этого узла ИК-спектры пленок ПЭИ, сформированных из хлороформа, отличаются от спектров ПЭИ, прессованных с KBr (рис. 2, спектры *3*, *4*). Количество полос в спектрах пленок уменьшается, их относительная интенсивность возрастает, что свидетельствует о меньшем разнообразии конформационного состава и большей конформационной упорядоченности полимера в пленках. После отжига при T_c и десорбции хлоро-

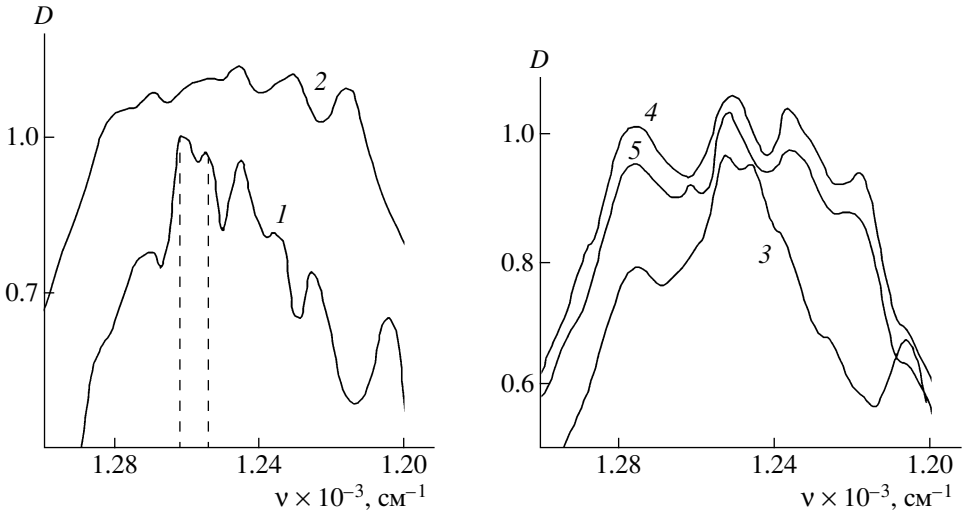


Рис. 2. Фрагмент ИК-спектра прессованных образцов ПЭИ I (*1*) и ПЭИ II (*2*), а также исходных пленок ПЭИ I (*3*) и ПЭИ II (*4*) и пленки ПЭИ II после отжига (*5*) в области колебаний 1300–1200 $см^{-1}$.

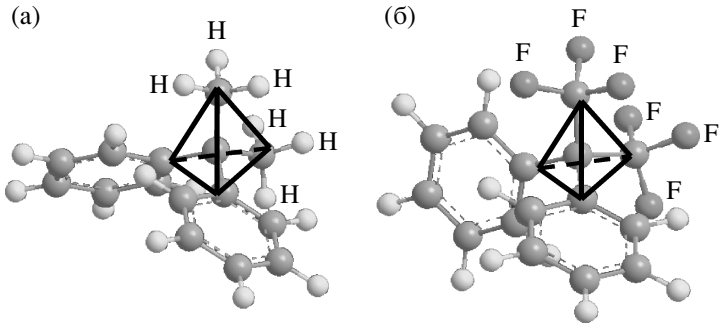


Рис. 3. Тетраэдрическая структура узла $(Ph)_2C(CX_3)_2$, где X – атомы H (а) или F (б).

форма в ИК-спектре ПЭИ II регистрируется полоса поглощения 1262 $см^{-1}$, что свидетельствует о появлении или увеличении количества другого типа конформаций в полимерной пленке (рис. 2, спектр *5*). Ранее нами было показано, что хлороформ образует водородные связи предпочтительно с атомом кислорода узла Ph–O–Ph', изменяя конформацию цепи ПЭИ [12].

Таким образом, конформационная неоднородность полимерной цепи может быть обусловлена только изменениями в узлах Ph–O–Ph' и $(Ph)_2C(CX_3)_2$, где X – атомы H или F.

Конформационный анализ узлов $(Ph)_2C(CX_3)_2$, где X – атомы H или F, и Ph–O–Ph'

Конформационный анализ узла $(Ph)_2C(CX_3)_2$ показал, что его локальная симметрия не изменяется при замене атомов H атомами F (рис. 3): удлинение связей C–F по сравнению с C–H не меняет расположения метильных и фенильных заместителей в вершинах тетраэдра, изменяя лишь угол между плоскостями фенильных колец. Из этого следует, что замена изопропилиденовых (ПЭИ II) групп на гексафторизопропилиденовые (ПЭИ I) не приводит к конформационным изменениям полимерной цепи в узле $(Ph)_2C(CX_3)_2$. Учитывая сказанное, можно сделать следующие выводы. Конформационные изменения в основной цепи ПЭИ могут происходить только в узле Ph–O–Ph', на геометрию которого тип атомов соседнего узла оказывает заметное влияние, что иллюстрируют ИК-спектры этих полимеров (рис. 2, спектры *1, 2* и *3, 4*).

Конформационный анализ узла Ph–O–Ph' проводили следующим образом. В простой модели этого узла (в качестве концевых групп использо-

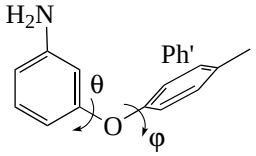


Рис. 4. Структура узла Ph–O–Ph' и торсионные углы, по которым проводится конформационный поиск.

вали фрагменты $–CH_3$ и $–NH_2$) группу $O–C_{Ph'(CH_3)}$ поворачивали относительно связи $O–C_{PhNH_2}$ с шагом изменения торсионного угла θ = 15° (рис. 4). Затем проводили поиск по поворотам фенильного кольца Ph' относительно зафиксированного узла $O–C_{PhNH_2}$ с шагом изменения торсионного угла φ = 15°. По полученным данным была построена поверхность потенциальной энергии в зависимости от углов вращения θ и φ, что позволило проанализировать возможность существования энергетических минимумов и различных конформаций модели этого узла (рис. 5).

Анализ потенциальной поверхности показал, что для узла Ph–O–Ph' существуют несколько областей энергетических минимумов в достаточно широком диапазоне значений углов θ и φ и, следовательно, множество устойчивых эквипотенциальных конформеров с различной геометрией. После оптимизации такие конформеры отличаются значениями не только торсионных углов в узле Ph–O–Ph', но и валентных углов C–O–C'. Для дальнейшей работы были выбраны пять оптимизированных конформеров модели узла Ph–O–Ph' (I–V), находящиеся в областях минимума на потенциальной поверхности, с близкими значениями вероятности существования *W*, но отличающиеся друг от друга по энергетическим и геометрическим параметрам (табл. 1). Различия в значениях валентных углов C–O–C' и межплоскостных углов между фенильными кольцами ω, а также существование вблизи области энергетического минимума множества конформеров с промежуточными значениями этих углов обусловливает небольшие различия в положении максимумов полос поглощения элементов узла Ph–O–Ph' в колебательном спектре, что и должно давать широкие размытые полосы в ИК-спектре ПЭИ.

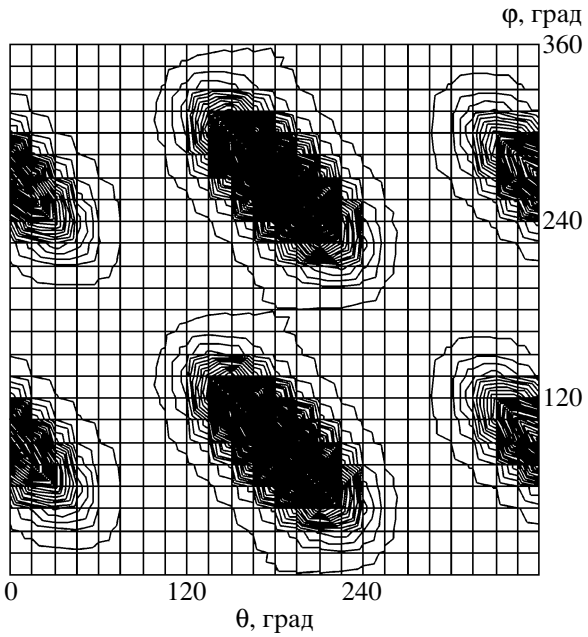
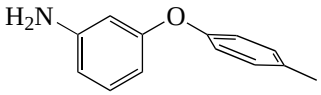
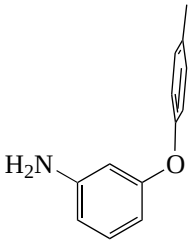
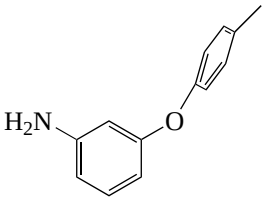
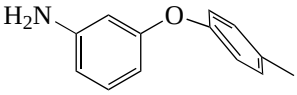
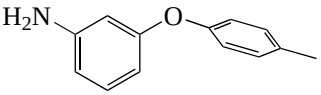


Рис. 5. Зависимость потенциальной энергии от углов вращения θ и φ. Энергии двух ближайших контурных линий различаются на 20 кДж/моль.

Расчет колебательного спектра, проведенный для моделей конформеров II и III, наиболее отличающихся по геометрическим параметрам (табл. 1), дает два значения волнового числа в области поглощения групп C–O: 1252 $см^{-1}$ для конформера II и 1262 $см^{-1}$ для конформера III (рис. 6). Для остальных моделей значения волновых чисел лежат в той же области. Таким образом, наличие в узле Ph–O–Ph' цепи ПЭИ конформеров с различной геометрией и соответственно разными собственными значениями частот поглощения (которое должно приводить к широким полосам в ИК-спектре), подтверждается квантово-химическими расчетами.

Усложнение простых моделей конформеров I–V путем достраивания узла Ph–O–Ph' диметилфенильным заместителем Ph'–$C(CH_3)$–Ph'' в параположение одного из фенильных колец до фрагмента Ph–O–Ph'–$C(CH_3)_2$–Ph'' мало меняет картину энергетической поверхности. Величины барьеров вращения возрастают, но области поверхности с минимальной энергией между этими барьерами практически не изменяются. Из этого следует, что и усложненная модель имеет набор эквипотенциальных конформеров, способных к конформационным переходам. Геометрические параметры в узле Ph–O–Ph' для усложненного

Таблица 1. Структура некоторых конформеров простых моделей узла Ph–O–Ph'

Конформер	Структура	$-\Delta E^*_{мин}$, кДж/моль	W, %	Угол, град	
				валентный C–O–C'	межплоскостной ω
I		0.01	20.50	116.0	72.2
II		0	20.50	116.3	78.3
III		13.80	19.35	125.0	86.9
IV		11.06	19.57	113.0	65.5
V		4.89	20.08	119.8	73.2

* Рассчитывали как разность значений энергетических минимумов конформеров.

фрагмента Ph–O–Ph'–$C(CH_3)_2$–Ph'' отличаются от соответствующих параметров простых моделей, но тенденция к существованию в узле Ph–O–Ph' конформеров с различной геометрией остается неизменной (табл. 2). Различия в значениях межплоскостных и валентных углов обусловливают существование большого количества конформеров, незначительно отличающихся между собой по энергии, но имеющих значительные различия в геометрии, как в усложненной модели узла Ph–O–Ph', так и в реальном полимере, что иллюстрируют ИК-спектры ПЭИ в области 1200–1300 $см^{-1}$ (рис. 2).

Замена атомов H атомами F в изопропилиденовой развязке (Ph–O–Ph'–$C(CF_3)_2$–Ph'', модель ПЭИ I) изменяет геометрические параметры моделей и, следовательно, вид потенциальной поверхности. Значения валентных углов C–O–C' для трех конформеров из пяти рассматриваемых при-

Таблица 2. Изменения энергетических и геометрических параметров конформеров узла Ph–O–Ph'–$C(CX_3)$–Ph'' под влиянием соседних групп (X = H или F)

Конформер	$-CX_3$	$-\Delta E_{мин}$, кДж/моль	Угол, град	
			валентный C–O–C'	межплоскостной ω
I	$\frac{CH_3}{CF_3}$	$\frac{0}{18.95}$	$\frac{116.4}{115.8}$	$\frac{72.2}{71.8}$
II	$\frac{CH_3}{CF_3}$	$\frac{4.18}{14.45}$	$\frac{116.3}{116.7}$	$\frac{63.7}{64.2}$
III	$\frac{CH_3}{CF_3}$	$\frac{14.16}{0}$	$\frac{119.4}{117.0}$	$\frac{84.0}{62.9}$
IV	$\frac{CH_3}{CF_3}$	$\frac{5.64}{21.72}$	$\frac{113.6}{114.2}$	$\frac{65.2}{85.2}$
V	$\frac{CH_3}{CF_3}$	$\frac{8.01}{13.50}$	$\frac{117.3}{117.3}$	$\frac{56.7}{62.3}$

Примечание. В числителе – параметры модели с изопропилиденовой группой, в знаменателе – с гексафторизопропилиденовой.

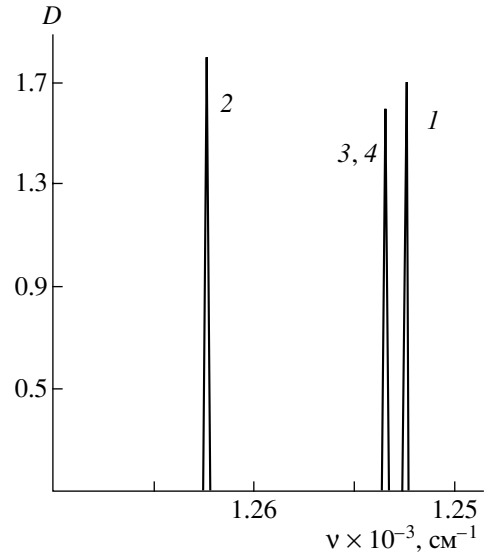


Рис. 6. Фрагмент колебательного спектра узла Ph–O–Ph' для конформеров II (*1*) и III (*2*), а также их ассоциатов типа Cl_3CH–$O(Ph)_2$ с хлороформом (*3*, *4*).

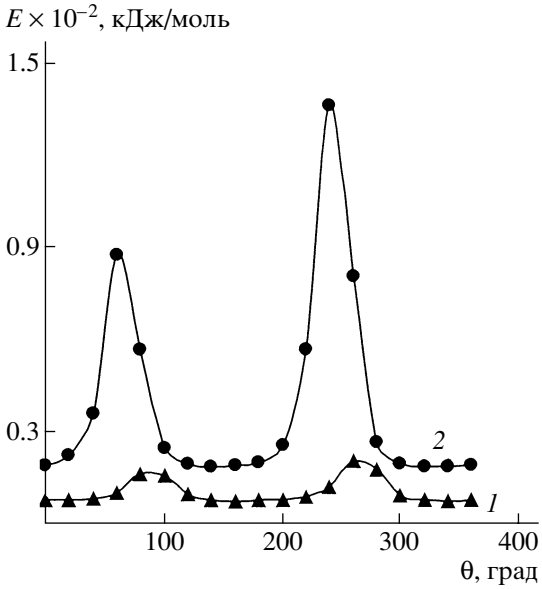


Рис. 7. Потенциальная кривая внутреннего вращения конформера III в узле Ph–O–Ph'–$C(CH_3)_2$–Ph" (*1*) и в узле Ph–O–Ph'–$C(CF_3)_2$–Ph" (*2*).

ближаются к 117°, изменяются и межплоскостные углы между фенильными кольцами (табл. 2).

При сравнении профилей энергетической поверхности конформеров III, моделирующих фрагменты ПЭИ II и ПЭИ I соответственно, отчетливо видно резкое возрастание барьеров вращения при замене групп $–CH_3$ на группы $–CF_3$ (рис. 7). Кроме этого, существенно уменьшается доля поверхности с минимальными значениями потенциальной энергии. Доля поверхности, где может существовать множество конформеров, отличающихся значениями потенциальной энергии между собой на ~20 кДж/моль, для модели ПЭИ II (с изопропилиденовой развязкой) составляет ~40% от всей энергетической поверхности. Для модели ПЭИ I (с гексафторизопропилиденовой развязкой) эта доля уменьшается на 10–15%. Другими словами, если для модели ПЭИ II колебания по углу θ на потенциальной кривой возможны в пределах 120° между барьерами вращения с малыми энергетическими затратами, то для модели ПЭИ I область таких колебаний сужается до 60°, что означает увеличение жесткости полимерной цепи. Естественно предполагать, что количество конформеров, легко переходящих друг в друга, во фторсодержащем полимере будет существенно меньше, чем в полимере, не содержащем групп $–CF_3$.

Полученный результат хорошо объясняет экспериментальные ИК-спектры ПЭИ I и ПЭИ II в области поглощения связей Ph–O–Ph' (рис. 2, спектры *1*, *2*). Уменьшение количества конформеров должно приводить к сужению полос колебаний связей и углов Ph–O–Ph', что и наблюдается экспериментально: вместо одной очень широкой полосы 1265–1250 $см^{-1}$ в ИК-спектре ПЭИ II (кривая *2*) для ПЭИ I существуют две полосы поглощения с максимумами при 1261 и 1254 $см^{-1}$ (кривая *1*).

Влияние жесткости полимерной цепи на транспортные параметры полиэфиримидов

ПЭИ I и ПЭИ II относятся к классу аморфных стеклообразных полимеров – полигетероариленов со средними значениями газопроницаемости ($P(O_2)$ ~ 1 Баррер). При переходе от ПЭИ II к ПЭИ I с ростом барьеров вращения, т.е. с увеличением кинетической жесткости цепи, возрастают значения коэффициентов проницаемости (табл. 3). Аналогичные закономерности увеличения проницаемости при повышении жесткости цепи наблюдаются для большинства полигетероариленов [10].

Влияние хлороформа на конформационное равновесие в цепи ПЭИ

Участие атома водорода хлороформа в ассоциации с электронодонорными атомами полимерной цепи ранее обсуждалось в литературе [13]. Нами было показано [12], что в пленках ПЭИ, сформированных из хлороформа, растворитель содержится как в свободной (полоса поглощения 765 $см^{-1}$), так и в связанной с полимером форме (полоса поглощения 758 $см^{-1}$). При этом связывание с полимером достаточно прочное: полоса хлороформа 758 $см^{-1}$ была зафиксирована в пленках ПЭИ даже после длительного (свыше одного года) хранения.

ИК-спектры пленок, сформированных из раствора хлороформа, не показали изменений в области поглощения имидных колец (1700–1800 $см^{-1}$) при прогревании пленок от комнатной температуры до температуры стеклования и последующем охлаждении [12]. Из этого можно заключить, что в условиях данного эксперимента хлороформ не образует водородных связей ни с атомами азота, ни с атомами кислорода имидного кольца. Зато изменения в ИК-спектрах этих же пленок в области 1200–1300 $см^{-1}$ свидетельствуют в пользу того, что именно атом кислорода в узле Ph–O–Ph' принимает участие в связывании хлороформа. В ИК-спектре пленки ПЭИ II, отожженной при T_c и охлажденной до первоначальной температуры, фиксируется полоса поглощения 1262 $см^{-1}$, а полоса поглощения 1250 $см^{-1}$ немного смещается по положению по сравнению со спектром той же пленки до отжига (рис. 2, спектры *4*, *5*). В ИК-спектре пленки ПЭИ I новых полос после отжига не обнаружено, но перераспределение интенсивностей отдельных полос в этой области спектра также отмечено. Необходимо уточнить, что ИК-спектры отожженных пленок ПЭИ в области 1200–1300 $см^{-1}$ (рис. 2, спектр *5*) не идентичны ИК-спектрам этих полимеров, прессованных с KBr (рис. 2, спектр *2*). В ИК-спектрах прессованных образцов наблюдаются широкие полосы поглощения что, как описано выше, обусловлено существованием большого числа конформеров узла Ph–O–Ph'. Образование водородных связей атомами кислорода узла Ph–O–Ph' с хлороформом при формировании пленок из раствора способствует, по-видимому, уменьшению количества конформаций в этом узле, что приводит к упрощению ИК-спектра.

Таблица 3. Зависимость коэффициентов проницаемости *P* различных газов от жесткости цепи для ПЭИ [10]

Образец	*P*, Баррер				
	H_2	He	O_2	N_2	CO_2
ПЭИ I	8.87	10.50	0.81	0.17	2.76
ПЭИ II	6.96	7.85	0.56	0.11	1.75

Таблица 4. Структурные параметры конформеров в комплексах Ph–O–Ph'–C(CX_3)–Ph'' с хлороформом (X = H или F)

Конформер	Угол, град			
	валентный C–O–C'		межплоскостной ω	
	–C(CH_3)	–C(CF_3)	–C(CH_3)	–C(CF_3)
I	116.4 / 116.7	115.8 / 117.0	72.2 / 64.2	71.8 / 63.3
II	116.3 / 116.9	116.7 / 117.0	63.7 / 63.4	64.2 / 63.7
III	119.4 / 117.0	117.0 / 116.9	84.0 / 63.5	62.9 / 64.8
IV	113.6 / 116.7	114.2 / 116.8	65.2 / 64.6	85.2 / 65.3
V	117.3 / 116.7	117.3 / 116.8	56.7 / 64.4	62.3 / 63.2

Примечание. В числителе – параметры модели до комплексообразования с хлороформом, в знаменателе – после.

Для комплексов хлороформа с конформерами I–V, достроенными до фрагментов типа Ph–O–Ph'–C(CX_3)–Ph'', где X – атомы H или F, были рассчитаны электронные и структурные характеристики (табл. 4, 5). Образование ассоциатов между атомом кислорода узла Ph–O–Ph' и атомом водорода хлороформа подтверждается результатами квантово-химических расчетов. Длина водородных связей для всех комплексов не превышает 2.25 Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов O и H (2.45 Å). Изменяется и поляризация атомов, участвующих в образовании водородной связи: модули зарядов увеличиваются на атоме водорода хлороформа (от 0.237 до 0.273 ± 0.005) и на атоме кислорода ПЭИ (табл. 5).

Анализ данных табл. 4 показывает, что геометрические параметры узла Ph–O–Ph', которые существенно различались для разных конформеров моделей ПЭИ I и ПЭИ II до комплексообразования, после образования водородных связей с

Таблица 5. Энергетические параметры конформеров в комплексах Ph–O–Ph'–C(CX_3)–Ph'' с хлороформом (X = H или F)

Конформер	$-\Delta E_{мин}$, кДж		$-\Delta E_{компл}$, кДж		Заряд на атоме O – q	
	–C(CH_3)	–C(CF_3)	–C(CH_3)	–C(CF_3)	–C(CH_3)	–C(CF_3)
I	0 / 0.08	18.95 / 0.67	16.4	26.9	0.205 / 0.224	0.202 / 0.219
II	4.18 / 0	14.46 / 0	20.6	23.1	0.192 / 0.222	0.193 / 0.218
III	14.16 / 0.09	0 / 1.70	30.5	6.9	0.220 / 0.223	0.196 / 0.217
IV	5.64 / 0.02	21.72 / 0.83	22.1	29.5	0.220 / 0.224	0.209 / 0.219
V	8.01 / 0.12	13.50 / 0.75	24.4	21.4	0.199 / 0.224	0.198 / 0.219

Примечание. В числителе – параметры модели до комплексообразования с хлороформом, в знаменателе – после.

хлороформом выравниваются для всех рассмотренных конформеров. Все валентные углы C–O–C' равны между собой и составляют 117.0° ± 0.3°. Межплоскостные углы ω между фенильными кольцами узла Ph–O–Ph' также выравниваются между собой и принимают значение 64.0° ± 1.3°. Разница в величинах энергетических минимумов для комплексов всех изученных конформеров не превышает 1.70 кДж/моль (табл. 5). Другими словами, комплексообразование хлороформа с атомами кислорода полиэфиримидов в узле Ph–O–Ph' приводит к сокращению количества типов конформеров за счет сближения их геометрических параметров, т.е. к конформационной однородности полимерной цепи. Следствием этого является упрощение колебательного спектра ПЭИ в области колебания связей и углов узла Ph–O–Ph', что и наблюдается в эксперименте.

Примечательно, что наибольшая величина энергии комплексообразования характерна для конформеров с более высокими энергетическими минимумами и существенными отличиями по геометрии по сравнению с наиболее энергетически выгодными. Так, конформер III с изопропилиденовой группой и конформер IV с гексафторизопропилиденовой при значении валентных углов 119.4° и 114.2° и значениями межплоскостных углов 84° и 85.2° образуют комплексы с хлороформом с величиной энергии комплексообразования ($\Delta E_{компл}$) около 30 кДж/моль (табл. 5).

Расчет колебательного спектра комплексов конформеров узла Ph–O–Ph' (табл. 1) с хлороформом дает в этой области спектра либо одну теоретическую полосу 1253 $см^{-1}$ с различной интенсивностью для разных конформеров (рис. 6, полосы *3* и *4*), либо близкие к ней по положению. Как показано выше, расчет колебательных спектров разных конформеров (типа II и III) узла Ph–O–Ph' без хлороформа дает два теоретических значения волнового числа в этой области: 1252 $см^{-1}$ для конформера II и 1262 $см^{-1}$ для конформера III. Уменьшение количества полос в расчетном колебательном спектре хорошо соотносится с квантово-химическими и экспериментальными данными.

Влияние конформационной однородности полимерной цепи на транспортные параметры ПЭИ

Анализ профилей потенциальной поверхности вращения для комплексов ПЭИ – хлороформ всех конформеров, достроенных до модели ПЭИ (табл. 2), показал, что диапазон углов вращения с минимальными значениями потенциальной энергии значительно уменьшается по сравнению с потенциальными кривыми вращения для моделей без хлороформа (рис. 8). Таким образом, уменьшение количества и типов конформеров, и, следовательно, конформационная упорядоченность полимерной цепи может быть достигнута без изменения химического состава мономерного зве-

на, только выбором растворителя. Барьеры вращения существенно повышаются, что приводит к увеличению жесткости цепи. При этом увеличиваются значения коэффициентов проницаемости пленок, сформированных из хлороформа, по сравнению с пленками того же ПЭИ, сформированными из ТГФ, для которого взаимодействия типа растворитель–полимер не наблюдалось [14]. Медленная десорбция хлороформа из пленок (в течение двух–трех месяцев) при комнатной температуре и давлении дает возможность сохранять конформационную однородность и упорядоченность цепи при снижении барьеров вращения, что приводит к уменьшению ее жесткости и, следовательно, к снижению проницаемости. Можно полагать, что тем самым достигается некоторое уплотнение упаковки полимерных цепей в пленке, размер "полостей" между фрагментами цепей выравнивается, что вызывает резкое повышение эффективности газоразделения: селективность проницаемости повышается в несколько раз по сравнению с параметрами, измеренными для той же пленки, полученной в "стандартных" условиях сушки (табл. 6).

Прогноз и экспериментальное подтверждение влияния геометрических параметров полимерной цепи на транспортные свойства пленок ПЭИ

Замена в диангидридном фрагменте ПЭИ дифенилдиметильного узла *мета*-фенильным, т.е. повышение доли дифенилэфирных развязок на мономерное звено, должна приводить, по нашему мнению, к большей разупорядоченности полимерной цепи до образования ассоциатов с хлороформом и соответственно к большей упорядоченности полимерной цепи при формировании пленки из хлороформа (ПЭИ III). В то же время при

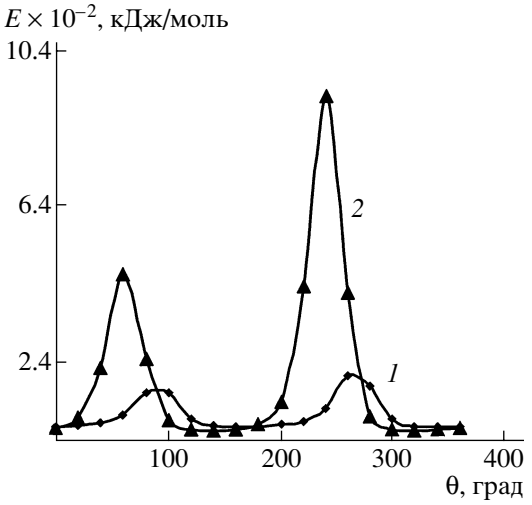


Рис. 8. Потенциальная кривая внутреннего вращения конформера III в узле Ph–O–Ph'–$C(CH_3)_2$–Ph" до образования комплекса с хлороформом (*1*) и после комплексообразования (*2*).

формировании пленки из ТГФ, не образующего ассоциаты и не приводящего к упорядочению конформационного состава узлов Ph–O–Ph', для ПЭИ III должен реализовываться больший набор конформеров этого узла, чем для ПЭИ II. При формировании пленок из хлороформа у ПЭИ III степень упорядочения исходной пленки должна быть выше, чем у ПЭИ II, а при отжиге при T_c – выше степень разупорядочения. Эксперимент полностью подтверждает эти выводы: в ИК-спектре пленок ПЭИ до отжига (рис. 9а) относительная интенсивность полосы поглощения комплекса при 1250 $см^{-1}$ для ПЭИ III (спектр *2*) больше, чем для ПЭИ II (спектр *1*). После отжига (рис. 9б) интенсивность полос поглощения при 1250 и 1262 $см^{-1}$ в ПЭИ III становится практически равной, в то время как у ПЭИ II интенсивность полосы при 1262 $см^{-1}$ значительно ниже, чем полосы при 1250 $см^{-1}$. Учитывая результаты расчета ко-

Таблица 6. Влияние условий приготовления пленок ПЭИ на транспортные параметры (T = 35°C) [10, 11]

Образец	Коэффициент проницаемости P, Баррер					Селективность $\alpha = P_1/P_2$			
	H_2	He	O_2	N_2	CO_2	O_2/N_2	He/N_2	CO_2/N_2	H_2/N_2
ПЭИ I	8.87 / 6.67	10.50 / 8.45	0.81 / 0.68	0.17 / 0.08	2.76 / 2.16	4.7 / 8.4	61 / 105	16 / 27	51 / 83
ПЭИ II	6.96 / 5.72	7.85 / 6.41	0.56 / 0.29	0.11 / 0.05	1.75 / 1.29	5.0 / 5.8	71 / 129	16 / 26	63 / 115

Примечание. В числителе – пленки ПЭИ I и ПЭИ II приготовленные по "стандартной" методике, в знаменателе – те же пленки после медленной десорбции хлороформа.

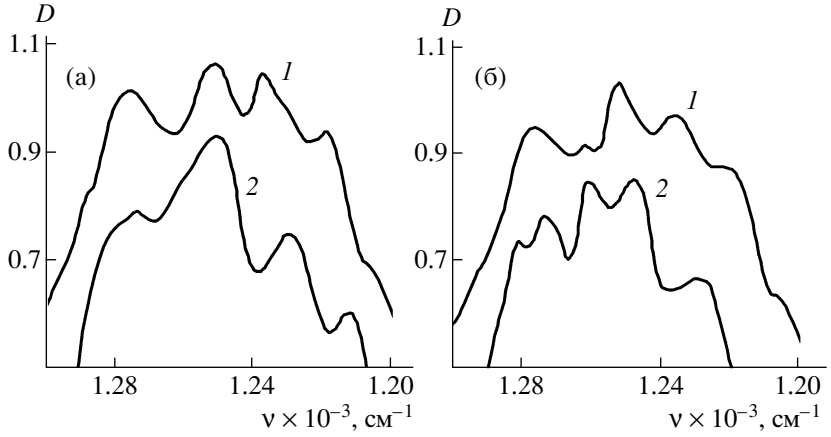


Рис. 9. Фрагмент ИК-спектра пленок ПЭИ II (*1*) и ПЭИ III (2), сформированных из хлороформа до (а) и после отжига (б).

лебательного спектра различных конформеров (рис. 6) и анализа конформеров узла Ph–O–Ph' до и после комплексообразования с хлороформом (табл. 4, 5) можно заключить, что при формировании пленок из хлороформа количество конформеров с наиболее энергетически выгодной геометрией выше у ПЭИ III, чем у ПЭИ II. Бóльшая конформационная однородность пленок первого обусловлена наличием узла Ph–O–Ph'–O–Ph". Полоса поглощения при 1262 $см^{-1}$, соответствующая конформерам с геометрией типа III, фиксируется в спектре ПЭИ после отжига, причем тетраэдрический узел Ph'–$C(CH_3)_2$–Ph" в ПЭИ II проявляет стабилизирующие свойства и по отношению к соседнему узлу Ph–O–Ph', уменьшая степени свободы в колебаниях этого узла и способствуя меньшей разупорядоченности полимерной цепи по сравнению с ПЭИ III.

Если степень упорядоченности и конформационная однородность полимерной цепи увеличивают селективность газоразделения, то для пленок ПЭИ III медленное удаление хлороформа должно приводить к большему эффекту, чем для ПЭИ I и ПЭИ II. Результаты сравнения транспортных параметров пленок ПЭИ II и ПЭИ III, выдержанных в течение 2 месяцев до практически полной десорбции хлороформа, представлены в табл. 7.

При увеличении коэффициентов проницаемости в 2 раза у так называемых "быстрых" газов (H_2 He, O_2) резко возрастает селективность газоразделения таких пар газов, как O_2/N_2, He/N_2, H_2/CH_4 и H_2/N_2. Для пары O_2/N_2 ПЭИ III находится в ряду самых высокоселективных полимеров, что делает этот полимер чрезвычайно привлекательным материалом для мембранного газоразделения.

Уменьшение в цепи ПЭИ доли фенил-эфирных развязок на мономерное звено и, следовательно, снижение количества узлов с мелкомасштабной подвижностью должно способствовать повышению жесткости цепи и соответственно увеличению коэффициентов проницаемости. В ПЭИ IV (табл. 1), известному как промышленно производимый продукт Ultem [15], возможность существования различных типов конформеров существенно ниже, чем в ПЭИ I–ПЭИ III, в результате чего ИК-спектр этого полимера должен

Таблица 7. Влияние конформационной однородности полимерной цепи ПЭИ на транспортные параметры (T = 35°C) [10, 11]

Образец	Коэффициент проницаемости P, Баррер						Селективность $\alpha = P_1/P_2$				
	H_2	He	O_2	N_2	CO_2	CH_4	O_2/N_2	He/N_2	CO_2/N_2	H_2/N_2	H_2/CH_4
ПЭИ II	5.72	6.41	0.29	0.05	1.29	0.044	5.8	129	26	115	129
ПЭИ III	10.60	14.20	0.44	0.04	1.31	0.037	10	330	31	250	290

Примечание. Все параметры измерены для пленок после медленной десорбции хлороформа.

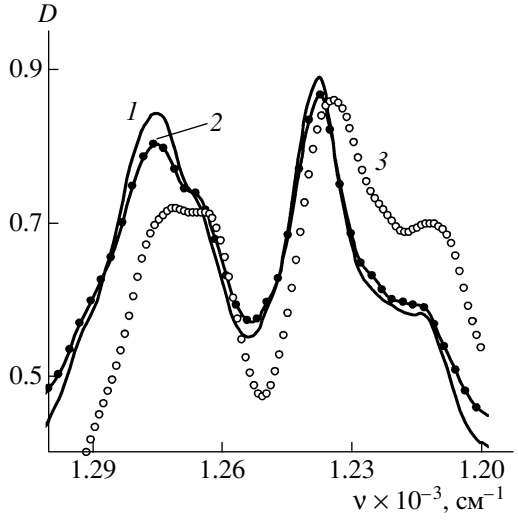


Рис. 10. Фрагмент ИК-спектра ПЭИ IV: *1* – исходная пленка; *2* – та же пленка после отжига; *3* – ПЭИ IV, прессованный с KBr.

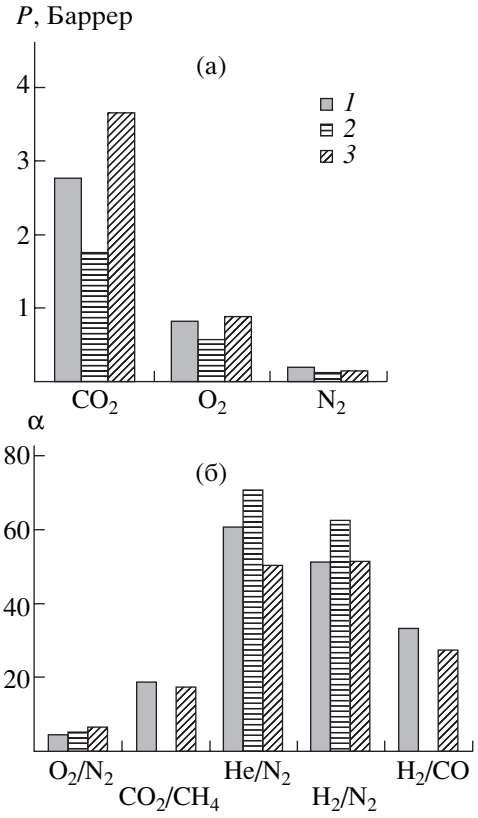


Рис. 11. Транспортные характеристики: коэффициент проницаемости *P* (а) и селективность газоразделения α (б) для разных газов, полученные при "стандартных" условиях приготовления пленок ПЭИ I (*1*); ПЭИ II (*2*) и ПЭИ IV (3). *T* = = 20°C [15].

упрощаться. Более геометрически стабильная структура ПЭИ IV за счет строгой геометрии узла Ph'–$C(CH_3)_2$–Ph" должна мало изменяться как при образовании ассоциатов с хлороформом, так и при отжиге пленки, десорбции растворителя и разрушении водородных связей. Экспериментальные данные подтверждают наши предположения (рис. 10). Количество полос в области смешаных колебаний С–О (1200–1300 $см^{-1}$) заметно меньше, чем в спектрах ПЭИ I – ПЭИ III. Полоса поглощения 1264 $см^{-1}$ в спектре образца ПЭИ IV, прессованного с KBr, имеющая приблизительно равную интенсивность с соседней полосой 1270 $см^{-1}$, при формировании пленки из хлороформа переходит в плечо при полосе 1270 $см^{-1}$. После отжига ее относительная интенсивность несколько возрастает, но соотношение интенсивностей полос 1270 и 1264 $см^{-1}$ в исходной пленке и пленке после отжига изменяется мало. Исходя из этого, следует ожидать, что медленное удаление хлороформа из пленок ПЭИ IV будет меньше изменять их транспортные свойства. По жесткости цепи, и, следовательно, по значениям коэффициентов проницаемости, ПЭИ IV должен превосходить ПЭИ II (за счет более короткого диаминного фрагмента) и быть сравнимым с ПЭИ I (увеличение жесткости цепи обусловлено наличием групп $–CF_3$). Экспериментальные данные подтверждают сказанное выше: значения коэффициентов проницаемости у ПЭИ IV выше, чем у ПЭИ II, значения селективности газоразделения сравнимы (рис. 11). Отметим, что все данные приведены для пленок, сформированных из хлороформа по "стандартной" методике, без медленного удаления остаточного растворителя.

Таким образом, проведенные исследования помогают понять механизм влияния молекулярной подвижности и геометрии цепи на транспортные свойства ПЭИ, подойти к пониманию механизма мелкомасштабной подвижности полимерной цепи и ее роли в процессах газоразделения.

Повышение барьеров вращения узла Ph–O–Ph' является причиной увеличения жесткости цепи и вызывает рост газопроницаемости полимерных пленок. Выравнивание геометрических параметров этого же узла приводит к уменьшению количества изоэнергетических конформеров, повышению конформационной однородности цепи и обусловливает рост селективности газоразделения. Найденные закономерности влияния хими-

ческого состава и строения мономерного звена позволяют не только объяснять поведение известных полиэфиримидов в процессе газоразделения, но и прогнозировать транспортные свойства других полимеров этого класса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ямпольский Ю.П., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 11. С. 1894.
2. *Platé N.A., Yampolskii Yu.P.* Polymeric Gas Separation Membranes / Ed. by Paul D.R., Yampolskii Yu.P. Boca Raton: CRC Press, 1994. P. 155.
3. *Pixton M.R., Paul D.R.* Polymeric Gas Separation Membranes / Ed. by Paul D.R., Yampolskii Yu.P. Boca Raton: CRC Press, 1994. P. 83.
4. *Platé N.A., Durgaryan S.G., Khotimskii V.S., Teplyakov V.V., Yampolskii Yu.P.* // J. Membr. Sci. 1990. V. 52. № 13. P. 289.
5. *Finkelshtein E.Sh., Makovetskii K.L., Yampol'skii Yu.P., Portnykh E.B., Ostrovskaya I.Ya., Kaliuzhnyi N.E., Pritula N.A., Golberg A.I., Yatsenko M. S., Plate N.A.* // Makromol. Chem. 1991. V. 192. № 1. P. 1.
6. *Costello L.M., Koros W.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 32. № 4. P. 701.
7. *Yampolskii Yu.P., Bespalova N.B., Finkelshtein E.Sh., Bondar V.I., Popov A.V.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 10. P. 2872.
8. *Матвелашвили Г.С., Власов В.М., Русанов А.Л., Казакова Г.В., Анисимова Н.А., Рогожникова О.Ю.* // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 6. С. 293.
9. *Abadie M., Izri-Zinina I., Шевелева Т.С., Комарова Л.Г., Русанов А.Л., Выгодский Я.С., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Вацадзе И.А.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 922.
10. *Алентьев А.Ю.* Дис. … д-ра хим. наук. М.: ИНХС РАН, 2003.
11. *Алиев А.Д., Чалых А.Е., Герасимов В.К., Балашова Е.В., Алентьев А.Ю., Ямпольский Ю.П., Степаненко В. Ю.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 6. С. 973.
12. *Костина Ю.В., Бондаренко Г.Н., Алентьев А.Ю., Ямпольский.* Ю.П. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 1. С. 41.
13. *Yampolskii Yu.P., Bondarenko G.N.* // Polymer. 1998. V. 39. № 11. P. 2241.
14. *Костина Ю.В., Бондаренко Г.Н., Алентьев А.Ю., Ямпольский.* Ю.П. // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. Йошкар-Ола; Уфа; Казань; М.: Изд-во Марийского гос. техн. ун-та, 2005. Вып. XII. Ч. 1. С. 398.
15. *Алентьев А.Ю., Ямпольский Ю.П., Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю., Казакова Г.В., Комарова Л.Г., Пригожина М.П.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1566.

Effect of Structure and Conformational Composition on the Transport Behavior of Poly(ether imides)

Yu. V. Kostina, G. N. Bondarenko, A. Yu. Alent'ev, and Yu. P. Yampol'skii

Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

e-mail: julia@ips.ac.ru

Abstract—With the example of two isostructural poly(ether imides), the effects of isopropylidene and hexafluoroisopropylidene groups and hydrogen bonding with chloroform on changes in geometry and energy parameters of polymer chains have been analyzed. The relationship between changes in the geometry characteristics of polymer chains and the gas-separation behavior of films cast from these poly(ether imides) has been established. It has been shown that an increase in permeability is related to a rise in rotation barriers and, consequently, to enhancement of chain rigidity, while the improvement of gas-separation selectivity is associated with a reduction in the amount of isoenergy conformers and an increase in the conformational uniformity of polymer chains. As was detected by FTIR spectroscopy and confirmed by quantum-chemical methods, the conformational nonuniformity and the small-scale mobility of poly(ether imide) chains are possible only in the Ph–O–Ph' fragment . The data obtained are applicable for estimation of the role of molecular mobility of polymer chains in the mechanism of gas or penetrant transfer through the polymer film and for predicting the transport behavior of polymers from this family. With the example of two other poly(ether imides), the prediction is confirmed by the experimental data on gas separation.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 1, с. 109–118

МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 541.64:539.2

АНАЛИЗ ВТОРИЧНОЙ СТРУКТУРЫ ГЛОБУЛ СОПОЛИМЕРОВ, СОСТОЯЩИХ ИЗ АМФИФИЛЬНЫХ И ГИДРОФИЛЬНЫХ ЗВЕНЬЕВ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ[1]

© 2007 г. В. А. Ермилов, В. В. Василевская, А. Р. Хохлов

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

Поступила в редакцию 25.04.2006 г.
Принята в печать 25.07.2006 г.

Методом компьютерного эксперимента исследован переход клубок–глобула в сополимерах, состоящих из амфифильных и гидрофильных мономерных звеньев. Показано, что структура глобул, образованных в таких системах, существенно зависит от скорости ухудшения качества растворителя. Полученная при "медленном охлаждении" глобула имеет цилиндрическую форму, ее ядро содержит большое количество гидрофильных групп. Глобула, сформированная при "быстром охлаждении", имеет спиральную конформацию, в которой все гидрофильные группы вытеснены на периферию. На один виток спирали в таких глобулах приходится от трех до пяти звеньев. Остов полимерной цепи в обоих случаях образует характерную зигзагообразную структуру со средним углом между соседними векторами связи около 60°. Это позволяет утверждать, что в глобулах сополимеров из амфифильных и гидрофильных звеньев наблюдаются детали вторичной структуры.

ВВЕДЕНИЕ

Важнейшая особенность глобулярных белков, делающая их отличными от глобул синтетических полимеров – растворимость и стабильность (отсутствие всяческих агрегатов) отдельных глобул в растворе даже при достаточно высоких концентрациях. Причиной растворимости белковых глобул является их особая организация, при которой ядро глобулы составляют гидрофобные звенья, а оболочку – гидрофильные. При этом плотность гидрофильной оболочки достаточна, чтобы защитить гидрофобные ядра белков от взаимодействия между собой [1–3].

Глобулы обычных синтетических полимеров, как правило, не имеют защитной гидрофильной оболочки и агрегируют в растворе даже при очень низких концентрациях. В серии недавних работ [4–9] было показано, что для сегрегации глобул синтетических макромолекул необходимо, чтобы макромолекула отвечала трем основным требованиям. Во-первых, это должен быть сополимер из гидрофобных H и гидрофильных P звеньев. Во-вторых, распределение звеньев H и P в макромолекуле должно отвечать особой так называемой белковоподобной статистике [4–7]. В-третьих, необходимо, чтобы гидрофильные мономерные звенья содержали как собственно гидрофильные, так и гидрофобные группы, т.е. были амфифильными на уровне отдельного мономерного звена [8, 9].

Вообще говоря, особенностью нести в одном звене одновременно гидрофильные и гидрофобные группы обладают многие синтетические полимеры (поли-1-винилимидазол, поли-N-изопропилакриламид, поли-2-этилакриловая кислота и т.д.). Амфифильными в этом смысле являются также молекулы белков. Будучи помещенными в непрерывную фазу эмульсии, мономерные звенья амфифильных макромолекул зачастую предпочитают размещаться не в объемах фаз, а на межфазных поверхностях, экспонируя соответствующие части звеньев в фазы с предпочтительными для них взаимодействиями. Такой взгляд на строение мономерных звеньев позволил ввести

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-33077), Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук и Федерального агентства по науке и инновациям Российской Федерации (контракты 02.434.11.3008 и 02.442.11.7427).

E-mail: vvvas@ineos.ac.ru (Василевская Валентина Владимировна).

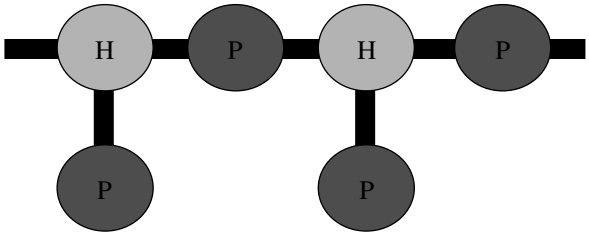


Рис. 1. Схематическое представление модели сополимера, состоящего из амфифильных и гидрофильных мономерных звеньев.

новую двумерную классификацию синтетических полимеров и аминокислот [10, 11].

Чтобы теоретически учесть дуалистическую природу мономерных звеньев реальных амфифильных полимеров, в работе [8] нами была введена новая модель амфифильного мономерного звена. В такой модели мономерное звено А представляется в виде гантельки, состоящей из гидрофобной Н и гидрофильной Р бусинок, соединенных связью фиксированной длины.

Методом молекулярной динамики нами был исследован коллапс макромолекул, состоящих из амфифильных мономерных звеньев А в плохом для бусинок Н растворителе [8]. 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 [9]. В случае белковоподобной статистики распределения звеньев глобула из звеньев Н и А имеет сферическую форму. При этом плотная гидрофильная оболочка практически полностью защищает глобулы от агрегации в плохом растворителе. Жесткие амфифильные макромолекулы формируют как цилиндрические глобулы с ярко выраженной блобной организацией цепи, так и коллагеноподобные и тороидальные глобулы [12]. В цилиндрических глобулах основная цепь заполняет последовательно части (блобы) цилиндрической глобулы, причем внутри каждого блоба цепь несколько раз меняет направление, а участки цепи, принадлежащие различным блобам, практически не пересекаются.

Необычность глобулярных структур амфифильных макромолекул делает компьютерные исследования таких систем очень привлекательными, поэтому мы продолжили свои исследования в данной области.

В настоящей работе мы рассмотрели регулярный сополимер, состоящий из гидрофильных Р и амфифильных А звеньев (рис. 1), и исследовали особенности перехода клубок–глобула и получаемых глобулярных структур в таких системах. Выбор модели обусловлен прежде всего логикой последовательности выполняемых нами исследований. С другой стороны, можно провести параллель между строением рассматриваемого нами модельного сополимера и строением реальных белков, если предположить, что амфифильные звенья А в модели соответствуют гидрофильным аминокислотным остаткам, а гидрофильные Р – атомным группировкам поляризованных пептидных связей. Разумеется, эта аналогия является весьма далекой и грубой. Тем неожиданнее оказалось, что, как будет показано ниже, макромолекула, состоящая из амфифильных и гидрофильных звеньев, в ряде случаев формирует глобулы с локальным порядком цепи, характерным для вторичной структуры некоторых реальных белков.

МОДЕЛЬ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В соответствии со сформулированной задачей был рассмотрен сополимер, состоящий из амфифильных А и гидрофильных Р звеньев. Амфифильные звенья моделировали в виде гантельки А, состоящей из гидрофобной Н и гидрофильной Р бусинок, связанных между собой жесткой связью с фиксированной длиной. Схематическое представление модели приведено на рис. 1.

Временную эволюцию системы находили посредством решения системы уравнений Ньютона методом молекулярной динамики. Для моделирования связей фиксированной длины использовали алгоритм RATTLE [13]. Длину связи принимали равной единице.

Взаимодействия исключенного объема несвязанных бусинок задавали потенциалом отталкивания типа Леннарда–Джонса:

$$u_{ev} = \begin{cases} 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{6} + \frac{1}{4}\right], & r_{ij} \le r_0 \\ 0, & r_{ij} > r_0 \end{cases} \quad (1)$$

Здесь r_{ij} – расстояние между взаимодействующими центрами i и j, $\sigma = \varepsilon = 1$, а $r_0 = 2^{1/6}$ – радиус обрезки потенциала. Параметры σ и ε задают метрическую и энергетическую шкалы соответственно.

Наводимые растворителем внутрицепные гидрофобно-гидрофильные взаимодействия определяли потенциалом типа Юкавы:

$$u_S(r_{ij}) = \frac{\varepsilon_{ab}\sigma}{r_{ij}} f(r_{ij}, r_C) h(r_C - r_{ij}), \quad (2)$$

где $f(r_{ij}, r_C) = \left[1 - \left(\frac{r_{ij}}{r_C}\right)^2\right]^2$ – экранирующая функция, $h(r)$ – функция Хевисайда; параметры ε_{ab} ($= \varepsilon_{HH}, \varepsilon_{PP}, \varepsilon_{HP}$) задают амплитуды взаимодействий между бусинками соответствующих типов; $r_C = 4\sigma$ – радиус экранировки этих взаимодействий.

Энергетические параметры взаимодействий ε_{HH}, ε_{PP}, ε_{HP} вводили как изменяемые параметры, варьируя которые можно управлять конформационными состояниями системы. 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. Ненулевой отрицательный параметр ε_{HP} характеризует отталкивание звеньев H и P, которое обеспечивает внутримолекулярную сегрегацию. В наших вычислениях параметры ε_{HP} и ε_{PP} были приняты равными –0.5 и оставались постоянными во всех вычислениях. 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. Были исследованы макромолекулы со степенью полимеризации $N = 128$ и 256. Параметр качества растворителя ε_{HH} варьировали в пределах 1–10, причем изменяли его как постепенно, с шагом $\Delta\varepsilon_{HH} = 0.5$ и длительным уравновешиванием в каждой точке, так и резко, со скачком параметра качества растворителя $\Delta\varepsilon_{HH} = 2$. Первый способ изменения качества растворителя экспериментально соответствует медленному изменению температуры или "медленному охлаждению", второй – "быстрому охлаждению". Расчет включал уравновешивание системы в течение 10^6 временных шагов и последующий сбор информации, который проводили в течение 5×10^6 шагов для каждой конформации. Для детального изучения конформационного состояния макромолекулы вычисляли ее радиус инерции R_g, угол β между последовательными векторами связи, а также введенный нами параметр спиральности η.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены зависимости радиуса инерции R_g от параметра качества растворителя ε_{HH}, полученные при "медленном охлаждении". Приведены результаты для макромолекул с $N = 128$ и 256. Видно, что по мере ухудшения качества растворителя (росте параметра ε_{HH}) радиус инерции R_g уменьшается, и макромолекула претерпевает конформационный переход клубок–глобула. Интересно, что процесс коллапса макромолекулы проходит в две стадии.

Первая стадия коллапса совершается в относительно узком энергетическом интервале ε_{HH} и характеризуется значительным изменением радиуса инерции R_g. Она завершается формированием конформации ожерелья из мицеллоподобных структур ($\varepsilon_{HH} \sim 2.5$, $N = 256$). Примеры таких конформаций приведены на рис. 3а, 3б. По мере дальнейшего ухудшения качества растворителя в результате компактизации ожерельеподобной конформации образуется цилиндрическая глобула, что можно рассматривать как вторую стадию коллапса.

Физическая картина образования ожерельеподобной конформации на первой стадии коллапса во многом схожа с процессом мицеллообразования в разбавленном растворе ПАВ [14]. Структурно внутрицепные мицеллы, составляющие ожерельеподобные конформации, сходны с мицеллами обычных низкомолекулярных ПАВ. Однако в случае низкомолекулярного ПАВ мицелообразование происходит только при достижении раствором определенной концентрации, при которой трансляционная энтропия молекул ПАВ становится слишком малой, чтобы препятствовать образованию агрегатов. В случае амфифильной макромолекулы для формирования

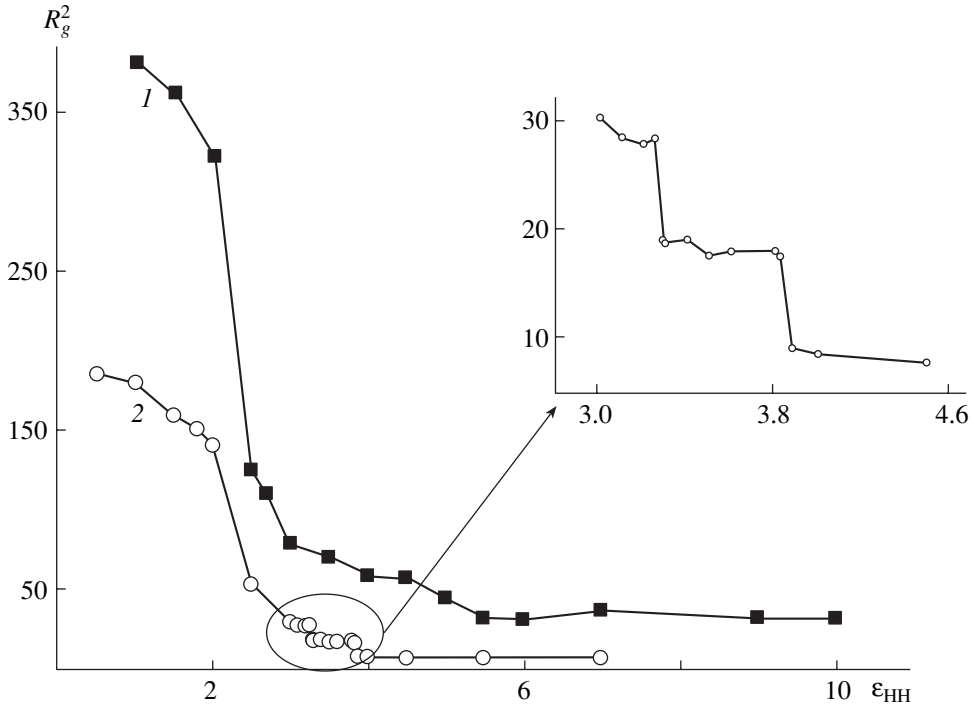


Рис. 2. Зависимость радиуса инерции цепи R_g от параметра гидрофобного притяжения ε_{HH} для цепей $N = 128$ (*1*) и 256 (*2*).

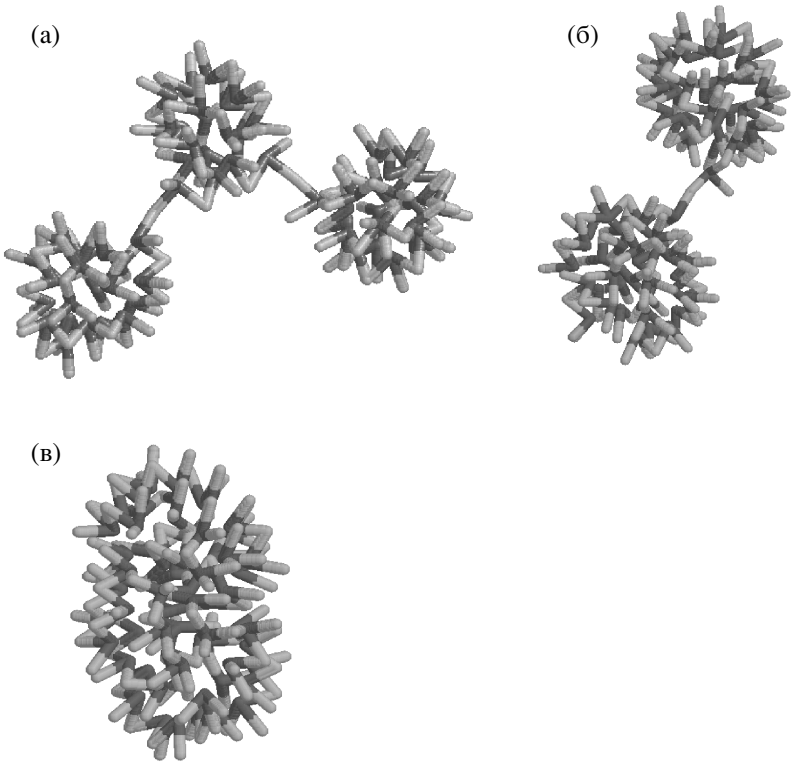


Рис. 3. Мгновенные снимки конформаций цепи из $N = 128$ звеньев при $\varepsilon_{HH} = 2.5$ (а), 3.5 (б) и 5 (в).

внутримолекулярных мицелл не нужна никакая критическая концентрация мономеров, поскольку из-за связанности в цепь их трансляционная энтропия мала и вносит несущественный вклад в свободную энергию по сравнению с агрегационным членом. Это делает выгодным внутрицепное мицеллообразование в амфифильных макромолекулах на начальном этапе коллапса, когда цепь находится в "разреженном" клубковом состоянии.

На второй стадии коллапса, когда осуществляется переход ожерельеподобной конформации в цилиндрическую глобулу, в случае коротких цепочек (N = 128) при ухудшении качества растворителя (увеличении ε_{HH}) агрегационное число мицелл растет, мицеллы укрупняются, а их количество сокращается (рис. 3). Радиус инерции R_g изменяется при этом дискретным образом (рис. 2, врезка). Скачки на зависимости радиуса инерции R_g от параметра ε_{HH} наблюдаются в тех точках, где уменьшается на единицу количество мицелл. В случае более длинных цепочек (N = 256) скачки на зависимостях $R_g(\varepsilon_{HH})$ не были замечены (рис. 2). При увеличении параметра ε_{HH} отдельные мицеллы ожерельеподобной конформации сближаются и образуют в итоге цилиндрическую глобулу. Полученная в результате этого процесса глобула имеет ярко выраженную блобную структуру.

Компьютерные исследования показали, что формирование вытянутых цилиндрических глобул типично для макромолекул с амфифильными мономерными звеньями A. Так, нами было показано [8, 9], что цилиндрическими являются глобулы гомополимеров из амфифильных звеньев A и глобулы регулярных сополимеров A_xH_x из амфифильных A и гидрофобных H звеньев. Причина формирования цилиндрических глобул во всех этих случаях следующая: при такой форме глобулы вследствие большой поверхности обеспечивается более полная сегрегация гидрофобных H и гидрофильных P групп звена. Отметим, что в исследуемом случае макромолекула содержит сильно не совместимые с гидрофобными группами H гидрофильные группы P не только в мономерном звене A, но и в основной цепи, и потому данный эффект становится еще более выраженным.

Наши вычисления показали, что для сополимера из амфифильных A и гидрофильных P звеньев форма глобулы макромолекулы, образованной в результате "быстрого охлаждения" (т.е. при резком ухудшении качества растворителя), существенно отличается от формы глобулы, полученной при "медленном охлаждении". "Быстрое охлаждение" системы осуществляли следующим образом. Клубковая конформация системы уравновешивалась при некотором значении параметра ε_{HH}. Затем выставляли значение параметра $\varepsilon_{HH} = \varepsilon_{HH} + \Delta\varepsilon_{HH}$, где $\Delta\varepsilon_{HH} = 2$, и проводили уравновешивание системы при новом значении параметра гидрофобного притяжения.

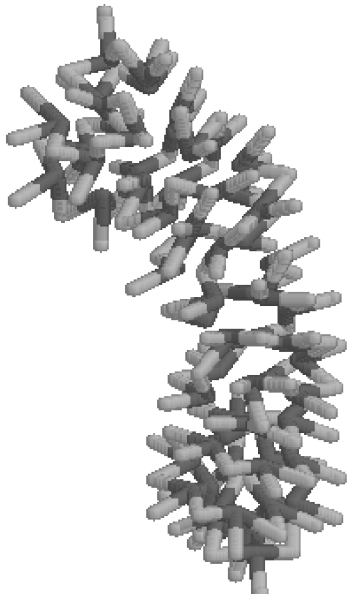


Рис. 4. Мгновенный снимок глобулы, полученной в результате "быстрого охлаждения". N = = 128.

На рис. 4 представлен мгновенный снимок глобулы, образованной при "быстром охлаждении". Видно, что такая глобула имеет более вытянутую форму (для сравнения см. рис. 3в), и в ней явно просматривается спиральный характер упаковки цепи. Вычисления показали, что энергетически более выгодным является состояние глобулы, сформированной при "медленном охлаждении". Так, энергия глобулы из N = 128 звеньев, образованной при "медленном охлаждении", равна –8.05, а энергия глобулы из такой же цепи, сформированной "быстрым охлаждением" при изменении параметра ε_{HH} от 2 до 4, составляет –6.94. Таким образом, в последнем случае состояние глобулы отвечает не абсолютному, а локальному минимуму энергии. Наши вычисления показали

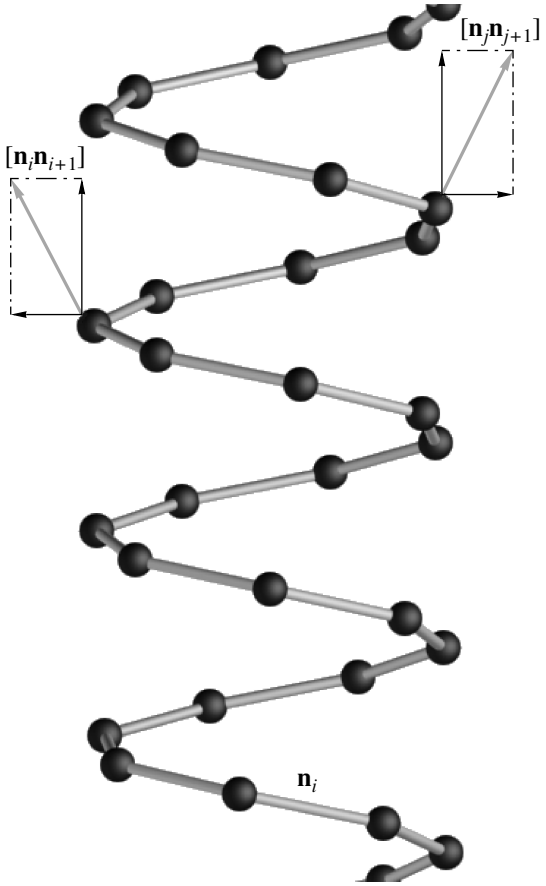


Рис. 5. Идеальная спиральная конформация; $\mathbf{n}_i$ – вектор связи между соседними по цепи звеньями.

(см. ниже), что это состояние является достаточно стабильным: оно не разрушается при длительных компьютерных расчетах. Иными словами, однажды попав в такое состояние, цепь никогда не сможет выйти из него.

Для детальной характеристики внутренней структуры глобул был введен специальный параметр, характеризующий степень спирализации конформации – спиральный параметр $\langle\eta\rangle$.

Чтобы пояснить его физический смысл, рассмотрим правильную "идеальную" спиральную конформацию, образованную мономерными звеньями согласно параметрическому уравнению

$$\begin{cases} x(i) = a\sin(2\pi i/q) \\ y(i) = a\cos(2\pi i/q) \\ z(i) = iz_0 \end{cases} \qquad (3)$$

Здесь $a = \dfrac{\sqrt{1-z^2}}{2\sin(\pi/q)}$ – нормировочный параметр, который обеспечивает единичную длину векторов связи; q – число звеньев, приходящихся на один виток спирали; z_0 – шаг спирали. Шаг спирали z_0 показывает смещение последовательных в цепи звеньев вдоль оси $0Z$, по которой сориентирована спираль, и характеризует ее вытянутость.

Пример идеальной спиральной конформации, полученной согласно уравнению (3), приведен на рис. 5. Бусинками показаны звенья полимерной цепи, векторы связи $\mathbf{n}_i$ ($n_i = 1$) соединяют соседние по цепи звенья.

Определим спиральный параметр $\langle\eta\rangle$ как модуль суммы векторных произведений соседних по цепи векторов связи:

$$\langle\eta\rangle = \left|\sum_{i=0}^{N-1}[\mathbf{n}_i\mathbf{n}_{i+1}]\right| \qquad (4)$$

Ясно, что в случае идеальной спиральной конформации суммарный вектор $\left|\sum_{i=0}^{N-1}[\mathbf{n}_i\mathbf{n}_{i+1}]\right|$ направлен по оси спирали (в силу симметрии системы все перпендикулярные оси спирали составляющие векторного произведения векторов связи взаимно компенсируются), а его величина (модуль вектора $\langle\eta\rangle$) зависит от параметров спирали. На рис. 6 представлены зависимости спирального параметра $\langle\eta\rangle$ от шага z_0 и числа звеньев q, приходящихся на один виток.

Эти зависимости показывают, что величина параметра спиральности $\langle\eta\rangle$ может меняться в широких пределах в зависимости от значений параметров q и z_0. При увеличении шага спирали z_0, вытягивании спирали вдоль оси $0Z$, угол между соседними векторами связи $\mathbf{n}_i$ (рис. 5) растет, их векторное произведение уменьшается и соответственно падает значение параметра спиральности $\langle\eta\rangle$. При высоких значениях z_0 происходит постепенное вырождение спирали в прямую линию, для которой спиральный параметр $\langle\eta\rangle$ равен нулю. Параметр спиральности $\langle\eta\rangle$ уменьшается также при увеличении числа звеньев q на виток. В этом случае угол между соседними по цепи векторами связи растет вследствие уменьшения радиуса кривизны витка. Максимальное значение параметр спиральности $\langle\eta\rangle$ принимает при $q \sim 3$–5,

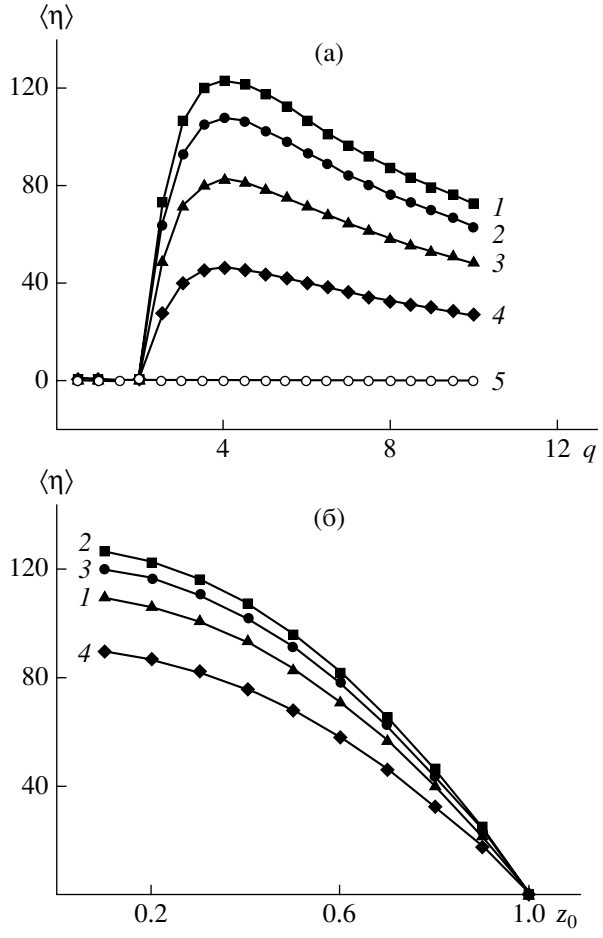


Рис. 6. Зависимости параметра спиральности ⟨η⟩ от параметров идеальной спирали q (а) и z_0 (б). а: q = 3 (*1*), 4 (*2*), 5 (*3*) и 8 (*4*). б: z_0 = 0.2 (*1*), 0.4 (*2*), 0.6 (*3*), 0.8 (*4*) и 1.0 (*5*).

$z_0 \sim 0.2$, т.е. когда на виток приходится от трех до пяти звеньев, а шаг ее невелик.

Если мы соединим звенья одного сорта (для определенности гидрофобные части амфифильных мономерных звеньев) глобулы, полученной в результате "быстрого охлаждения", то получим структуру, близкую к спиральной (рис. 7). Соединим векторами связи $\mathbf{n}_i$ последовательные вдоль цепи бусинки Н и введем параметр спиральности ⟨η⟩ как сумму векторных произведений последовательных вдоль цепи векторов связи $\mathbf{n}_i$ согласно уравнению (4).

Нами были рассчитаны усредненные значения параметров спиральности ⟨η⟩ для различных типов конформаций, характерных для исследуемой системы. Для спиральной конформации глобулы, полученной в результате "быстрого охлаждения"

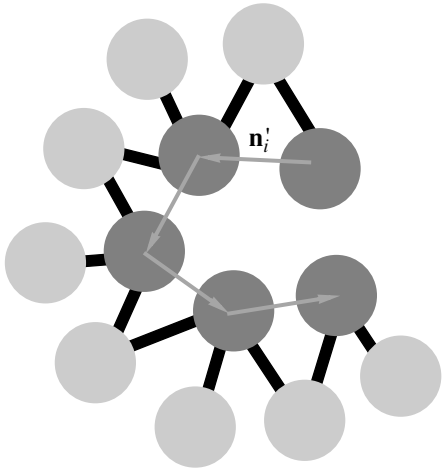


Рис. 7. Схематическое изображение витка спиральной конформации в глобуле, полученной в результате "быстрого охлаждения".

(N = 128), параметр спиральности ⟨η⟩ изменялся в пределах 15–20. Для глобул, полученных при "медленном охлаждении", параметр спиральности меньше (⟨η⟩ ~ 5). Для клубковых конформаций параметр спиральности ⟨η⟩ = 0. Поскольку в этом случае векторные произведения соседних векторов связи не скоррелированны друг с другом, они могут принимать любые значения и при усреднении по времени взаимно компенсируются.

Спиральная конформация, соответствующая глобуле, сформированной при "быстром охлаждении", имеет от трех до пяти амфифильных мономерных звеньев на виток: q = 3–5. Отметим, что значение параметра ⟨η⟩ для глобулы, сформированной при "быстром охлаждении", все-таки несколько ниже значения, рассчитанного для идеальных спиралей из 128 звеньев, для которых расчет дает ⟨η⟩ ~ 100 для z_0 = 0.4 и q = 3–5. Заниженное значение спирального параметра ⟨η⟩, полученное нами, объясняется наличием в спиральной глобуле участков с разным направлением закрутки цепи. Такие участки дают противоположные вклады в спиральный параметр ⟨η⟩, уменьшая его. Это связано с тем, что направленные вдоль оси спирали компоненты векторных произведений, входящие в состав параметра спиральности (рис. 5), меняют свой знак при смене направления закрутки. В то же время неосевые составляющие в силу выбора спирального параметра и симметрии спиральной конформации взаимно компенсируются при суммировании, не внося значительного вклада в значение параметра спиральности.

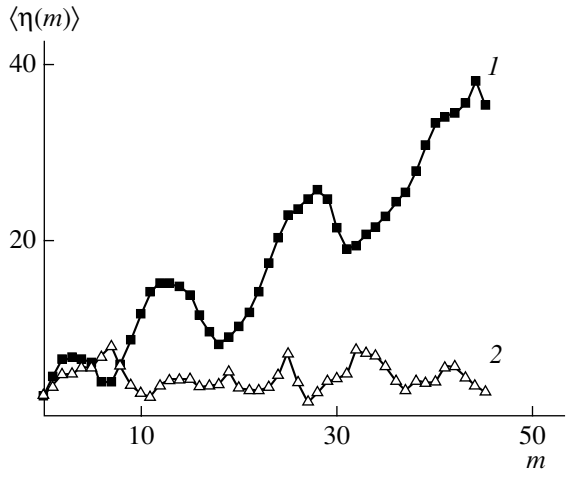


Рис. 8. Зависимость параметра спиральности $\langle\eta(m)\rangle$ начального участка цепи из $2m$ звеньев от номера пары звеньев m для спиральной глобулы (*1*) и клубка (*2*).

На рис. 8 приведены зависимости параметра спиральности $\langle\eta(m)\rangle$ начального участка цепи из $2m$ мономерных звеньев от номера m пары векторов связи для случаев спиральной глобулы и клубковой конформации цепочки с длиной

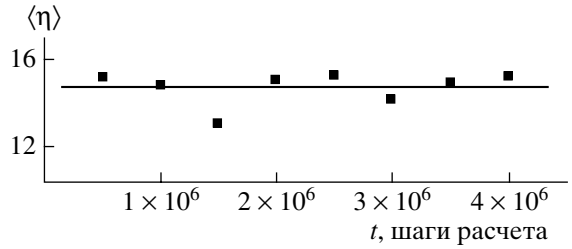


Рис. 9. Зависимость параметра $\langle\eta\rangle$ для спиральной конформации от времени t. $N = 128$, $\varepsilon_{HH} = 7$.

$N = 128$. Видно, что в случае спиральной глобулы (кривая *1*) с увеличением номера пары m параметр спиральности $\langle\eta(m)\rangle$ может как расти, так и уменьшаться. Изменение характера функции $\langle\eta(m)\rangle$ (увеличение, убывание) соответствует смене направления закрутки спирали. Видно, что спираль, как правило, является правозакрученной, но есть небольшие участки (от 13-го до 19-го, от 26-го до 30-го и от 44-го до 50-го мономерного звена), где спираль меняет направление и становится левозакрученной. В случае клубковой конформации (кривая *2*) параметр спиральности с увеличением номера звена не возрастает, а вслед-

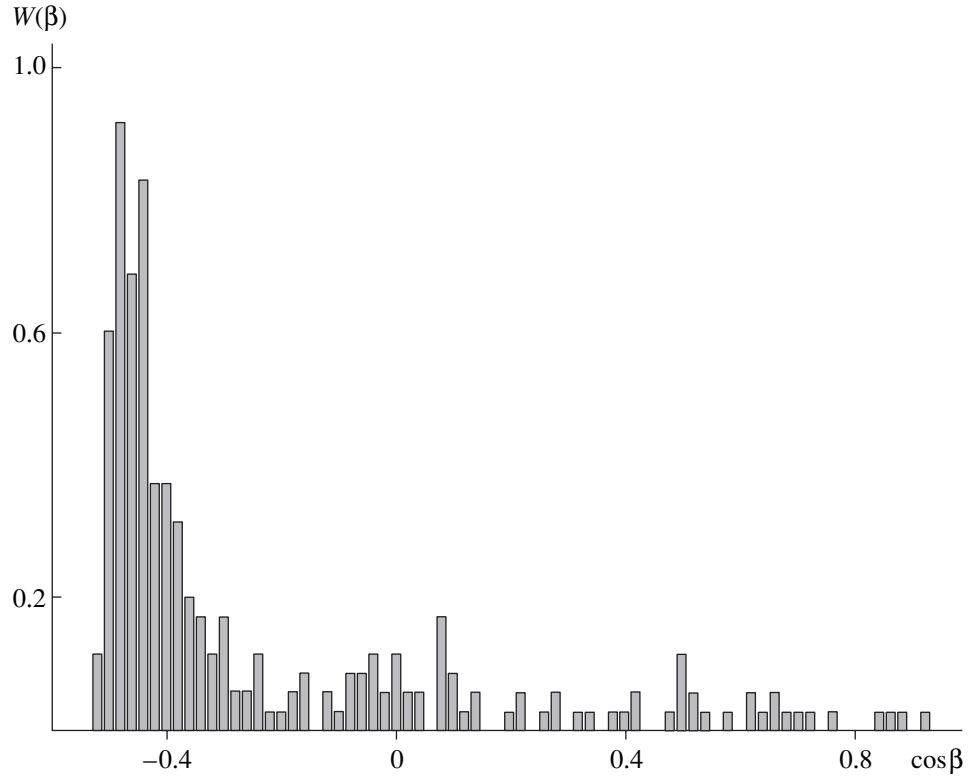


Рис. 10. Гистограмма угла β между соседними по цепи векторами связи для глобулы из $N = 128$ звеньев при $\varepsilon_{HH} = 7$ (случай "медленного охлаждения").

ствие хаотичной структуры клубкового состояния флуктуирует около некоторой малой величины.

Мы также использовали спиральный параметр $\langle\eta\rangle$ для оценки устойчивости полученных в результате "быстрого охлаждения" спиральных конформаций. На рис. 9 представлена временна́я зависимость спирального параметра $\langle\eta\rangle$ глобулярной конформации, полученной в результате коллапса цепи из 128 мономерных звеньев при резком изменении качества растворителя от $\varepsilon_{HH} = 2$ до 4. Видно, что параметр $\langle\eta\rangle$ в этом случае достаточно высок ($\langle\eta\rangle = 15.3$) и остается стабильным в длительном временно́м интервале проведения эксперимента (5×10^6 шагов расчета). Это позволяет говорить о высокой стабильности спиральных конформаций глобул, сформированных при "быстром охлаждении" сополимеров из гидрофильных и амфифильных звеньев.

При детальном рассмотрении мгновенных снимков глобулярных и ожерельеподобных конформаций можно заметить, что эти указанные компактные конформации обладают вторичной структурой, а именно, имеет место зигзагообразный локальный порядок упаковки остова молекулы в глобулу. Для количественной оценки данного явления нами были построены гистограммы углов β между соседними по цепи векторами связи. Пример гистограммы приведен на рис. 10.

Видно, что на гистограмме существует ярко выраженный максимум при $\cos\beta \sim 0.5$, при этом угол $\beta \sim 60°$. Иными словами, соседние векторы связи ориентируются по отношению друг к другу преимущественно под одинаковыми углами. Такая упаковка остова молекулы обусловлена внутримолекулярной сегрегацией звеньев H и P 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

Проведено компьютерное моделирование макромолекул, состоящих из амфифильных и гидрофильных звеньев. При ухудшении качества селективного растворителя для звеньев H макромолекула претерпевает переход клубок–глобула. В зависимости от скорости "охлаждения", с которой формируются глобулы, они могут иметь цилиндрическую форму либо закручиваться в спираль. Спиральные конформации, наблюдавшиеся в наших экспериментах, не являются идеальными. В некоторых точках изменяется направление закрутки спирали, что приводит к значительному снижению параметра спиральности по сравнению с таковым для соответствующих идеальных спиралей. Интересно, что в глобулах наблюдается зигзагообразный локальный порядок упаковки остова с наиболее вероятным углом между соседними векторами связи порядка 60°. Расчеты показали, что в спиральных конформациях на один виток приходится от трех до пяти амфифильных звеньев. Это число оказалось неожиданно близким к числу аминокислот, приходящихся на один виток в α-спирали, где оно равно 3.6. Сложно судить, насколько случайно или закономерно такое совпадение, и, по-видимому, для этого нам потребуется провести дополнительные углубленные исследования сополимеров из амфифильных и гидрофильных звеньев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Волькенштейн М.В.* Биофизика. М.: Наука, 1981.

2. *Nelson D.L., Cox M.M.* Lehninger Principles of Biochemistry. New York.: Worth Publ., 2000.

3. *Финкельштейн А.В., Птицын О.Б.* Физика белка. М.: Книжный дом "Университет", 2002.

4. *Khokhlov A.R., Khalatur P.G.* // Physica. A. 1998. V. 249. № 1–4. P. 253.

5. *Khokhlov A.R., Khalatur P.G.* // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. № 17. P. 3456.

6. *Govorun E.N., Ivanov V.A., Khokhlov A. R., Khalatur P.G., Borovinsky A.L., Grosberg A.Y.* // Phys. Rev. E. 2001. V. 64. № 4. P. 040903.

7. *Gusev L.V., Vasilevskaya V.V., Makeev V.Ju., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // Macromolec. Theor. Simul. 2003. V. 12. № 8. P. 604.

8. *Vasilevskaya V.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 21. P. 10103.

9. *Vasilevskaya V.V., Klochkov A.A., Lazutin A.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 14. P. 5444.

10. *Okhapkin I.M., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R.* // Coll. Polym. Sci. 2005. V. 284. № 2. P. 117.

11. *Okhapkin I.M., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R.* // Colloid. Polym. Sci. 2006. V. 284. P. 575.

12. *Vasilevskaya V.V., Markov V.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. P. 144914.

13. *Andersen H.C.* // J. Comput. Phys. 1983. V. 52. № 1. P. 24.

14. *Фролов Д.Г.* Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1989.

Secondary Globular Structure of Copolymers Containing Amphiphilic and Hydrophilic Units: Computer Simulation Analysis

V. A. Ermilov, V. V. Vasilevskaya, and A. R. Khokhlov

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

e-mail: vvvas@ineos.ac.ru

Abstract—The coil–globule transition in copolymers composed of amphiphilic and hydrophilic monomer units has been studied by the computer simulation technique. It has been shown that the structure of globules formed in such systems substantially depends on the rate at which the solvent quality worsens. The globule resulting from slow cooling is cylinderical in shape, and its core contains a large amount of hydrophilic groups. The globule formed upon rapid cooling takes the helical conformation, in which all hydrophilic groups are displaced to the periphery. One helix turn of such globules contains 3–5 units. In both cases, the backbone of the polymer chain forms a typical zigzag-shaped structure with an average angle between neighboring bond vectors of about 60°. This fact implies that globules of copolymers consisting of amphiphilic and hydrophilic units comprise secondary structure components.

Высокомолекулярные соединения
Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 1, с. 119–124

УДК 541.64:536.4

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОЛИГОМЕРА *бис*-(АЗИДОМЕТИЛ)ОКСЕТАНА[1]

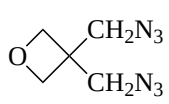
© 2007 г. В. В. Неделько, Б. Л. Корсунский, А. В. Шастин, Т. С. Ларикова, Э. Р. Бадамшина, В. П. Лодыгина, О. М. Ольхова, М. А. Заверкина

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

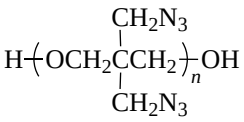
Поступила в редакцию 31.03.2006 г.
Принята в печать 15.06.2006 г.

Методами термогравиметрии, волюмометрии, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии изучены кинетика, продукты и механизм термической деструкции олигомера *бис*-(азидометил)оксетана в различных средах (вакуум, аргон, воздух) при 150–210°C. Кинетические параметры деструкции практически не зависят от среды, в которой деструктирует полимер. Процесс подчиняется кинетическому закону первого порядка и описывается уравнением Аррениуса $k = 10^{14.1 \pm 1.1}\exp[-161400 \pm \pm 4600)/RT]$ c^{-1}. Масс-спектрометрический анализ показал, что азот является доминирующим газообразным продуктом реакции. Сопоставление ИК-спектров исходного олигомера и конечного твердого продукта его термолиза свидетельствует о разрушении азидных групп при сохранении основных полимерных гетероцепей. Близость кинетических и активационных параметров изученной реакции к тем, что получены для алифатических азидов, а также данные по составу образующихся газов и структуре твердого продукта термолиза позволяют предположить, что механизм термической деструкции олигомера включает отщепление молекулы азота в лимитирующей стадии процесса и последующую сшивку макроцепей.

Олигомер *бис*-(азидометил)оксетана (**БАМО**) является высокоэнергетическим соединением и рассматривается как перспективный компонент ракетных топлив и пиротехнических составов [1]:



БАМО



Олигомер БАМО

Олигомер БАМО имеет более высокую положительную теплоту образования (ΔH_f^{293} = +957 кДж/моль), чем полиглицидилазид. При сополимеризации БАМО с 40–50 мол. % ТГФ значение ΔH_f сохраняет положительное значение, а образующиеся сополимеры эффективны в качестве связующих в твердотопливных составах [2]. В научном плане олигомер БАМО – интересная модель для исследования термического разложения органических азидов с полимерной спецификой. Публикации по термическому разложению олигомеров, полимеров и сополимеров БАМО [3–5] и их композиций с октогеном [6] свидетельствуют о первичном распаде азидных групп, сохранении основной полимерной цепочки при проведении деструкции в относительно мягких температурных условиях. Следует отметить, что опубликованные работы по распаду олигомеров и сополимеров БАМО носят в основном качественный характер. По литературным ссылкам,

[1] Работа выполнена при поддержке Совета Президента (Федеральная Программа государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации грант НШ 00-15-97451).

E-mail: vnedelko@icp.ac.ru (Неделько Вадим Викторович).

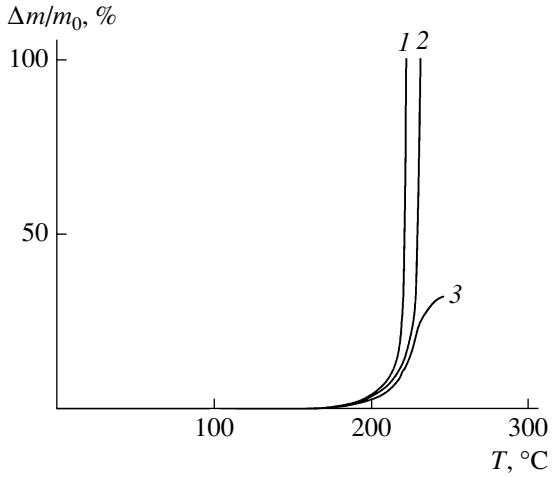


Рис. 1. Кинетика термического разложения олигомера БАМО на воздухе (*1*), в вакууме (*2*) и в аргоне (*3*). Навеска образца 10.0 мг. Скорость нагревания 4 град/мин. $\Delta m/m_0$ – относительная потеря массы.

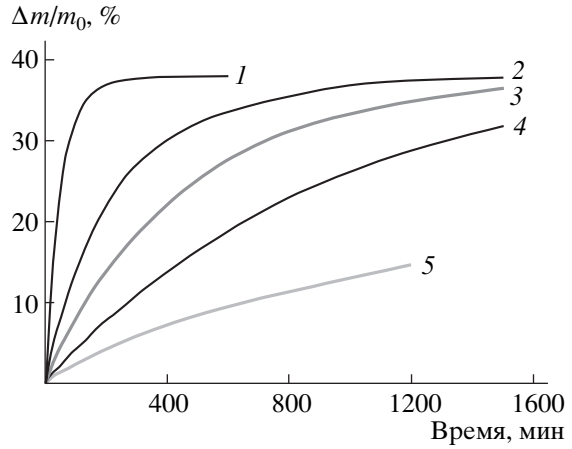


Рис. 2. Кинетика термического разложения олигомера БАМО в аргоне при 200 (*1*), 184 (*2*), 177 (*3*), 170 (*4*) и 162°C (*5*). Навеска образца 10.0–10.2 мг.

приведенным выше, можно судить о том, что большая часть таких публикаций содержится в научной периодике, отражающей исследования в области горения и взрыва, и зачастую не попадает в поле зрения исследователей высокомолекулярных соединений.

Олигомер БАМО получали катионной полимеризацией в растворе ДХ в присутствии этиленгликоля. В качестве катализатора использовали эфират трехфтористого бора. Синтез проводили с непрерывным вводом мономера в полимеризационную систему. При этом скорость подачи мономера подбирали таким образом, чтобы его концентрация в системе не превышала концентрацию катализатора [7]. Результирующий линейный олигомер имеет следующие характеристики: $M_n = 2025$, $M_w = 2830$, $M_w/M_n = 1.4$, OH = 1.25 мас. %, $T_{пл} = 50$–55°C. Элементный состав полученного олигомера: найдено, %: C 40.70, N 47.02, H 5.60, O 6.68; вычислено, %: C 35.78, N 48.87, H 4.88, O 10.47. Кинетические измерения осуществляли термогравиметрически с применением автоматических электронных термовесов АТВ-14М, сконструированных и изготовленных в Институте проблем химической физики РАН [8]. Конструкция термовесов позволяла изучать кинетику деструкции в условиях динамического вакуума (постоянная откачка продуктов распада из зоны реакции), на воздухе и в инертной среде (аргон, криптон, 1 атм). Эксперименты проводили как в изотермических условиях, так и в режиме программированного нагревания исследуемого образца. Для волюмометрических измерений применяли манометр Бурдона. Остаточное давление в манометре перед проведением термической деструкции не превышало 0.1 мм рт. ст. Константы скорости и активационные параметры деструкции рассчитывали компьютерным способом. Газообразные продукты разложения олигомера БАМО идентифицировали масс-спектрометрически (масс-спектрометр МИ-1201-В, ускоряющее напряжение 5000 В, энергия электронов 70 эВ, 25°C). ИК-спектры исходного олигомера БАМО и конденсированных продуктов его термической деструкции регистрировали на спектрофотометре "Specord M-82" (олигомер БАМО в виде пленки из раствора в хлористом метилене; конденсированные продукты термолиза – в таблетке с KBr).

На рис. 1 приведены кинетические кривые термической деструкции олигомера БАМО в условиях линейного нагревания образцов со скоростью 4 град/мин. При нагревании на воздухе заметные потери массы наблюдаются при $T > 50$°C. Процесс ускоряется при $T > 200$°C и заканчивается воспламенением образца олигомера при 220°C. К моменту воспламенения потеря массы олигомера БАМО близка к 30 мас. %. В условиях динамического вакуума кинетика деструкции практически та же, лишь температура воспламенения образца немного выше (228°C), а само воспламенение происходит при 34%-ной потере массы. В среде сухого чистого аргона воспламенения олиго-

мера БАМО не происходит, и при $T > 235$°C отмечается замедление процесса выхода летучих продуктов деструкции из образца. В быстрой стадии реакции образец теряет ~37% массы, что лишь незначительно выше той потери массы, которую можно было ожидать при отщеплении молекулы азота от каждой из азидных групп олигомера БАМО (33 мас. %).

Кинетические кривые термической деструкции олигомера БАМО в изотермических условиях в среде аргона при 160–200°C представлены на рис. 2. Процесс протекает по кинетическому закону первого порядка, что подтверждается спрямлением кинетических кривых в координатах $\ln(m_\infty - m) - t$, где m_∞ – полная потеря массы по завершении процесса, m – потеря массы образцом олигомера при времени реакции t. Константы скорости термической деструкции олигомера БАМО в среде аргона приведены ниже.

T, °C	200	184	177	170	162
$k \times 10^6$, c^{-1}	188 ± 12	43 ± 3	20 ± 1	12 ± 1	5.1 ± 0.4

Реакция подчиняется уравнению Аррениуса $k = 10^{14.1 \pm 1.1}\exp[-(161400 \pm 4600)/RT]$ c^{-1} ($r = 0.998$), в котором $R = 8.314$ Дж/моль K. Высокое значение коэффициента регрессии r свидетельствует о хорошем соответствии экспериментальных результатов. Величины энергии активации термодеструкции олигомера БАМО (161400 Дж/моль или 38600 кал/моль) и предэкспоненциального множителя ($10^{14.1}$ c^{-1}) характерны для термического распада алифатических азидов [9, 10].

Специальными опытами подтверждено отсутствие влияния природы среды, в которой осуществляли термическую деструкцию олигомера БАМО, на кинетику процесса. Константы скорости первого порядка при 200°C реакции на воздухе, в аргоне и в условиях динамического вакуума, приведенные ниже, а также глубины деструкции (отношение потери массы образца олигомера по завершению процесса к его начальной массе) мало изменяются при переходе от одной среды к другой.

Среда	Аргон	Воздух	Вакуум
$k \times 10^4$, c^{-1}	1.88 ± 0.12	1.93 ± 0.15	2.05 ± 0.22

Независимость кинетики термодеструкции олигомера БАМО от характера среды, в которой происходит термолиз олигомера, указывает на отсутствие вклада термоокисления в изученный процесс.

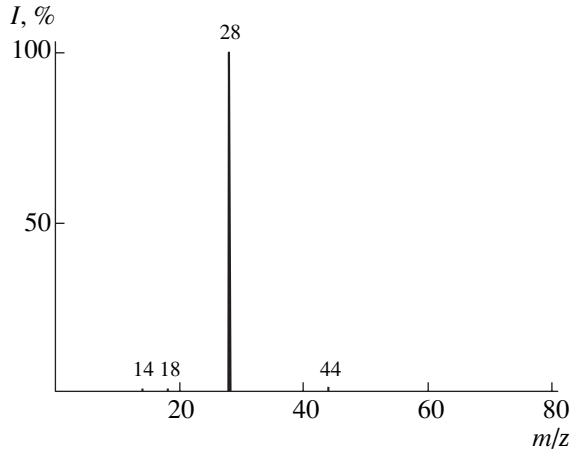


Рис. 3. Масс-спектр летучих в нормальных условиях продуктов термического разложения олигомера БАМО.

Волюмометрически показано, что при полном разложении 1 моля олигомера БАМО (в расчете на мономер) при 160–200°C образуется 2.24 моля азота. Этот результат хорошо согласуется с данными элементного анализа: содержание азота в конденсированном остатке составило 19.46%, тогда как при отщеплении двух молекул азота (в расчете на мономер) его содержание должно быть равно 22.83%. Анализ масс-спектра продуктов реакции, летучих при 25°C (рис. 3), свидетельствует о том, что азот – доминирующий газообразный продукт. В масс-спектре обнаруживаются пики с $m/z = 44$ (CO_2) и 18 (H_2O) с относительной интенсивностью 1.1 и 0.6% (100%-ной интенсивностью обладает пик с $m/z = 28$, отнесенный к молекулярному иону азота). Поскольку CO_2 и H_2O обнаружены лишь в следовых количествах, можно утверждать, что термическая деструкция олигомера БАМО не осложняется разрушением основной полимерной цепи.

Конденсированный остаток, образующийся в результате термического разложения олигомера БАМО, представляет собой не растворимый в различных растворителях порошкообразный продукт с высокой гидрофильностью. При многочасовом нагревании конденсированного остатка реакции в ДМАА не наблюдалось даже набухания, что свидетельствует о его густо сшитой структуре. Предварительно высушенный продукт реакции погло-

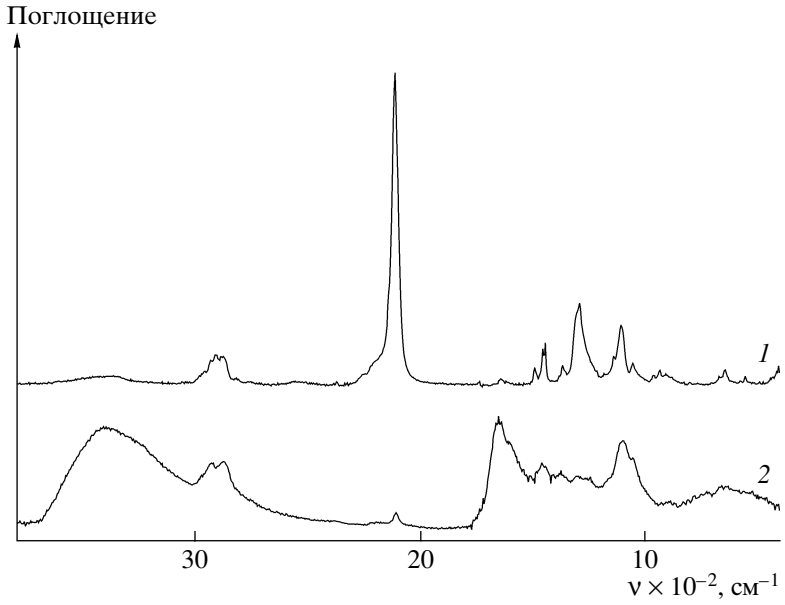
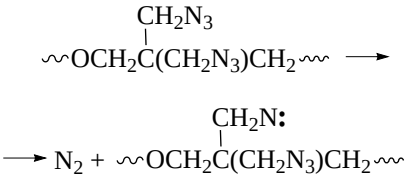


Рис. 4. ИК-спектр исходного олигомера БАМО (*1*) и конденсированного остатка его термического разложения в аргоне при 180°C (*2*).

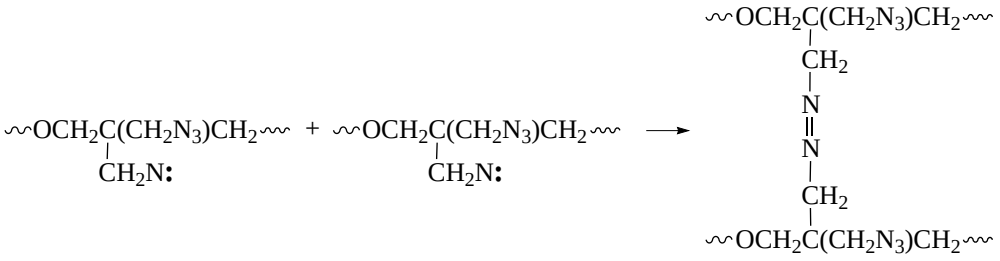
щает из воздуха до 25 мас. % воды при 16°C за 10 ч при относительной влажности окружающей среды 90%. ИК-спектры конденсированных продуктов термического разложения олигомера БАМО на воздухе, в аргоне и в вакууме практически совпадают, что дополнительно подтверждает отсутствие процессов термоокисления в ходе термической деструкции.

Сравнение ИК-спектров исходного олигомера БАМО и конденсированного остатка его термического разложения в аргоне при 180°C (рис. 4) свидетельствует об исчезновении полос, связанных с азидной группой (ν_a = 2109 см$^{-1}$ и ν_s = 1288 см$^{-1}$). В ИК-спектрах конденсированных продуктов термолиза появляется полоса при 1632 см$^{-1}$, которую можно отнести к валентному колебанию связей N=N или C=N. Простая эфирная связь, присутствующая в олигомере БАМО (ν = 1104 см$^{-1}$), сохраняется, а соответствующая ей полоса претерпевает лишь небольшой низкочастотный сдвиг (ν = 1092 см$^{-1}$). То же относится и к метиленовым группам. В ИК-спектрах конденсированных продуктов присутствуют также интенсивные широкие полосы с ν = 3408 и 1640 см$^{-1}$, указывающие на большое содержание адсорбированной воды. ИК-спектры свидетельствуют о наличии в конденсированном остатке следовых количеств гидроксильных групп. Этот факт был подтвержден также образованием уретана при взаимодействии остатка с изоцианатом, что нашло отражение в ИК-спектре: появилась небольшая полоса поглощения, характерная для карбонила уретановой группы. Упомянутая выше гидрофильность конденсированного остатка термодеструкции олигомера БАМО указывает на его высокую пористость, которая, вероятно, возникает в результате образования в ходе реакции азота и выхода его из массы образца в газовую фазу.

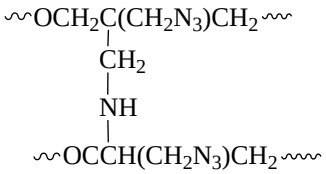
Близость кинетических и активационных параметров термической деструкции олигомера БАМО к тем, что получены при исследовании термического разложения алифатических азидов, наряду с данными по составу газообразных продуктов и структуре твердого остатка позволяют предположить, что в лимитирующей стадии деструкции олигомера БАМО происходит распад азидной группы с отщеплением молекулы азота:



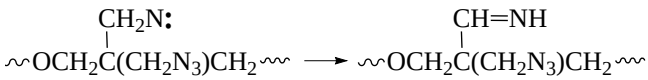
Образующийся нитрен может принять участие в трех конкурирующих реакциях. Объединение нитренов, принадлежащих разным макроцепям, ответственно за структурирование олигомера БАМО:



Частичное термическое разрушение мостиковых азогрупп с выделением азота объясняет образование более двух молекул азота (2.24) на один структурный элемент олигомера БАМО. Наличие сшивающего мостика с азогруппой не противоречит данным ИК-спектроскопии. Не исключено внедрение нитрена по связи С–Н, что также приводит к сшивке макроцепей:



Характер ИК-спектра твердого остатка термолиза не противоречит образованию предлагаемой структуры. Аналогичную реакцию полимерного нитрена авторы наблюдали при изучении термической деструкции полимеров 1-алкил-5-винилтетразолов [11]. Присутствие в ИК-спектре твердого продукта термической деструкции олигомера БАМО полос поглощения группы –CH=NH может быть следствием трансформации нитрена в иминогруппу:



Таким образом, при термическом разложении олигомера БАМО в газовую фазу переходит почти исключительно чистый азот. Небольшие примеси воды и CO_2, по-видимому, обусловлены вторичными процессами с участием конденсированных продуктов разложения. Наблюдаемая кинетика описывает первую стадию реакции – мономолекулярный распад азидной группы с образованием азота. Газовая фаза продуктов содержит как этот азот, так и азот, образующийся при дальнейшем термическом разложении конденсированных продуктов реакции, возможно, по азогруппе. Вследствие выделения азота из массы образца в газовую фазу конденсированная фаза продукта обладает высокой пористостью и гидрофильностью. Процессы в конденсированной фазе в основном связаны со структурированием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Miyazaki T., Kubota N.* // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1992. V. 17. P. 5.
2. *Manser G. E., Fletcher R.W., Knight M.R.* High Energy Binders. Final Report. // Naval Research Contract № N00014-82-CO800. 1985.
3. *Farber M., Harris S.P., Srivastava R.D.* // Combust. Flame. 1984. V. 55. № 2. P. 203.
4. *Oyumi Y., Brill T.B.* // Combust. Flame. 1989. V. 65. № 2. P. 127.
5. *Oyumi Y.* // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1992. V. 17. № 5. P. 226.
6. *Oyumi Y., Inokami K., Yamazaki K., Matsumoto K.* // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1993. V. 18. № 2. P. 62.
7. *Кузаев А.И., Ольхова О.М., Батурин С.М.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 739.
8. *Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р.* // Измер. техника. 1981. № 4. С. 23.
9. *Geiseler G., Konig W.* // Z. Phys. Chem. (Leipzig). 1964. V. 227. P. 81.
10. *Степанов Р.С., Круглякова Л.А., Бука Э.С.* // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 2. С. 479.
11. *Неделько В.В., Рощупкин В.П., Асатрян Г.Г., Асратян Г.В., Афанасьев Н.А., Королев Г.В., Ларикова Т.С., Фрончек Э.В.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2088.

Thermal Degradation of Bis(azidomethyl)oxethane Oligomer

V. V. Nedel'ko, B. L. Korsunskii, A. V. Shastin, T. S. Larikova, E. R. Badamshina, V. P. Lodygina, O. M. Ol'khova, and M. A. Zaverkina

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

e-mail: vnedelko@icp.ac.ru

Abstract—The kinetics, composition of products, and mechanism of thermal degradation of the bis(azidomethyl)oxethane oligomer in different media (vacuum, argon, air) in the temperature range 150 to 210°C has been studied by thermogravimetry, volumetry, IR spectroscopy, and mass spectrometry. It has been shown that the kinetic parameters of degradation are practically independent of the medium wherein the degradation proceeds. The process obeys the first-order kinetics and may be described by the Arrhenius equation $k = 10^{14.1 \pm 1.1}\exp[-(161400 \pm 4600)/RT]$ s^{-1}. Mass spectrometric analysis provides evidence that nitrogen prevails in gaseous reaction products. A comparison of the IR spectra of the initial oligomer and the solid residue of its thermolysis testifies that azide groups are destroyed while the backbones of polymer heterochains remain intact. The closeness of kinetic and activation parameters for the reaction under study to those available for aliphatic azides and the data on the composition of gases being formed and the structure of the solid residue of thermolysis allow one to suggest that the mechanism of oligomer thermal degradation involves elimination of a nitrogen molecule in the rate-determining stage of the process and subsequent crosslinking of macrochains.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 1, с. 125–129

УДК 541.64:547.96

ФОРМИРОВАНИЕ ФИБРИЛЛ ЛИЗОЦИМА НА ТВЕРДОЙ ПОДЛОЖКЕ В УСЛОВИЯХ, ПРИ КОТОРЫХ ОНИ НЕ ОБРАЗУЮТСЯ В РАСТВОРЕ[1]

© 2007 г. Е. В. Украинцев*, *, Г. А. Киселев*, ***, А. А. Кудринский**, Г. В. Лисичкин**, И. В. Яминский*, *****

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический и химический** факультеты 119992 Москва, Ленинские горы*

****Общество с ограниченной ответственностью "Академия биосенсоров" 119311 Москва, ул. Строителей, 4-5-47*

Поступила в редакцию 20.04.2006 г.
Принята в печать 24.08.2006 г.

С помощью атомно-силового микроскопа ФемтоСкан^{TM} исследовано формирование фибрилл лизоцима на твердой подложке. Обнаружено, что при комнатной температуре и pH 3 буферного раствора, т.е. в условиях, при которых агрегация в растворе не происходит, на поверхности может наблюдаться образование фибрилл. Установлено, что близость молекул лизоцима к поверхности графита способствует их агрегации. Физическая сорбция лизоцима на поверхность золота не приводит к его агрегации, а химическая прививка лизоцима к поверхности золота способствует образованию фибрилл. На Атомных весах^{TM} измерена сила взаимодействия молекул лизоцима, иммобилизованных на золотой поверхности кантилевера.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование агрегации лизоцима в растворе было проведено несколькими группами ученых [1, 2]. Агрегация молекул лизоцима, как и амилоид-β-пептида, является следствием перехода молекул белка в состояние с неправильной укладкой, который происходит при понижении pH среды [3]. Некоторые заболевания, такие как амилоидозы, синдромы Альцгеймера и Паркинсона, связаны с тем, что молекулы белка, утратившие под влиянием разных факторов нативную трехмерную структуру, собираются в стабильные, упорядоченные, состоящие из волокон агрегаты, называемые амилоидными фибриллами [4]. Для разработки методов предупреждения и лечения таких заболеваний важно установление механизма и факторов, влияющих на взаимодействие между молекулами полипептидов. Цель настоящей работы – изучение влияния pH, типа поверхности и химической прививки на межмолекулярные взаимодействия между молекулами лизоцима. Показано, что ковалентная прививка лизоцима по использованной в работе методике не препятствует агрегации. Напротив, агрегация иммобилизованного белка протекает быстрее и в более мягких условиях, чем в растворе; физическая сорбция также способствует агрегации.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Иммобилизация лизоцима

Очистку кремниевых кантилеверов fpC01 (Научно-исследовательский институт физических проблем им. Ф.В. Лукина, длина 350 мкм, ширина 35 мкм, k = 0.03 Н/м), с одной стороны покрытых золотом, производили смесью равных объемов концентрированной серной кислоты и 30%-ного водного раствора пероксида водорода.

Для иммобилизации лизоцима из белка куриных яиц на золотой поверхности кантилевер обрабатывали последовательно раствором 4-аминотиофенола в метаноле (50 ммоль/л) в течение 17 ч, 5%-ным водным раствором глутарового альдегида в течение 2 ч и раствором лизоцима (10 мг/мл) в ацетатном буферном растворе (150 ммоль/л, pH 4.5) в течение 1 ч. Для блокировки непрореагировавших альдегидных групп кан-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32472-а) и Фонда содействия развитию малых предприятий в научно-технической сфере (код проекта 4994).

E-mail: ukraints@polly.phys.msu.ru (Украинцев Егор Владиславович).

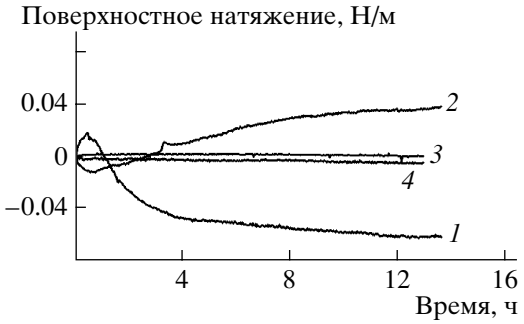


Рис. 1. Временна́я зависимость поверхностного натяжения пленки лизоцима, находящейся на золотой (*1*) и кремниевой (*2*) поверхности кантилевера; *3*, *4* – результаты соответствующих контрольных экспериментов, в которых кантилевер не обрабатывали лизоцимом.

тилевер обрабатывали буферным раствором на основе *трис*-гидроксиметиламинометана (pH 4.5) в течение 1 ч.

Для иммобилизации лизоцима на кремниевой поверхности кантилевер модифицировали раствором 3-аминопропилсилатрана в воде (167 мкмоль/л) в течение 1 ч [5], а затем растворами глутарового альдегида и лизоцима и *трис*-гидроксиметиламинометана, как описано выше.

Иммобилизацию лизоцима на свежесколотой поверхности слюды и на слюде с напыленным на ней золотом проводили аналогично модифицированию кантилевера. Тонкую золотую пленку толщиной ~30 нм напыляли на свежесколотую поверхность слюды при помощи ионного напылителя Eiko IB-3.

Физическую сорбцию лизоцима с концентрацией 1 мг/мл из глицинового буферного раствора с pH 3.0 на свежесколотую поверхность графита, слюды, слюды со слоем 3-аминопропилсилатрана и золота осуществляли в течение 7 дней.

Измерение поверхностного натяжения пленки на поверхности кантилевера

Для определения поверхностного натяжения пленки на поверхности кантилевера использовали устройство Атомные весы™ [6], представляющее собой тефлоновую измерительную ячейку объемом 200 мкл, в которую помещается кантилевер, и оптическую систему, состоящую из лазера и фотодиода; с ее помощью регистрировали отклонение кантилевера. Поверхностное натяжение пленки рассчитывали по формуле Стони [7]:

$$\Delta\sigma = \frac{Ed^2}{3(1-\nu)l^2}\Delta z,$$

где $\Delta\sigma$ – разница сил поверхностного натяжения между верхней плоскостью кантилевера, имеющей специфическое покрытие, и его нижней поверхностью, на которой покрытие отсутствовало; l и d – длина и толщина прямоугольного кантилевера соответственно; ν и E – коэффициент Пуассона и модуль Юнга материала кантилевера соответственно; Δz – величина отклонения кантилевера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование поверхностного натяжения пленок лизоцима

Из анализа спектров кругового дихроизма раствора лизоцима известно, что при pH < 3.8 при повышенной температуре нативная структура лизоцима разрушается и молекулы белка переходят в состояние с неправильной укладкой [2]. Поэтому влияние кислотности среды на агрегацию лизоцима было исследовано при значениях pH 3.0 и 4.5, т.е. соответственно выше и ниже pH конформационного перехода белка. Все эксперименты проводили при комнатной температуре.

Кантилевер с иммобилизованным на золотой поверхности лизоцимом был помещен в глициновый буферный раствор (150 ммоль/л, pH 3.0). На рис. 1 показано изменение поверхностного натяжения пленки лизоцима на кантилевере. Целиком процесс изгиба кантилевера в сторону золота при комнатной температуре занял несколько часов. Наблюдаемое явление объясняется тем, что при помещении кантилевера в буферный раствор соседние молекулы белка начинают взаимодействовать друг с другом, поверхностное натяжение пленки увеличивается, и кантилевер изгибается в сторону золотой поверхности, покрытой лизоцимом. Через некоторое время большинство молекул объединяется в агрегаты. После этого процесс изгиба кантилевера происходит медленнее, при этом, по данным атомно-силовой микроскопии, на поверхности кантилевера начинают образовываться фибриллы. В контрольном эксперименте, в котором отсутствовал этап модификации кантилевера раствором лизоцима, было установлено, что кан-

тилевер не изменяет свою форму. Следовательно, деформация кантилевера связана с взаимодействием молекул белка на поверхности.

Из данных по изгибу кантилевера была оценена сила взаимодействия между двумя молекулами лизоцима. Усредненная сила поверхностного натяжения σ пленки лизоцима, иммобилизованного на золотой поверхности, равна 0.065 ± 0.010 Н/м. Результирующая сила взаимодействия, приходящаяся на одну молекулу белка и дающая вклад в поверхностное натяжение, составляет $F_1 = \sigma h =$ = 195 ± 40 пН. Расстояние между отдельными мономерными звеньями было принято равным высоте отдельного звена, $h = 3.0 \pm 0.2$ нм. При расчете силы взаимодействия двух молекул F_2 учитывалось, что при образовании плотнейшего монослоя, состоящего из белковых глобул, каждая молекула взаимодействует с шестью соседними. Из принятой модели гексагональной упаковки следует, что результирующую силу F_1 можно разложить по базису сил парных взаимодействий молекул (рис. 2), тогда

$$F_2 = \frac{F_1}{2\cos(\pi/6)} = 113 \pm 24 \text{ пН}.$$

Полученная сила значительно меньше, чем сила взаимодействия между покрытыми лизоцимом слюдой и кантилевером при pH 3.0, которая составила 1100 пН [2]. Вероятно, это объясняется тем, что в данных экспериментах было исследовано адгезионное взаимодействие между образцом и кантилевером, которое не связано с взаимодействием между отдельными молекулами белка, так как оно появляется и при отсутствии белка на поверхности [3]. Полученное нами значение силы очень близко к силе ($F_{T4} = 64 \pm 16$ пН), которую нужно приложить к агрегату, состоящему из нескольких мономерных звеньев лизоцима T4, чтобы разорвать связь между 21 и 124 остатками одного звена и увеличить тем самым контурную длину агрегата на 36 ± 5 нм [8].

При помещении кантилевера с лизоцимом, иммобилизованным на золотой поверхности, в ацетатный буферный раствор с pH 4.5 в течение 8 ч изгиба кантилевера не наблюдалось. При этом после замены ацетатного буферного раствора на глициновый с pH 3.0 кантилевер деформировался в сторону золота. Изгиб кантилевера при pH 3.0 и отсутствие изгиба при pH 4.5 согласуется с тем, что при понижении кислотности среды ниже 3.8 в лизоциме наблюдается конформационный переход из нативного состояния в состояние с неправильной укладкой, скорее всего, сопровождающийся увеличением вероятности образования связи между двумя молекулами лизоцима и их агрегацией.

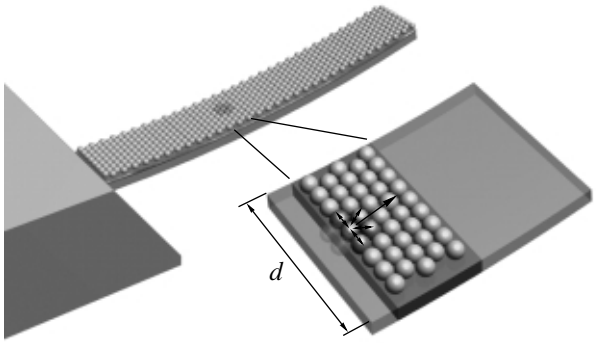


Рис. 2. Модель структуры слоя лизоцима. *d* – ширина квантилевера. Короткие стрелки – направление сил межмолекулярных взаимодействии, длинная стрелка – направление результирующей силы.

Для изучения влияния способа иммобилизации на агрегацию лизоцима белок был ковалентно закреплен на кремниевой поверхности кантилевера. При помещении такого кантилевера в глициновый буферный раствор с pH 3.0, не содержащий лизоцима, происходил изгиб кантилевера в сторону кремния (рис. 1), а при pH 4.5 изгиба не наблюдалось.

Таким образом, лизоцим, иммобилизованный с помощью глутарового альдегида на различных аминированных поверхностях, агрегирует при комнатной температуре при pH 3.0, причем процесс агрегации сопровождается усилением межмолекулярных взаимодействий в слое белка. Вместе с тем утверждается [2], что прикрепление молекул белка к поверхности предотвращает их агрегацию. Это может быть справедливо для поверхности с расстоянием между иммобилизованными белковыми молекулами 10–30 нм [2, 9], которая получается при обработке слюды 3-аминопропилтриэтоксисиланом из газовой фазы [9]. При последовательной обработке поверхности водными растворами 3-аминопропилсилатрана и глутарового альдегида плотность прививки лизоцима, скорее всего, выше, и иммобилизация лизоцима на поверхности золота не препятствует его агрегации. Напротив, на поверхности кантилевера процесс агрегации протекает быстрее и в более мягких условиях (~12 ч при комнатной температуре), чем в растворе, где процесс образования фибрилл осуществляется только при повышенной температуре (57°C) и занимает несколько суток [1, 2].

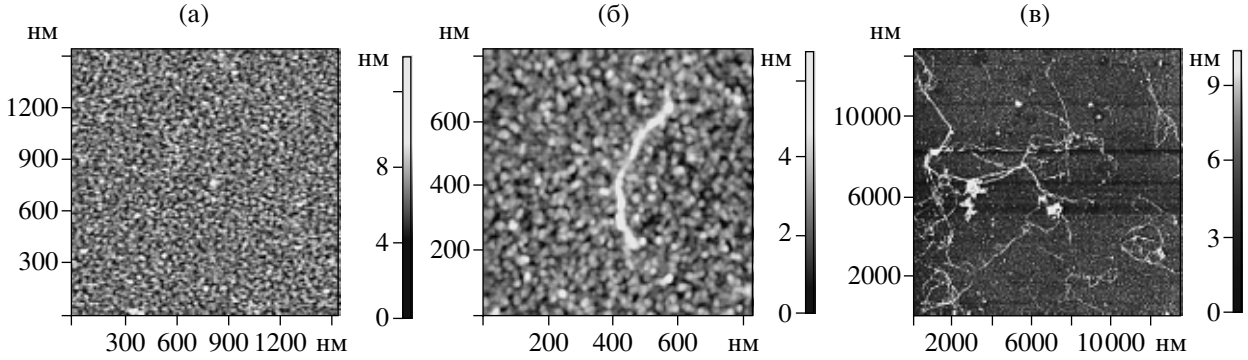


Рис. 3. Изменение формы агрегатов лизоцима на поверхности золота в течение 1 мин (а), 4.5 (б) и 12 ч (в).

Из спектров кругового дихроизма известно, что в растворе при комнатной температуре при pH 3.0 лизоцим находится в нативном состоянии [1], и, следовательно, не должен агрегировать. Действительно, агрегации лизоцима в глициновом буферном растворе при комнатной температуре за 14 суток не происходит (данные не приведены). В то же время эксперименты показывают, что белок, закрепленный на поверхности, в таких условиях агрегирует. Возможной причиной агрегации иммобилизованного лизоцима может быть переход белка при иммобилизации на поверхности из нативной конформации в состояние с неправильной укладкой. Такое состояние, при комнатной температуре неустойчивое в растворе, на поверхности может стабилизироваться ковалентными связями белка с поверхностью. Кроме того, ковалентное закрепление лизоцима через аминогруппы уменьшает суммарный положительный заряд молекулы белка при pH 3.0. При этом силы электростатического отталкивания между молекулами лизоцима также уменьшаются, что является дополнительным фактором, способствующим агрегации. Для проверки этой гипотезы необходимо проведение дополнительных экспериментов по изучению конформации иммобилизованного лизоцима.

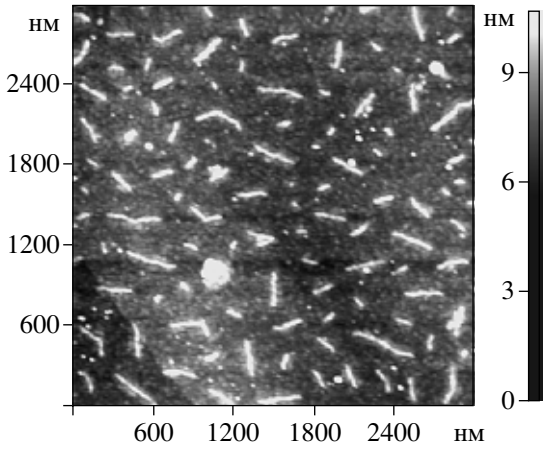


Рис. 4. Фибриллы лизоцима на поверхности графита, образовавшиеся вследствие физической адсорбции белка на поверхность.

Исследование топографического рельефа поверхности с помощью атомно-силового микроскопа

Для получения дополнительной информации об агрегации лизоцима, иммобилизованного на поверхности, были проведены исследования поверхности с помощью атомно-силового микроскопа ФемтоСкан™.

Три образца позолоченной слюды с нанесенным на нее лизоцимом, находившиеся в глициновом буферном растворе с pH 3.0 в течение 1 мин, 4.5 и 19 ч, исследовали на воздухе в режиме прерывистого контакта [10]. На них обнаружены фибриллы длиной до 10 мкм и высотой 2–10 нм. Поверхностная плотность фибрилл составляла 0, 0.1 и 1 мкм$^{-2}$ соответственно (рис. 3).

Также были исследованы три образца слюды с нанесенным на нее лизоцимом, находившиеся в глициновом буферном растворе с pH 3.0. Отличие этих результатов от предыдущих состоит в том, что процесс агрегации лизоцима на слюде происходил медленнее, чем на золоте, что согласуется с кинетическими данными агрегации лизоцима на поверхностях кантилевера (рис. 1).

Как показали эксперименты, в процессе агрегации большую роль играют два фактора: близость поверхности и химическая прививка. Для изучения влияния близости поверхности и химической прививки на агрегацию лизоцима были

проведены эксперименты по физической сорбции лизоцима на свежесколотую поверхность графита, слюды, слюды со слоем 3-аминопропилсилатрана и золота. Через 7 дней на поверхности графита появились фибриллы длиной 300 и высотой 2 нм с поверхностной плотностью около 10 мкм$^{-2}$ (рис. 4). Похожие результаты были получены в экспериментах с амилоид-β-пептидом [11].

Однако на поверхностях слюды, слюды со слоем 3-аминопропилсилатрана и золота поверхностная плотность фибрилл составила всего 0.01 мкм$^{-2}$. Сравнение этих результатов с данными, полученными ранее на слюде и золоте с химически привитым лизоцимом, свидетельствует о том, что химическая прививка играет большую роль в агрегации лизоцима, находящегося на поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Промоделировано влияние близости поверхности и химической прививки на конформацию и поведение белков, склонных к агрегации. Обнаружена агрегация лизоцима, иммобилизованного на поверхности золота, слюды, кремния и графита, происходящая в условиях, при которых агрегация белка в растворе не наблюдается (pH 3.0, комнатная температура). На поверхности молекулы лизоцима объединяются в фибриллы, причем за более короткое время и при более низкой температуре, чем при агрегации в растворе. Оценена сила взаимодействия двух молекул лизоцима, иммобилизованных на золотой и кремниевой поверхностях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Arnaudov L.N., de Vries R.* // Biophys J. 2005. V. 88. P. 515.
2. *McAllister C., Karymov M., Kawano Y., Lushnikov A.Y., Mikheikin A., Uversky V.N., Lyubchenko Y.L.* // J. Molec. Biology. 2005. V. 354. № 5. P. 1028.
3. *Kransnoslobodtsev A., Shlyakhtenko L.S., Ukraintsev E., Zaikova T.O., Keana J.F.W., Lyubchenko Y.L.* // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine. 2005. V. 1. P. 300.
4. *Uversky V.N.* // Cell. Mol. Life Sci. 2003. V. 60. P. 1852.
5. *Shlyakhtenko L.S., Potaman V.N., Sinden R.R., Gall A.A., Lyubchenko Y.L.* // Nucleic Acids Research. 2000. V. 28. № 18. P. 3472.
6. *Киселев Г.А., Багров Д.В., Горелкин П.В., Яминский И.В.* // Сенсор. 2005. № 4. С. 22.
7. *Stoney G.G.* // Proc. Roy. Soc. London. A. 1909. V. 82. P. 172.
8. *Yang G., Cecconi C., Baase W.A., Vetter I.R., Breyer W.A., Haack J.A., Matthews B.W., Dahlquist F.W., Bustamante C.* // Proc. National Academy of Sciences. 2000. V. 97. № 1. P. 139.
9. *Lyubchenko Y.L., Shlyakhtenko L.S.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1997. V. 94. P. 496.
10. *Филонов А.С., Гаврилко Д.Ю., Яминский И.В.* Программное обеспечение для обработки трехмерных изображений "ФемтоСкан Онлайн". М.: Центр перспективных технологий, 2005. 89 с. (http://www.nanoscopy.net).
11. *Kowalewski T., Holtzman D.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1999. V. 96. P. 3688.

Formation of Lysozyme Fibrils on a Solid Support under Conditions When They Are Not Formed in Solution

E. V. Ukraintsev[a, c], G. A. Kiselev[a, c], A. A. Kudrinskii[b], G. V. Lisichkin[b], and I. V. Yaminskii[a, c]

[a] *Faculty of Physics, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

[b] *Faculty of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

[c] *OOO Academy of Biosensors, ul. Stroitelei 4, Moscow, 119311 Russia*

e-mail: ukraints@polly.phys.msu.ru

Abstract—The formation of lysozyme fibrils on a solid support was studied using a FemtoScan^{TM} atomic force microscope. It is found that, at room temperature and pH 3, i.e., under conditions when the aggregation in solution is absent, the fibrils can be formed on the surface. It is shown that the proximity of lysozyme molecules to the surface favors their aggregation. The physical sorption of lysozyme on the gold surface does not result in its aggregation, and the chemical grafting of lysozyme to the gold surface is favorable for the fibril formation. The force of interaction of lysozyme molecules immobilized on the gold surface of a cantilever was measured on an Atomic Balance^{TM}.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 1, с. 130–135

УДК 541(64+13):546.56

КОНКУРЕНЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА И МИЦЕЛЛ АМФИФИЛЬНОГО ПОЛИМЕРА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С НАНОЧАСТИЦАМИ МЕДИ[1]

© 2007 г. Г. Ю. Остаева, Е. Д. Селищева, И. М. Паписов

Московский автомобильно-дорожный институт
(Государственный технический университет)
125319 Москва, Ленинградский пр., 64

Поступила в редакцию 27.04.2006 г.
Принята в печать 17.07.2006 г.

Методами электрофореза и электронной микроскопии изучена конкуренция за связывание с наночастицами меди макромолекул поликатиона – поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний-метилсульфата и мицелл амфифильных полимеров, включающих гидрофильные и гидрофобные блоки (полиэтиленгликоль-600-монолаурат и поли-N-винилпирролидон-моностеарат). Показано, что независимо от способа получения в растворах смесей поликатиона и полиэтиленгликоль-600-монолаурата практически все наночастицы меди связаны с поликатионом, а в смеси поликатиона и поли-N-винилпирролидон-моностеарата они распределены между тем и другим полимерами. Сделан вывод о том, что устойчивость комплекса наночастиц меди с поликатионом выше, чем с полиэтиленгликоль-600-монолауратом, и сопоставима с устойчивостью комплекса с поли-N-винилпирролидон-моностеаратом.

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1, 2] сообщалось, что присоединение гидрофобного блока (остатка стеариновой либо лауриловой кислот) к короткоцепному гидрофильному полимеру ПЭГ или поли-N-винилпирролидону (**ПВП**) значительно усиливает способность последнего связывать растущие в водной среде наночастицы металла и останавливать их рост. В мицеллярных водных растворах этих амфифильных полимеров образуются устойчивые золи меди даже в тех случаях, когда гидрофильный гомополимер сам по себе не способен экранировать наночастицы меди либо из-за очень слабого взаимодействия с их поверхностью (ПЭГ), либо вследствие недостаточной длины полимерных цепей (ПВП).

Очевидно, что гидрофобное ядро мицеллы вносит существенный вклад в стабилизацию комплекса макромолекул с поверхностью металлических частиц, но количественно оценить такой вклад оказалось затруднительно. Величину свободной энергии образования комплекса макромолекула–наночастица можно рассчитать, используя средний размер частиц формирующейся в полимерном растворе фазы при условии, что распределение частиц по размерам достаточно узкое [3]. Однако в случае упомянутых амфифильных полимеров методом просвечивающей электронной микроскопии фиксируются металлические наночастицы, которые находятся в толще агрегатов мицелл большого размера (30–60 нм). Это затрудняет фокусировку, из-за чего для более или менее надежного определения среднего размера металлических наночастиц потребовалось бы слишком много снимков (для построения гистограмм распределения частиц по размерам обычно измеряют размеры нескольких сотен наночастиц [4]).

В настоящей работе мы попытались найти подход к оценке термодинамической устойчивости комплексов наночастиц меди с макромолекулами упомянутых амфифильных полимеров, используя феномен конкуренции макромолекул разного строения за связывание с наночастицами. Теоретически [5] и экспериментально [6] было

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32025) и ведомственной целевой программы "Развитие научного потенциала высшей школы (2006–2008)" (код проекта РНП 2.1.1.4914).

E-mail: papisov@chem.madi.ru (Паписов Иван Михайлович).

показано, что даже при незначительной разнице в значениях свободной энергии взаимодействия с макромолекулами разного строения наночастицы избирательно связываются с цепями наиболее "сильного" полимерного конкурента. Избирательность может проявляться либо в преимущественном экранировании растущих наночастиц макромолекулами одного из присутствующих в реакционной системе полимеров (каждый из которых способен к взаимодействию с частицами) в процессе синтеза золя, либо путем замещения макромолекул в защитных экранах наночастиц предварительно полученного золя на макромолекулы другого строения, добавленными в этот золь. Если устойчивость комплексов наночастиц с макромолекулами обоих полимеров примерно одинакова, наночастицы должны более или менее равномерно распределяться между цепями обоих полимеров.

В качестве полимера, конкурирующего с мицеллами электронейтральных амфифильных полимеров, использован поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний-метилсульфат (торговая марка **КФ**). Свободная энергия взаимодействия этого поликатиона с поверхностью наночастиц меди была оценена в работе [6]. Методом изучения конкуренции нами был выбран электрофорез, преимущество которого состоит в том, что он позволяет пространственно разделять частицы, связанные с цепями разных полимеров, если цепи одного из них заряжены. Частица золя представляет собой комплекс наночастицы металла и макромолекулы. Агрегативная устойчивость золя обеспечивается свободными (не связанными с поверхностью частицы) фрагментами полимерной цепи. Поэтому в электрическом поле направление движения частиц золя, стабилизированных полиэлектролитом, определяется знаком заряда его макромолекул [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Безводный сульфат двухвалентной меди квалификации х. ч., полиэтиленгликоль-600-монолаурат (**ПЭГ-МЛ**) ("Ferak", Германия), КФ с M_η = $= 2.5 \times 10^6$ в виде 40%-ного водного раствора, а также поли-N-винилпирролидон-моностеарат (**ПВП-МС**) с $M_\eta = 4 \times 10^3$, синтезированный по методике [8], использовали без дополнительной очистки. Гидразинборан с температурой плавления 61°C, применяемый в качестве восстановителя [9], дополнительной очистке не подвергали.

Восстановление ионов металла проводили по методу [4] при 20 ± 1°C. Исходные концентрации ионов меди 0.01 моль/л, гидразинборана 0.03 моль/л, КФ 0.01 осново-моль/л. Концентрация амфифильных полимеров ПЭГ-МЛ и ПВП-МС составляла 0.02 осново-моль/л, что значительно выше ККМ [1].

Размер наночастиц металла определяли с точностью 0.5 нм, используя просвечивающую электронную микроскопию при увеличении 100000 (JEM-100B, "Jeol", Япония). 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 ("Reanal", Венгрия) и хлорида калия (0.01 моль/л) с тем значением pH, которое практически не отличалось от pH исследуемого золя. Напряжение 300–400 В, поддерживаемое с помощью стабилизированного блока питания, соответствовало напряженности электрического поля 5 В/см.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работах [1, 2] было показано, что восстановление ионов меди в водных растворах амфифильных полимеров ПЭГ-МЛ и ПВП-МС при их концентрации, превышающей ККМ, приводит к образованию лилово-коричневых золей, устойчивых к агрегации и окислению металлических частиц. На электронных микрофотографиях таких золей видны агрегаты мицелл размером 30–60 нм с включенными в них частицами меди, размер которых находится в пределах 2–10 нм (рис. 1а и 1б). По окончании восстановления pH дисперсионной среды составляет около семи. В электрическом поле частицы золей, полученных в водных растворах амфифильных полимеров, в том числе в буферном растворе при pH 7 (буфер – глицин, KCl), перемещаются к аноду (рис. 1в), т.е. частицы золей заряжены отрицательно. Таким образом, эти золи ведут себя аналогично золям меди,

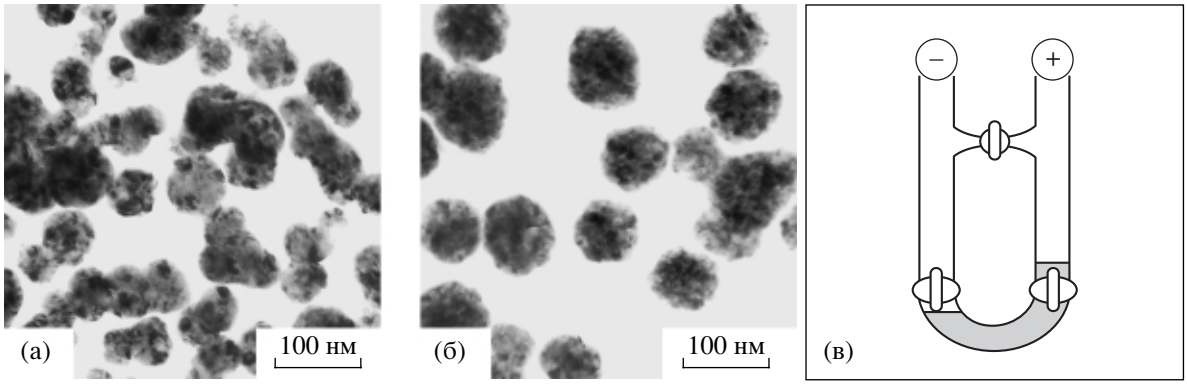


Рис. 1. Электронные микрофотографии золей меди, полученных в водных растворах ПЭГ-МЛ (а), ПВП-МС (б) и схема электрофореза этих золей (в).

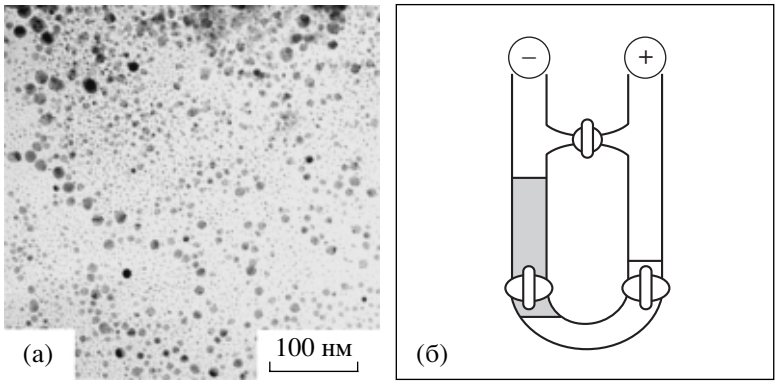


Рис. 2. Электронная микрофотография (а) и схема электрофореза (б) золя меди, полученного в водном растворе КФ.

стабилизированным макромолекулами гомополимера ПВП [7].

В водных растворах КФ восстановление меди при 20°C приводит к образованию очень устойчивых к агрегации и окислению металла золей со среднеквадратичным диаметром наночастиц меди 7.5 ± 0.5 нм [10]. На электронных микрофотографиях хорошо видны отдельные частицы металла (рис. 2а). При электрофорезе они довольно быстро перемещаются в сторону катода (рис. 2б), что указывает на общий положительный заряд частиц этого золя, возникающий благодаря свободным фрагментам (петли, концы цепей) в макромолекулах поликатиона, образующих защитные экраны на поверхности металлических наночастиц.

При восстановлении ионов меди в присутствии двух полимеров – ПЭГ-МЛ и КФ образуется золь, в котором наночастицы металла экранированы только макромолекулами полиэлектролита. На электронных микрофотографиях золя, синтезированного в таких условиях, видны только изолированные частицы металла, а агрегаты мицелл амфифильного полимера оказываются практически “пустыми” (рис. 3а). Аналогичная картина наблюдается, если к золю меди, предварительно полученному в растворе амфифильного полимера, добавить КФ (образцы для электронной микроскопии готовили сразу после добавления второго полимера и перемешивания) (рис. 3б). Независимо от способа получения частицы золей, включающих оба полимера, в электрическом поле перемещаются к катоду, т.е. ведут себя аналогично золю, стабилизированному только поликатионом (рис. 3в). Таким образом, в растворе смеси полимеров растущие наночастицы меди избирательно “узнают” только цепи КФ и, связываясь с ними в комплекс, приобретают защитный экран и прекращают свой рост. Если же наночастицы были изначально связаны с мицеллами ПЭГ-МЛ, то при добавлении КФ происходит реакция замещения амфифильного полимера в защитных экра-

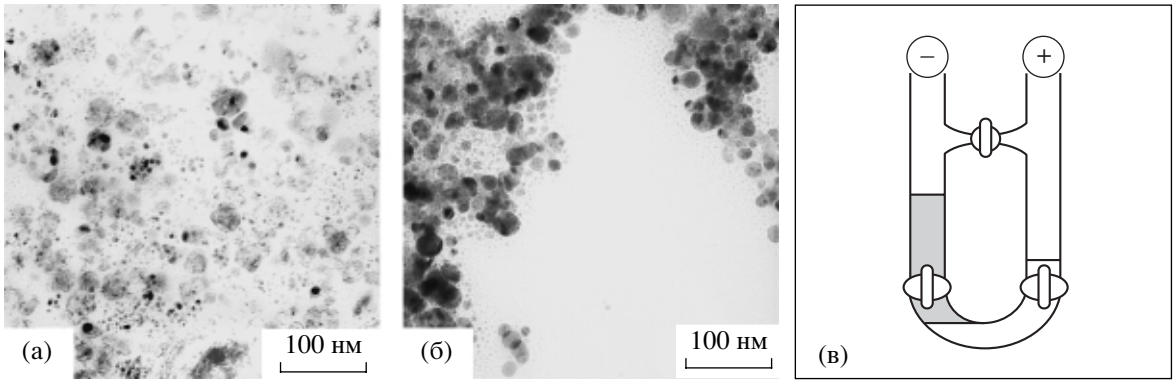


Рис. 3. Электронные микрофотографии золя меди, полученного в растворе смеси ПЭГ-МЛ и КФ (а), смеси предварительно полученного в растворе ПЭГ-МЛ золя и добавленного КФ (б), а также схема электрофореза этих золей (в).

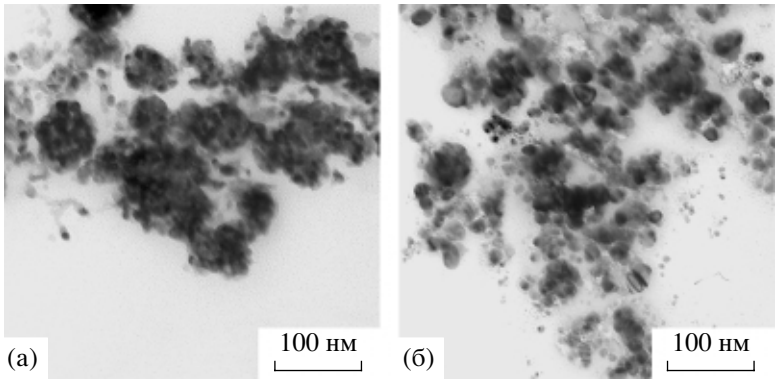


Рис. 4. Электронные микрофотографии золя меди, синтезированного в присутствии смеси ПВП-МС и КФ (а), и образца, полученного после добавления КФ к готовому золю, сформированному в водном растворе ПВП-МС (б).

нах наночастиц на макромолекулы поликатиона. Следовательно, термодинамическая устойчивость комплекса наночастиц меди с макромолекулами КФ выше, чем комплекса с мицеллами ПЭГ-МЛ.

Иная картина наблюдается при конкуренции КФ и ПВП-МС. В золе, синтезированном в смеси полимеров, присутствуют как частицы, связанные с мицеллами, так и отдельные частицы, т.е. частицы, связанные с КФ (рис. 4а). Аналогичные электронные микрофотографии характерны для образца, полученного после добавления КФ к золю, синтезированному в присутствии ПВП-МС, и последующего выдерживания смеси в течение 30 мин и более (рис. 4б). Согласно концепции псевдоматричного синтеза [11], все это значит, что в условиях экспериментов термодинамическая устойчивость комплексов наночастиц с обоими полимерными конкурентами почти одинакова. Иными словами, растущие частицы меди с примерно равной вероятностью "узнают" макромолекулы и мицеллы соответствующих полимеров, а после добавления КФ к золю, полученному в присутствии ПВП-МС, только часть наночастиц меди "меняет" свой защитный экран в результате замещения мицелл на макромолекулы поликатиона. В частности, это указывает на более высокую устойчивость комплекса наночастиц меди с ПВП-МС по сравнению с ПЭГ-МЛ. Разница в устойчивости комплексов наночастиц меди с мицеллами амфифильных полимеров, включающих блоки ПЭГ и ПВП, представляется логичной, поскольку в отличие от гомополимера ПВП гомополимер ПЭГ вообще не способен стабилизировать золи меди.

Следует отметить, что поведение при электрофорезе золей, включающих смесь ПВП-МС и КФ, не столь тривиально, как золей, состоящих

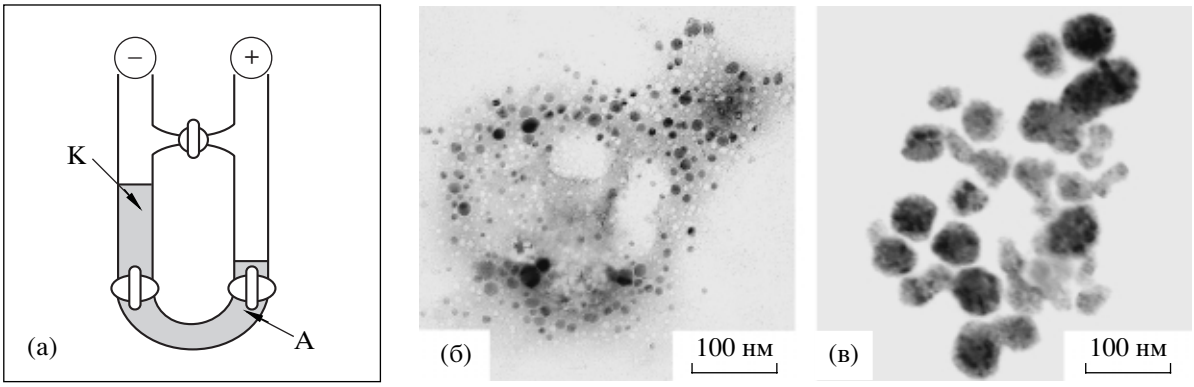


Рис. 5. Схема электрофореза смеси золя, сформированного в водном растворе ПВП-МС, и добавленного КФ (а), а также электронные микрофотографии проб К (б) и А (в), взятых из разных частей электрофоретической ячейки на рис. 5а.

из ПЭГ-МЛ и КФ. Если в смеси полимеров находится ПВП-МС, то независимо от способа получения золи состоят из наночастиц, часть которых экранирована мицеллами ПВП-МС (напомним, что частицы таких золей заряжены отрицательно и при электрофорезе перемещаются к аноду), а другая доля экранирована макромолекулами поликатиона (такие золи перемещаются к катоду). Поэтому было бы логично ожидать, что при электрофорезе частицы, связанные с положительно заряженными цепями КФ, должны перемещаться к катоду, а частицы, связанные с мицеллами – к аноду (либо оставаться практически на месте в силу их малой электрофоретической подвижности). На самом же деле все частицы в таких золях перемещаются к катоду (рис. 5а), причем правая граница золя перемещается к катоду значительно медленнее левой (более близкой к катоду). Пробы, взятые из разных частей (на рисунке отмечено стрелками), показали, в левой части присутствуют частицы металла, экранированные практически только КФ, а в правой – практически только мицеллами (рис. 5б и 5в соответственно). По-видимому, положительно заряженные макромолекулы КФ способны ассоциировать с отрицательно заряженными мицеллами ПВП-МС и сообщать образующимся ассоциатам общий положительный заряд.

Обращает на себя внимание еще одна особенность золей, полученных введением КФ в золь, сформированный в присутствии ПВП-МС. Она заключается в том, что сразу после добавления поликатиона и перемешивания золь остается неподвижным в течение почти 30 мин и только потом начинается его перемещение к катоду. Это значит, что в данном случае взаимодействие поликатиона с несущими наночастицы мицеллами и замещение ПВП-МС на КФ в защитных экранах наночастиц происходит медленнее, чем замещение ПЭГ-МЛ. Без дополнительных исследований трудно судить о причинах таких различий в скоростях. Не исключено, что скорость замещения понижается с уменьшением разности энергий взаимодействия наночастиц с конкурирующими макромолекулами. Взаимодействие наночастиц с макромолекулами имеет много общего с интерполимерными взаимодействиями. Как было показано в работе [12] методом поляризованной люминесценции, скорость замещения одной олигомерной цепи в поликомплексе на другую при одинаковом химическом строении этих олигомерных цепей значительно меньше, чем в случае их разного строения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Остаева Г.Ю., Богданов А.Г., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 4. С. 720.

2. *Ostaeva G., Papisov I., Shtilman M., Kuskov A.* // Abstrs. Eur. Polymer Congress. Moscow, 2005. P. 146.

3. *Литманович А.А., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 2. С. 323.

4. *Литманович О.Е., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1824.

5. *Papisov I.M., Litmanovich A.A.* // Colloids Surf. A. 1999. № 151. P. 399.

6. *Литманович О.Е., Мармузов Г.В., Литманович А.А., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1533.

7. *Литманович О.Е., Мармузов Г.В., Елисеева Е.А., Литманович А.А., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 6. С. 980.

8. *Torchilin V.P., Levchenko T.S., Whiteman K.R., Yaroslavov A.A., Tsatsakis A.M., Rizos A.K., Michailova E.V., Shtilman M.I.* // Biomaterials. 2001. V. 22. № 15. P. 3035.

9. *Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С.* Химия гидридов. М.: Химия, 1969.

10. *Литманович О.Е., Мармузов Г.В., Литманович А.А., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 8. С. 1374.

11. *Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 3. С. 562.

12. *Ануфриева Е.В., Паутов В.Д., Паписов И.М., Кабанов В.А.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. № 2. С. 1096.

Competition between Polyelectrolyte Macromolecules and Amphiphilic Polymer Micelles in Interaction with Copper Nanoparticles

G. Yu. Ostaeva, E. D. Selishcheva, and I. M. Papisov

Moscow State Automobile and Road Technical University,
Leningradskii pr. 64, Moscow, 125319 Russia
e-mail: papisov@chem.madi.ru

Abstract—Competition between poly(1,2-dimethyl-5-vinylpyridinium methyl sulfate) polycationic macromolecules and micelles of amphiphilic polymers containing hydrophilic and hydrophobic blocks (polyethylene glycol-600 monolaurate and poly-N-vinylpyrrolidone monostearate) for copper nanoparticles was studied by means of electrophoresis and electron microscopy techniques. It was shown that, irrespective of the formation method, almost all copper nanoparticles were bonded to the polycation in polycation–polyethylene glycol-600 monolaurate mixed solutions but were distributed between the polymers in polycation–poly-N-vinylpyrrolidone monostearate mixtures. It was concluded that the stability of the complex of copper nanoparticles with the polycation is higher than that with polyethylene glycol-600 monolaurate and is comparable with that of the copper particle–poly-@N-vinylpyrrolidone monostearate complex.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 1, с. 136–138

УДК 541.64:532.135:547.995.1

ПРИЧИНЫ НЕСТАБИЛЬНОСТИ ВЯЗКОСТНЫХ СВОЙСТВ УКСУСНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ ХИТОЗАНА

© 2007 г. А. В. Миронов, Г. А. Вихорева, Н. Р. Кильдеева, С. А. Успенский

Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина
119071 Москва, М. Калужская ул., 1

Поступила в редакцию 16.05.2006 г.
Принята в печать 24.07.2006 г.

Путем смешения фракций хитозана, различающихся молекулярной массой, смоделирован процесс ее снижения вследствие деструкции полимера при хранении уксуснокислотных растворов. Показано, что именно падение ММ полимера является причиной уменьшения динамической вязкости уксуснокислотных растворов хитозана при их хранении.

Снижение вязкости формовочных растворов полимеров при сохранении их высокой ММ и концентрации в растворе в ряде случаев является технологически полезным. Наряду с подбором растворителя и температурного режима существенного снижения вязкости, например, уксуснокислотного раствора хитозана можно достичь путем его выдерживания. Одни авторы связывают снижение вязкости растворов хитозана при выдерживании с деструкцией полимера, а другие – только с изменением конформации макроцепей и степени структурирования [1–4]. Последнее, однако, не может приводить к практически полному разжижению концентрированных растворов полимера при длительном хранении. Тем не менее, если разжижение является следствием конформационных и структурных перестроек, выдерживание формовочных растворов хитозана (своеобразное созревание) можно рассматривать как способ регулирования вязкости таких растворов и облегчения их переработки.

Цель настоящей работы – оценка вклада деструкции хитозана в падение динамической вязкости его растворов при хранении путем моделирования процесса деструкции смешением фракций полимера с высокой и низкой ММ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовали образцы хитозана с $M = 4 \times 10^5$ (Х-400) и 1.8×10^5 (Х-180) отечественного производства ("Биопрогресс", г. Щелково). Фракции I и II получали дробным осаждением из 0.5%-ного раствора Х-400 в уксусной кислоте диоксаном. ММ хитозана определяли вискозиметрическим методом, рассчитывая ее по соотношению $[\eta] = 1.38 \times 10^{-4} M^{0.85}$ (ацетатный буфер, 25°C) [5]. Степень дезацетилирования хитозана, определенная методом потенциометрического титрования, у всех образцов изменялась в интервале 0.9 ± 0.02, зольность не превышала 0.2%.

Для реологических исследований готовили 2%-ные растворы полимера в 2%-ной уксусной кислоте при перемешивании в течение 4–5 ч. Исследования проводили на реовискозиметре "Rheotest-2" при 20°C. Анализируемые растворы выдерживали при комнатной температуре до полного удаления пузырьков воздуха (в течение 1 ч) и дополнительно в течение заданного времени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку растворы хитозана – это типичные неньютоновские системы, у которых падение вязкости происходит практически во всем исследованном диапазоне скоростей сдвига j, начальную динамическую вязкость $\eta_{дин}$ определяли при $j \sim 1$ с$^{-1}$. Из кривых течения растворов хитозана Х-400 и Х-180 (рис. 1) видно, что примерно двукратная разница в величинах ММ хитозанов обеспечивает пятикратную разницу в вязкости их эквиконцентрированных растворов. Эта закономерность согласуется с тем, что для относительно жесткоцепных полимеров, каким является хитозан, зависи-

E-mail: vihorevag@mail.ru (Вихорева Галина Александровна).

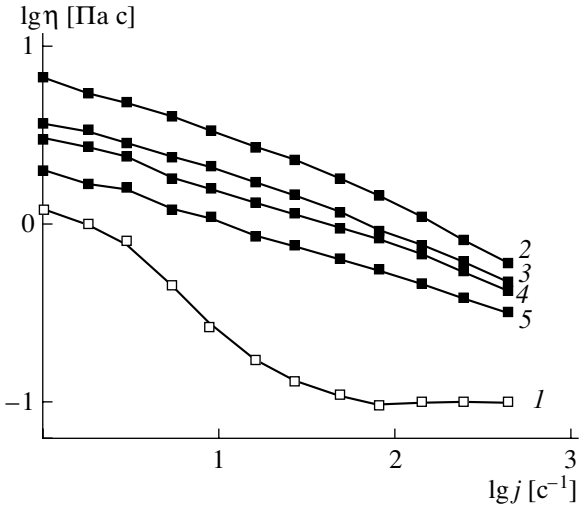


Рис. 1. Реологические кривые 2%-ных растворов Х-180 (*1*) и Х-400 (*2–5*), выдержанных 1 (*1*, *2*), 4 (*3*), 7 (*4*) и 10 суток (*5*).

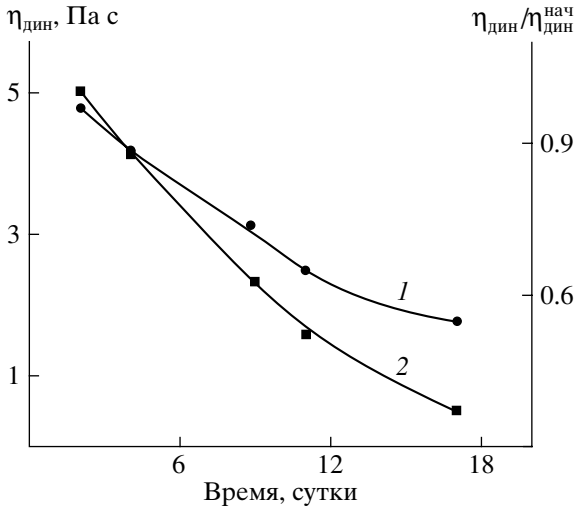


Рис. 2. Абсолютное (*1*) и относительное (*2*) изменение $\eta_{дин}$ 2%-ного раствора Х-400 при выдерживании.

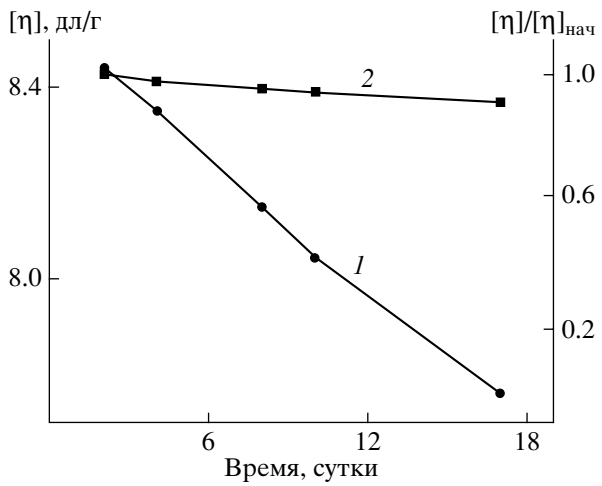


Рис. 3. Абсолютное (*1*) и относительное (*2*) изменение [η] раствора Х-400 при выдерживании.

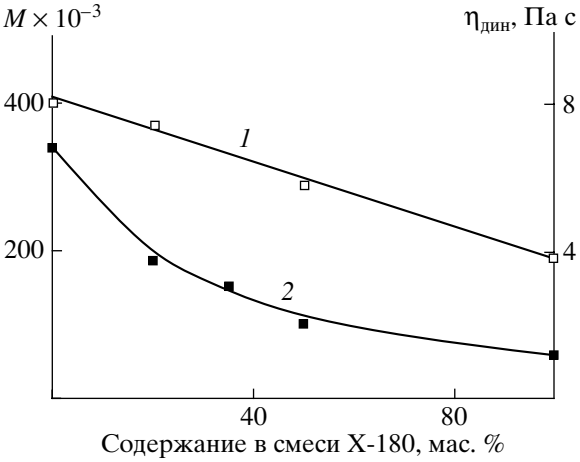


Рис. 4. ММ (*1*) и $\eta_{дин}$ (*2*) для смесей 2%-ных растворов Х-400 и Х-180 в зависимости от их состава.

мость вязкости от ММ полимера описывается степенной функцией с показателем от 3.4 до 6.0.

На рис. 2 приведена зависимость $\eta_{дин}$ от времени выдерживания для 2%-ного раствора Х-400. Наблюдаемое падение вязкости (на 60%) при хранении в течение 17 суток, на первый взгляд, трудно объяснить деструкцией, поскольку [η] за этот же период падает лишь на 8% (рис. 3). Однако, учитывая сказанное, для оценки вклада деструкции в падение $\eta_{дин}$ был проведен эксперимент, моделирующий падение ММ хитозана без выдерживания его раствора путем добавки к раствору Х-400 эквиконцентрированного раствора низкомолекулярного хитозана Х-180. Результаты модельного эксперимента приведены на рис. 4. Видно, что, как и ожидалось, ММ смесей Х-400 и Х-180 равны величинам, рассчитанным по правилу аддитивности (кривая *1*), а зависимость $\eta_{дин}$ от состава смеси (кривая *2*) имеет отрицательное отклонение от аддитивности. Другими словами, добавки относительно низкомолекулярного Х-180 к Х-400 при аддитивном снижении ММ приводят к существенно большему, чем аддитивное, снижению $\eta_{дин}$. Так, при добавлении 20% Х-180 к Х-400 ММ и [η] уменьшаются на 8 и 7% соответственно, а $\eta_{дин}$ – на 50%, что практически совпадает с паде-

Взаимосвязь ММ и вязкости растворов хитозана в 2%-ной уксусной кислоте

Продукт	[η], дл/г	$M \times 10^{-3}$	$\eta_{дин}$, Па с
Фракция I	9.4	485	2.0
Фракция II	2.3	93	–
Смесь фракций (4 : 1)	8.05 (8.0)	404 (407)	0.92

Примечание. В скобках даны расчетные величины.

нием вязкости при выдерживании раствора Х-400 в течение 17 суток.

Дополнительная проверка полученных результатов была сделана на образцах хитозана фракций I и II, полученных фракционированием Х-400 и имеющих большее различие в ММ и более узкое ММР. В данном эксперименте разбавленный раствор смеси фракций I и II заданного состава для определения [η] и расчета ММ и 2%-ный раствор смеси фракций для определения $\eta_{дин}$ готовили растворением навески твердых полимеров. Результаты, приведенные в таблице, показывают, что и в этом случае снижению ММ полимера на 20% за счет добавления фракции II к фракции I соответствует значительно большее падение $\eta_{дин}$, составляющее 55%.

Таким образом, можно сделать вывод, что первопричиной снижения $\eta_{дин}$ уксуснокислотных растворов хитозана при хранении является именно деструкция полимера, протекающая даже в слабокислой среде, создаваемой примерно двукратным мольным избытком уксусной кислоты. Снижение ММ хитозана при хранении его уксуснокислотных растворов и влияние концентрации уксусной кислоты на глубину этого процесса были показаны нами и ранее [2]. В свою очередь следствием деструкции является снижение степени структурирования раствора и его вязкости, резкое в первые несколько суток и замедляющееся, но приводящее к сильному разжижению раствора при выдерживании в течение более длительного времени. Полученные результаты позволяют также сделать вывод о том, что непродолжительное (несколько суток) выдерживание формовочных уксуснокислотных растворов хитозана можно использовать для снижения их вязкости и облегчения их переработки без существенного снижения ММ полимера и, следовательно, без ухудшения прочностных свойств пленок, гранул и других изделий из него.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нудьга Л.А., Петров В.А., Бочек А.М., Каллистов О.В., Петрова С.Ф., Петропавловский Г.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 7. С. 1232.
2. *Вихорева Г.А., Роговина С.З., Пчелко О.М., Гальбрайх Л.С.* // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 6. С. 1079.
3. *Скляр А.М., Гамзазаде А.И., Роговина Л.З., Титкова Л.В., Павлова С.А., Рогожин С.В., Слонимский Г.Л.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1396.
4. *Фомина В.И., Солонина Н.А., Казмичева О.Ф., Комаров Б.А., Шиповская А.Б.* // Матер. Седьмой Междунар. конф. “Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана”. М.: ВНИРО, 2003. С. 367.
5. *Wang W., Bo S., Li S., Qin W.* // Int. J. Biol. Macromol. 1991. V. 13. P. 281.

Reasons for Unstable Viscous Properties of Chitosan Solutions in Acetic Acid

A. V. Mironov, G. A. Vikhoreva, N. R. Kil’deeva, and S. A. Uspenskii

Kosygin State Textile University,
ul. Malaya Kaluzhskaya 1, Moscow, 119071 Russia

e-mail: vihorevag@mail.ru

Abstract—A decrease in the molecular mass of chitosan as a result of polymer degradation during storage of its acetic acid solutions has been simulated by means of mixing of chitosan fractions with different molecular masses. It has been shown that a decline in the polymer molecular mass is responsible for a reduction in the dynamic viscosity of chitosan solutions in acetic acid during their storage.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 1, с. 139–143

УДК 541.64:539(199+3)

ДИССИПАЦИЯ ЭНЕРГИИ И ДЕФЕКТ МОДУЛЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ГИБКОЦЕПНЫХ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ[1]

© 2007 г. В. В. Клепко*, Б. Б. Колупаев, Б. С. Колупаев***, Е. В. Лебедев***

**Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины*
02160 Киев, Харьковское ш., 48
***Национальный университет им. Тараса Шевченко*
03127 Киев, пр. Глушкова, 6
****Ровенский государственный гуманитарный университет*
33000 Ровно, ул. Остафова, 31

Поступила в редакцию 22.05.2006 г.
Принята в печать 24.07.2006 г.

Изучен механизм диссипации энергии и дефект модуля в наполненном, пластифицированном, наполненном и пластифицированном ПВХ и ПВБ. Показано, что как закрепленные, так и незакрепленные участки цепи макромолекулы при движении под действием температурного и ультразвукового поля дают вклад в зависимость напряжения от деформации. Указаны пути направленного регулирования вязкоупругих свойств систем.

Использование уравнения последействия Больцмана [1] позволило показать, что параметры, характеризирующие акустические свойства полимеров и гетерогенных систем на их основе, зависят от структуры композита [2]. Однако вопросы, связанные с установлением количественных соотношений в системе структура–свойство, требуют дальнейшего решения [3].

Поэтому представляет известный интерес, используя результаты экспериментальных исследований вязкоупругих свойств гетерогенных систем в области ультразвуковых частот, с помощью молекулярно-феноменологического подхода проанализировать влияние структурных факторов на скорость распространения и диссипацию энергии волн напряжение–деформация в полимерах. Это особенно важно для аморфных полимеров и гетерогенных систем на их основе, поскольку, как правило, для них "прямые" структурно-чувствительные методы не дают достаточной информации [2]. Таким образом, цель работы состояла в том, чтобы с помощью ультразвукового метода исследовать роль структурных факторов в формировании вязкоупругих свойств гетерогенных систем, полученных на основе линейных гибкоцепных полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили типичные представители линейных гибкоцепных полимеров: ПВХ и поливинилбутираль (**ПВБ**).

ПВХ – суспензионной полимеризации марки С-65 [4] линейного строения. В качестве растворителя использовали циклогексанон. Из полученного раствора ПВХ переосаждали трехкратным объектом метанола. Осажденный полимер промывали многократно на вакуумном фильтре метанолом и сушили на воздухе, а затем в вакууме при 320 K до постоянной массы. ММ переосажденного ПВХ составляла 1.4×10^5.

ПВБ – марки ПШ (ГОСТ 9481-02) [4], степень полимеризации 1.2×10^3.

Наполнителями служили высокодисперсные порошки [5] вольфрама, каолина (ТУ 5729-011), бентонита (ТУ 2133-010), средний размер частиц которых соответственно составлял 7, 2 и 0.3 мкм. Пластификаторы – диоктилфталат (**ДОФ**) и дибутилфталат (**ДБФ**). Образцы готовили методом

[1] Работа выполнена при поддержке фонда фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины (код проекта 0103U00156).

E-mail: Boris_Kolupaev@ukr.net (Колупаев Борис Борисович).

горячего прессования при 403 K (ПВХ) или 393 K (ПВБ) в режиме температура–давление p, при p = 10.0 МПа. Наполнители вводили в исследуемый полимер прямым смешением, пластификатор – через метанольный раствор с последующим удалением спирта упариванием.

Вязкоупругие свойства гетерогенных полимерных систем исследовали на частоте 0.4 МГц импульсным методом совместно с методом вращающейся пластины при продольной деформации (l) и при сдвиге (t) [6]. Плотность композиции определяли согласно работе [6].

Установлено [7], что в аморфных полимерах могут существовать только флуктуационные (что не исключает дискретности их формы) структурные элементы (микроблоки) с конечными временами жизни. Предполагаем, что до деформации ультразвуковым полем исходный линейный гибкоцепной полимер содержит пространственную сетку зацеплений. При наличии в ПВХ и(или) ПВБ высокодисперсных наполнителей, имеющих на поверхности активные центры [5], участок цепи, длина которого определяется точками пересечения сетки, дополнительно закрепляется атомами поверхности, а также стерическими эффектами [8]. Таким образом, имеется в гетерогенной полимерной системе две характеристические длины участков цепи макромолекулы: l_1, определяемая сеткой, и l_2, определяемая энергетическими и стерическими эффектами наполнения. При наложении на систему температурного и(или) ультразвукового поля, наряду с упругой (гуковской) деформацией возникает добавочная деформация вследствие апериодического движения сегментов к положению равновесия [3]. Под действием ингредиентов, внешних силовых и энергетических полей возможно изменение величины l_1 и l_2, а, следовательно, и создание новых соотношений напряжение–деформация полимерной гетерогенной системы в виде проявления высокоэластической и пластической деформации [9]. При этом под действием внешнего напряжения ультразвуковой частоты движению участков цепи препятствует демпфирующий механизм [6], который должен привести к появлению декремента Δ_i ($i = l, t$) и изменению Δ величины модуля Юнга E, а также модуля упругости при сдвиге μ. Эти потери имеют резонансный характер и зависят от частоты [1]. Они максимальны вблизи резонансной частоты [2], а деформация макромолекулы описывается широким спектром времен релаксации [7].

Однако остается нерешенным вопрос относительно влияния природы и содержания ингредиентов ПВХ и(или) ПВБ на изменение температурных областей вклада составляющих деформации в величину вязкоупругих характеристик полимерной гетерогенной системы. Учитывая, что при гармонической деформации системы запасенная энергия достигает максимума в течение четверти периода, декремент затухания определим как [1]

$$\Delta_i = \frac{\pi}{2}\mathrm{tg}\delta, \qquad (1)$$

где δ – сдвиг фаз между напряжением и деформацией;

$$\Delta_i = \beta\frac{2v_i\pi}{\omega} \qquad (2)$$

(β – коэффициент поглощения; v_i, ω – соответственно скорость и частота ультразвуковых колебаний в гетерогенной полимерной системе).

Поскольку $\omega \ll \omega_0$ (ω_0 – собственная частота колебаний участков цепи l_1 и l_2 макромолекулы), по экспериментальным значениям Δ_i найдем длину l_i макромолекулярной цепи полимерной гетерогенной системы, принимающей участие в деформации под действием энергии ультразвукового поля, которая выделяется в единице объема вещества [6]:

$$l_i = \frac{\Delta_i\pi^3\rho\omega_0^2}{4E(\mu)} \qquad (3)$$

Здесь ρ – плотность системы; $l_i = nL$, где n и L – количество и длина звеньев полимера соответственно.

На рис. 1 представлены результаты расчета величины l_i ПВХ-систем в зависимости от содержания φ ингредиентов, полученные на основании соотношения (3), с учетом данных Δ_i ($i = l, t$); ρ, $E(\mu)$ при 313 K < T_g (T_g – температура стеклования гетерогенной полимерной системы).

На рис. 1 также приведены результаты температурной зависимости величины l_i ПВБ-систем, из которых следует, что по мере повышения температуры происходит нелинейное возрастание l_i,

характерное как для пластифицированных, так и для наполненных, наполненных и пластифицированных композиций.

Изменение длины макромолекулярной цепи, под действием как ингредиентов, так и температуры (рис. 1) должно вызвать соответствующие изменения величин модулей E, μ. Действительно, на основании соотношения (2), следует, что

$$E(\mu) = \rho v_i^2 = \rho\left(\frac{\Delta_i \omega}{2\pi\beta_i}\right)^2 \qquad (4)$$

Используя уравнения (3) и (4), определим изменение величины динамического модуля гетерогенной полимерной системы, обусловленное движением цепи макромолекулы под действием приложенного напряжения:

$$\frac{\Delta E(\Delta\mu)}{E_0(\mu_0)} = \frac{E_0(\mu_0) - E_k(\mu_k)}{E_0(\mu_0)} = Cl_i^2, \qquad (5)$$

где $E_0(\mu_0)$, $E_k(\mu_k)$ – соответственно истинный модуль Юнга E_0 (модуль сдвига μ_0) предварительно отожженного материала и экспериментально измеренный модуль полимерной гетерогенной системы в состоянии k ($k = \varphi, T$); $C = \left[\frac{4E_k(\mu_k)}{\pi^3 \rho \omega_0^2 V}\right]^2_{T,\varphi}$ – число сегментов единичной длины, которые находятся в единице объема полимерной гетерогенной системы; V – объем микроблока.

На рис. 2 представлены результаты измерений концентрационной и температурной зависимостей дефекта модуля, полученного согласно соотношению (5). Чтобы найти величину истинного модуля композита, предварительно проводили отжиг исследуемого образца в течение 24 ч при $T = (T_g - 10)$ K, в результате которого структура стеклообразного полимера приближается к равновесной [7]. Величину экспериментально измеренного модуля определяли на основании исследования вязкоупругих свойств идентичных, но предварительно не отожженных образцов при скорости нагревания 5×10^{-2} град/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты, представленные на рис. 1 и 2, показывают, что значительное влияние на величины l_i и $\frac{\Delta E(\Delta\mu)}{E_0(\mu_0)}$ оказывает природа и содержание ингредиентов, а также температура. При этом отожженный образец выполняет роль фоновой составляющей, по сравнению с которой исследуется релаксационная часть модулей композита. Для удобства анализа полученных результатов разложим зависимости вязкоупругих свойств полимерных гетерогенных систем на две составляющие: область содержания ингредиентов (0–6) $\le \varphi \le$ 20.0 об. % при 313 K и область $T \ge 293$ K, которую разделим на два интервала – низкотемпературный $T \le T_g$ (I) и высокотемпературный $T_g \le T <$ 393 K (II).

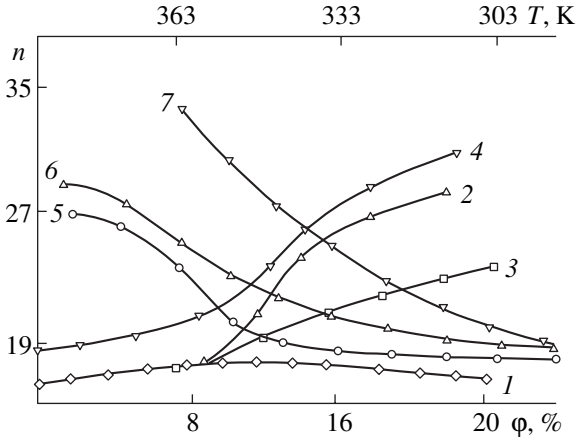


Рис. 1. Концентрационная (*1–4*) при 313 K и температурная (*5–7*) зависимости величины n гетерогенных полимерных систем:
1 – ПВХ + бентонит, *2* – ПВХ + ДБФ, *3* – ПВХ + + 4 бентонит + ДБФ, *4* – ПВХ + 15 бентонит + + ДОФ, *5* – ПВХ + 15 бентонит +8 ДОФ, *6* – ПВХ + 10 каолин + 3 ДБФ, *7* – ПВБ + 8 каолин + + 20 ДОФ.

В интервале I $T \le T_g$ и $\varphi \le$ (0–6) об. % наблюдается близкое к линейной зависимости изменение исследуемых величин, значения которых мало отличаются от фоновой составляющей модуля и длины цепи макромолекулы (рис. 1, 2). Однако уже при содержании пластификаторов более 6.0–8.0 об. % наблюдается интенсивное нелинейное изменение длины структурного элемента, принимающего участие в неупругой деформации системы. Подобная ситуация имеет место для полимерных гетерогенных систем в области II высоких температур (393 K $\ge T \ge T_g$), где для всех композиций отмечается интенсивный нелинейный рост величины дефекта модуля, обусловленный все

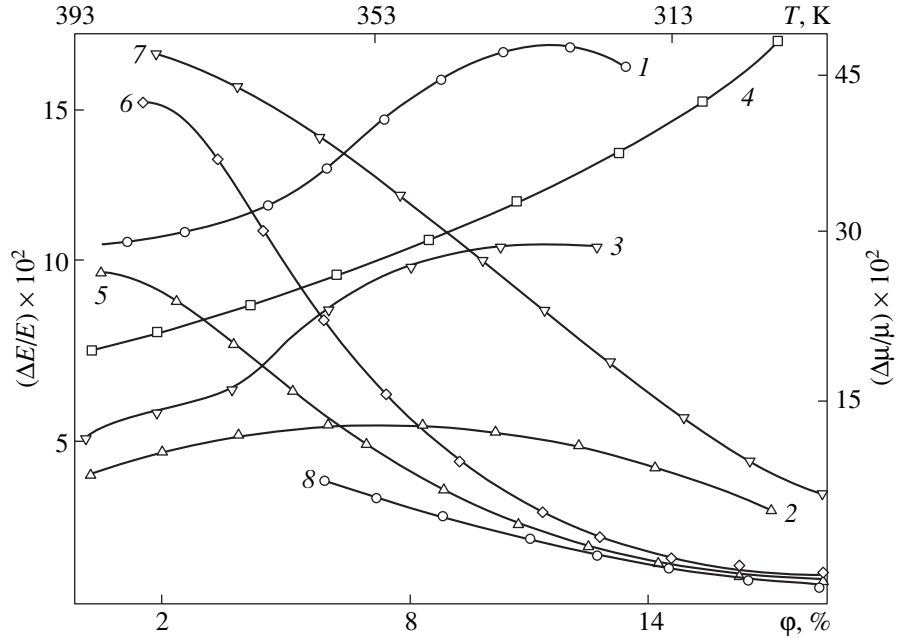


Рис. 2. Концентрационная (*1–4*) при 323 K и температурная (*5–8*) зависимости дефекта модуля гетерогенных полимерных систем:
1 – ПВБ + ДОФ, *2* – ПВХ + бентонит, *3* – ПВБ + 6 каолин + ДБФ, *4* – ПВБ + 15 бентонит + ДБФ, *5* – ПВХ + 15 бентонит + 8 ДБФ, *6* – ПВБ + бентонит + ДОФ, *7* – ПВХ + каолин + ДОФ, *8* – ПВБ + вольфрам.

возрастающим количеством сегментов *c*, при одновременном изменении величины расстояния между соседними зацеплениями вследствие разрушения ранее существовавших связей. Так, расчеты ММ цепи между узлами сшивки, выполненные согласно теории Рауза [6] (ММ = ρ*TR*/μ), показали, что для исходного отожженного ПВХ величина n = ММ/МН (МН – ММ мономерного звена) и составляет 17 при 293 K. Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными по соотношению (3) (рис. 1) и с результатами других авторов [2].

По мере увеличения содержания ДБФ и(или) ДОФ в ПВХ (ПВБ) величина n возрастает (рис. 1). В то же время введение бентонита, а также каолина и вольфрама в ПВХ и(или) ПВБ уменьшает количество мономерных звеньев в участке цепи макромолекулы, закрепленной ингредиентами и узлами сетки. Однако введение пластификаторов в наполненные системы, равно как и возрастание температуры, нивелирует увеличение жесткости (т.е. уменьшения величины параметра n) полимерной гетерогенной системы, обусловленное действием активного наполнителя. Проведенные расчеты показали [4], что для систем на основе ПВХ энергия связи атомов H и Cl с активными центрами поверхности высокодисперсного бентонита составляет соответственно 56.0×10^{-20} и 66.9×10^{-20} Дж при энергии межмолекулярного взаимодействия 3.1×10^{-20} Дж. Это позволяет утверждать, что под действием температурного поля интервал II и(или) пластификатора ($\varphi \geq 6.0$–8.0 об. %) в первую очередь разрушаются более слабые межмолекулярные связи.

Обобщенные результаты по исследованию концентрационной и температурной зависимости дефекта модуля (рис. 2) показали, что в его величину дают вклад как закрепленные (l_1, l_2), так и незакрепленные кинетические участки макромолекул, количество c и длину l_i которых можно направленно регулировать с помощью внешних полей и ингредиентов.

Таким образом, в результате комплексных исследований вязкоупругих свойств гетерогенных систем на основе линейных гибкоцепных полимеров показана возможность количественного учета вклада длины цепи макромолекулы и ее подвижности в величину дефекта модуля композита в области мегагерцового диапазона ультразвуковых колебаний. В случае активных наполнителей (вольфрам, бентонит, каолин) и(или) низких температур (интервал I) этот вклад составляет не более

6–8%. В переходной области и при 393 K $\geq T \geq T_g$, а также при содержании пластификатора $\varphi \geq$ $\geq$ 6.0 об. % (интервал II) величина дефекта модуля возрастает до 40–45% вследствие неупругой деформации полимерной гетерогенной системы. Экспериментальные значения изменения величины модуля полимерной гетерогенной системы составляют соответственно 10 и 50%. Следовательно, конформационные перестройки в цепях гетерогенной полимерной системы дают свой вклад в деформирование композита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ферри Дж.* Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
2. *Перепечко И.И.* Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973.
3. *Шеногин С.В., Hohne G.W., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Олейник Э.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 1. С. 30.
4. *Бомба А.Я., Колупаев Б.Б., Колупаев Б.С., Лебедев Е.В., Присяжнюк И.М., Рогаля А.М.* // Пласт. массы. 2006. № 2. С. 12.
5. *Берлин А.А., Басин В.Е.* Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1969.
6. *Мэзон У.* Свойства полимеров и нелинейная акустика. М.: Мир, 1969.
7. *Ельяшевич Г.К., Френкель С.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 2. С. 323.
8. *Френкель С.Я., Цыгельный И.М., Колупаев Б.С.* Молекулярная кибернетика. Л.: Свит, 1990.
9. *Липатов Ю.С.* Коллоидная химия полимеров. Киев: Наукова думка, 1984.

Energy Dissipation and Modulus Defect in Heterogeneous Systems Based on Flexible-Chain Linear Polymers

V. V. Klepko[a], B. B. Kolupaev[b], B. S. Kolupaev[c], and E. V. Lebedev[a]

[a] *Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkovskoe sh. 48, Kiev, 02160 Ukraine*

[b] *Shevchenko National University, pr. Glushkova 6, Kiev, 03217 Ukraine*

[c] *Rovno State University of Arts, ul. Ostafova 31, Rovno, 33000 Ukraine*

e-mail: Boris_Kolupaev@ukr.net

Abstract—The mechanism of energy dissipation and the modulus defect in filled, plasticized, and filled and plasticized poly(vinyl chloride) and poly(vinylbutyral) were studied. It was shown that both fixed and loose segments of macromolecular chain contribute to the dependence of stress on strain during motion induced by temperature and ultrasonic fields. Ways of controlling the viscoelastic properties of the systems are specified.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 1, с. 144–148

УДК 541.64:542.954:547.553

3,4'-ДИАМИНО-4-ФЕНОКСИБЕНЗОФЕНОН И РАСТВОРИМЫЕ ПОЛИИМИДЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2007 г. А. Л. Русанов*, Л. Г. Комарова*, М. П. Пригожина*, А. А. Аскадский*, Р. С. Бегунов, И. И. Бродский**, А. Ю. Лейкин***, Д. Ю. Лихачев******

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

***Ярославский государственный университет 150000 Ярославль, Советская ул., 14*

**** Объединенный центр исследований и разработок 119333 Москва, Ленинский пр., 55/1, стр. 2*

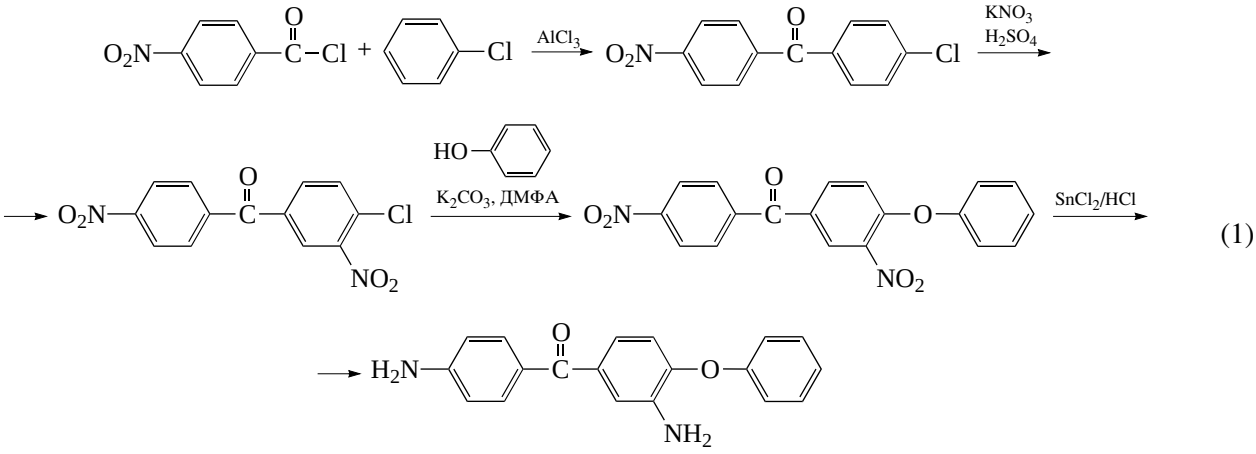
*****Национальный автономный университет Мексики 04510 Мехико-Сити, Внешнее кольцо, Мексика*

Поступила в редакцию 20.06.2006 г.
Принята в печать 01.08.2006 г.

Новый феноксизамещенный ароматический диамин-3,4'-диамино-4-феноксибензофенон получен в результате четырехстадийного процесса с использованием *n*-нитробензоилхлорида и хлорбензола в качестве исходных соединений. Взаимодействием указанного диамина с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот в условиях высокотемпературной полициклоконденсации в фенольных растворителях синтезированы новые высокомолекулярные растворимые полиимиды.

Одним из наиболее эффективных путей сообщения ароматическим ПИ растворимости в органических растворителях является введение в их макромолекулы феноксизаместителей, что обычно осуществляют за счет использования феноксизамещенных ароматических диаминов [1–5]. В продолжение наших работ по синтезу феноксизамещенных диаминов ПИ на их основе [3–5] мы осуществили синтез не описанных ранее 3,4'-диамино-4-феноксибензофенона (**I**) и растворимых ПИ на его основе.

Синтез соединения I был проведен в соответствии со схемой

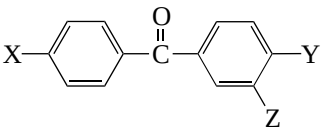


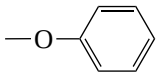
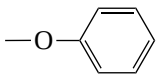
(1)

I

Взаимодействие *n*-нитробензоилхлорида и хлорбензола осуществляли согласно работе [6] по реакции Фриделя–Крафтса и получали 4-нитро-4'-хлорбензофенон, нитрование которого дало 3,4'-динитро-4-хлорбензофенон. Реакция последнего с фенолом в условиях нуклеофиль-

E-mail: komarova@ineos.ac.ru (Комарова Людмила Григорьевна).

Таблица 1. Некоторые характеристики соединений общей формулы 

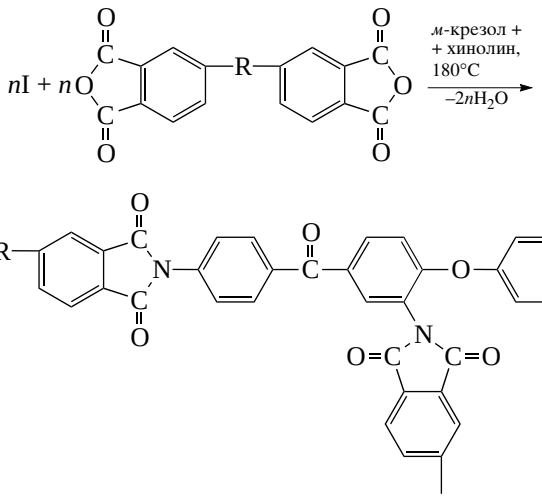
–X	–Y	–Z	$T_{пл}$, °C	Выход, %	Литература
$–NO_2$	–Cl	–H	98–100	93.0	[6]
$–NO_2$	–Cl	$–NO_2$	131–132	92.0	[6]
$–NO_2$		$–NO_2$	150–152	96.7	–
$–NH_2$		$–NH_2$	200–201	84.6	–

ного ароматического замещения с последующим восстановлением промежуточного 3,4'-динитро-4-феноксибензофенона привела к образованию 3,4'-диамино-4-феноксибензофенона. Все упомянутые реакции проходят с высоким выходом.

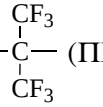
Некоторые характеристики соединения I и полупродуктов, приведенных в схеме (1), даны в табл. 1.

Строение всех соединений было подтверждено данными спектроскопии ЯМР ^1H, а в отдельных случаях – масс-спектроскопии.

Взаимодействие соединения I с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот – 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой, 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой, 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой и 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-*бис*-(3,4-дикарбоксифенил)пропана – осуществляли следующим образом:



(2)

где –R– = – (ПИ-1), –O– (ПИ-2), (ПИ-3),  (ПИ-4).

Синтез ПИ проводили в условиях высокотемпературной полициклоконденсации в растворе в среде *м*-крезола с использованием хинолина в качестве катализатора. Температура синтеза ПИ составляла 180°C, а продолжительность 5 ч.

В этих условиях, даже невзирая на невысокую реакционную способность соединения I, обусловленную наличием электроноакцепторной "мостиковой" карбонильной группы и экранированием одной из аминогрупп объемистым феноксид-

Таблица 2. Некоторые характеристики ПИ

Полиимид	$\eta_{пр}$, дл/г	$T_{размягч}$, °C*	$T_{10\%}$ (ТГА), °C	ε
ПИ-1	2.17	275/273	545	3.21
ПИ-2	1.09	240/235	520	3.25
ПИ-3	0.51	275/256	540	3.27
ПИ-4	0.66	265/272	525	3.02

* В числителе – найдено, в знаменателе – рассчитано.

ным заместителем, были получены ПИ со сравнительно высокими вязкостными характеристиками растворов (табл. 2), свидетельствующими о высоких ММ этих полимеров.

Строение всех синтезированных ПИ было подтверждено методом ИК-спектроскопии; в спектрах всех ПИ наблюдались максимумы поглощения в областях 720, 1380, 1720 и 1780 $см^{-1}$, относящиеся к различным элементам фтальимидных циклов, и максимум в области 1660 $см^{-1}$, соответствующий карбонильным группам бензофенона.

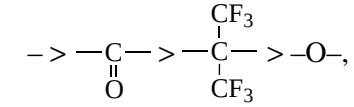
Все ПИ хорошо растворялись в *м*-крезоле. ПИ на основе диангидридов с "шарнирными" группами растворялись также в N-метилпирролидоне, ДМФА и хлороформе, а ПИ на основе диангидридов с гексафторизопропилиденовыми и карбонильными группами – в циклогексаноне и бутиролактоне.

В целом зависимость растворимости от химической структуры ПИ находится в согласии с литературными данными [7, 8]. Повышенная растворимость ПИ-3 на основе диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты обусловлена, вероятно, невысокими вязкостными, и, следовательно, молекулярно-массовыми характеристиками этого полимера.

Термические характеристики ПИ изучали с помощью методов ДСК, термомеханики и динамического ТГА.

Попытки определения температур стеклования методом ДСК не привели к успеху – видимо, расстекловывание ПИ не сопровождалось значительными тепловыми эффектами. Кроме того, термомеханический анализ ПИ позволил четко определить температуру их размягчения (табл. 2); так, ПИ-1 и ПИ-3 размягчались в области 275°C, однако начиная с 300°C деформация их существенно различалась и при 400°C составляла 42% для ПИ-1 и 62% для ПИ-3. Полимер ПИ-4 на основе диангидрида 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-*бис*-(3,4-дикарбоксифенил)пропана размягчался при 260°C, а при 400°C его деформация составляла 100%. ПИ-2 на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты размягчался при 250°C, однако при 350°C его деформация была значительно меньше, чем у ПИ-4 и сопоставима с деформацией ПИ-3.

Найденные экспериментально значения температуры размягчения были близки к расчетным величинам, определенным с применением компьютерной программы [9]. В зависимости от природы "шарнирных" групп, вводимых в ПИ через используемые диангидриды, температуры размягчения ПИ образуют ряд



находящийся в согласии с работой [10].

Исследование термостойкости ПИ методом динамического ТГА (воздух, ΔT = 5 град/мин) показало, что все полимеры незначительно (до 5%) теряют в весе до 450°C. Температура 10%-ной потери массы составляет 525–545°C, что, возможно, указывает на наличие в полимерах одних и тех же термически нестабильных фрагментов, которыми могут являться феноксидные заместители.

Высокие вязкостные характеристики и хорошая растворимость ПИ определили возможность полива из их растворов в *м*-крезоле прочных и эластичных пленок. Согласно расчетам с применением компьютерной программы [9], диэлектрические постоянные их при относительной влажности 50% составляют 3.02–3.27 (табл. 2), т.е. они несколько ниже значений, типичных для нефторированных ПИ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение 4'-нитро-4-хлорбензофенона

В колбу вносили 15 г (0.08 моля) 4-нитробензоилхлорида и 9.76 мл (0.096 моля) хлорбензола. Порциями присыпали 13.9 г (0.1 моля) безводного хлорида алюминия. Реакционную смесь перемешивали в течение 8 ч при 20°C, затем выливали в воду. Осадок отфильтровывали и кристаллизова-

ли из изопропилового спирта. Получали 19.5 г 4'-нитро-4-хлорбензофенона. Выход 93%, $T_{пл}$ = 98–100°C.

Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, δ, м.д.): 8.65 (д) (2H, $H^{3'}$, $H^{5'}$, J = 10 Гц), 8.11 (д) (2H, $H^{2'}$, $H^{6'}$, J = 9.5 Гц), 7.89 (д) (2H, H^2, H^6, J = 9.7 Гц), 7.51 (д) (2H, H^3, H^5, J = 9.3 Гц).

Синтез 3,4'-динитро-4-хлорбензофенона

В колбу вносили 15 г (0.06 моля) 4'-нитро-4-хлорбензофенона и 150 мл концентрированной серной кислоты. Затем порциями добавляли 6.9 г (0.069 моля) KNO_3. Реакцию проводили в течение 3 ч при 90°C. Содержимое колбы выливали в воду, осадок отфильтровывали и кристаллизовали из изопропилового спирта. Получили 17 г 3,4'-динитро-4-хлор-бензофенона. Выход 92%, $T_{пл}$ = = 131–132°C.

Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, δ, м.д.): 8.82 (д) (2H, $H^{3'}$, $H^{5'}$, J = 10.5 Гц), 8.71 (д) (1H, H^2, J = = 1.9 Гц), 8.18 м (3H, $H^{2'}$, $H^{6'}$, H^6), 7.87 (д) (1H, H^5, J = 8.9 Гц).

Получение 3,4'-динитро-4-феноксибензофенона

В колбу вносили 50 мл ДМФА, 10.1 г (0.07 моля) карбоната калия, 5.3 г (0.05 моля) фенола и 15 г (0.048 моля) 3,4'-динитро-4-хлорбензофенона. Реакцию проводили в течение 8 ч при 70°C. Содержимое колбы выливали в воду, осадок отфильтровывали и кристаллизовали из изопропилового спирта. Получили 16.9 г 3,4'-динитро-4-(4-хлорфенокси)бензофенона. Выход 96.7%, $T_{пл}$ = = 150–152°C.

Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, δ, м.д.): 8.4(м) (3H, H^2, $H^{3'}$, $H^{5'}$), 8.05 (м) (3H, H^6, $H^{2'}$, $H^{6'}$), 7.54 (т) (2H, $H^{(3)}$, $H^{(5)}$, J = 10 Гц), 7.35 (т) (1H, $H^{(4)}$, J = 10 Гц), 7.26 (д) (2H, $H^{(2)}$, $H^{(6)}$, J = 9.5 Гц), 7.16 (д) (1H, H^5, J = 9.75 Гц).

Синтез 3,4'-диамино-4-феноксибензофенона

В колбу вносили 5 г (0.0137 моля) 3,4'-динитро-4-феноксибензофенона и 20 мл изопропилового спирта. Смесь нагревали при 40°C до растворения исходного продукта. Хлорид олова ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) 37.2 г (0.16 моля) растворяли в смеси 10 мл H_2O и 10 мл HCl (36%-ная соляная кислота). После внесения восстанавливающего агента реакцию вели при 60°C в течение 1 ч. Продукт выделяли экстракцией в хлороформе. Получили 3.2 г 3,4'-диамино-4-феноксибензофенона. Выход 84.6%, $T_{пл}$ = = 200–201°C.

Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, δ, м.д.): 7.51 (д) (2H, $H^{2'}$, $H^{6'}$, J = 9.51 Гц), 7.35 (д) (2H, $H^{(3)}$, $H^{(5)}$, J = 9.75 Гц), 7.12 (д) (2H, $H^{(2)}$, $H^{(6)}$ J = 9.5 Гц), 7.05 (м) (2H, H^2, $H^{(4)}$), 6.75 (м) (2H, H^5, H^6), 6.6 (д) (2H, $H^{3'}$, $H^{5'}$, J = 9.0 Гц), 6.15 (с) (2H, NH_2), 5.2 (с) (2H, NH_2).

Масс-спектр, m/z (I, %): 304 [M^+] (47), 120 (100), 65 (35), 92 (34).

Синтез полиимидов

К перемешиваемому раствору 0.5 г (0.00164 моля) соединения I в 4.5 мл *м*-крезола прибавляли 0.03 мл хинолина и 0.00164 моля диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты. Реакционную смесь нагревали при перемешивании в инертной среде до 160°C в течение 4 ч. После завершения реакции образовавшиеся растворы полимеров охлаждали и выливали в метанол. Высажденные полимеры отфильтровывали, промывали метанолом, экстрагировали метанолом в течение 10 ч в аппарате Сокслета и сушили. ПИ на основе других диангидридов получали аналогично. Выход полимеров количественный. Свойства ПИ приведены в табл. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kakimoto M.A., Yoneyma M., Imai Y.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1988. V. 26. № 1. P. 149.
2. *Kricheldorf H.R., Schmidt B.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 20. P. 5471.
3. *Rusanov A.L., Komarova L.G., Sheveleva T.S., Prigozhina M.P., Shevelev S.A., Dutov M. D., Vatsadze I.A., Serushkina O.V.* // React. Function Polym. 1996. V. 30. P. 279.
4. *Rusanov A.L., Komarova L.G., Sheveleva T.S., Prigozhina M.P., Shevelev S.A., Dutov M. D., Vatsadze I.A., Serushkina O.V.* // Macromol. Symp. 1997. V. 122. P. 123.
5. *Rusanov A.L., Tartakovskiy V.A., Shevelev S.A., Dutov M. D., Vatsadze I.A., Serushkina O.V., Komarova L.G., Prigozhina M.P., Bulycheva E.G., Elshina L.B.* // Polymer. 2000. V. 41. P. 5021.
6. *Миронов Г.С., Устинов В.А., Фарберов М.И.* // Журн. орган. химии. 1972. Т. 8. №. 7. С. 1509.

7. *Harris F.W., Lanier L.H.* Structure-Solubility Relationships in Polymers/Ed. by Harris F.W., Seymour R.B. New York: Acad. Press, 1977. P. 183.

8. *St. Clair T.L.* Polyimides / Ed. by Wilson D., Stenzenberger H.D., Hergenrother P.M. Glasgo: Blackie, 1990. P. 58.

9. *Askadskii A.A.* Physical Properties of Polymers/Ed. by Pearce E.L.I.M. Amsterdam: Gordon and Breach Publ., 1996.

10. *Коршак В.В.* Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970.

3,4'-Diamino-4-Phenoxybenzophenone and Related Soluble Polyimides

A. L. Rusanov[a], L. G. Komarova[a], M. P. Prigozhina[a], A. A. Askadskii[a], R. S. Begunov[b], I. I. Brodskii[b], A. Yu. Leikin[c], and D. Yu. Likhachev[d]

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

[b] Yaroslavl State University, Sovetskaya ul. 14, Yaroslavl, 150000 Russia

[c] Joint Research-and-Development Center, Leninskii pr. 55/1, Moscow, 119333 Russia

[d] National Autonomous University of Mexico, 04510 Mexico City, Outer Circle, Mexico

e-mail: komarova@ineos.ac.ru

Abstract—A new phenoxy-substituted aromatic diamine, 3,4'-diamino-4-phenoxybenzophenone, was synthesized by a four-step process using *p*-nitrobenzoyl chloride and chlorobenzene as initial compounds. By interaction of the obtained diamine with aromatic tetracarboxylic acid dianhydrides under high-temperature polycyclocondensation conditions in phenolic solvents, new high-molecular-mass soluble polyimides were prepared.

Высокомолекулярные соединения
Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 2, с. 197–207

СИНТЕЗ, ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:547.313

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ ПРОПИЛЕНА С ЭТИЛЕНОМ В СРЕДЕ ЖИДКОГО ПРОПИЛЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ *анса*-МЕТАЛЛОЦЕНОВ C_1-СИММЕТРИИ[1]

© 2007 г. П. М. Недорезова*, Э. Н. Векслер*, В. А. Оптов*, А. М. Аладышев*, В. И. Цветкова*, Б. Ф. Шклярук**

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук*
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

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

Поступила в редакцию 30.03.2006 г.
Принята в печать 04.09.2006 г.

С использованием *анса*-металлоценов C_1-симметрии – *рац*-[1-(9-η^5-флуоренил)-2-(5,6-циклопента-2-метил-1-η^5-инденил)этан]цирконий дихлорида и *рац*-[1-(9-η^5-флуоренил)-2-(5.6-циклопента-2-метил-1-η^5-инденил)этан]гафний дихлорида, активированных метилалюмоксаном, проведено исследование сополимеризации пропилена с этиленом в среде жидкого пропилена. Исследована возможность использования триизобутилалюминия в качестве сокатализатора. Синтезированы сополимеры пропилена с этиленом с содержанием звеньев этилена 5–60 мол. %. Определены константы сополимеризации. При использовании цирконоцена молекулярная масса сополимеров по мере повышения содержания этилена уменьшается, а при использовании гафноцена увеличивается. Полученные сополимеры характеризуются низкой T_c (до –45°C). Показано, что введение небольшого количества этилена (5 мол. %) приводит к увеличению эластичности полимеров.

Новые возможности для увеличения областей применения материалов на основе гомо- и сополимеров α-олефинов определились в связи с открытием высокоэффективных гомогенных систем на основе металлоценовых комплексов IVB группы [1–4]. Варьируя состав, структуру и тип симметрии металлоценов, можно направленно изменять стереоспецифичность металлоценовых систем и получать полиолефины с различной микроструктурой. Эти катализаторы вследствие однотипности активных центров обеспечивают возможность получения полимеров с узким ММР и однородных по композиционному составу сополимеров. Широкое развитие получили исследования по синтезу эластомерного ПП в связи с созданием металлоценовых катализаторов, обеспечивающих его образование с достаточно высоким выходом в качестве основного продукта. Обычно макромолекулы эластомерного ПП состоят из чередующихся стереоблоков различного строения или представляют собой макромолекулы одной структуры, разбиваемой на блоки регулярно возникающими стерическими ошибками [5–8].

Особый интерес представляет исследование возможностей получения эластомерных материалов с использованием металлоценов C_1-симметрии [9–12]. Рост полипропиленовой цепи на таких катализаторах приводит к чередованию коротких изотактических последовательностей, разделенных единичными стереодефектами.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32872).

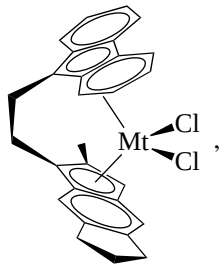
E-mail: pned@chph.ras.ru (Недорезова Полина Михайловна).

Для получения широкого класса эластомеров можно модифицировать свойства указанных полимеров путем проведения сополимеризации с олефинами, прежде всего с этиленом. В ряде работ было показано, что использование некоторых *анса*-металлоценов, характеризующихся C_1-симметрией, позволяет получить не только статистические, но и альтернантные сополимеры пропилена с этиленом [13, 14].

Цель настоящей работы – исследование влияния типа металла в металлоценах C_1-симметрии: *рац*-[1-(9-η^5-Flu)-2-(5,6-C_5H_5-2-Me-1-η^5-Ind)C_2H_4]$ZrCl_2$ (**МЦ-1**), *рац*-[1-(9-η^5-Flu)-2-(5,6-C_5H_5-2-Me-1-η^5-Ind)C_2H_4]$HfCl_2$ (**МЦ-2**), способов их активации, условий сополимеризации пропилена с этиленом в среде жидкого мономера на каталитическую активность, константы сополимеризаци, микроструктуру, теплофизические и механические свойства образующихся полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

МЦ-1 и МЦ-2 синтезировали по методикам, описанным в работах [10, 15]. Структура металлоценов представлена ниже.



где Mt = Zr, Hf.

Для синтеза металлоценов использовали как "классические" методы работы в инертной атмосфере, так и технику работы в вакуумированных цельнопаянных системах типа сосудов Шленка. Растворители абсолютировали согласно работе [16] и перегоняли в токе аргона.

Полиметилалюмоксан (**МАО**) фирмы "Witco" применяли в виде 10%-ного раствора в толуоле.

Триизобутилалюминий (**ТИБА**) фирмы "Aldrich" использовали без дополнительной очистки.

Пропилен полимеризационной степени чистоты производства Московского нефтеперерабатывающего завода применяли без дополнительной очистки.

Этилен пропускали через колонки, заполненные молекулярными ситами марки 4А, после чего использовали в сополимеризации.

Гомополимеризацию пропилена исследовали на установке с реактором автоклавного типа объемом 0.4 л в режиме полного заполнения системы жидким мономером. Предварительно установку вакуумировали в течение 1 ч при 60–70°C. При проведении полимеризации пропилена в заполненный жидким мономером реактор подавали МАО или ТИБА и при температуре полимеризации – раствор металлоцена в МАО.

При сополимеризации пропилена с этиленом реактор на две трети заполняли жидким пропиленом с помощью градуированного шприца. Затем в реактор подавали этилен, давление которого изменялось от 0.5 до 13.2 атм сверх давления пропилена в реакторе, что соответствует изменению концентрации этилена в жидкой фазе от 0.084 до 1.85 моль/л [17, 18]. Сополимеризацию проводили при постоянном давлении сомономера при температуре 50°C и концентрации пропилена 11.8 моль/л. В ходе опыта давление в реакторе поддерживали постоянным за счет введения дополнительного количества этилена.

Микроструктуру образцов ПП и сополимеров пропилена с этиленом определяли методами спектроскопии ИК и ЯМР ^{13}C. Параметры стереорегулярности определяли из соотношения интенсивности полос поглощения D_{998}/D_{973} (макротактичность) согласно работе [19]. Долю пропилена и этилена в сополимере рассчитывали по отношению оптической плотности полос поглощения 1380 и 730 (720) $см^{-1}$. Спектры ЯМР ^{13}C 5%-ных растворов сополимеров в *о*-дихлорбензоле снимали на приборе "Bruker DPX-250" (частота 62.895 МГц) при 120°C. Из спектров ЯМР ^{13}C находили содержание стерических пентад, распределение звеньев сомономеров по диадам и триадам, состав сополимеров и константы сополимеризации [20, 21].

Молекулярно-массовые характеристики ПП и сополимеров пропилена с этиленом определяли на гель-хроматографе "Waters 150-C" при 145°C в *о*-дихлорбензоле с использованием линейной HT-μ-styragel колонки.

Таблица 1. Сополимеризация пропилена с этиленом в среде жидкого пропилена с использованием металлоценов при 50°C

Опыт, №	[МЦ], моль 10^{-6}	$\frac{Al(MAO)}{Zr}$, моль/моль	$[C_2H_4]$, моль/л	C_2H_4 в мономерной смеси, мол. %	Время полимеризации, мин	Выход, г	C_2H_4 в сополимере, мол. %	A*	$M_w \times 10^{-3}$	$\frac{M_w}{M_n}$
МЦ-1 (Mt = Zr)										
1**	1.66	3800	–	–	45	26.3	–	21	167.7	2.5
2	0.74	4640	–	–	60	20	–	23	126.2	2.2
3	0.49	5600	0.084	0.74	60	17	5	35	108.4	2.4
4	0.93	4900	0.21	1.84	60	37	21	39.5	82.7	2.0
5	0.8	5150	0.42	3.7	60	28	38	35	–	–
6	0.5	5180	0.84	7.4	70	25	49	43.5	82.2	2.4
7	0.43	6800	1.85	16.2	60	14	62	35	–	–
8	2.5	300***	–	–	40	50	–	30	200.3	3.3
9	1.76	400****	0.21	1.84	70	25	32	14	83.3	2.5
МЦ-2 (Mt = Hf)										
10	1.73	4087	–	–	120	21	–	6.0	134.5	2.5
11	2.16	3430	0.42	3.7	60	5	26	2.3	–	–
12	1.76	3630	0.84	7.4	60	5	34	2.7	226.4	2.8

* A – активность каталитических систем, кг ПП/ммоль Mt (Zr, Hf) ч.
** Полимеризация при 30°C.
*** Вместе с МАО использован ТИБА в количестве 223 и **** 360 моль/моль Zr.

Температуру стеклования находили методом ДТА на приборе ДСК-30 с процессором ТС-15 и программным обеспечением STAR SW 8.00 фирмы "Mettler". Образцы быстро охлаждали до –150°C, а затем нагревали со скоростью 20 град/мин до 40°C.

Рентгенографические измерения выполняли на дифрактометре ДРОН-3М в режиме съемки "на прохождение" (асимметричный, фокусирующий на детектор, кварцевый монохроматор на первичном пучке); использовали CuK_α-излучение. Дифракционную картину сканировали в интервале углов дифракции $2\theta = 6°–36°$, с шагом $\Delta 2\theta = 0.04°$ и временем накопления $\tau = 10$ с. Обработку дифрактограмм проводили пакетом Peak Fit ver. 4.0. Для определения степени кристалличности использовали рентгеноаморфный ПП.

Образцы для проведения физико-механических испытаний готовили прессованием при температуре 190°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 ~0.8 мас. %. Испытания на растяжение выполняли на машине "Instron 1122" на образцах в виде лопаток (сечение 1.5 × 5 мм, длина базы 35 мм) по следующей программе: растяжение со скоростью 500 мм/мин до трехкратного удлинения, обратный ход траверсы со скоростью 500 мм/мин до нулевой величины растягивающего усилия, повторное растяжение образца со скоростью 500 мм/мин до разрыва. Эластичность характеризовали величиной остаточного удлинения ε_{300}, выраженной в процентах, которую определяли из уравнения

$$\varepsilon_{300} = (L_1 - L_0)/L_0 \times 100,$$

где L_1 – конечная длина образца после снятия нагрузки при удлинении на 300%, L_0 – исходная длина образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сополимеризация пропилена с этиленом

В табл. 1 представлены результаты, полученные при гомо- и сополимеризации пропилена с этиленом на каталитических системах на основе МЦ-1 и МЦ-2, активированных МАО. Сополимеризацию проводили при температуре 50°C, изме-

Таблица 2. Пентадный состав ПП и полипропиленовых блоков в сополимерах пропилена с этиленом, полученных с использованием МЦ-1

Образец, №*	Содержание звеньев этилена в сополимере, мол. %	mmmm	mmmr	rmmr	mmrr	rmrr + + mmrm	mrmr	rrrr	mrrr	mrrm
2	–	34	17	3.4	22	5.7	1.5	3.4	5.3	7.2
4	21	12	15.8	4.8	11.1	16.4	9.9	2.8	7.6	19.4
6	49	2.6	3.6	2.6	1.9	6.3	12.5	5.2	14.6	50.9
10	–	4.3	15.5	2.4	14.5	4.66	4.7	2.2	4.25	7.4
12	34	7.5	11.3	4.5	5.7	17.4	13.2	3.8	9.4	27.2
8	–	43.7	15.8	2.6	16.0	6.3	2.1	2.15	3.9	7.4
9	32	12.1	14.2	4.7	10.4	16.8	10.8	2.7	9.1	19

* Здесь и в табл. 3 и 4 номера образцов полимеров соответствуют номерам опытов в табл. 1.

нении концентрации этилена в жидком пропилене от 0.084 до 1.850 моль/л.

При использовании МЦ-1/МАО образуются сополимеры с содержанием звеньев этилена 5–60 мол. %. Как видно из табл. 1, введение этилена в реакционную среду вызывает повышение скорости образования полимерного продукта от 23 до 43 кг/ммоль Zr ч. На МЦ-2/МАО в отличие от системы МЦ-1/МАО введение этилена в реакционную среду приводит к уменьшению активности с 6.0 до 2.3 кг/ммоль Hf ч.

Молекулярная масса сополимеров, полученных на МЦ-1/МАО, уменьшается в ~ 1.5 раза при увеличении содержания этилена в сополимере до 50 мол. %. Причиной ее понижения в этилен-пропиленовых сополимерах может быть бимолекулярный β-гидридный перенос на этилен после внедрения пропилена [22]. Уменьшение ММ при повышении содержания этилена в сополимерах, синтезированных на металлоценовых катализаторах, также наблюдали в ряде работ [23, 24].

Интересно, что на системе МЦ-2/МАО в присутствии этилена увеличивается ММ сополимера по сравнению с ММ гомополимера, полученного в идентичных условиях (табл. 1). Известен ряд каталитических систем, для которых при введении этилена возрастает ММ сополимеров пропилена с этиленом, что связано с особенностями структуры соответствующих металлоценовых катализаторов [25, 26]. Именно такие катализаторы являются наиболее перспективными для создания промышленных катализаторов синтеза полиолефинов с заданным комплексом свойств.

Ранее было показано, что частичная замена МАО на ТИБА практически не влияет на активность каталитической системы на основе МЦ-1 при проведении гомополимеризации пропилена. При этом наблюдалось увеличение почти в 2 раза молекулярной массы ПП [15]. Эти данные указывают на то, что в процессе гомополимеризации в присутствии ТИБА замедляются реакции ограничения роста полимерной цепи. Как и в случае гомополимеризации, при проведении сополимеризации пропилена с этиленом исследована возможность частичной замены МАО на ТИБА (табл. 1, опыт 9). Введение этилена при таком способе активации вызывает уменьшение активности каталитической системы с 30 до 14 кг ПП/ммоль Zr ч. Молекулярная масса синтезированного сополимера уменьшается с 200000 до 83340 и практически соответствует величине ММ сополимера, полученного в идентичных условиях при использовании в качестве сокатализатора одного МАО (табл. 1, опыт 4).

Отметим, что система МЦ-2/МАО–ТИБА практически не активна в гомополимеризации пропилена.

Анализ микроструктуры сополимеров, синтезированных с использованием каталитических систем МЦ-1/МАО и МЦ-2/МАО, с помощью ИК-спектроскопии указывает на то, что при содержании звеньев этилена до 38 мол. % в полимерной цепи имеются главным образом изолиро-

Таблица 3. Влияние условий сополимеризации на композиционный состав и константы сополимеризации (по данным ЯМР ^{13}C)

Образец, №	П	Э	ПП	ПЭ	ЭЭ	ППП	ППЭ + ЭПП	ЭПЭ	ПЭП	ЭЭП + ПЭЭ	ЭЭЭ	r_1	r_2	$r_1 r_2^*$
6	51	49	16.3	69.2	14.5	8.5	19.1	24.4	26.9	16.6	4.5	5.7	0.035	0.195
12	66	34	37.5	55.9	6.4	25.6	25.0	11.7	23.1	12.5	2.2	3.1	0.098	0.31
9	68	32	48.2	40.3	11.5	18.5	28.5	11.6	23.8	4.0	13.2	31	0.044	1.36

Примечание. П – звено пропилена, Э – этилена.
* $r_1 r_2$ = ЭЭ[ПП/(ПЭ/2)^2].

ванные этиленовые звенья (полоса поглощения 730 см$^{-1}$). Дальнейшее увеличение содержания этилена (50–60 мол. %) приводит к появлению коротких этиленовых блоков (в ИК-спектре наблюдается плечо полосы поглощения 720 см$^{-1}$).

Распределение сомономерных звеньев в сополимерах определялись из анализа спектров ЯМР ^{13}C. В табл. 2 и 3 представлены данные о стерео- и композиционном составе ПП и сополимеров пропилена с этиленом, полученных с использованием МЦ-1 и МЦ-2. Отнесение полос проводили согласно работам [20, 21]. Образование единичных стереодефектов, приводящих к появлению mrrm последовательностей в полимерной цепи, обычно подтверждается тем, что соотношение между пентадами mmmr : mmrr : mrrm должно составлять 2 : 2 : 1. Как видно из полученных результатов (табл. 2), значения соответствующих пентад в образцах ПП, синтезированных на МЦ-1/МАО, МЦ-1/МАО + ТИБА и МЦ-2/МАО, удовлетворительно соответствуют соотношению mmmr : mmrr : mrrm = 2 : 2 : 1.

Совсем по-другому выглядит область CH_3-пентад (18–22 м. д.) в спектрах ЯМР ^{13}C сополимеров (рис. 1). Как видно из рис. 1 и табл. 2, в образцах сополимеров, синтезированных на МЦ-1/МАО, резко уменьшается доля изотактических и увеличивается доля синдиотактических последовательностей. Отметим, что для образца с высоким содержанием звеньев этилена (49 мол. %), когда можно предположить наличие альтернантных РЕРЕР последовательностей, спектр метильных групп должен представлять собой одну линию на ~19.2 м. д., согласно работе [20]. В данном случае возможно перекрывание сигналов синдиотактических пентад с сигналами метильных групп таких последовательностей. В спектре ЯМР сополимеров с содержанием звеньев этилена 21 мол. % отчетливо видны сигналы всех известных метильных пентад, положение которых отличается от сигнала альтернантных последовательностей пропилена с этиленом. Доля синдиотактических последовательностей заметно увеличивается и в образце сополимера, синтезированного на МЦ-1/МАО–ТИБА (табл. 2). Эти данные свидетельствуют о том, что в присутствии этилена меняется характер стереорегулирования полимерной цепи.

В спектре сополимера, синтезированного на МЦ-1/МАО–ТИБА, есть полосы, указывающие

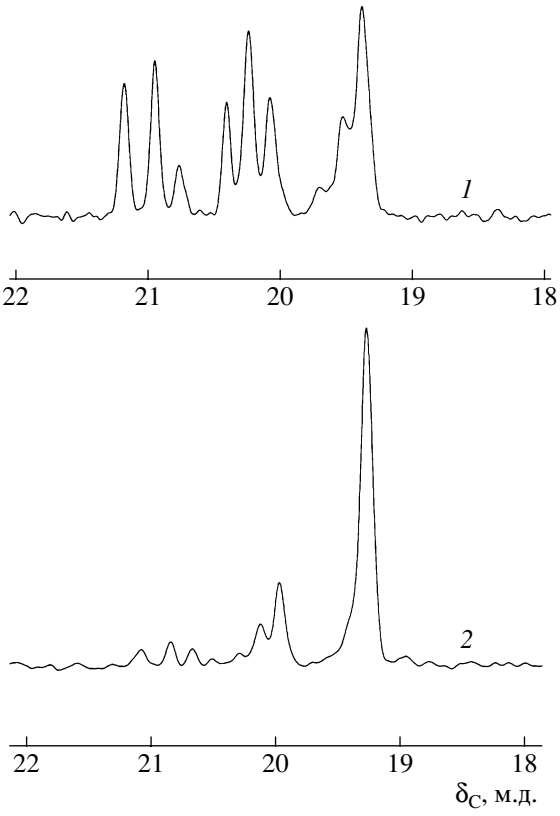


Рис. 1. Область метильных пентад для образцов сополимеров пропилена с этиленом, синтезированных на МЦ-1/МАО. Содержание звеньев этилена 21 (*1*) и 50 мол. % (*2*).

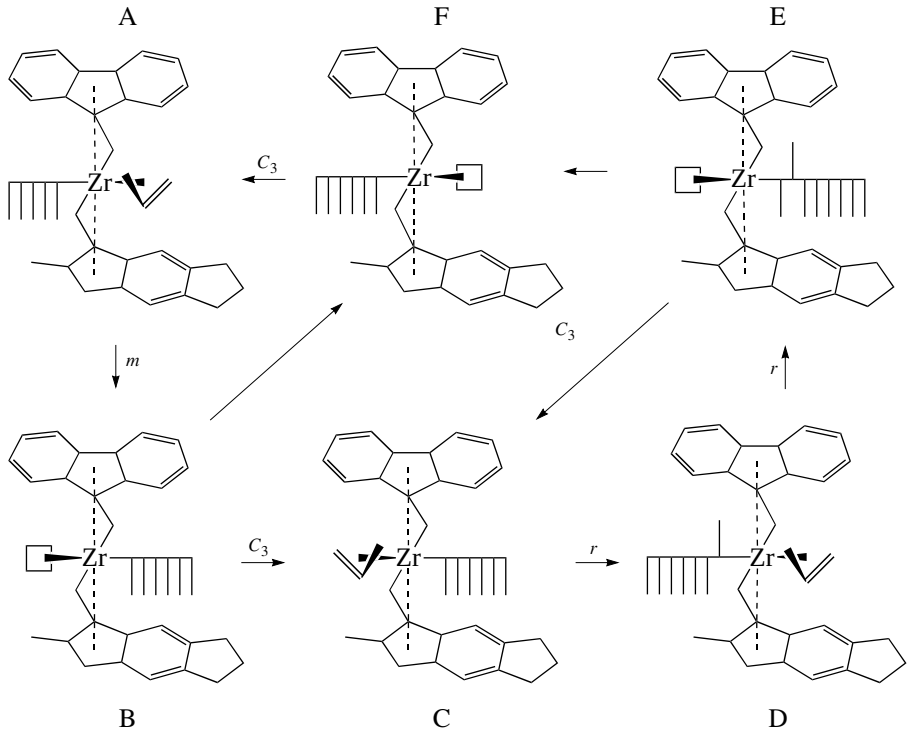
на наличие коротких блоков этилена (29.7–30.3 м. д.). В спектре сополимера, полученного на МЦ-1/МАО, интенсивность этих полос заметно меньше. Видно (табл. 3), что в сополимере, синтезированном на МЦ-1/МАО–ТИБА, обнаруживается большее содержание этиленовых триад (13.2%) по сравнению с сополимерами, полученными на МЦ-1/МАО (4.5%) или на МЦ-2/МАО (2.2%).

Из данных спектров ЯМР ^{13}C определены константы сополимеризации пропилена с этиленом для каталитических систем МЦ-1/МАО, МЦ-1/МАО–ТИБА, МЦ-2/МАО (табл. 3). Для систем МЦ-1/МАО и МЦ-2/МАО значения произведения констант близки и составляют соответственно 0.195 и 0.310. Для системы МЦ-1/МАО–ТИБА величина произведения констант равна 1.360. Низкое значение значения произведения констант сополимеризации ($r_1r_2 < 1$) при составе сополимера 50 : 50 свидетельствует о наличии в основном изолированных этиленовых звеньев в полимерной цепи. При использовании комбинированного сокатализатора в полимерной цепи образуются короткие блоки сомономеров ($r_1r_2 > 1$).

Механизм гомо- и сополимеризации на металлоценах C_1-симметрии

Характерной особенностью металлоценов C_1-симметрии является их “стереодвойственность”, связанная с наличием в асимметричных металлоценах двух различных активных мест, доступных для координации и внедрения мономера [9, 10]. Рост полимерной цепи осуществляется двумя путями – путем миграции полимерной цепи к мономеру с учетом двух координационных вакансий в активном центре или миграции растущей цепи без внедрения к координационной вакансии.

В отличие от металлоценов C_2-симметрии [27, 28] и C_s-симметрии [29], для металлоценов C_1-симметрии увеличение степени изотактичности с уменьшением концентрации мономера и повышением температуры полимеризации является характерным. Эти изменения становятся понятными из рассмотрения схемы синтеза ПП на металлоценах C_1-симметрии согласно работам [30, 31].



На активном центре А мономер координируется между двумя стерически затрудненными флуоренил-инденильными лигандами, а на центре С координация мономера осуществляется

между менее стерически затрудненными фрагментами металлокомплекса. Миграционное внедрение мономера на центре A (путь AB) и последующая стадия миграция полимерной цепи без внедрения (путь BF) способствует образованию изотактических последовательностей mmmm (путь ABFA). Вероятность того, что произойдет реакция миграции полимерной цепи без внедрения, зависит от разницы между энергиями активации этой реакции и реакции образования промежуточного комплекса C. При малой концентрации мономера должна преобладать миграция цепи без внедрения (BF); при увеличении концентрации мономера возрастает вероятность координации и внедрения мономера на стерически менее затрудненной вакансии (путь CD). В результате возникают "ошибки", которые "исправляются" следующим актом присоединения мономера (путь DE), который подобно пути AB является стереоселективным и приводит к образованию синдиотактических rr-последовательностей. В дальнейшем более вероятен путь EF, включающий миграцию полимерной цепи без внедрения, и в результате опять возможен изоспецифический цикл ABFA.

В результате такого механизма полимеризации при повышении концентрации мономера наблюдается уменьшение степени регулярности ПП [9]. Увеличение температуры реакции способствует относительному росту скорости реакции миграции цепи без внедрения и соответственно увеличению содержания изотактических пентад. ПП, образующийся по такому механизму, представляет собой изотактическую макромолекулу, разделенную на короткие изотактические сегменты регулярно возникающими ошибками.

Наличие в сополимерах значительного количества mrrm последовательностей (табл. 2) дает возможность предположить, что при сополимеризации пропилена с этиленом предпочтительным является путь, предполагающий полный цикл по пути ABCDEF.

Присутствие в металлоценах C_1-симметрии двух неравноценных координационных места (менее и более стерически затрудненных) может явиться также причиной формирования сополимеров со структурой полимерной цепи, имеющей тенденцию к образованию альтернатных последовательностей сомономеров. Более массивный мономер (пропилен) и менее массивный (этилен) могут по-разному координироваться на этих местах [32]. Этилен предпочтительно координируется и внедряется на стерически затрудненном центре A, в то время как пропилен внедряется на менее затрудненном активном месте C.

Так, в образце 6 (система МЦ-1/МАО) обнаружено преимущественное образование последовательностей ЭПЭ и ПЭП (около 50%) – табл. 3. В спектре ЯМР ^{13}C этого образца пик, относящийся к последовательностям ЭПЭ (~32.7 м. д.), значительно более интенсивный, чем в образце 9 (система МЦ-1/МАО–ТИБА). Наличие коротких пропиленовых (ППЭ) последовательностей указывает на существование множественных внедрений на стереоспецифическом месте, вызванных механизмом возврата полимерной цепи до внедрения следующего мономера. Использование комбинированного сокатализатора, в котором доля таких последовательностей максимальна (28.5%), делает этот путь полимеризации более вероятным.

Таким образом, при использовании металлоценов C_1-симметрии, направленно варьируя условия гомо- и сополимеризации, а также природу сокатализатора, можно получать полимеры с контролируемым композиционным и стереосоставом.

Свойства полимеров

Ранее нами было показано [15], что увеличение температуры реакции от 30 до 70°C, приводит к образованию ПП, свойства которого изменяются от полностью аморфного до ПП с ярко выраженными пиками кристалличности. Интересно, что полимер, полученный на системах МЦ-1/МАО и МЦ-2/МАО при повышенных температурах, кристаллизуется в γ-фазу что, очевидно, связано со значительным количеством стереоили региоошибок в полимерной цепи.

На рис. 2 изображены дифрактограммы образцов ПП, полученные при различной температуре полимеризации, и сополимеров пропилена с этиленом, синтезированных на МЦ-1/МАО при разном содержании этилена. Обращает на себя внимание тот факт, что на дифрактограмме рентгеноаморфного образца ПП (полимер получен при 30°C) аморфное гало асимметрично, и максимум его наблюдается при угле дифракции $2\theta \cong 16°$. ПП,

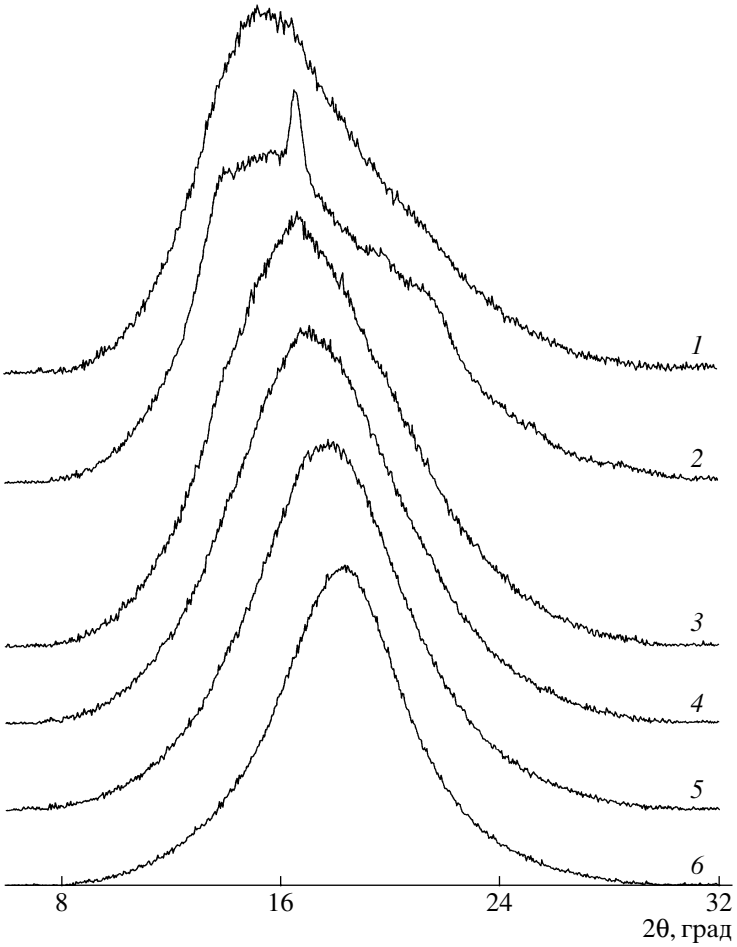


Рис. 2. Дифрактограммы образцов ПП (*1, 2*) и сополимеров пропилена с этиленом (*3–6*), полученных с использованием каталитической системы МЦ-1/МАО. Температура полимеризации 30 (*1*) и 50°C (*2–6*); содержание звеньев этилена 5 (*3*), 21 (*4*), 38 (*5*) и 49 мол. % (*6*).

синтезированный при 50°C, обладает слабым пиком кристалличности (4%). Введение этилена приводит к полной аморфизации полимерного продукта. Видно, что по мере увеличения в образцах сополимеров содержания звеньев этилена аморфное гало становится симметричным, и его максимум приближается к значению угла дифракции $2\theta \cong 19°$, характерного для рентгеноаморфного полиэтилена.

Исследовано влияние содержания этилена на изменение температуры стеклования сополимеров, синтезированных на МЦ-1/МАО. Показано, что при

Таблица 4. Теплофизические и деформационно-прочностные характеристики ПП и сополимеров пропилена с этиленом, синтезированных на МЦ-1 (скорость растяжения 500 мм/мин)

Образец, №	$\frac{D_{998}}{D_{973}}$	Кристалличность %	T_c, °C	E, МПа	$\sigma_т$, МПа	σ_{300}, МПа	$\sigma_р$, МПа	$\varepsilon_р$, %	ε_{300}, %
1	0.25	0	2	3.4	0.9	0.9	>1.5	>1750	19.8
2	0.24	4	7	14.7	1.5	1.9	7.1	1280	47
3	0.21	0	–10	7.0	0.5	0.4	0.2	1600	123
4	0.15	0	–14	2.2	0.3	0.2	0.1	400	183
5	0.07	0	–30	–	–	–	–	–	–
6	–	0	–45	–	–	–	–	–	–
11	0.11	0	–	3.1	0.33	–	0.2	200	–

введении этилена изменяется T_c от +7°C для исходного ПП до –45°C для сополимера с содержанием этилена 49 мол. % (табл. 4).

При исследовании механических характеристик образцов ПП и сополимеров пропилена с этиленом, синтезированных на МЦ-1 и МЦ-2, установлено, что лучшими эластомерными свойствами обладают образцы ПП, синтезированные при более низких температурах (30°C). Очень хорошими эластомерными характеристиками обладают также образцы ПП, полученные при активации ТИБА, для которых остаточная деформация после растяжения на 300% составляет всего 10.8% [15].

На рис. 3 приведены кривые растяжения образцов ПП, синтезированных на МЦ-1/МАО при 30 и 50°C, а также сополимера пропилена с этиленом с содержанием звеньев этилена 5 мол. %. В табл. 4 представлены данные о деформационно-прочностных характеристиках синтезированных гомо- и сополимеров. Видно, что при введении даже небольшого количества этиленовых звеньев в ПП наблюдается его существенная модификация. Обычно введение этилена в полимерную цепь ПП приводит к понижению модуля упругости и напряжения при пределе текучести и возрастанию деформационных характеристик при растяжении [33]. Это связывают с тем, что небольшое количество этиленовых звеньев 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 звеньев этилена наблюдается уменьшение содержания и степени совершенства кристаллической фазы.

Очевидно, что введение этилена в цепь ПП, состоящего из небольших изотактических полипропиленовых блоков, разделенных стереодефектами, приводит к уменьшению длины изотактических последовательностей до величин, которые уже практически не способны к образованию кристаллитов, выполняющих функцию физических узлов зацеплений между макромолекулами. Результатом этого является то, что значительно возрастает величина остаточного удлинения и

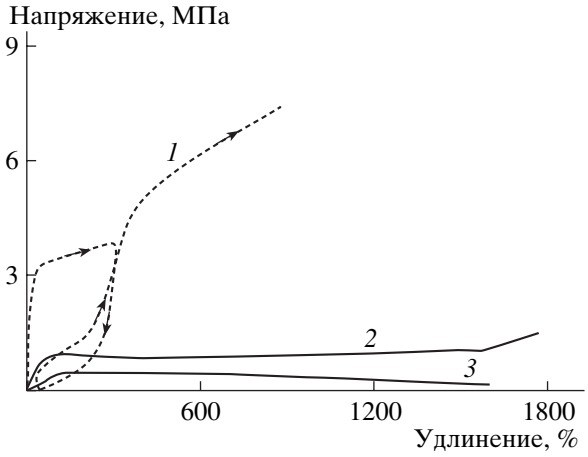


Рис. 3. Кривые растяжения ПП (*1, 2*) и сополимера с содержанием звеньев этилена 5% (*3*), полученных с использованием системы МЦ-1/МАО. *1–3* – образцы 2, 1 и 3 из табл. 1 соответственно. Стрелки на кривой *1* указывают направление деформации.

кривые напряжение–деформация имеют характер, типичный для вязкого течения образцов полимеров (рис. 3, кривая *3*). На диаграммах нет участка, связанного с упрочнением материала в ходе деформации, как у образцов эластомерного ПП (рис. 3, кривые *1* и *2*). Как видно из табл. 4, введение звеньев этилена в цепь ПП приводит к увеличению деформации при растяжении до 1600%, но при этом растет значение остаточного удлинения после растяжения на 300% и снятия нагрузки (с 47 до 123%). Наблюдается также значительное уменьшение разрывного напряжения до величин, характерных для синтетических каучуков (0.1–0.2 МПа).

Таким образом, как видно из полученных данных, направленно регулируя строение металлоценового катализатора C_1-симметрии и условия процессов гомо- и сополимеризации, можно получить полимерные материалы, свойства которых меняются от довольно жесткого термопластика до аморфного эластомера; при этом можно понизить T_c до –45°C.

Авторы выражают благодарность К.П. Брылякову за анализ образцов полимеров методом спектроскопии ЯМР ^{13}C, А.Н. Щеголихину за исследования образцов полимеров методами ИК-спектроскопии и 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 Scheirs J., Kaminsky W. New York, 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. 605.
5. *Natta G., Mazzanti G., Crespi G., Moraglio G.* // Chim. Ind. Milan 1957. V. 39. P. 275.
6. *Coates G.W., Waymouth R.M.* // Science. 1995. V. 267. P. 217.
7. *Бравая Н.М., Недорезова П.М., Цветкова В.И.* // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 1. С. 49.
8. *Gautier W.J., Corrigan J.F., Taylor N.J., Collins S.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 11. P. 3771.
9. *Kukral J., Rieger B.* // Macromol. Symp. 2002. V. 177. № 1. P. 71.
10. *Dietrich U., Hackmann M., Rieger B., Klinga M., Leskel M.* // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 18. P. 4348.
11. *Guerra G., Cavallo L., Moscardi G., Vacatello M., Corradini P.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 12. P. 4834.
12. *Kukral J., Lehmus P., Feifel T., Troll C., Rieger B.* // Organometallics. 2000. V. 19. № 19. P. 3767.
13. *Jin J., Uozumi T., Sano T., Teranishi T., Soga K., Shiono T.* // Macromol. Rapid Commun. 1998. V. 19. № 7. P. 337.
14. *Fan W., Waymouth R.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 9. P. 3010.
15. *Недорезова П.М., Векслер Э.Н., Новикова Е.С., Оптов В.А., Баранов А.О., Аладышев А.М., Цветкова В.И., Шклярук Б.Ф., Крутько Д.П., Чураков А.В., Кузьмина Л.Г., Ховард Дж.А.К.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. № 2. С. 392.
16. *Perrin D.D., Armarego W.L.F., Perrin D.R.* Purification of Laboratory Chemicals. Oxford: Pergamon Press, 1966.
17. *Чирков Н.М., Матковский П.Е.* Сополимеризация на комплексных катализаторах. М.: Наука, 1974. С. 96.
18. *Сеидов Н.М., Далин М.А., Кабаров Ю.Г., Арутюнов И.А., Бахшизаде А.А.* // Азерб. хим. журнал. 1965. № 3. С. 73.
19. *Kissin Yu.V.* // Isospecific Polymerization of Olefins. New York; Berlin; Heidelberg; Tokyo: Springer-Verlag, 1985.
20. *Randall J.C.* // Macromol. Chem. Phys. 1989. V. 29. № 2. P. 201.
21. *Kakugo M., Naito Y., Mizunuma K., Miyatake T.* // Macromolecules. 1982. V. 15. № 4. P. 1150.
22. *Resconi L., Piemontesi F., Jones R.L.* // Metallocene-Catalyzed Polymers. Properties, Processing and Markets / Ed. by Benedikt G.M., Goodall B.L. New York: Plastics Design Library, 1998. P. 43.
23. *Balboni D., Moscardi G., Baruzzi G., Braga V., Camurati I., Piemontesi F., Resconi L., Nifant'ev I.E., Venditto V., Antinucci S.* // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 10. P. 2010.
24. *Voegele J., Troll C., Rieger B.* // Macromol. Chem. Phys. 2002. V. 203. № 13. P. 1918.
25. *Ushioda T., Uwai T., Nakano M.* // Current Achievements on Heterogeneous Olefin Polymerization Catalysts / Ed. by Minoru Terano. Sankeisha: Co., Ltd, Nagoya, 2004. P. 172.
26. *Elder M.J., Okumara Y., Jones R.L., Richter B., Seidel N.* // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 2. С. 196.
27. *Chien C.W., Wang B.P.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1989. V. 27. № 21. P. 1539.
28. *Auriemma F., De Rosa C.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 24. P. 9057.
29. *Busico V., Caporaso L., Cipullo R., Landriani L.* // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 8. P. 2105.
30. *Muller G., Rieger B.* // Prog. Polym. Sci. 2002. V. 27. P. 815.
31. *Cobzaru C., Hild S., Boger A., Troll C., Rieger B.* // Coordination Chem. Revs. 2006. V. 250. № 1–2. P. 189.
32. *Fan W., Leclerc M.K., Waymouth R.M.* // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 39. P. 9555.
33. *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.

Synthesis of Propylene–Ethylene Copolymers in Liquefied Propylene Using *ansa*-Metallocenes of the C_1 Symmetry

P. M. Nedorezova[a], E. N. Veksler[a], V. A. Optov[a], A. M. Aladyshev[a], V. I. Tsvetkova[a], and B. F. Shklayruk[b]

[a] *Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

[b] *Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

e-mail: pned@chph.ras.ru

Abstract—The copolymerization of ethylene with ethylene in the liquefied propylene initiated by *ansa*-metallocenes of the C_1 symmetry, *rac*-[1-(9-η^5-fluorenyl)-2-(5,6-cyclopenta-2-methyl-1-η^5-indenyl)ethane]zirconium dichloride and *rac*-[1-(9-η^5-fluorenyl)-2-(5,6-cyclopenta-2-methyl-1-η^5-indenyl)ethane]hafnium dichloride, activated by methyaluminoxane has been studied. Triisobutylaluminum has been used as a cocatalyst. The propylene–ethylene copolymers thus prepared contain 5–60 mol % of ethylene units. The reactivity ratios have been measured. In the case of the zirconocene-based catalyst, the molecular mass of the copolymers decreases with an increase in the content of ethylene units. The reverse situation is observed in the case of the hafnocene-based catalytic system. The copolymers are characterized by the low T_g values (down to –45°C). It has been demonstrated that the incorporation of a small amount of ethylene units (5 mol %) results in a rise in the elasticity of the polymers.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 2, с. 208–221

УДК 541.64:547.538.141

КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И *н*-БУТИЛАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ТРИТИОКАРБОНАТОВ[1]

© 2007 г. Е. В. Черникова, П. С. Терпугова, Е. С. Гарина, В. Б. Голубев

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

Поступила в редакцию 24.04.2006 г.
Принята в печать 25.07.2006 г.

Изучена радикальная гомополимеризация стирола и *н*-бутилакрилата в массе при 80°С в присутствии дибензилтритиокарбоната, полистиролтритиокарбоната и поли(*н*-бутилакрилат)тритиокарбоната в качестве агентов обратимой передачи цепи. Показано, что низкомолекулярный и высокомолекулярные агенты обратимой передачи цепи позволяют осуществлять эффективный контроль молекулярно-массовых характеристик полимеров. Обнаружено, что в случае стирола скорость полимеризации слабо зависит от концентрации агента обратимой передачи цепи, однако в случае *н*-бутилакрилата она существенно понижается при увеличении концентрации агента обратимой передачи цепи. Методом ЭПР исследовано образование радикальных интермедиатов при полимеризации стирола и *н*-бутилакрилата в присутствии тритиокарбонатов. Установлено, что полимерные агенты обратимой передачи цепи можно эффективно использовать для синтеза блок-сополимеров с контролируемой длиной блоков.

ВВЕДЕНИЕ

Псевдоживая радикальная полимеризация в последние годы стала одним из важнейших методов получения синтетических полимеров. Разработанные к настоящему времени пути осуществления этих процессов позволяют эффективно управлять гомополимеризацией – получать полимеры с заданной ММ и узким ММР [1–3]. Применительно к процессам сополимеризации к этому добавляется возможность управления строением макромолекул, т.е. получение сополимеров с различной структурой, в том числе и такой, которая труднодостижима традиционными синтетическими методами (например, блок-сополимеры).

Одним из методов осуществления контролируемой полимеризации является радикальная полимеризация в присутствии специфических агентов обратимой передачи цепи (**ОПЦ**) [4–6]. Механизм ОПЦ-полимеризации подробно рассмотрен нами в работе [7]. Заметим только, что для данного процесса элементарные реакции инициирования и роста цепи дополняются обязательными для ОПЦ-полимеризации реакциями обратимой передачи цепи [8]. В ходе таких реакций в системе образуются радикальные интермедиаты, фрагментация которых приводит к постоянному "оживлению" макрорадикалов, участвующих далее в реакции роста цепи до следующего акта присоединения к ОПЦ-агенту и образования радикального интермедиата.

Полученные в ходе процесса макромолекулы содержат активный фрагмент исходного ОПЦ-агента и поэтому сами являются ОПЦ-агентами (полиОПЦ). Будучи выделенными из реакционной смеси, они могут в присутствии инициатора вести процесс псевдоживой полимеризации того же или другого мономера. В последнем случае образуются блок-сополимеры.

Очевидно, что кинетическое описание ОПЦ-полимеризации осложняется тем, что в отличие от классической радикальной полимеризации в процессе участвуют не только радикалы роста и инициатора, но и радикальные интермедиаты. В зависимости от скорости образования и химической активности последних кинетическое поведе-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-33069).

E-mail: chernikova_elena@mail.ru (Черникова Елена Вячеславовна).

ние полимеризационных систем может достаточно сильно различаться.

Для большинства известных систем при введении ОПЦ-агентов скорость полимеризации в целом заметно понижается [9, 10], а в ряде случаев наблюдается индукционный период, т.е. ингибирование полимеризации [11, 12]. В редких случаях ОПЦ-агент практически не влияет на скорость полимеризации [13].

В настоящей работе представлены результаты кинетического исследования гомополимеризации и блок-сополимеризации стирола и *н*-бутилакрилата (**БА**), инициированной ДАК, в присутствии низкомолекулярного ОПЦ-агента – дибензилтритиокарбоната (**БТК**) – и полимерных ОПЦ-агентов – полистиролтритиокарбоната (**ПСТК**) и поли(*н*-бутилакрилат)тритиокарбоната (**ПБАТК**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол и БА перед использованием перегоняли в вакууме, ДАК перекристаллизовывали из метанола.

БТК получали по методике [14]. Для синтеза БТК 5.85 г (0.045 моля) сульфида натрия растворяли в 50 мл воды, затем добавляли 0.30 г 75%-ного водного раствора метилтрибутиламмонийхлорида и 3.54 г (0.046 моля) сероуглерода. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при 35°C. Далее к реакционной смеси в течение 15 мин прибавляли 10.08 г (0.08 моля) бензилхлорида и оставляли при перемешивании на 3 ч при 50°C, затем на 30 мин при 70°C. Для полного завершения реакции добавляли 0.15 г метилтрибутиламмонийхлорида и перемешивали реакционную смесь дополнительно в течение 15 ч при комнатной температуре. По окончании реакции водную фазу декантировали, к полученной желтой массе добавляли 70 мл этанола. Кристаллический продукт отфильтровывали, промывали этанолом и сушили до постоянной массы. Выход БТК, представляющего собой кристаллическое вещество желтого цвета, составлял 83.6%. ЯМР ^{13}C (CCl_3D) δ, м.д.: 41.37, 127.60, 128.52, 129.08, 134.75, 222.35.

Для синтеза ПСТК в свежеперегнанном стироле растворяли ДАК (10^{-2} моль/л) и БТК (10^{-1} моль/л). Реакционную смесь заливали в ампулу (~20 мл), дегазировали до остаточного давления $\sim 5 \times 10^{-3}$ мм рт. ст. и отпаивали. Ампулу помещали в термостат (80°C) и полимеризовали в течение 1 ч, затем охлаждали в жидком азоте и вскрывали; образовавшийся полимер высаждали в 10-кратный избыток холодного метанола и отфильтровывали. Полимер растворяли в 10-кратном избытке бензола и сушили лиофильно. Получили 2.4 г ПСТК с $M_n = 1.5 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.15$.

ПБАТК синтезировали по аналогичной методике, используя раствор ДАК (10^{-3} моль/л) и БТК (0.6 моль/л) в свежеперегнанном БА. Реакционную смесь полимеризовали в течение 8 ч при 80°C. Получили 1.59 г ПБАТК с $M_n = 1.0 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.24$.

Образцы для полимеризации готовили растворением рассчитанных количеств БТК, ПСТК или ПБАТК и инициатора ДАК в мономере. Растворы заливали в ампулы и после дегазации путем повторения циклов замораживание–размораживание ампулы отпаивали. Полимеризацию проводили при 80°C. Полимеры выделяли лиофильным высушиванием из бензола; конверсию 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 80°C. На основании калориметрических данных рассчитывали кинетические параметры полимеризации с помощью программ, разработанных на кафедре высокомолекулярных соединений МГУ им. М.В. Ломоносова. В расчетах использовали значение энтальпии полимеризации $\Delta H = -67$ и -75 кДж/моль для стирола и БА соответственно [15].

Молекулярно-массовые характеристики образцов полимеров определяли методом ГПХ в ТГФ при 35°C на жидкостном хроматографе "Waters" с рефрактометрическим детектором и колонками, наполненными ультрастирагелем, с размером пор 10^3, 10^5 Å и линейной колонкой. Хроматограммы обрабатывали на интеграторе "Data Module-730" с использованием калибровки по ПС-стандартам.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1307. Термостатирование образцов проводили, пропуская воздух, нагретый до 80°C, по тефлоновой трубке, проходящей через резонатор. Температуру контролировали в точке распо-

Таблица 1. Результаты экспериментов по определению $q_{ОПЦ}$ и $C_п$ при полимеризации стирола и БА в массе, инициированной ДАК (время полимеризации 10 мин, [ДАК] = 10^{-3} моль/л)

T, °C	Мономер	$[БТК]_0 \times 10^3$, моль/л	q, %	$M_n \times 10^{-3}$	$q_{ОПЦ}$, %	$C_п$
80	Стирол	10	0.89	2.9	30	53 ± 10
		3	1.24	6.8	56	
		1	1.34	15.2	77	
40	БА	2	0.13	4.1	25	190 ± 30
		1	0.19	8.6	26	
		0.5	0.30	14.2	45	
		0.25	0.56	24.9	92	

ложения образца. Количество радикалов рассчитывали по программе EPR (версия 2.3). В качестве стандарта использовали калиброванный образец сахарного угля, содержащий 6×10^{15} спин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полимеризация стирола и н-бутилакрилата в присутствии дибензилтритиокарбоната

Молекулярно-массовые характеристики полимеров. Эффективность ОПЦ-агента в контролируемом синтезе полимеров определяется величиной его константы передачи цепи $C_п = k_п/k_р$, где $k_п$ и $k_р$ – константы скорости реакций передачи и роста цепи соответственно. В случае активного ОПЦ-агента ($C_п \gg 1$) метод Майо оказывается неприменимым для оценки величины $C_п$ даже на ранних конверсиях, так как ОПЦ-агент быстро расходуется на реакцию передачи цепи. Чтобы найти ее значение, мы использовали метод, предложенный в работах [16, 17]:

$$C_п = \frac{\ln(1 - q_{ОПЦ})}{\ln(1 - q)} \quad (1)$$

Здесь q и $q_{ОПЦ}$ – конверсия мономера и ОПЦ-агента соответственно. Этот подход мы подробно обсуждали ранее в работе [7].

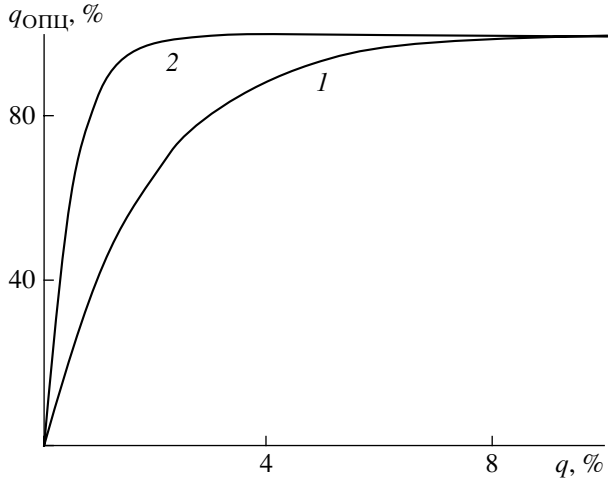


Рис. 1. Зависимость конверсии БТК $q_{ОПЦ}$ от конверсии мономера q для полимеризации стирола (*1*) и БА (*2*).

Оказалось, что полимеризацию стирола при 80°C удается остановить на самых ранних конверсиях мономера; существенно, что при этом конверсия БТК составляет менее 100%, что позволяет рассчитать значение $C_п$.

Предварительные эксперименты показали, что в случае полимеризации БА при 80°C конверсия мономера уже через 10 мин полимеризации превышала 20%, а конверсия БТК независимо от его начальной концентрации за время, соизмеримое с временем прогревания образца, составляла 100%. Поскольку реакция передачи цепи в ОПЦ-полимеризации обычно характеризуется невысоким значением энергии активации, сопоставимым с энергией активацией реакции роста цепи [18], следовало ожидать, что при понижении температуры величина $C_п$ изменится мало, однако это позволит понизить конверсию мономера, а, следовательно, и конверсию ОПЦ-агента. Поэтому все эксперименты для определения константы передачи цепи проводили при 40°C.

Результаты расчета константы передачи цепи на БТК для полимеризации стирола и БА приведены в табл. 1.

На рис. 1 представлены зависимости конверсии БТК от конверсии мономера, рассчитанные

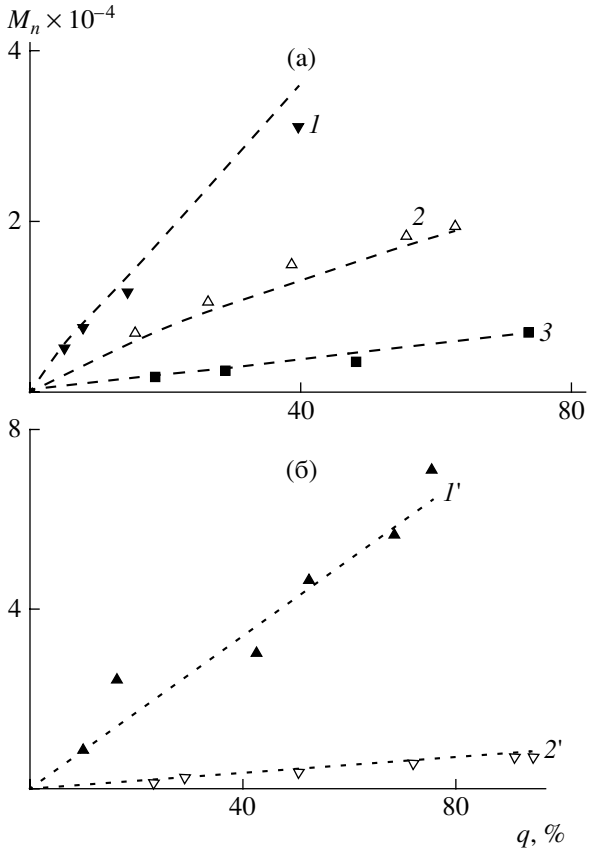


Рис. 2. Зависимость M_n от конверсии мономера q при полимеризации стирола (а) и БА (б) в массе при 80°С в присутствии БТК, инициируемой ДАК. $[ДАК]_0 = 10^{-3}$ (*1*, *1'*, *2'*) и 10^{-2} моль/л (*2*, *3*); а: $[БТК]_0 = 10^{-2}$ (*1*), 2×10^{-2} (*2*) и 10^{-1} моль/л (*3*); б: $[БТК]_0 = 10^{-2}$ (*1'*) и 10^{-1} моль/л (*2'*). Штриховые линии – соответствующие теоретические зависимости, рассчитанные по уравнению (2).

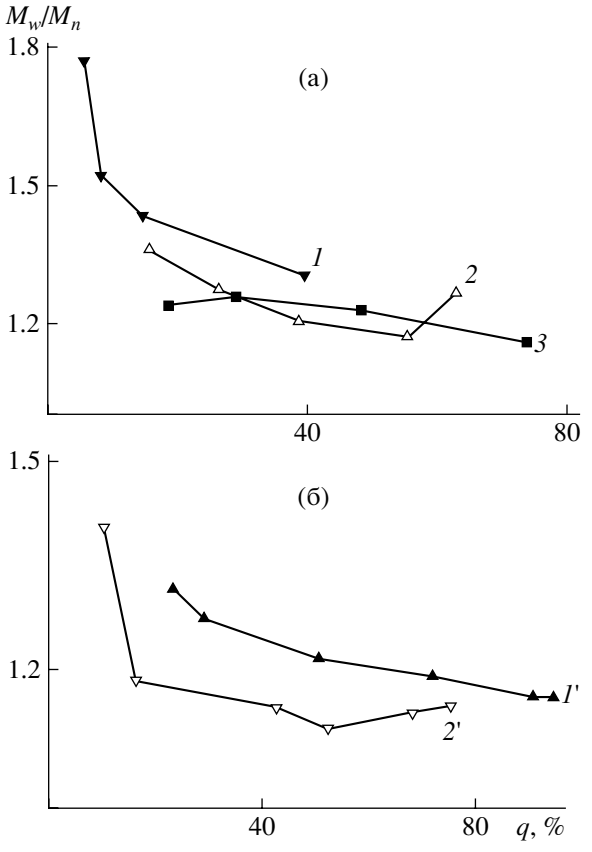


Рис. 3. Зависимость коэффициента полидисперсности M_w/M_n от конверсии мономера q для полимеризации стирола (а) и БА (б) в массе при 80°С в присутствии БТК, инициируемой ДАК, $[ДАК]_0 = 10^{-3}$ (*1*, *1'*, *2'*) и 10^{-2} моль/л (*2*, *3*); а: $[БТК]_0 = 10^{-2}$ (*1*), 2×10^{-2} (*2*) и 10^{-1} моль/л (*3*); б: $[БТК]_0 = 10^{-2}$ (*1'*) и 10^{-1} моль/л (*2'*), $[ДАК]_0 = 10^{-3}$ (*1*) и 10^{-2} моль/л (*2*).

на основе экспериментальных значений $C_п$ по уравнению, полученному преобразованием выражения (1)

$$q_{ОПЦ} = 1 - (1 - q)^{C_п}$$

Видно, что в обеих системах исходный БТК полностью расходуется уже на начальных конверсиях: при полимеризации стирола (кривая *1*) 90% конверсии БТК достигается при конверсии мономера ~5%, а при полимеризации БА (кривая *2*) – около 1% конверсии. В этих условиях уже на начальных конверсиях концентрация "живых" цепей становится постоянной и равной концентрации введенного БТК; теоретическая среднечисленная ММ полимеров, образующихся в ходе полимеризации для этого случая, описывается уравнением [7]

$$M_n^{теор} = M_{ОПЦ} + \frac{q[M]_0}{[ОПЦ]_0 + [ДАК]_0(1 - e^{-k_и t})} M_М, \quad (2)$$

где $M_{ОПЦ}$, $M_М$ – молекулярная масса ОПЦ-агента и мономера, $[M]_0$, $[ОПЦ]_0$ и $[ДАК]_0$ – начальные концентрации мономера, ОПЦ-агента и инициатора соответственно, $k_и$ – константа распада ДАК, t – время полимеризации.

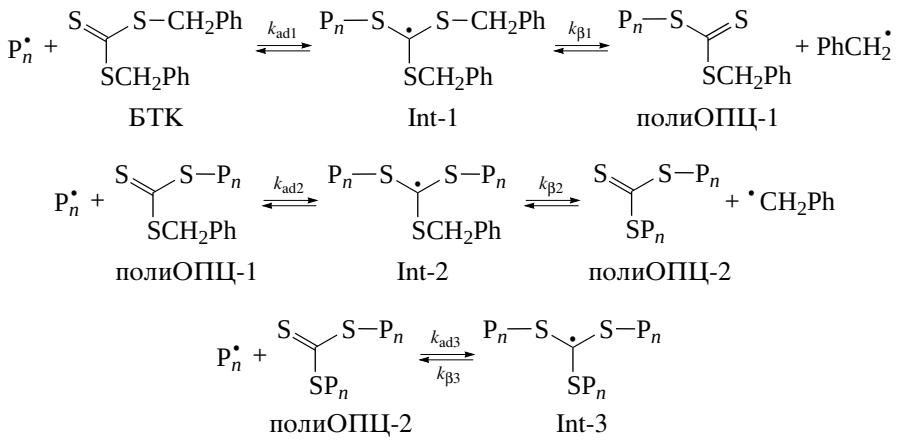
На рис. 2 представлены зависимости M_n от конверсии для полимеризации стирола и БА в присутствии БТК при 80°С. Как и следовало ожидать, M_n в обеих системах возрастает с конверсией, и экспериментальные данные удовлетвори-

тельно описываются теоретическими зависимостями, рассчитанными по уравнению (2), во всем интервале изученных конверсий. Из рис. 3 следует, что при увеличении конверсии мономера коэффициенты полидисперсности образующихся полимеров уменьшаются. При полимеризации БА в присутствии ДАК и БТК образуется более узкодисперсный полимер, чем при полимеризации стирола при таких же начальных концентрациях ДАК и БТК.

Кинетика полимеризации. На рис. 4 представлены конверсионные зависимости приведенной скорости полимеризации (R_p/[M]) стирола и БА при постоянной концентрации ДАК и разных концентрациях БТК. Для сравнения даны кинетические кривые классической радикальной полимеризации этих мономеров (рис. 4а, кривая *7;* рис. 4б, кривая *9*). Видно, что в обоих случаях приведенная скорость практически сразу достигает своего стационарного значения. Однако характер зависимости скорости от концентрации ОПЦ-агента различается. В случае стирола скорость полимеризации слабо зависит от концентрации БТК: при повышении концентрации БТК в 600 раз скорость падает всего в ~2 раза (рис. 4а, кривые *1* и *6*). При полимеризации БА картина оказывается существенно иной: увеличение концентрации БТК в 100 раз снижает скорость более чем на порядок (рис. 4б, кривые *3* и *7*).

Следует отметить, что классическая радикальная полимеризация стирола протекает с гораздо более низкой скоростью, чем полимеризация БА. Однако в присутствии БТК с концентрацией выше 0.1 моль/л скорость полимеризации в обеих системах практически не различается.

При полимеризации с участием тритиокарбонатов (в данном случае БТК) в системе возможно образование трех типов радикальных интермедиатов:



Очевидно, что при быстром расходовании исходного ОПЦ-агента, которое, как показано выше, наблюдается при полимеризации обоих мономеров, Int-1 в указанных системах может образоваться только в первый момент. Это же, повидимому, относится и к Int-2, который получается только в результате однократного присоединения радикала роста $P_n^{\bullet}$ к полиОПЦ-1 (реакция (II)). Образование основной массы полимера в ходе процесса должно происходить по реакции (III) через промежуточное образование Int-3.

Появление в полимеризующейся системе радикальных интермедиатов (Int-1, Int-2 и Int-3) вносит изменение в кинетику процесса. Кроме реакций роста и передачи цепи[2] в системе появляются реакции перекрестного обрыва макрорадикалов с радикальными интермедиатами и квадратичного обрыва радикальных интермедиатов. Очевидно, что вклад новых реакций обрыва в кинетику процесса будет тем сильнее, чем выше концентрация интермедиата. В свою очередь стационарная концентрация интермедиата определяется соотношением скорости его образования, т.е. в конечном счете – константой k_{ad3} скорости

[2] Реакции бимолекулярного обрыва радикалов роста в присутствии относительно высоких концентраций ОПЦ-агента определяющей роли в кинетике полимеризации не играют.

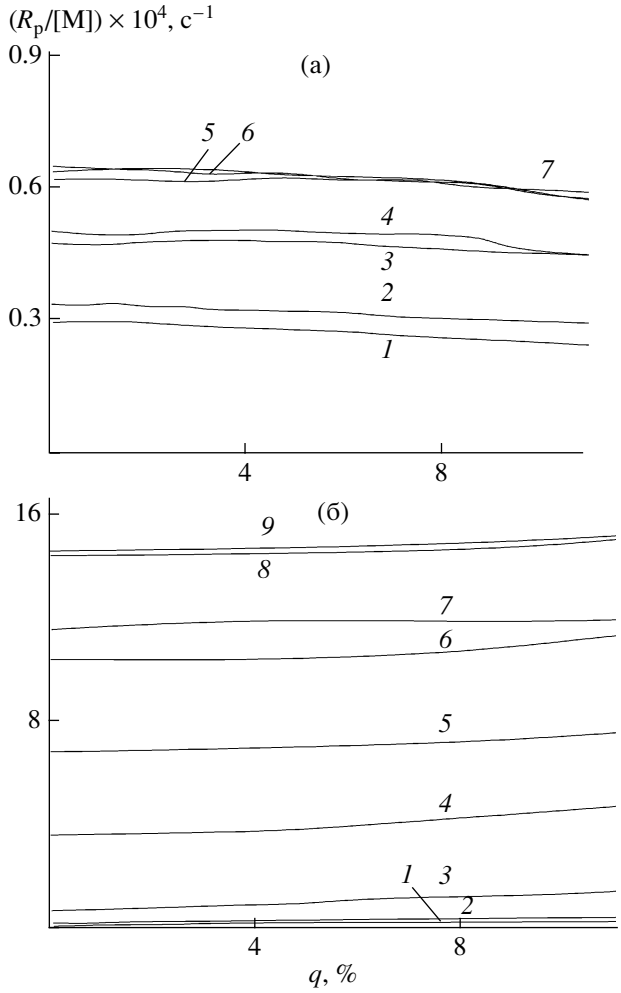


Рис. 4. Зависимость приведенной скорости $R_p/[M]$ от конверсии q при полимеризации при 80°C стирола (а) и БА (б) в присутствии ДАК и различных концентраций БТК. а: $[ДАК]_0 = 10^{-2}$ моль/л, $[БТК]_0$ = 0.6 (*1*), 0.3 (*2*), 0.1 (*3*), 3×10^{-2} (*4*), 10^{-2} (*5*), 10^{-3} (*6*) и 0 моль/л (*7*); б: $[ДАК]_0 = 10^{-3}$ моль/л, $[БТК]_0$ = 0.6 (*1*), 0.3 (*2*), 0.1 (*3*), 3×10^{-2} (*4*), 10^{-2} (*5*), 3×10^{-3} (*6*), 10^{-3} (*7*), 3×10^{-4} (*8*) и 0 моль/л (*9*).

присоединения радикалов роста к полиОПЦ-2 – и скоростью его распада (или его стабильностью).

В соответствии со сказанным, существенно более сильное влияние начальной концентрации БТК на кинетику полимеризации БА по сравнению с полимеризацией стирола должно быть связано с более высокой стационарной концентрацией интермедиатов (в основном Int-3), образующихся в первом случае. Для проверки справедливости данного предположения мы использовали возможность прямой регистрации

Рис. 5. Спектр ЭПР, полученный при полимеризации стирола в присутствии ДАК и БТК при 80°C; время полимеризации 1 мин. $[БТК]_0$ = 1.5, $[ДАК]_0$ = 1 моль/л.

образования радикальных интермедиатов методом ЭПР.

При концентрациях БТК и ДАК, обычно применяемых для проведения полимеризации, обнаружить сигналы ЭПР интермедиатов не удалось. Поэтому методом ЭПР были исследованы модельные системы, концентрации ОПЦ-агента и инициатора в которых были заметно увеличены.

В случае полимеризации стирола при концентрациях ДАК и БТК, равных 1.0 и 1.5 моль/л соответственно, только в первые секунды нагревания реакционной смеси (80°C) наблюдается очень слабый мультиплетный спектр ЭПР (рис. 5) с плохо разрешенной сверхтонкой структурой (концентрация радикалов менее 10^{-7} моль/л), затем сигнал быстро исчезает.

При полимеризации БА, инициированной ДАК (0.2 моль/л и выше), в присутствии БТК (0.5 моль/л и выше) также в первые секунды после начала нагревания образца появляется мультиплетный спектр ЭПР, в котором можно различить нечетное число (от 3 до 5) линий сверхтонкой структуры (рис. 6а). По ходу процесса интенсивность спектра увеличивается, и через несколько минут спектр ЭПР деформируется в синглет (рис. 6б).

Ранее [19] было показано, что протоны полимерных заместителей P_n не вносят заметного

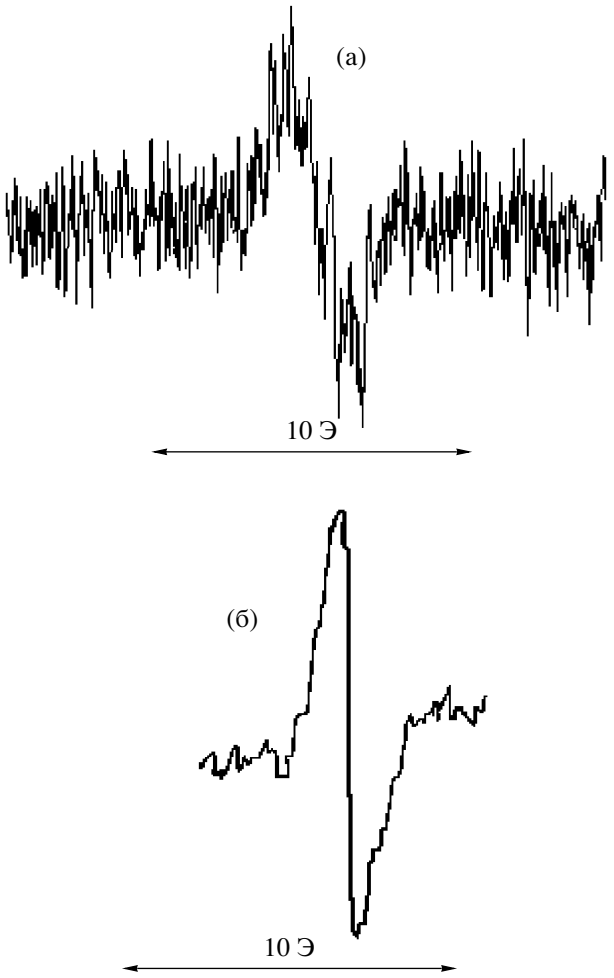


Рис. 6. Спектр ЭПР, полученный при полимеризации БА в присутствии ДАК и БТК при 80°С. $[БТК]_0 = 1.7$, $[ДАК]_0 = 0.2$ моль/л; время полимеризации 1 (а) и 10 мин (б).

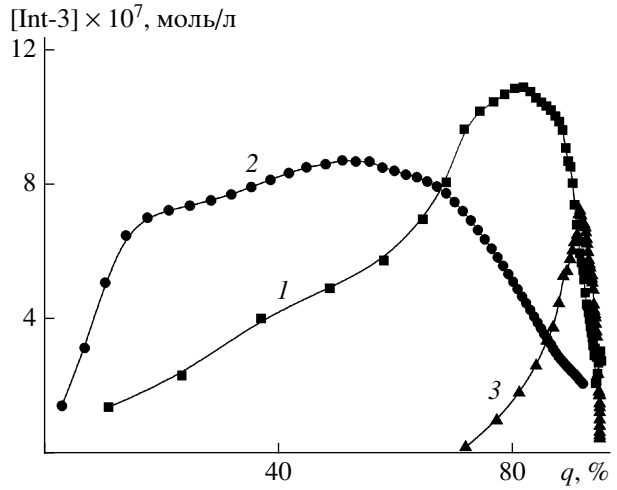


Рис. 7. Зависимость концентрации интермедиата от конверсии при полимеризации БА в массе при 80°С в присутствии ДАК и БТК. $[БТК]_0 = 0.9$ (*1*), 1.7 (*2*) и 0.5 моль/л (*3*); $[ДАК]_0 = 0.3$ (*1*) и 0.2 моль/л (*2*, *3*).

вклада в образование сверхтонкой структуры спектра ЭПР. Кроме этих протонов в структуру радикальных интермедиатов входят только протоны двух эквивалентных бензильных групп (для интермедиата Int-1) или одной (для интермедиата Int-2), и наблюдаемая сверхтонкая структура спектра ЭПР может быть связна только с ними. В таком случае спектр интермедиата Int-1 должен содержать пять линий от четырех эквивалентных протонов двух бензильных групп; спектр интермедиата Int-2 – три линии от двух протонов одной бензильной группы. Спектр интермедиата Int-3 должен быть синглетным. Надежно интерпретировать спектры ЭПР, фиксируемые в первые секунды нагревания образцов (рис. 5а, 6а), не удается вследствие их слабой интенсивности и плохой разрешенности. Однако синглетный спектр ЭПР, наблюдаемый на более поздних временах полимеризации БА, может принадлежать только интермедиату Int-3. На рис. 7 видно, что с ростом конверсии концентрация этого интермедиата повышается и лишь на предельных конверсиях падает.

Таким образом, данные, полученные методом ЭПР на модельных системах, подтвердили предположения, высказанные на основании исследования кинетики процессов полимеризации стирола и БА и молекулярно-массовых характеристик полученных полимеров. Концентрация радикального интермедиата при полимеризации БА в присутствии БТК принципиально выше, чем при полимеризации стирола. Это обстоятельство, как мы и предполагали, определяет сильную зависимость скорости полимеризации БА от концентрации БТК, тогда как скорость полимеризации стирола при увеличении концентрации ОПЦ-агента уменьшается существенно слабее. Анализ вида спектра ЭПР интермедиата подтвердил также предположение о том, что основное количество полимера образуется по реакции (III), т.е. через промежуточное образование Int-3.

Естественно, что аналогичные кинетические закономерности должны наблюдаться и при полимеризации стирола и БА в присутствии соответствующих полимерных ОПЦ-агентов (полиОПЦ-2).

Таблица 2. Результаты экспериментов по определению $q_{ОПЦ}$ и $C_п$ при полимеризации стирола и БА в массе, инициированной ДАК (время полимеризации 10 мин, [ДАК] = 10^{-3} моль/л, T = 80°C)

Мономер	ОПЦ-агент	$[ОПЦ]_0 \times 10^3$, моль/л	q, %	$M_n \times 10^{-3}$	$q_{ОПЦ}$, %	$C_п$
Стирол	ПСТК	3	1.14	4.3	100	Расчет невозможен
		1	1.26	11.1	100	
		0.3	1.20	32.9	100	
		0.1	1.19	56.3	100	
Стирол	ПСТК	0.1*	0.29	26.0	100	$\geq 10^3$
БА	ПБАТК	0.3*	0.34	11.7	53	220

* Температура эксперимента 40°C.

Полимеризация стирола и н-бутилакрилата в присутствии полимерных ОПЦ-агентов

Молекулярно-массовые характеристики полимеров. В качестве полимерных ОПЦ-агентов мы использовали полимеры, полученные в ходе гомополимеризации стирола и БА в присутствии БТК и выделенные из реакционной смеси. В настоящей работе мы впервые исследовали закономерности образования гомополимеров стирола и БА в присутствии соответствующих полимерных ОПЦ-агентов – ПСТК и ПБАТК.

Для нахождения значения константы передачи цепи на ПСТК при полимеризации стирола нам не удалось использовать тот же метод [16], что и в случае полимеризации стирола в присутствии низкомолекулярного ОПЦ-агента (БТК). Оказалось, что в условиях нашего эксперимента при 80°C конверсия ПСТК во всех случаях составила 100%, хотя конверсия мономера не превышала 1.3% (табл. 2). Поэтому дальнейшие эксперименты проводили при 40°C. Однако и при существенно более низких конверсиях мономера (0.29%) конверсия ПСТК также оказалась равной 100%. Этот эксперимент позволяет оценить только нижнюю границу $C_п$ (уравнение (1)) при полимеризации стирола на ПСТК, которая составляет ~10^3. Таким образом, несмотря на то, что точное значение $C_п$ для ПСТК пока неизвестно, очевидно, что константа передачи цепи на ПСТК много больше, чем на БТК.

Более высокое значение $C_п$ для полимерного ОПЦ-агента по сравнению с низкомолекулярным отмечалось и ранее [16–18]. Так, аналогичный результат был получен при полимеризации стирола в присутствии полистиролдитиобензоата, эффективность которого в ОПЦ-полимеризации также оказалась более высокой по сравнению с различными низкомолекулярными дитиобензоатами [16, 18]. Это может быть связано с более сложным механизмом реакции передачи цепи на исходный ОПЦ-агент (БТК) по сравнению с полимерным (ПСТК). Например, фрагментация радикального интермедиата Int-1 по реакции (I) может приводить не только к образованию полимерного ОПЦ-агента (полиОПЦ-1) и отрыву уходящей группы $PhCH_2^{\bullet}$, но и сопровождаться обратной реакцией регенерации исходного ОПЦ-агента (БТК) и макрорадикала $P_n^{\bullet}$. Кроме того, может протекать реакция между бензильным радикалом и образовавшимся полиОПЦ-1, сопровождающаяся регенерацией исходных компонентов, что должно кинетически восприниматься как уменьшение значения $C_п$. Аналогичные реакции могут иметь место и на стадии (II) с участием полиОПЦ-1. Напротив, фрагментация радикального интермедиата Int-3, образующегося на стадии (III), всегда приводит к высвобождению полиОПЦ-2 и регенерации макрорадикала.

Для нахождения константы передачи цепи на ПБАТК эксперименты проводили при 40°C. Оказалось, что при полимеризации БА константа передачи цепи $C_п$ на ПБАТК практически та же, что и для БТК, и составляет ~200. Отсутствие зависимости величины $C_п$ при переходе от низкомолекулярного (БТК) к полимерному (ПБАТК) ОПЦ-агенту, по-видимому, вызвано малым вкладом обратных реакций, упомянутых выше.

Таким образом, высокая скорость передачи цепи для полимерных ОПЦ-агентов ($C_п \gg 1$) в этих системах, как и в случае низкомолекулярного БТК, позволяет рассчитывать на эффективный контроль молекулярно-массовых характери-

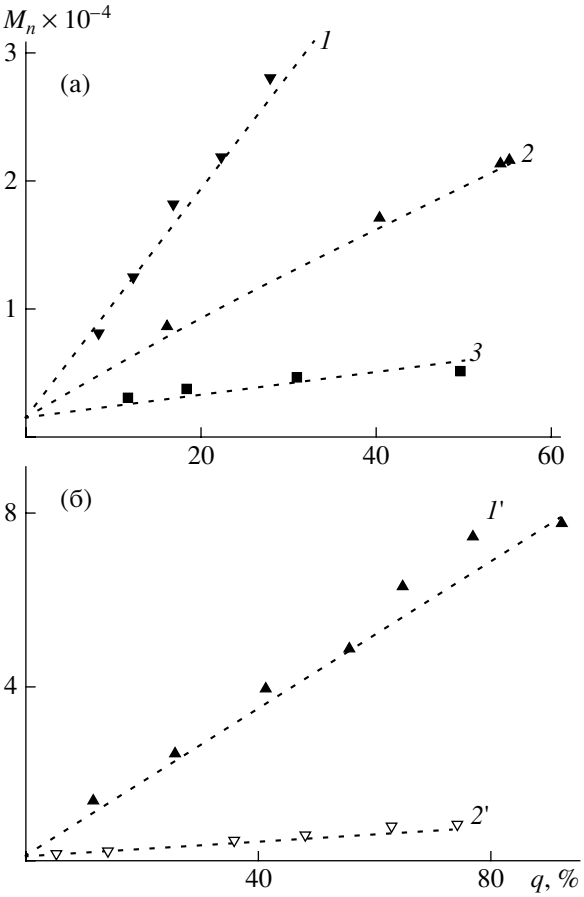


Рис. 8. Зависимость M_n от конверсии мономера q при полимеризации стирола (а) и БА (б) в массе при 80°C в присутствии ПСТК и ПБАТК, инициируемой ДАК. $[ДАК]_0 = 10^{-3}$ (*1*, *1'*, *2'*) и 10^{-2} моль/л (*2*, *3*). а: $[ПСТК]_0 = 10^{-2}$ (*1*), 2×10^{-2} (*2*) и 10^{-1} моль/л (*3*); б: $[ПБАТК]_0 = 10^{-2}$ (*1'*) и 10^{-1} моль/л (*2'*). Штриховые линии – соответствующие теоретические зависимости, рассчитанные по уравнению (2).

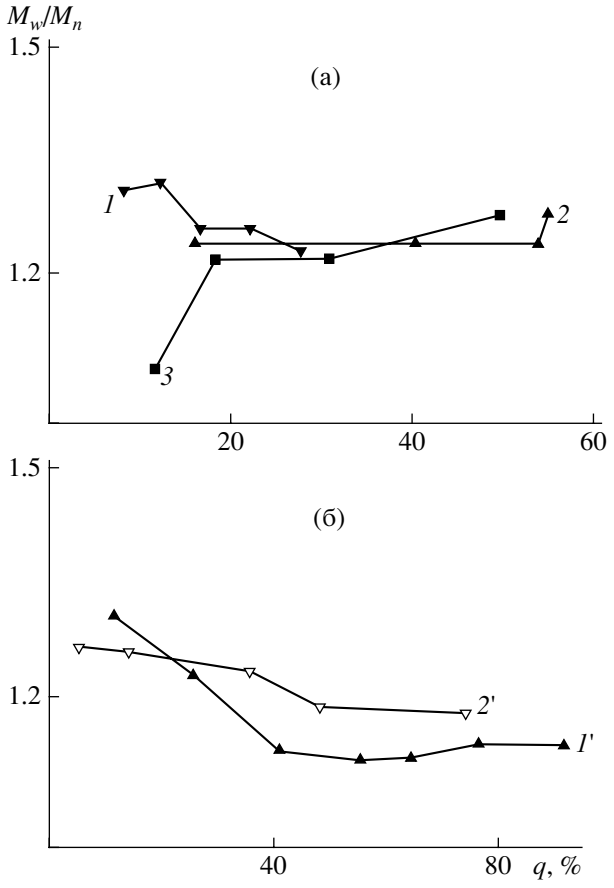


Рис. 9. Зависимость коэффициента полидисперсности M_w/M_n от конверсии мономера q при полимеризации стирола (а) и БА (б) в массе при 80°C в присутствии ПСТК и ПБАТК, инициируемой ДАК. $[ДАК]_0 = 10^{-3}$ (*1*, *1'*, *2'*) и 10^{-2} моль/л (*2*, *3*); а: $[ПСТК]_0 = 10^{-2}$ (*1*), 2×10^{-2} (*2*) и 10^{-1} моль/л (*3*); б: $[ПБАТК]_0 = 10^{-2}$ (*1'*) и 10^{-1} моль/л (*2'*).

стик. Из рис. 8 следует, что экспериментальные зависимости роста M_n в ходе полимеризации стирола и БА в присутствии ПСТК и ПБАТК соответственно практически совпадают с теоретическими зависимостями, рассчитанными по уравнению (2).

На рис. 9 приведены зависимости коэффициентов полидисперсности полученных полимеров от конверсии. В случае полимеризации стирола коэффициенты полидисперсности мало меняются с конверсией, и их значения лежат в интервале 1.2–1.3 (рис. 9а). При полимеризации БА коэффициенты полидисперсности уменьшаются в ходе полимеризации от 1.3 до 1.1 (рис. 9б). При этом полидисперсность обоих полимеров, выделенных на ранних конверсиях, оказывается заметно более низкой по сравнению с полидисперсностью полимеров, полученных в присутствии низкомолекулярного БТК.

Кинетика полимеризации. На рис. 10 представлены зависимости приведенной скорости от конверсии для полимеризации стирола и БА при 80°C в присутствии полимерных ОПЦ-агентов, взятых в разных концентрациях. Видно, что при полимеризации стирола в присутствии полимерного ОПЦ-агента ПСТК (рис. 10а) приведенная скорость полимеризации практически сразу достига-

ет стационарного значения и, как и в случае с БТК, слабо зависит от концентрации ОПЦ-агента.

При полимеризации БА в присутствии ПБАТК стационарное значение приведенной скорости полимеризации также достигается на самых ранних конверсиях, однако с увеличением концентрации ОПЦ-агента приведенная скорость понижается (рис. 10б). Таким образом, как мы и ожидали, общие кинетические закономерности полимеризации в присутствии полимерных ОПЦ-агентов аналогичны описанным выше для полимеризации стирола и БА в присутствии БТК.

Следовательно, различие кинетических закономерностей полимеризации стирола и БА в присутствии как низкомолекулярного, так и полимерных тритиокарбонатов, по-видимому, действительно имеет общую причину – различие в стационарной концентрации радикальных интермедиатов Int-3, образующихся в двух указанных системах и, следовательно, существенно разный вклад реакций обрыва с участием этих интермедиатов.

Математическое моделирование ОПЦ-полимеризации с учетом этих реакций обрыва позволяет описать кинетику процесса на стационарном участке. Согласно модели, скорость ОПЦ-полимеризации определяется уравнением [20]:

$$\left(\frac{R_{p,0}}{R_p}\right)^2 = 1 + 2\frac{k_t'}{k_t}K[\text{ОПЦ}]_0 + \frac{k_t''}{k_t}K^2[\text{ОПЦ}]_0^2, \quad (3)$$

где $R_{p,0}$ и R_p – скорость полимеризации в отсутствие и в присутствии ОПЦ-агента, k_t, k_t', k_t'' – константы скорости реакции обрыва между макрорадикалами, макрорадикалом и интермедиатом, двумя интермедиатами соответственно, K – константа равновесия реакции (III), $[\text{ОПЦ}]_0$ – начальная концентрация ОПЦ-агента.

Из уравнения (3) следует, что замедление полимеризации, в частности, определяется величиной K, т.е. соотношением констант k_{ad3} и $k_{\beta 3}$, и концентрацией ОПЦ-агента.

Если в системе реализуется только одна из двух возможных реакций обрыва с участием интермедиатов, то уравнение (3) будет линейным относительно $[\text{ОПЦ}]_0$ или $[\text{ОПЦ}]_0^2$. Оказалось, что при полимеризации стирола результаты кинетических измерений удовлетворительно спрямляются в координатах $R_{p,0}^2/R_p^2 = f([\text{ОПЦ}]_0)$, т.е. в предположении о том, что в системе в основном реализуется перекрестный обрыв интермедиатов (рис. 11а). При этом коэффициент $2k_t'K/k_t = 8 \pm 1$.

Линеаризация данных в координатах $R_{p,0}^2/R_p^2 = f([\text{ОПЦ}]_0)$, т.е. в предположении о том, что в системе реализуется квадратичный обрыв интермедиатов, оказалась неудовлетворительной. Таким образом, в рамках этой кинетической модели при полимеризации стирола замедление полимеризации, наблюдаемое при значительном увеличении концентрации ОПЦ-агента ($[\text{БТК}]_0 > 0.1$ моль/л), должно быть связано с определяющим вкладом

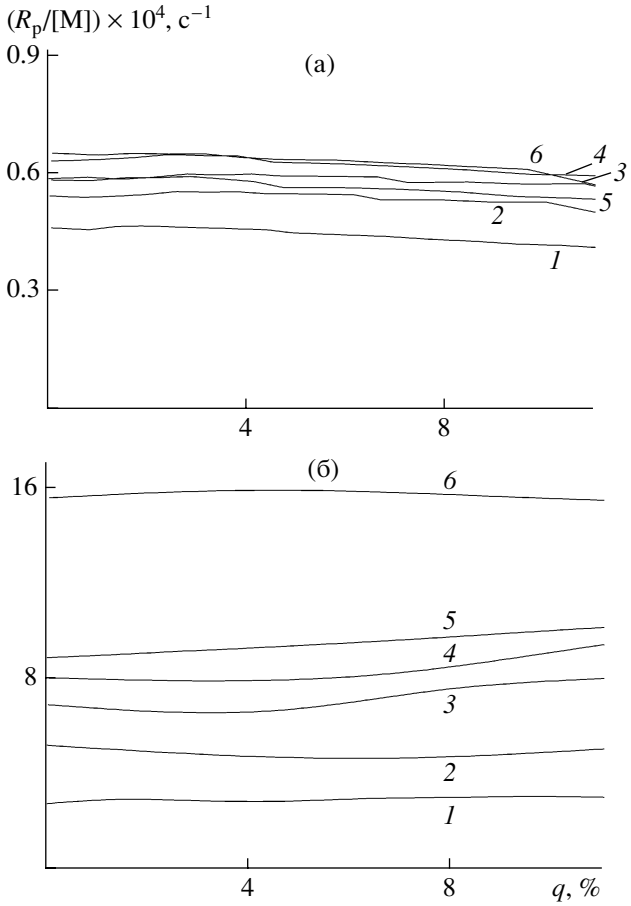


Рис. 10. Зависимость приведенной скорости от конверсии при полимеризации стирола (а) и БА (б) в массе при 80°C в присутствии ДАК и различных концентраций ОПЦ-агента. а: $[\text{ДАК}]_0 = 10^{-2}$ моль/л, $[\text{ПСТК}]_0 = 0.1$ (*1*), 3×10^{-2} (*2*), 10^{-2} (*3*), 3×10^{-3} (*4*), 10^{-3} (*5*) и 0 моль/л (*6*); б: $[\text{ДАК}]_0 = 10^{-3}$ моль/л, $[\text{ПБАТК}]_0 = 0.1$ (*1*), 3×10^{-2} (*2*), 10^{-2} (*3*), 10^{-3} (*4*), 3×10^{-4} (*5*) и 0 моль/л (*6*).

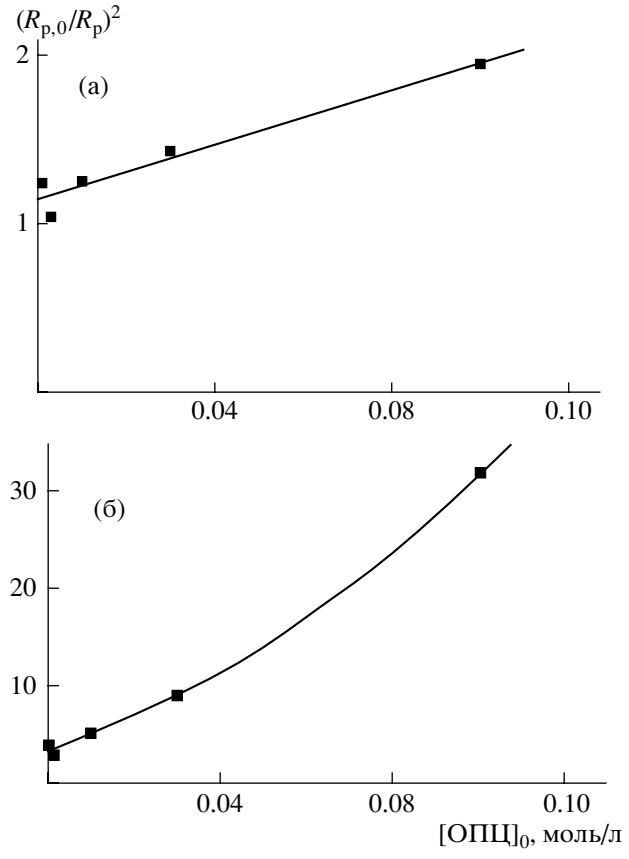


Рис. 11. Зависимость $(R_{p,0}/R_p)^2$ от концентрации полимерного ОПЦ-агента (80°C) в координатах уравнения (3) для систем стирол–ДАК–ПСТК (а) и БА–ДАК–ПБАТК (б).

реакции перекрестного обрыва макрорадикалов с радикальным интермедиатом Int-3.

Аппроксимация результатов кинетических измерений для полимеризации БА линейной функцией не позволяет описать полученные экспериментальные значения. Аппроксимация зависимости $R_{p,0}^2/R_p^2$ полиномом второй степени (т.е. учет возможности одновременного протекания обеих реакций обрыва) оказалась более удачной (рис. 11б). Значения коэффициентов уравнения (3) для этого случая составляют $2k_t'K/k_t = 140 \pm 20$ л/моль и $k_t''K^2/k_t = 1400 \pm 230$ л^2/моль^2 соответственно. Из оценки следует, что при высоких концентрациях ПБАТК ([ОПЦ] > 0.1 моль/л) свой вклад в уменьшение скорости полимеризации БА вносят оба механизма гибели интермедиатов; при более низких концентрациях полимерного ОПЦ-агента в системе реализуется в основном реакция перекрестного обрыва.

Для полимерных ОПЦ-агентов константа $k_п$ скорости реакции передачи цепи (реакция (III)) определяется выражением [21]

$$k_п = k_{ad3}/2 \quad (4)$$

Тогда, учитывая оценку $C_п = k_п/k_p$, проведенную в настоящей работе для систем стирол–ДАК–ПСТК и БА–ДАК–ПБАТК, и величины констант скорости роста цепи при 80°C (640 и 5×10^4 л/моль с для стирола и БА соответственно [15, 22]), можно оценить значение константы k_{ad3} скорости присоединения макрорадикала к полимерному ОПЦ-агенту для каждой из систем. Оказалось, что для полимеризации стирола в присутствии ПСТК $k_{ad3} \sim 1.3 \times 10^6$ л/моль с, а для полимеризации БА в присутствии ПБАТК $k_{ad3} \sim 2 \times \times 10^7$ л/моль с.

Ранее было показано, что величина $2k_t'/k_t$ для полимеризации стирола в присутствии полистиролдитиобензоата близка к единице [23]. Если предположить, что в случае полимерных тритиокарбонатов это соотношение также близко к единице, то можно перейти от параметра $2k_t'K/k_t$ к константе равновесия $K = k_{ad3}/k_{\beta 3}$. Расчет показывает, что константа $k_{\beta 3}$ скорости фрагментации интермедиатов Int-3, образующихся при полимеризации как стирола, так и БА, составляет ~10^5 с$^{-1}$ ($\tau_{1/2} = \ln 2/k_{\beta 3} = 7 \times 10^{-6}$ с). Таким образом, очевидно, что наблюдаемые в обеих системах интермедиаты достаточно нестабильны, а разница в стационарной концентрации Int-3 и, следовательно, в кинетических закономерностях полимеризации стирола и БА, по-видимому, связана с существенным различием в значении константы скорости k_{ad3} образования радикального интермедиата Int-3. Следует оговориться, что приведенная здесь оценка кинетических параметров ОПЦ-полимеризации основана на ряде предположений и поэтому является достаточно условной, однако на качественном уровне она удовлетворительно описывает все полученные экспериментальные данные.

Высокая эффективность полимерных тритиокарбонатных ОПЦ-агентов в гомополимеризации стирола и БА позволяет использовать их не только для контролируемой полимеризации тех же мономеров, но и для синтеза блок-сополимеров. В присутствии полимерных тритиокарбона-

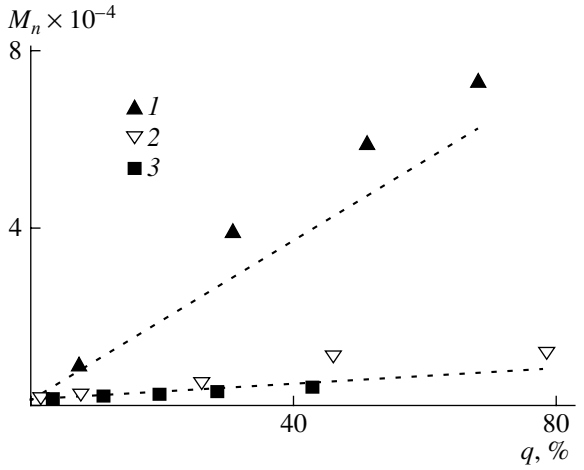


Рис. 12. Зависимость M_n от конверсии мономера q при полимеризации в массе при 80°C, инициируемой ДАК. *1*, *2* – БА в присутствии ПСТК, $[ДАК]_0 = 10^{-3}$ моль/л, $[ПСТК]_0 = 10^{-2}$ (*1*) и 10^{-1} моль/л (*2*); *3* – стирол в присутствии ПБАТК, $[ПБАТК]_0 = 10^{-1}$, $[ДАК]_0 = 10^{-2}$ моль/л. Штриховые линии – соответствующие теоретические зависимости, рассчитанные по уравнению (2).

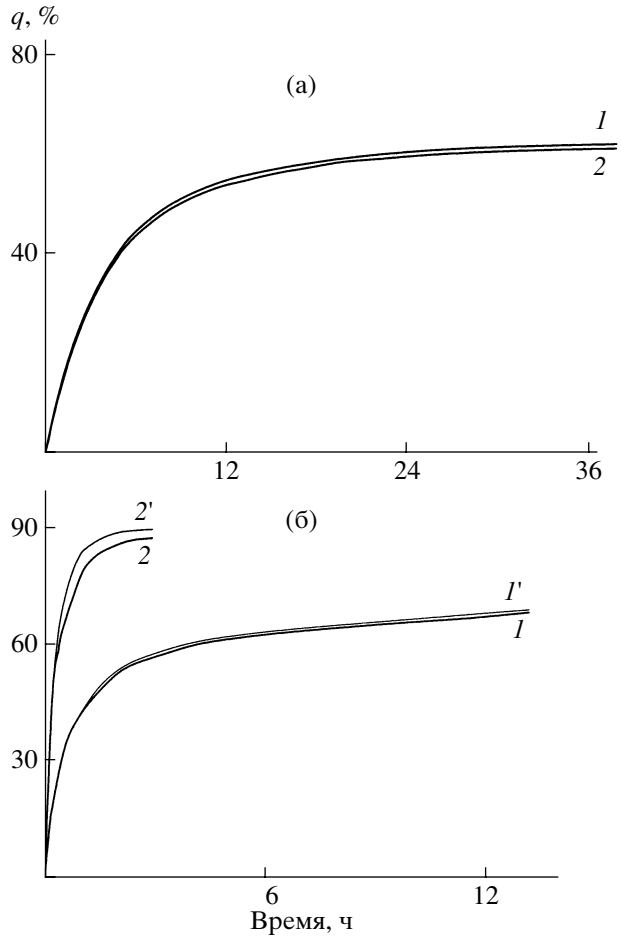


Рис. 13. Зависимость конверсии от времени при полимеризации в массе при 80°C, инициируемой ДАК. а: стирол в присутствии ПБАТК (*1*) и ПСТК (*2*). $[ОПЦ]_0 = 10^{-1}$, $[ДАК]_0 = 10^{-2}$ моль/л; б: БА в присутствии ПСТК (*1*, *2*) и ПБАТК (*1'*, *2'*); $[ДАК]_0 = 10^{-3}$ моль/л, $[ОПЦ]_0 = 10^{-1}$ (*1*, *1'*) и 10^{-2} моль/л (*2*, *2'*).

тов триблок-сополимеры образуются за счет встраивания звеньев нового мономера в центр макромолекулы между звеном исходного полимерного ОПЦ-агента и тритиокарбонатной группой [24]. Если полимерные ОПЦ-агенты эффективны и в блок-сополимеризации ($C_п \geqslant 1$), то следует ожидать, что процесс блок-сополимеризации окажется кинетически аналогичным гомополимеризации.

Мы использовали полимерные ОПЦ-агенты (ПСТК и ПБАТК) для полимеризации БА и стирола соответственно. Из рис. 12 видно, что M_n в системах БА–ДАК–ПСТК и стирол–ДАК–ПБАТК линейно растет с конверсией, и экспериментальные данные достаточно хорошо описываются теоретическими зависимостями, рассчитанными по уравнению (2). При этом коэффициенты полидисперсности M_w/M_n блок-сополимеров, образующихся при полимеризации стирола, мало меняются с конверсией и лежат в интервале 1.2–1.3; значения M_w/M_n блок-сополимеров, образующихся при полимеризации БА, последовательно снижаются в ходе полимеризации и после ~40% конверсии перестают изменяться и составляют 1.11–1.13. Полученные результаты показывают, что значения констант $C_п$ передачи цепи на полимерные ОПЦ-агенты также оказываются высокими, обеспечивая их быстрый расход на самых ранних конверсиях.

Из зависимостей конверсии от времени при полимеризации стирола в присутствии ПБАТК (рис. 13а, кривая *1*) и ПСТК (рис. 13а, кривая *2*) и БА в присутствии ПСТК (рис. 13б, кривые *1* и *2*) и ПБАТК (рис. 13б, кривые *1'* и *2'*) видно, что кинетические закономерности гомо- и блок-сополимеризации, как мы и предполагали, практически одинаковы.

Полимерные ОПЦ-агенты, образующиеся в присутствии тритиокарбонатов, также являются эффективными в процессе получения триблок-сополимеров с контролируемой длиной блоков и узким ММР.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одной из характерных особенностей ОПЦ-полимеризации различных мономеров является понижение скорости полимеризации по сравнению с классической радикальной полимеризацией.

Для объяснения этого явления некоторые авторы используют предположение о том, что радикальные интермедиаты, образующиеся по ходу полимеризации, в кинетическом отношении достаточно стабильны, и их медленный распад (фрагментация) является лимитирующей стадией процесса. В данном случае по мере накопления интермедиатов скорость их распада должна сравняться со скоростью образования, т.е. со скоростью распада инициатора, а значит, и скорость ОПЦ-полимеризации должна сравняться со скоростью обычной радикальной полимеризации. Проведенное исследование показало, что скорость полимеризации на всех этапах процесса остается более низкой, чем скорость полимеризации в отсутствие ОПЦ-агента, что особенно ярко проявляется при полимеризации БА. При этом стационарное значение скорости реакции во всех системах достигается в первые минуты полимеризации. Таким образом, для объяснения замедления полимеризации мы исходили из предположения о снижении скорости полимеризации за счет появления в системе новых реакций обрыва с участием интермедиатов.

Вопрос о том, какой механизм обрыва реализуется в конкретных системах, можно решить, анализируя зависимость скорости полимеризации от концентрации ОПЦ-агента. Расчет показал, что при полимеризации стирола только при очень высоких концентрациях ОПЦ-агента ([ОПЦ] > > 0.1 моль/л) возможен перекрестный обрыв интермедиата Int-3 и макрорадикала, тогда как при полимеризации БА при невысоких концентрациях ОПЦ-агента реализуется в основном перекрестный обрыв, а при высоких концентрациях ОПЦ-агента возрастает вклад реакции квадратичного обрыва радикальных интермедиатов.

Количественный кинетический анализ основан на некоторых предположениях, корректность которых не всегда легко проверить. Поэтому такие результаты нельзя рассматривать как однозначное доказательство механизма элементарных реакций, определяющих кинетику ОПЦ-полимеризации. Более надежную информацию можно было бы получить путем прямого изучения структуры и кинетического поведения продуктов, образующихся в реакционной смеси.

Наличие реакций обрыва с участием интермедиатов в присутствии тритиокарбонатов предполагает в зависимости от механизма обрыва образование шести- или четырехлучевых “звезд”. Такие структуры должны быть достаточно стерически напряженными, и процесс их образования, т.е. обрыв с участием интермедиатов, может быть обратимым. В настоящее время есть некоторые косвенные данные, подтверждающие такое предположение [25, 26]. Если эти предположения верны, то продукты обратимой гибели радикальных интермедиатов в условиях полимеризации могут быть источником радикалов роста цепи и поддерживать полимеризацию в условиях, когда инициатор уже израсходован, а мономер еще остается в системе или введен в нее заново. В данном случае продукт перекрестного обрыва, который, по-видимому, является основным побочным продуктом в указанных системах, может играть роль инифертера. Его распад будет сопровождаться появлением активного макрорадикала, реинициирующего полимеризацию, и менее активного радикального интермедиата, который, наряду с характерной для него реакцией фрагментации, будет участвовать в обратимой реакции обрыва цепи с радикалом роста. Распад продукта квадратичного обрыва интермедиатов приведет к появлению в системе интермедиатов, которые в свою очередь могут либо регенерировать макрорадикалы, либо обратимо взаимодействовать друг с другом или с макрорадикалами. Однако до настоящего времени вопрос о возможности перехода процесса ОПЦ-полимеризации в полимеризацию по инифертерному механизму остается открытым.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hawker C.J., Barclay G.G., Orellana A., Dao J., Devonport W.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 16. P. 5245.
2. *Gaynor S., Wang J.-S., Matyjaszewski K.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 6. P. 8051.
3. *Otsu T., Matsumoto A.* // Adv. Polym. Sci. 1998. V. 136. P. 75.
4. *Chong Y.K., Le T.P.T., Moad G., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 6. P. 2071.

5. *Ladavière C., Dörr N., Clavierie J.P.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 16. P. 5370.

6. *Chiefary J., Chong Y.K, Krstina J., Mayadunne R.T.A., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 16. P. 5559.

7. *Черникова Е.В., Тарасенко А.В., Гарина Е.С., Голубев В.Б.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 10. С. 1787.

8. *Mayadunne R.T.A., Rizzardo E., Chiefari J., Chong J., Chong Y.K., Moad G., Thang S.H.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 21. P. 6977.

9. *Calitz F.M., McLeary J.B., McKenzie J.M., Tonge M.P., Klumperman B., Sanderson R.D.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 26. P. 9687.

10. *Drache M., Schmidt-Naake G., Buback M., Vana P.* // www.e-polymers.org/paris. 2004.

11. *Perrier S., Barner-Kowollik C., Quinn J.F., Vana P., Davis T.P.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 22. P. 8300.

12. *Chernikova E., Morozov A., Leonova E., Garina E., Golubev V., Bui Ch., Charleux B.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 19. P. 6329.

13. *Barner-Kowollik C., Quinn J.F., Nguyen T.L.U., Heuts J.P.A., Davis T.P.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 22. P. 7849.

14. *Le T.P., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H.* Pat. WO98/01478 USA.

15. Polymer Handbook / Ed. by Brandrup J., Immergut E.H., Crulue E.A. New York: Wiley, 1999.

16. *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.

17. *Cheifari J., Mayadunne R.T.A., Moad C.L., Moad G., Rizzardo E., Postma A., Skidmore M.A., Thang S.H.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 7. P. 2273.

18. *Goto A., Sato K., Tsujii Y., Fukuda T., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 3. P. 402.

19. *Голубев В.Б., Черникова Е.В., Леонова Е.А., Морозов А.В.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 7. С. 1115.

20. *Kwak Y., Goto A., Fukuda T.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 4. P. 1219.

21. *Moad G., Chiefari J., Chong Y.K., Krstina J., Mayadunne R.T.A., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H.* // Polym. Int. 2000. V. 49. P. 993.

22. *Beuermann S., Buback M.* // Prog. Polym. Sci. 2002. V. 27. P. 191.

23. *Kwak Y., Goto A., Tsujii Y., Murata Y., Komatsu K., Fukuda T.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 8. P. 3026.

24. *Mayadunne R.T.A., Rizzardo E., Chiefari J., Krstina J., Moad G., Postma A., Thang S.H.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 2. P. 243.

25. *Chernikova E., Morozov A., Terpugova P., Golubev V., Charleux B., Bui Ch.* Proc. Eur. Polymer Congress. Moscow. 2005. Section 1. o.1.1.6.

26. *Calitz F.M., Tonge M.P., Sanderson R.D.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 1. P. 5.

Controlled Radical Polymerization of Styrene and *n*-Butyl Acrylate Mediated by Trithiocarbonates

E. V. Chernikova, P. S. Terpugova, E. S. Garina, and V. B. Golubev

Faculty of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

e-mail: chernikova_elena@mail.ru

Abstract—The free-radical bulk homopolymerization of styrene and *n*-butyl acrylate at 80°C mediated by dibenzyl trithiocarbonate, poly(styryl) trithiocarbonate, or poly(*n*-butyl acrylate) trithiocarbonate as reversible addition-fragmentation chain-transfer agents has been studied. It has been shown that the use of low- and high-molecular-mass reversible addition-fragmentation chain-transfer agents makes it possible to efficiently control the molecular-mass characteristics of polymers. In the case of styrene, the rate of polymerization slightly depends on the concentration of the reversible addition-fragmentation chain-transfer agent. In contrast, for the polymerization of *n*-butyl acrylate, this parameter significantly decreases with the concentration of the reversible addition-fragmentation chain-transfer agent. Formation of radical intermediates during the polymerization of styrene and *n*-butyl acrylate mediated by trithiocarbonates has been studied by ESR spectroscopy. It has been demonstrated that polymeric reversible addition-fragmentation chain-transfer agents are efficient for the synthesis of block copolymers with the controlled block length.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 2, с. 222–230

УДК 541.64:547.1'128

САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ СИЛАНСИЛОКСАНОВЫЕ СОПОЛИМЕРЫ: СИНТЕЗ, ПОВЕДЕНИЕ В БЛОКЕ И В МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЯХ[1]

© 2007 г. Н. Н. Макарова*, Ю. К. Годовский, Д. Ю. Ларкин*, А. И. Бузин***

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

***Федеральное государственное унитарное предприятие "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова" 105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10*

****Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук 117393 Москва, Профсоюзная ул., 70*

Поступила в редакцию 23.05.2006 г.
Принята в печать 21.08.2006 г.

Гетерофункциональной поликонденсацией *транс*-2,8-дигидроксидекаметилциклогексасилоксана с 1,3- или 1,4-дихлордекаметилциклогексасиланами синтезированы *транс*-тактические циклолинейные кремнийорганические сополимеры с регулярным чередованием декаметилциклогексасилоксановых и декаметилциклосилановых звеньев. Строение сополимеров доказано методами спектроскопии ЯМР ^{1}H, ЯМР, ^{29}Si, ИК, ММ и элементного анализа. Методами ДСК, рентгенографиии, поляризационной оптической микроскопии изучено фазовое поведение этих сополимеров в блоке и установлено, что они способны существовать в мезоморфном состоянии в широком интервале температур. Исследована способность циклолинейных кремнийорганических сополимеров к растеканию на межфазной поверхности вода–воздух и формированию монослоев; продемонстрировано влияние циклосилановых звеньев, являющихся структурными изомерами, на характер изотерм поверхностного давления указанных сополимеров.

В наших предыдущих исследованиях была обнаружена способность циклолинейных полиорганосилоксанов (**ЦЛ ПОС**) формировать одно- и двумерные мезоморфные структуры в блочном состоянии и изучено влияние различных макромолекулярных характеристик на эту способность [1, 2]. В частности, установлено, что указанные структуры оказываются вполне устойчивыми не только при непосредственном соединении силоксановых циклов, но и в случае соединения их между собой линейными силоксановыми или *бис*-силилметиленовыми развязками, причем длина линейной развязки не должна превышать 6.0–7.0 Å [2]. Существенно, что в проведенных исследованиях была также открыта способность мезоморфных ЦЛ ПОС растекаться на межфазной границе вода–воздух и формировать монослои (пленки Ленгмюра), которые при боковом сжатии трансформировались в полислои [3].

Цель настоящей работы – синтез мезоморфных силансилоксановых сополимеров с регулярным чередованием силановых (гидрофобных) и силоксановых (гидрофильных) циклов и выявление роли соотношения между этими звеньями в формировании монослоев, а также их способности трансформироваться в полислои непосредственно на поверхности воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{29}Si регистрировали на спектрометре "Bruker AMX-400" при 20°C в C_6D_6, ИК-спектры – на спектрометре "Specord M-82" в таблетках с KBr. Температуру и энтальпию фазовых переходов изученных соединений опре-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН "Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений" и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 03-03-32665).

E-mail: nmakar@ineos.ac.ru (Макарова Наталия Николаевна).

деляли методом ДСК на приборе "Perkin-Elmer DSC-7", скорость нагревания 20 град/мин ($T_и$ – температура изотропизации).

РСА измерения проводили на генераторе (12 кВт) с вращающимся медным анодом фирмы "Rigaku Denki" (Япония). Для получения двумерных картин дифракции в больших и малых углах использовали двухкоординатный позиционно-чувствительный детектор "GADDS" фирмы "Bruker AXS" (Германия) с плоским графитовым монохроматором, установленном на первичном пучке. Для более точных измерений в экваториальном направлении применяли стандартный гониометр фирмы "Rigaku" со щелевой коллимацией и Ni-фильтром. Его же использовали для высокотемпературных съемок в комбинации со специально изготовленной термоприставкой. Фазовое состояние образцов определяли методом оптической поляризационной микроскопии с помощью микроскопа "Axiolab Pol" ("Zeiss"), нагревательный столик с системой управления ("Linkam").

Для получения мономолекулярных пленок применяли растворы полимеров в хлороформе, растворы мономеров в ацетоне (фирма "Merck", чистота 99%) концентрация 1 мг/мл. Изотермы поверхностного давления (π–A-изотермы) снимали на установке для исследования монослоев и пленок Ленгмюра–Блодже MDT-LB5 (НТ-МДТ, Зеленоград). Поверхностное давление измеряли методом Вильгемьми на фильтровальной бумаге. Раствор на поверхность субфазы наносили при помощи микрошприца объемом 50 мкл. До начала опыта поверхность с монослоем вещества выдерживали в течение 10 мин для полного испарения растворителя и установления равновесия в системе. Размер рабочей поверхности между двумя подвижными барьерами 3×10^{-2} м^2. Возможная ошибка измерения поверхностного давления составляла 10^{-4} н/м.

Синтез сополимера I проводили следующим образом. В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, магнитной мешалкой, капельной воронкой (предварительно вакуумировали и заполняли сухим аргоном, затем нагревали при 100°C в вакууме 20 мин и снова заполняли аргоном) помещали 0.1990 г (5.1×10^{-4} моля) 1,4-дихлордекаметилциклогексасилана (смесь изомеров *транс* : *цис* = 55 : 45) в 0.5 мл абсолютного диэтилового эфира. При перемешивании в токе аргона в течение 2 ч порциями добавляли 0.2291 г (5.1×10^{-4} моля) *транс*-2,8-дигидрокси-2,4,4,6,6,8,10,10,12,12-декаметилциклогексасилоксана, 0.1060 г (1.34×10^{-3} моля) пиридина в 0.5 мл абсолютного диэтилового эфира. После введения реагентов смесь перемешивали 4 ч при 20°C, добавляли 1.5 мл толуола и нагревали 15 ч при 70–72°C. К реакционной массе добавляли 2.0 мл толуола, осадок $C_5H_5N \cdot HCl$ отфильтровывали, толуольный раствор промывали многократно водой, растворитель отгоняли в вакууме при 80°C (1 мм рт. ст.). Продукты реакции при перемешивании растворяли в 1.0 мл бензола, после добавления 0.8 мл метанола образовался белый раствор, при стоянии выпал полимер. После вакуумирования при 80°C (1.0 мм рт. ст.) в течение 8 ч получили 0.35 г (89.0%) сополимера I с $\eta_{уд} = 0.12$, $M_w = 2.0 \times 10^4$, $M_n = 1.1 \times 10^4$ $M_w/M_n = 1.82$ (ГПХ), $T_с = -64$°C, $T_{мф\,1–мф\,2} = 72$°C, $T_и > 250$°C.

Найдено, %:	C 31.12;	H 7.77;	Si 43.71.
Для $C_{20}H_{60}Si_{12}O_8$			
вычислено, %:	C 31.37;	H 7.89;	Si 44.01.

В спектре ЯМР ^{1}H (δ, м. д.) сополимера I присутствуют сигналы 0.39 (с, 24H, $(CH_3)_2SiO$); 0.45 (с, 24H, $(CH_3)_2Si$), 0.60 (с, 6H, $O(CH_3)SiSi$), 0.73 (с, 6H, $CH_3SiO_{1.5}$), спектр ЯМР ^{29}Si (δ, м. д): 6.37 (с, 2Si, $OSi(CH_3)SiSi$); –22.19 (с, 4Si $(CH_3)_2SiO$); –44.05 (с, 4Si, $(CH_3)_2Si$); –65.21 (с, 2Si, $CH_3SiO_{1.5}$); сигналы от структурного изомера 1,3-декаметилциклогексасиланового фрагмента 6.09 (с, 2Si, $OSi(CH_3)$ SiSi), –42.76 (с, 3Si $(CH_3)_2Si$); ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 768(Si–Si), 808 (CH_3), 1034 и 1074(Si–O),1266 ($SiCH_3$), 2794, 2958 (CH_3).

Синтез сополимера II проводили аналогично сополимеру I, используя 0.2440 г (6.26×10^{-4} моля) 1,3-дихлордекаметилциклогексасилана (смесь изомеров *транс* : *цис* = 70 : 30) в 0.3 мл абсолютного диэтилового эфира и 0.2810 г (6.26×10^{-4} моля) *транс*-2,8-дигидрокси-2,4,4,6,6,8,10,10,12,12-декаметилциклогексасилоксана. Получено 0.35 г (73.0%) сополимера II с $\eta_{уд} = 0.12$, $M_w = 2.4 \times 10^4$, $M_n = 10.1 \times 10^3$, $M_w/M_n = 2.43$, $T_с = -57.0$°C, $T_и =$ = 158°C.

Найдено, %:	C 31.56;	H 7.81;	Si 43.87.
Для $C_{20}H_{60}Si_{12}O_8$			
вычислено, %:	C 31.37;	H 7.89;	Si 44.01.

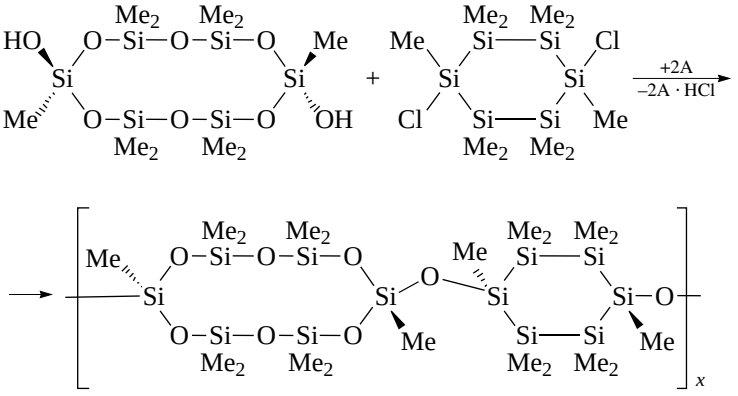
Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м. д): 0.39 (с, 24H, $(CH_3)_2SiO$); 0.45 (с, 18H, $(CH_3)_2Si$); 0.47 (с, 6H $(CH_3)_2Si$); 0.57 (с, 3H, $O(CH_3)SiSi$), 0.64 (с, 3H, $CH_3SiO_{1.5}$), 0.70 (с, 3H, $O(CH_3)SiSi$), 0.77 (с, 3H, $CH_3SiO_{1.5}$); спектр ЯМР ^{29}Si (δ, м. д.): 6.06 (с, 2Si, $OSi(CH_3)SiSi$); –22.95 (с, 4Si, $((CH_3)_2SiO$); –42.78 (с, 3Si, $(CH_3)_2Si$); –48.26(с, 1Si, $(CH_3)_2Si$); –65.07 (с, 2Si, $CH_3SiO_{1.5}$); ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 701, 766 (SiSi), 803 (CH_3), 1034 и 1076 (SiO), 1266 ($SiCH_3$), 2901, 2961 (CH_3).

Гомополимер поли[(декаметилциклогексасилан-1.3-диил)] (III) получали по методике [4] ([η] = 0.03 дл/г, $M_w = 6 \times 10^3$, $T_{теч}$ = 51–53°C), гомополимер поли[окси(декаметилциклогексасилоксан-2,8-диил)] (IV) – по методике [5] ([η] = 0.15 дл/г, $M_w = 4.6 \times 10^4$, $M_n = 21.8 \times 10^3$, T_c = –91°C, $T_и$ > > 280°C).

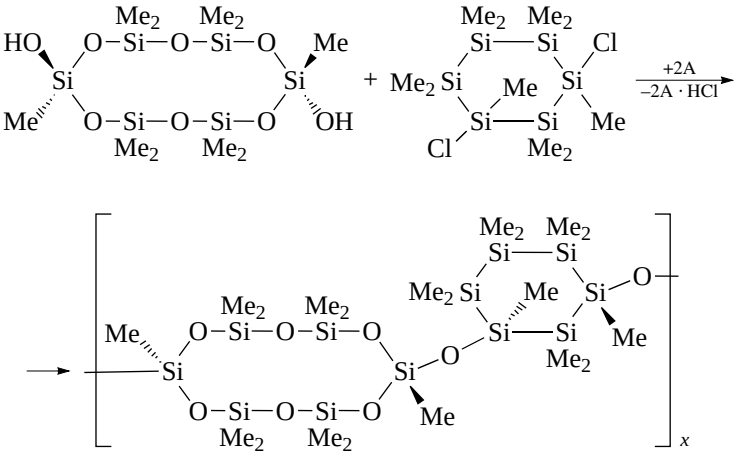
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез циклолинейных силансилоксановых сополимеров

Циклолинейные силансилоксановые сополимеры получали взаимодействием *транс*-2,8-дигидроксидекаметилциклогексасилоксана с 1,3- и 1,4-дихлордекаметилциклогексасиланами (последние являлись смесью изомеров *транс* : *цис* = = 70 : 30 и 55 : 45 соответственно) в присутствии акцепторов (А) HCl (пиридина, триэтиламина) в различных растворителях (толуол, бензол, диэтиловый эфир) по схеме



I



II

Сополимеры I, II были полностью растворимы в обычных органических растворителях. При комнатной температуре сополимеры представляли собой белые порошки.

Строение сополимеров I, II подтверждено спектрами ЯМР ^{1}H, ЯМР ^{29}Si, ИК, а также данными элементного анализа. В спектре ЯМР ^{1}H сополимера I присутствуют два синглета в области

0.45 и 0.40 м. д. одинаковой интенсивности, характерные для групп $(CH_3)_2Si$ и $(CH_3)_2SiO$ и два синглета в области 0.76 и 0.60 м. д., соответствующие фрагментам CH_3SiSi и $CH_3SiO_{1.5}$. В отличие от сополимера I для сополимера II в спектре ЯМР ^1H наблюдаются дублеты в области 0.45 и 0.40 м. д. для групп $(CH_3)_2Si$ и $(CH_3)_2SiO$ и два дублета в области 0.77, 0.65 и 0.71, 0.57 м. д. для фрагментов $Si–(CH_3)Si–Si$ и $(CH_3)SiO_{1.5}$ соответственно. В спектре ЯМР ^{29}Si сополимера I имеются синглеты в области 6.40 м. д. для групп $(CH_3)_2Si$ в циклосилане, –44.05 м. д. для групп $Si–(CH_3)Si(O)–Si$, а также –22.19 м. д. и –65.21 для $(CH_3)_2SiO$ и $CH_3SiO_{1.5}$ соответственно. В спектре ЯМР ^{29}Si сополимера II наблюдаются синглеты в области 6.06, –42.78, –48.26 м. д., характерные для фрагментов $(CH_3)_2Si$, $[(CH_3)_2Si]_3$ и $Si(CH_3)Si(O)Si$ в циклосилане, и синглеты в области –21.95, –65.07 м. д., соответствующие атомам кремния во фрагментах $(CH_3)_2SiO$ и $CH_3SiO_{1.5}$. В спектре ЯМР ^{29}Si сополимера I присутствуют сигналы, отвечающие хим. сдвигам сополимера II и, наоборот, при этом относительная интенсивность сигналов примеси не превышает 7–10% (рис. 1).

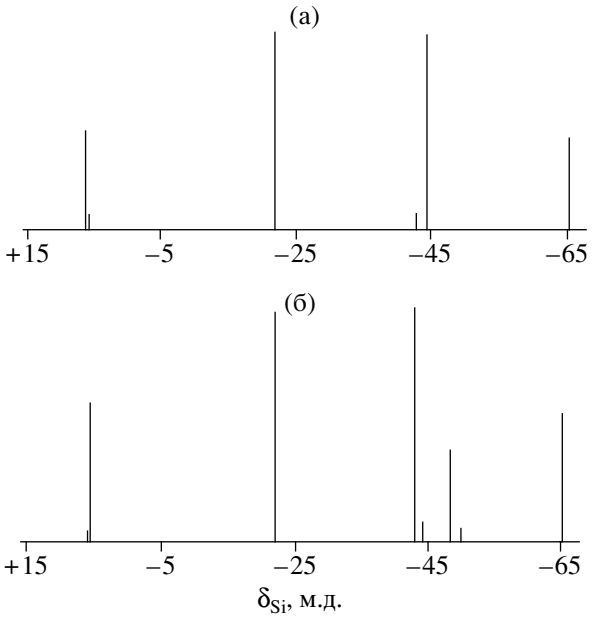


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{29}Si циклолинейных сополимеров I (а) и II (б).

Следует отметить, что спектрах ЯМР ^{29}Si сополимеров I, II в области –65.00…–65.20 м. д., характерной для хим. сдвигов групп $CH_3SiO_{1.5}$, наблюдается только узкий синглет (рис. 1). В спектрах ЯМР ^{29}Si, синтезированных ранее циклолинейных органосилоксановых гомополимеров [1], всегда наблюдался квартет или триплет с разным соотношением интенсивностей в зависимости от соотношения *цис* : *транс*-изомеров в исходных дифункциональных циклосилоксанах и инверсии реакционных центров в зависимости от условий реакции гетерофункциональной поликонденсации [1]. Этот факт дает основание для предположения, что в реакции гетерофункциональной поликонденсации инверсия реакционных центров в циклогексасилоксане не происходит, а в *цис*-изомере циклогексасилана один реакционный центр инвертирует. Поскольку исходные 1,3- и 1,4-дихлордекаметилциклосилан представляли смесь *транс*-, *цис*-изомеров с соотношением 70 : 30 и 55 : 45 соответственно, в случае отсутствия инверсии реакционных центров следовало ожидать наличия трех сигналов близкой интенсивности в области –44.0…–48.0 м.д.: один сигнал для *транс-транс*-последовательностей звеньев и два для *транс-цис*-, *цис-транс*-последовательностей. На рис. 1 видно, что для сополимеров I, II в областях +5.9…+6.1 м. д. для $Si(CH_3)SiSi$ и –65.0…–65.2 м. д. для $CH_3SiO_{1.5}$ присутствует лишь один сигнал от атомов кремния циклов, соединенных через кислородный мостик. Значит, образующиеся сополимеры в данных условиях реакции гетерофункциональной поликонденсации имеют высокую стереорегулярность из *транс-транс*-последовательностей (выше 90%). Нельзя также исключить, что получены атактические сополимеры, в спектре ЯМР ^{29}Si которых разница в хим. сдвигах сигналов от $SiSi(CH_3)OSiSi$ и $CH_3SiO_{1.5}$ от разных последовательностей будет менее 0.005 м. д. Поскольку наблюдаемые сигналы от указанных фрагментов в спектре ЯМР ^{29}Si сополимеров узкие (рис. 1), это подтверждает сделанное выше предположение об инверсии реакционных центров в исходных *цис*-изомерах дихлордекаметилциклогексасиланах. Таким образом, в результате реакции гетерофункциональной поликонденсации в использованных условиях нам удалось получить сополимеры с регулярным чередованием циклосилоксановых и циклосилановых звеньев, при этом стереоспецифичность реакции гетерофункциональной поликонденсации выше 90%.

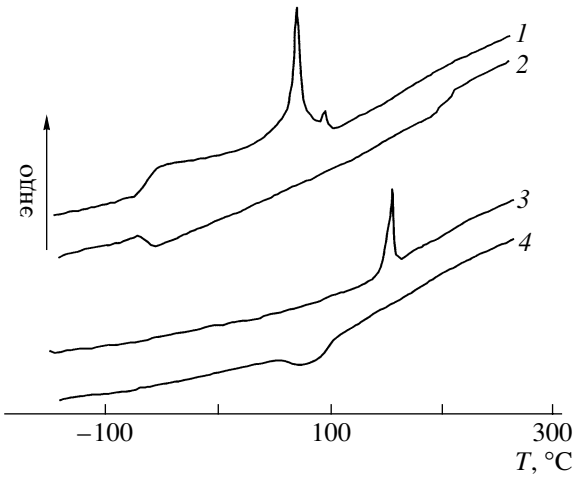
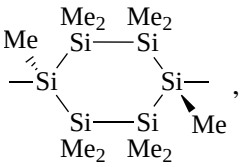


Рис. 2. Кривые ДСК сополимеров I (*1, 2*) и II (*3, 4*). *1, 3* – нагревание, *2, 4* – охлаждение. Скорость 20 град/мин.

В ИК-спектрах сополимеров I, II присутствуют полосы поглощения, характерные для связей Si–CH_3, SiOSi, при 1266, 1034 и 1076 $см^{-1}$ соответственно, 766, 701, 655 $см^{-1}$ для связи Si–Si, а также для групп $Si(CH_3)_2$ и CH_3 при 803, 854 и 2901, 2961 $см^{-1}$. В отличие от ИК-спектра гомополимера поли(декаметилциклогексасилан-1,3-диил)а



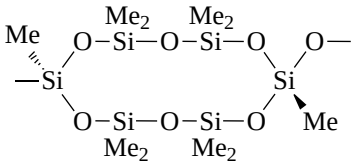
III

в котором для связей Si–Si в области 760–800 $см^{-1}$ имеются две интенсивные полосы при 762 и 791 $см^{-1}$. В УФ-спектре сополимеров I, II происходит батохромный сдвиг при $\lambda = 280$ нм, однако интенсивность его значительно меньше, чем гомополимера III, что указывает на уменьшение эффекта сопряжения в сополимерах I и II.

Фазовые состояния и переходы в сополимерах I и II

На термограммах первого нагревания для сополимеров I и II (рис. 2) наблюдаются два температурных перехода. Прежде всего, для обоих сополимеров выявляется температура стеклования в области температур –70…–50°C. Для сополимера I при дальнейшем нагревании характерен дублетный эндотермический пик в интервале от 50–100°C с общей теплотой $\Delta H = 4.5$ Дж/г. При этом максимумы пиков наблюдаются при 72 и 96°C. Для сополимера II проявляется пик в интервале 130–160°C с максимумом при 158°C и теплотой $\Delta H = 3.0$ Дж/г. Столь незначительные величины теплоты переходов для сополимеров I и II характерны для переходов мезофаза 2–мезофаза 1 ($T_{мф\,2–мф\,1}$) и мезоморфный полимер–изотропный расплав ($T_{мф–и}$). Предельные температуры нагревания для обоих сополимеров составляли 230°C. При последующем охлаждении сополимера I со скоростью 20 град/мин до –140°C на термограмме не появляются экзотермические пики и имеется только ступенька, соответствующая переходу в стеклообразное состояние в температурном интервале, близком к тому, который наблюдается при нагревании. Для сополимера II охлаждение с такой же скоростью сопровождается появлением небольшого экзотермического эффекта ($\Delta H = 2.2$ Дж/г) в интервале 100–60°C и ступенька при стекловании.

На дифрактограммах сополимера I, полученных при 85, 200 и 224°C, присутствует лишь два рефлекса, один из которых достаточно узкий с полушириной 30' при $2\theta = 10.60°$, а второй представляет собой широкое аморфное гало с масимумом $2\theta = 23.50°$ (рис. 3). Аналогичную дифрактограмму мы наблюдали ранее для гомополимера поли[окси(декаметилциклогексасилоксан-2,8-диил)]а [1]



IV

В отличие от сополимера I для сополимера II на дифрактограмме имеется пик в области $2\theta = 9°–12°$ с двумя максимумами при 10.35° и 11.75°, а также аморфное гало при $2\theta = 24.0°$. Следует отметить, что интенсивность пика в этой области для сополимера I значительно выше, чем для сополимера II. Наконец, на рис. 4 представлена дифрактограмма гомополимера III (со степенью полимеризации, равной пяти) (кривая *4*). Сравнение кривых *3* и *4* показывает, что для обоих полимеров наблюдается дублетное расщепление пика с одинаковым положением максимумов. Однако интенсивность указанных макимумов имеет об-

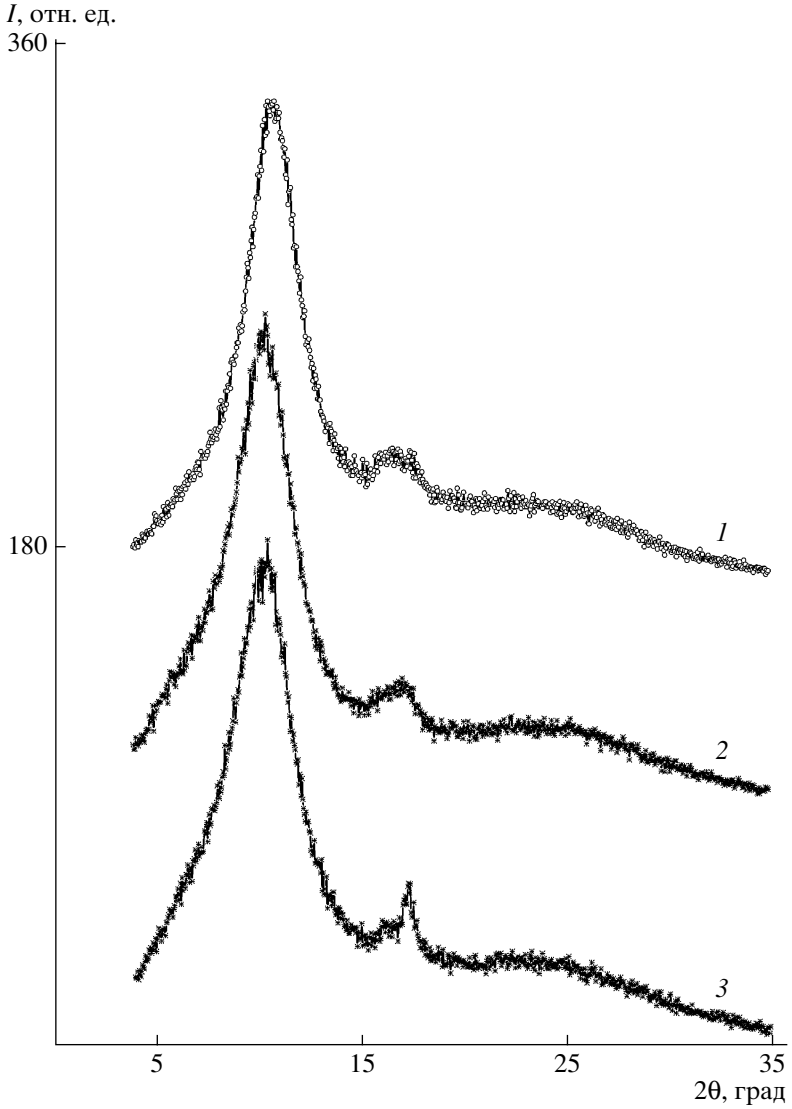


Рис. 3. Дифрактограммы сополимера I при 80 (*1*), 200 (*2*) и 224°C (*3*).

ратный характер: более интенсивным для гомополимера является максимум при 2θ = 10.35°. По-видимому, максимум при 2θ = 10.35° как для сополимеров, так и гомополимеров отвечает за порядок между слоями, поскольку для них эта величина имеет одинаковое значение. Степень полимеризации не оказывает при этом влияния на межмолекулярные расстояния между слоями. Возникновение второго рефлекса при 2θ = 11.75° в сополимере II и гомополимере III, вероятно, связано с появлением дополнительного порядка внутри слоя – с расположением циклогексасилана относительно соседних циклов с расстоянием между слоями, равным 7.6 Å.

Поляризационно-оптические исследования, проведенные в тонком слое сополимеров между двумя покровными стеклами в интервале –60…+250°C, выявили следующую картину. Во всей указанной температурной области для сополимера I присутствуют четко выраженные двулучепреломляющие структуры, образованные цилиндроподобными элементами. Существенно, что такая картина сохраняется вплоть до температуры 250°C, и это позволяет заключить, что до 250°C изотропизации образца не наблюдается. Для сополимера II картина отличается принципиально. Двулучепреломляющие структуры сохраняются в образце лишь при нагревании до 170°C, а выше указанной температуры образец находится в изотропном со-

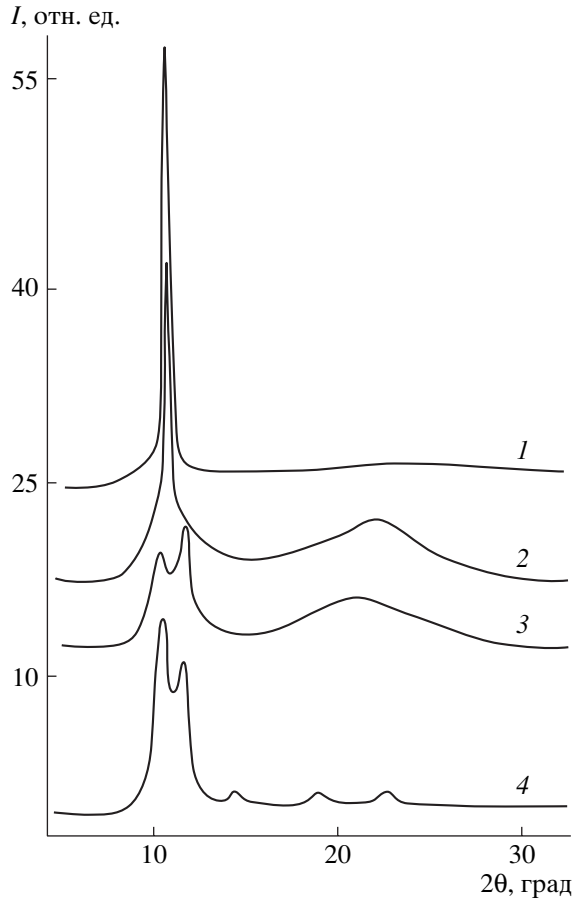


Рис. 4. Дифрактограммы гомополимера IV (*1*), сополимеров I (*2*) и II (*3*), а также гомополимера III (*4*).

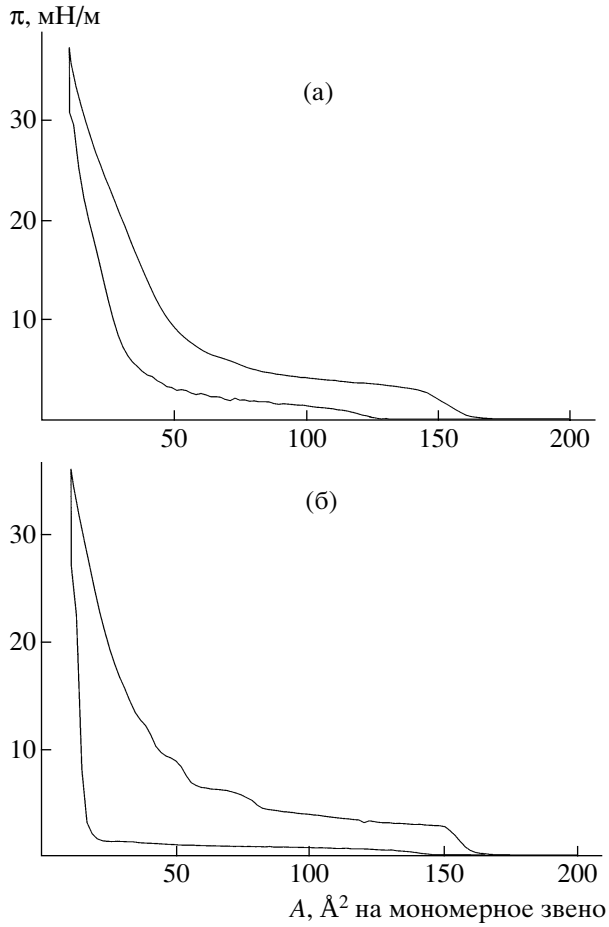


Рис. 5. Зависимость поверхностного давления π сополимеров I (а) и II (б) от площади, приходящейся на мономерное звено, на воде при 24°C. а – при сжатии, б – при расширении.

стоянии. При охлаждении изотропного расплава сополимера II со скоростью 20 град/мин исходные двулучепреломляющие структуры возникают в интервале 130–150°C. Такое поведение вполне согласуется с данными ДСК и температурного рентгеновского исследования, показывающего, что в сополимере II наблюдается один обратимый фазовый переход мезофаза–изотропный расплав ($T_{мф–и}$).

Ранее нами было установлено, что ЦЛ ПОС способны находиться в мезоморфном состоянии в блоке [1]. Кроме того, эти полимеры легко растекаются на межфазной границе вода–воздух с образованием мономолекулярных пленок Ленгмюра [6, 7]. Существенно, что при боковом сжатии этих монослоев на поверхности воды они коллапсируют с образованием устойчивых мультислоев [6]. Отметим также, что способность к образованию таких полислоев сохраняется для ЦЛ ПОС с диметилсилоксановым мостиком между циклогексасилоксановыми звеньями, хотя значение поверхностного давления при этом существенно уменьшается. При некоторой критической длине диметилсилоксановой развязки способность к формированию мультислоев исчезает, хотя способность к растеканию в виде монослоя по-прежнему сохраняется. В развитие представлений о роли амфифильных элементов в структуре повторяющегося звена силоксановых сополимеров была проведена оценка способности сополимеров I, II к формированию ленгмюровского монослоя и полислоев на межфазной границе вода–воздух.

На рис. 5 приведены π–*A*-изотермы сополимеров I и II при комнатной температуре, полученные по стандартной методике на аппаратуре, опи-

санной ранее [8]. Как видно, сополимеры I и II, как и все отмеченные выше циклолинейные полисилоксаны [6–8], способны растекаться на поверхности воды с образованием мономолекулярных пленок. Несмотря на то, что сополимеры I, II представляют собой регулярно чередующие гидрофильные метилциклогексасилоксановые и гидрофобные метилциклогексасилановые фрагменты, изотермы для обоих сополимеров демонстрируют многоступенчатый характер, свойственный многим ЦЛ ПОС. Действительно, на изотерме поверхностного давления для сополимера II наблюдается пять скачков, отвечающих за формирование пяти дискретных полислоев. Это заключение следует из сравнения площадей, соответствующих ступеням на изотерме поверхностного давления, относящихся как 1 : 0.5 : 0.33 : : 0.25 : 0.20. Значение площади на мономерное звено в области коллапса монослоя демонстрирует аддитивность. Для исследованного ранее гомополимера IV она составляет 90–100 Å^2 на мономерное циклогексасилоксановое звено [3], в то время как для обоих сополимеров I и II – 150 Å^2 на мономерное звено. Сравнение этих значений позволяет предположить, что на один циклогексасилановый цикл приходится ~50 Å^2. Поскольку количество атомов кислорода в звене сополимера меньше по сравнению с гомополимером IV, давление, при котором происходит отрыв сополимера II от поверхности воды, уменьшается от 10 мН/м для гомополимера IV до 5 мН/м для сополимера II (рис. 5). Для сополимера I на π–A-изотерме образуется устойчивый монослой. В то же время гомополимер III на водной поверхности не способен растекаться с образованием монослоя.

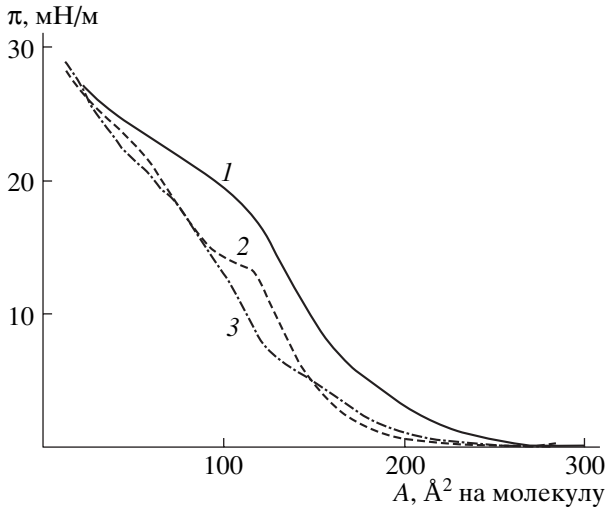
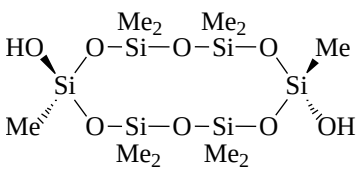
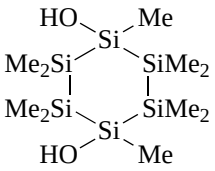


Рис. 6. Изотермы поверхностного давления мономеров: *1* – 2,8-дигидрокси-2,4,4,6,6,8,10,10,12,12-декаметилциклогексасилоксан V, *2* – 1,4-дигидроксидекаметилциклогексасилан VI и *3* – 1,3-дигидроксидекаметилциклогексасилан VII.

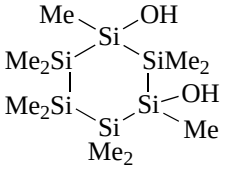
Для независимой оценки вкладов циклогексасилоксанового и циклогексасиланового фрагментов звена сополимера и сравнения взаимодействия гидрофильного циклосилоксана с гидрофобным циклосиланом с поверхностью воды было исследовано взаимодействие соответствующих мономеров с поверхностью воды:



V



VI



VII

Соответствующие π–A-изотермы приведены на рис. 6. Как следует из приведенных результатов мономерные соединения V, VI, VII растекаются на межфазной границе вода–воздух с образованием ленгмюровского монослоя. Сравнение π–A-изотерм соединений III, VI и VII с результатами для гомополимеров III и IV дают основание предположить, что циклогексасилановое звено, в отличие от циклогексасилоксанового, не участвует во взаимодействии с поверхностью воды. А образование ленгмюровского монослоя для мономеров VI и VII присутствием двух гидроксильных групп в мономерах, обеспечивающих образование межмолекулярных водородных связей с субфазой. Таким образом, из приведенных выше данных можно заключить, что введение в основную цепь ЦЛ ПОС циклогексасиланового фрагмента не привело к исчезновению способности к формированию полислоев на поверхности воды. Следует отметить, что введение линейных дime-

тилсилоксановых и *бис*-(диметилсилилполиметиленовых) мостиков разной длины сопровождалось исчезновением способности к формированию полислоевых пленок [6, 9]. Поскольку длина линейного мостика для $O(Me_2SiO)_2$ сравнима с длиной 1,2,2,3,4,4,5,5,6,6-декаметилциклогексасиланового звена, можно сделать вывод, что наличие гибкого мостика $–(Me_2SiO)_n–$ в сополимерах нарушает слоевую упорядоченность в мезофазе. Из представленных результатов следует, что введение циклических гидрофобных фрагментов циклогексасиланов в сополимеры не сопровождается радикальными структурными изменениями в мезоморфном состоянии. Количественные различия в поведении сополимеров I и II обусловлены, по нашему мнению, конформационными изменениями и положением циклогексасиланового кольца относительно плоскости соседнего циклогексасилоксанового фрагмента.

Мы считаем необходимым отметить, что циклогексасилоксановые звенья могут быть использованы для получения как кремнийорганических, так и кремнийсодержащих органических сополимеров, обладающих новыми функциональными свойствами.

Авторы выражают глубокую благодарность А.В. Реброву за проведение температурного рентгеноструктурного анализа образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Макарова Н.Н., Годовский Ю.К., Лаврухин Б.Д.* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 375.

2. *Makarova N.N., Godovsky Yu.K.* // Progr. Polym. Sci. 1999. V. 22. P. 1001.

3. *Белоусов С.И., Бузин С.И., Годовский Ю.К.* // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 10. С. 1687.

4. *Ларкин Д.Ю.* Дис. … канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 2004.

5. *Макарова Н.Н., Петрова И.М., Годовский Ю.К., Жданов А.А.* Пат. 1126579 РФ. 1993.

6. *Белоусов С.И., Sautter E., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Pechhold W.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1538.

7. *Белоусов С.И., Sautter E., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Pechhold W.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 10. С. 1722.

8. *Зауттер Э., Белоусов С.И., Пеххольд В., Макарова Н.Н., Годовский Ю.К.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 1. С. 49.

9. *Макарова Н.Н., Астапова Т.В., Годовский Ю.К., Матухина Е.В., Лаврухин Б.Д., Якубович О.В.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2. С. 190.

Self-Organizing Silane–Siloxane Copolymers: Synthesis and Behavior in the Block and Monomolecular Layers

N. N. Makarova[a], Yu. K. Godovsky, D. Yu. Larkin[a], and A. I. Buzin[c]

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

[b] *State Scientific Center of the Russian Federation, Karpov Institute of Physical Chemistry, ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 105064 Russia*

[c] *Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia*

e-mail: nmakar@ineos.ac.ru

Abstract—*Trans* tactic cyclolinear organosilicon copolymers with a regular alternation of decamethylcyclohexasiloxane and decamethylcyclosilane units have been synthesized by the heterofunctional polycondensation of *trans*-2,8-dihydroxydecamethylcyclohexasiloxane with 1,3- or 1,4-dichlorodecamethylcyclohexasilanes. The structure of the copolymers has been studied by ^{1}H and ^{29}Si NMR and IR spectroscopy, molecular mass measurements, and elemental analysis. The phase behavior of these copolymers in the block has been examined by DSC, X-ray diffraction, and polarization optical microscopy. It has been demonstrated that the copolymers of interest may exist in the mesomorphic state within a wide temperature interval. The ability of cyclolinear organosilicon copolymers to spread at the water–air interface and to form monolayers has been investigated. It has been shown that cyclosilane units that are structural isomers affect the pattern of surface pressure isotherms of the said copolymers.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 2, с. 231–237

УДК 541.64:539.199:547.315.2

РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО СТЕРЕОРЕГУЛИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ И КИНЕТИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА[1]

© 2007 г. Н. Н. Сигаева, А. Р. Гареев, И. Р. Муллагалиев, Е. А. Глухов, Ю. Б. Монаков

Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 06.04.2006 г.
Принята в печать 02.07.2006 г.

Исследована неоднородность активных центров титансодержащей каталитической системы по стереорегулирующей способности и кинетической активности при полимеризации бутадиена. Показано, что в условиях полимеризации, отвечающих максимальной активности катализатора, может формироваться три типа активных центров, различающихся по стереорегулирующей способности и кинетической активности. Решением обратных кинетических задач получены кинетические параметры для разных типов активных центров.

ВВЕДЕНИЕ

Установление механизма ионно-координационной полимеризации с целью синтеза полимеров с заданными параметрами и регулируемыми эксплутационными характеристиками считается одной из основных задач теории и практики химии высокомолекулярных соединений. В связи с этим возникает необходимость решения ряда вопросов, одним из которых является проблема полицентровости ионно-координационных каталитических систем. Сделанные ранее предположения [1–3] о функционировании нескольких типов активных центров ионно-координационных каталитических систем при полимеризации диенов нашли свое подтверждение в ряде работ [4–7]. Решением обратных задач ММР на примере лантанид- и ванадийсодержащих каталитических систем показано наличие нескольких типов активных центров, различающихся кинетическими параметрами процессов, протекающих с их участием. Данные о распределении активных центров при полимеризации диенов по стереорегулирующей способности отсутствуют. Наличие подобных сведений позволило бы значительно продвинуться в решении проблем механизма ионно-координационной полимеризации и строения активных центров.

Настоящая работа посвящена исследованию стереорегулирующей и кинетической неоднородности активных центров каталитической системы $TiCl_4$–$Al(i\text{-}C_4H_9)_3$ при полимеризации бутадиена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризацию бутадиена проводили на каталитической системе $TiCl_4$–$Al(i\text{-}C_4H_9)_3$, позволяющей при варьировании условий проведения полимеризации получать полибутадиен с микроструктурой, различающейся в широких пределах [8]. Синтез полимера осуществляли в толуоле при 25°C в условиях, исключающих наличие в реакционных сосудах примесей, влаги и воздуха. В качестве алюминийорганического соединения (АОС) использовали $Al(i\text{-}C_4H_9)_3$. Вначале в раствор бутадиена вводили $Al(i\text{-}C_4H_9)_3$, а затем $TiCl_4$. Использовали концентрации мономера $c_м$ = 2.0 моль/л; $TiCl_4$ $c_{Ti} = 1.0 \times 10^{-2}$ моль/л при отношении Al : Ti = 2.0, что соответствует оптимуму активности каталитической системы.

Фракционирование полибутадиена осуществляли методом дробного осаждения. В качестве

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32087) и Фонда поддержки научных школ (проект НШ-9342.2006.3).

E-mail: gip@anrb.ru (Сигаева Наталья Николаевна).

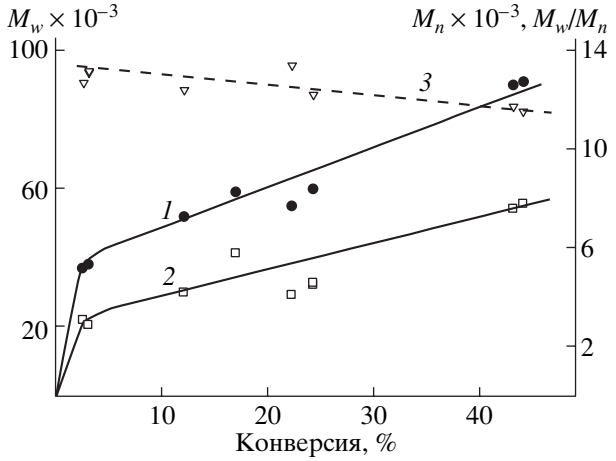


Рис. 1. Зависимости M_w (*1*), M_n (*2*) и M_w/M_n (*3*) полибутадиена от конверсии мономера при полимеризации на каталитической системе $TiCl_4$–$Al(i\text{-}C_4H_9)_3$. Здесь и на рис. 2–5 условия полимеризации: толуол, T = 25°C, $c_м$ = 2.0 моль/л, Al : Ti = 2.0, $c_{Ti} = 1.0 \times 10^{-2}$ моль/л.

растворителя использовали толуол. Готовили 1%-ный раствор полимера и термостатировали при температуре 25 ± 0.1°C. Осадителем служил метанол (1%-ный раствор ионола). После появления устойчивой мути, не исчезающей при перемешивании в течение 20–30 мин при добавлении осадителя к раствору полимера, температура раствора повышалась на 5–10°C (до исчезновения мути), затем температура раствора снова снижалась до 25°C. При этой температуре систему выдерживали от 24 до 72 ч до полного осветления раствора и отделения осадка. Выделяли 12–15 фракций полимера. Суммарный выход фракций составлял 93–99% от исходной навески.

Для выделенных фракций определяли ММ методом ГПХ, а также оценивали микроструктуру методом ИК-спектроскопии.

Микроструктуру полимера (содержание 1,4-*цис*-, 1,4-*транс*- и 1,2-звеньев) рассчитывали по относительной интенсивности полос поглощения при 740, 970 и 910 $см^{-1}$ в ИК-спектрах, которые регистрировали на спектрометре "Specord M-80" [9].

M_w, M_n и ММР полибутадиена определяли на гель-хроматографе "Waters GPC 2000" при 80°C, элюент – толуол. Систему из трех колонок, заполненных стирогелем, калибровали по ПС-стандартам с узким ММР ($M_w/M_n \le 1.2$), используя универсальную зависимость Бенуа и уравнение, связывающее ММ полибутадиена с характеристической вязкостью [10]. Кривые ММР корректировали с учетом ошибки на "приборное уширение" методом, описанным в работах [11, 12].

На основании экспериментально полученных кривых ММР решением обратных задач с использованием метода регуляризации Тихонова [13, 14] находили распределения по кинетической неоднородности в графическом виде в координатах $\psi(\ln\beta)$–$\ln M$: здесь $\psi(\ln\beta) = \varphi(\beta)\beta^2$, β – вероятность процесса ограничения цепи ($\beta = \sum W_0^i / W_p^i m_0$, где W_p^i и $\sum W_0^i$ – скорость реакции роста и суммарная скорость реакции обрыва или передачи полимерной цепи соответственно). Кинетическую неоднородность каталитических систем изучали, анализируя найденные распределения активных центров [4–7].

Решением обратной кинетической задачи [7], заключающейся в поиске минимумов функций соответствия значений M_n и конверсии мономера, полученных экспериментально и расчетным путем, найдены значения констант скорости элементарных стадий полимеризации для отдельных типов активных центров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полимеризация бутадиена на исследуемой системе характеризуется высокой скоростью, до глубоких степеней конверсии мономера сохраняется линейная зависимость $\lg m/m_0$–τ (m и m_0 – текущая и начальная концентрации мономера, τ – время полимеризации), что свидетельствует о сохранении постоянной общей концентрации активных центров в процессе.

Вплоть до конверсии мономера 40% (рис. 1) имеет место рост как M_w, так и M_n. Полидисперсность при полимеризации несколько снижается, но остается высокой, а получаемый полибутадиен характеризуется широким и бимодальным ММР.

Полагали, что причиной более широкого ММР, по сравнению с теоретически предсказываемым, является наличие нескольких типов активных центров, различающихся кинетическими ха-

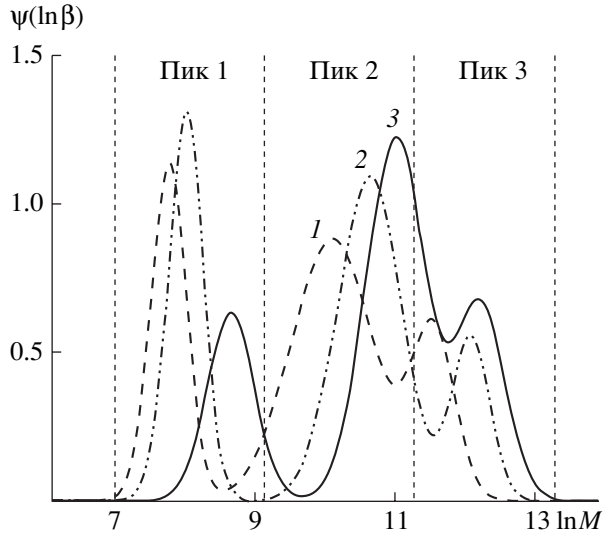


Рис. 2. Кривые распределения по кинетической неоднородности активных центров каталитической системы $TiCl_4$–Al(i-C_4H_9)$_3$ при полимеризации бутадиена. Конверсия мономера 2.5 (*1*), 22.2 (*2*) и 44.0% (*3*).

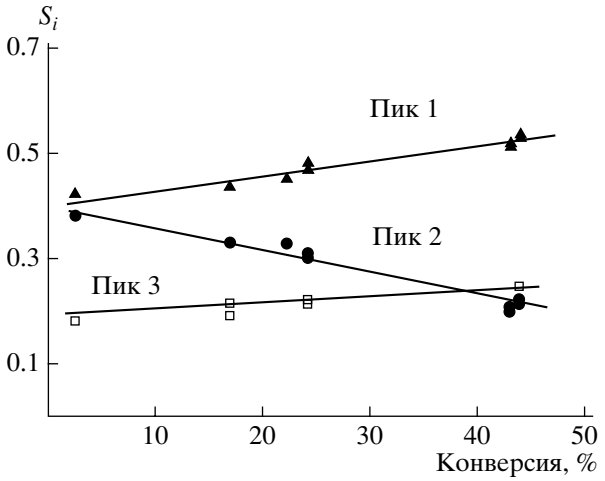


Рис. 3. Конверсионная зависимость кинетической активности центров каталитической системы $TiCl_4$–Al(i-C_4H_9)$_3$ при полимеризации бутадиена. Тип активных центров: I (пик 1), II (пик 2), III (пик 3).

рактеристиками процессов, протекающих с их участием.

Используя метод регуляризации Тихонова, на основе кривых ММР были рассчитаны кривые распределения по кинетической неоднородности $\Psi(\ln\beta)$–$\ln M$. Полученные кривые распределения (рис. 2) полимодальны с хорошо разрешимыми максимумами. Факт наличия распределения $\Psi(\ln\beta)$–$\ln M$ свидетельствует о кинетической неоднородности каталитической системы. Видно (рис. 2), что неоднородность активных центров проявляется уже при небольших степенях конверсии мономера ($U = 2.5\%$).

Каждый максимум на кривой распределения соответствует по крайней мере одному типу активных центров с данной вероятностью обрыва макромолекулярной цепи β_i.

Полагая, что отклонения от максимумов носят статистический характер, кривые $\Psi(\ln\beta)$–$\ln M$ были разбиты на отдельные "гауссовые" функции. Положения максимумов отдельных пиков кривых распределения по кинетической неоднородности только в начальный момент полимеризации несколько смещаются в более высокомолекулярную область, а затем практически остаются без изменений. Это обусловлено тем, что каждый i-тип активных центров характеризуется определенными относительными константами скорости реакции передачи цепи k_o^i/k_p^i (здесь k_o^i и k_p^i – константы скорости реакции передачи и роста цепи на i-типе активного центра соответственно).

Площадь под каждой "гауссовой функцией" кривой распределения по кинетической неоднородности S_i адекватна кинетической активности, проявляемой данным типом активных центров в реакциях роста и передачи цепи [4–7]. Изменения кинетической активности в процессе полимеризации каждого типа активных центров раздельно приведены на рис. 3.

Видно, что активные центры, генерирующие самые низкомолекулярные фракции и соответствующие пику 1, уменьшают свою активность в процессе полимеризации. Активность центров, производящих макромолекулы с $M \sim 6.0 \times 10^4$ и центров, соответствующих наиболее высокомолекулярной фракции, при полимеризации растет.

Поскольку соотношения констант скорости реакций роста и передачи цепи остаются постоянными, изменение кинетической активности отдельных типов активных центров может быть связано только с вариацией концентрации активного центра данного типа. Поскольку общая концентрация активных центров в процессе полимеризации остается постоянной, изменение актив-

Таблица 1. Кинетические параметры отдельных типов активных центров каталитической системы $TiCl_4$–$Al(i\text{-}C_4H_9)_3$ ($c_{Ti} = 1.0 \times 10^{-2}$, $c_м = 2.0$ моль/л, Al : Ti = 2.0, конверсия ~26–30%)

Тип активного центра	$c_a \times 10^4$, моль/л	k_p, л/моль мин	$k_м \times 10^2$, л/моль мин	$k_{Al} \times 10^2$, л/моль мин
I	2.73	13.3	1.3	53.5
II	0.28	32.6	1.4	50.9
III	0.42	305.4	3.7	35.3
Σ*	3.43	50.4	1.6	60.0

* Результирующая величина, найденная по общей формуле $k = \Sigma c_a^i k^i / c_a$ для соответствующих параметров k_p, $k_п^м$, $k_п^{Al}$, где k^i – константы, рассчитанные для отдельных типов активных центров, $c_a = \Sigma c_a^i$.

ности отдельных типов активных центров может быть обусловлено переходом одного типа активного центра в другой. Возможно, это происходит в результате протекания процессов более глубокого алкилирования активных центров.

Решением обратной кинетической задачи найдены величины констант скорости отдельных стадий полимеризации бутадиена на системе $TiCl_4$–$Al(i\text{-}C_4H_9)_3$ для каждого типа активных центров. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Видно, что значения k_p у разных типов активных центров существенно отличаются друг от друга. Так, первый и второй типы активных центров характеризуются низкими величинами констант скорости реакции роста полимерной цепи (k_p ~ ~ 10–30 л/моль мин). Напротив, на третьем типе активных центров рост макромолекулярных цепей происходит гораздо быстрее: значения констант скорости реакции роста цепи увеличиваются соответственно до ~300 л/моль мин. По всей видимости, это является результатом различной прочности связи Ti–C, присутствующей в активном центре и по которой идет внедрение мономера. Кроме того, с повышением реакционной способности отдельных типов активных центров уменьшается их концентрация.

Для отдельных типов активных центров изменяются и константы скорости реакций передачи цепи как на мономер, так и на алюминийорганическое соединение. Видно, что чем большую кинетическую активность проявляют центры в реакции роста цепи (k_p^i), тем меньше вероятность протекания процессов ограничения цепи на этих центрах.

С увеличением конверсии мономера происходит незначительное повышение содержания 1,4-*цис*-звеньев и уменьшение доли 1,4-*транс*-звеньев. Доля 1,2-звеньев (при условии Al : Ti = 2.0) остается мала и практически не изменяется.

Для получения распределений по стереорегулирующей способности активных центров образцы полибутадиена, соответствующие различным степеням конверсии мономера, фракционировали. Результаты одного из фракционирований в качестве примера представлены в табл. 2. Все выделенные фракции достаточно узкодисперсны ($M_w/M_n \le 2$), их суммарный выход составлял не менее ~96%. Рассчитанные из данных о ММ фракций средние значения ММ исходных образцов удовлетворительно совпадали с величинами, полученными методом ГПХ, что также указывает на эффективность фракционирований.

Для исследованных образцов существует корреляция между ММ фракций и их стереорегулярностью. С ростом ММ фракций наблюдается увеличение 1,4-*цис*-звеньев и уменьшение содержания в них 1,4-*транс*-структур, доля 1,2-звеньев незначительна, лишь в области очень низких значений ММ (менее ~10^5) имеет место некоторое повышение их количества. Все фракции обладают смешанной микроструктурой и отсутствуют фракции, в которых бы прослеживалась строго 1,4-*цис*-, либо 1,4-*транс*-стереорегулярность звеньев макромолекулярных цепей. Такая неоднородность фракций полимера по микроструктуре свидетельствует о наличии в каталитической системе нескольких типов центров, различающихся по стереорегулирующей способности.

Учитывая статистический характер полимеризации и ошибку определения микроструктуры,

Таблица 2. Результаты фракционирования образца полибутадиена, полученного на каталитической системе $TiCl_4$–$Al(i\text{-}C_4H_9)_3$ (толуол, 25°C, Al : Ti = 2.0; $c_{Ti} = 1.0 \times 10^{-2}$, $c_м$ = 2.0 моль/л, конверсия 26%, эффективность фракционирования ~96%)

Фракция, №	Масса образца, г	Массовая доля, %	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Содержание звеньев, %		
						1,2-	1,4-*транс*-	1,4-*цис*-
Исходный образец	0.5	–	90	5	18	9	36	55
1	0.0263	5.5	300	150	2.0	3	10	87
2	0.0484	10.2	230	100	2.3	4	13	83
3	0.0607	12.7	160	75	2.1	4	19	77
4	0.0965	20.4	120	55	2.2	3	19	78
5	0.0285	6.0	100	60	1.7	4	21	75
6	0.0397	8.3	85	55	1.6	6	23	71
7	0.0441	9.2	75	50	1.5	6	31	63
8	0.0437	9.1	55	40	1.3	5	38	57
9	0.0222	4.7	40	30	1.3	5	43	52
10	0.0156	3.3	30	17	1.7	6	43	51
11	0.0101	2.1	20	14	1.4	9	43	48
12	0.0096	2.0	10	8	1.3	8	46	46
13	0.0312	6.5	3.5	1.6	2.1	11	53	36

фракции с близкими значениями микроструктуры были объединены. Для объединенных фракций построены диаграммы распределения по микроструктуре (рис. 4).

Видно, что имеется три максимума, соответствующие наличию как минимум трех типов активных центров, различающихся по стереорегулирующей способности. Независимо от конверсии мономера выявляются центры, формирующие макромолекулы с содержанием 1,4-*цис*-структур до 75–90%, 1,4-*цис*-звеньев от 55 до 65% и центры, формирующие макромолекулы с низким содержанием 1,4-*цис*-структур – 30–45%. Поскольку содержание 1,2-звеньев остается практически постоянным, распределения 1,4-*транс*-звеньев являются зеркальным отображением распределения 1,4-*цис*-звеньев.

При полимеризации происходит относительное увеличение доли активных центров со средней *цис*-стереоспецифичностью действия (55–65%) за счет некоторого уменьшения содержания центров, обладающих высокой *цис*-стереорегулирующей способностью. При этом стереоспецифичность третьего типа активных центров увеличивается (положение максимума смещается с 78 до 85% *цис*-звеньев).

Таким образом, полимеризация бутадиена осуществляется на трех типах активных центров, различающихся по стереорегулирующей способности. Это коррелирует с тремя типами активных центров, отличающихся по кинетической активности.

Из сопоставления величин констант скорости реакции роста цепи для отдельных типов активных центров со стереоспецифичностью их действия следует, что между реакционной (k_p^i) и *цис*-стереорегулирующей способностями выполняется линейная зависимость $y = 24.5 \lg k_p^i + 10.5$, где y – содержание *цис*-звеньев, % (рис. 5), подобная зависимостям, установленным ранее для "брутто" констант скорости реакции роста цепи и *цис*-стереорегулирующей способности активных центров [15, 16]. Чем больше реакционная способность активного центра, тем выше его *цис*-стереоспецифичность [17]. Наглядно это иллюстрирует сравнение полученных распределений по кинетической неоднородности активных центров с данными определения микроструктуры выделенных фракций для исследованных в работе образцов полибутадиена (рис. 6).

На центрах третьего типа (рис. 6) образуется наиболее высокомолекулярный полимер с боль-

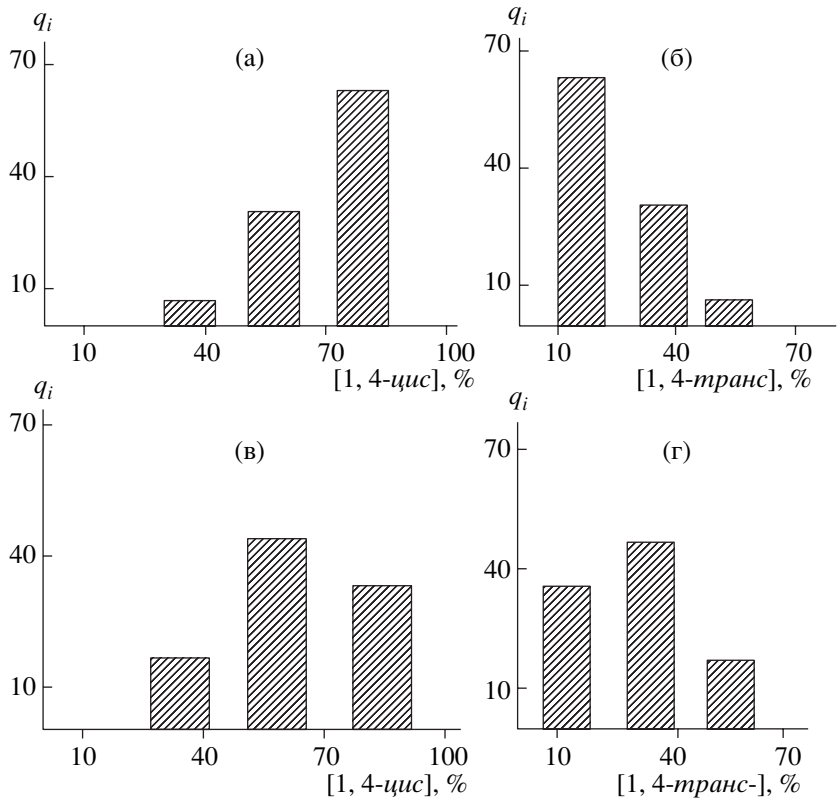


Рис. 4. Диаграмма распределения по микроструктуре 1,4-*цис*- (а, в) и 1,4-*транс*-звеньев (б, г) фракций образцов полибутадиена, полученных на каталитической системе $TiCl_4$–$Al(i\text{-}C_4H_9)_3$. Конверсия мономера 26 (а, б) и 80% (в, г).

шим содержанием 1,4-*цис*-звеньев (75–85%). Такие центры проявляют наибольшую активность. На центрах второго типа формируются макромолекулы с $M \sim 10^5$ и содержанием *цис*-звеньев 50–65%. Наконец, на активных центрах первого типа образуются низкомолекулярные макромолекулы с содержанием *цис*-структур до 35%. Взаимосвязь между стереорегулирующей способностью у центров данного типа и ММ, соответствующими положению максимумов "гауссовых функций", описываются соотношением $y = 9.3 \lg M + 36.1$ ($\lg M = 1.1 \lg k_p + 2.2$).

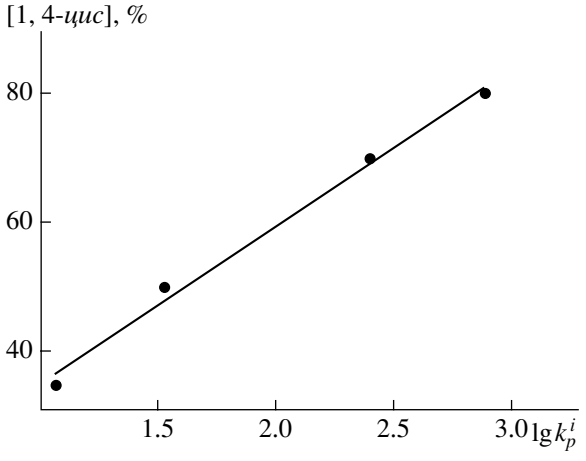


Рис. 5. Зависимость *цис*-стереоспецифичности отдельных типов активных центров от величины $\lg k_p$ при полимеризации бутадиена на каталитической системе $TiCl_4$–$Al(i\text{-}C_4H_9)_3$.

Таким образом, для активных центров, формирующих низкомолекулярные фракции полибутадиена, наиболее характерно *транс*-регулирование растущей макромолекулярной цепи и формирование 1,2-звеньев, тогда как центры, ответственные за образование высокомолекулярных фракций, проявляют преимущественно *цис*-регулирующую способность. Полученные данные находятся в хорошем соответствии с теорией стереорегулирования Долгоплоска [17, 18], в основе которой лежит предположение об *антисин*-изомеризации активных центров (концевого звена растущей цепи). По всей видимости, вероятность присоединения к растущей цепи мономера в

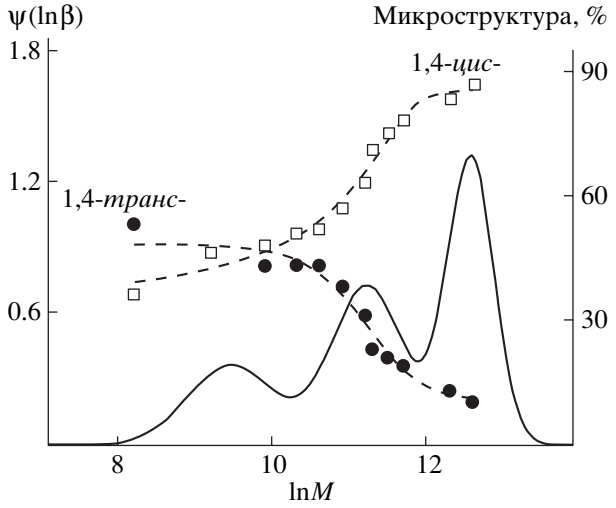


Рис. 6. Кривая $\psi(\ln\beta)$–$\ln M$ и зависимость микроструктуры фракций от $\ln M$ полибутадиена, полученного на каталитической системе $TiCl_4$–$Al(i\text{-}C_4H_9)_3$ при Al : Ti = 2.0.

определенном положении зависит от протекания реакций *анти-син*-изомеризации, что в свою очередь связано со строением активных центров. Поэтому каждый из выявленных типов активных центров характеризуется определенными соотношениями скоростей обрыва и роста макромолекулярных цепей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Natta G.* // J. Polym. Sci. 1959. № 34. P. 21.
2. *Schmeal W.R., Street J.R.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1972. V. 10. P. 2173.
3. *Визен Е.И., Киссин Ю.В.* // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 8. С. 1774.
4. *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.
5. *Сигаева Н.Н., Усманов Т.С., Будтов В.П., Спивак С.И., Монаков Ю.Б.* // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. №. 1. С. 112.
6. *Monakov Yu.B., Sigaeva N.N., Urazbaev V.N.* Active Site of Polymerization: Multiplicity: Stereospecific and Kinetic Heterogeneity / Ed. by Zaikov G.E. Leiden, The Netherlands: Koninklijke Brill NV, 2005.
7. *Сигаева Н.Н., Саитова Ф.Ф., Муллагалиев И.Р., Глухов Е.А., Максютова Э.Р, Монаков Ю.Б.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 3. С. 430.
8. *Марина Н.Г., Монаков Ю.Б., Рафиков С.Р., Пономаренко В. И.* // Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 733.
9. *Anderson J.N., Barsan M.L., Adams H.F.* // Rubber Chem. Technol. 1972. V. 49. № 5. P. 1270.
10. *Benoit H., Crubisic L., Rempp P. A.* // J. Polym. Sci. B. 1967. V. 5. № 9. P. 753.
11. *Кислов Е.И., Зотиков Э.Г., Подосенова Н.Г., Пономарева Е.Л., Будтов В.П.* // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 8. С. 1910.
12. *Будтов В.П., Зотиков Э.Г., Пономарева Е.Л., Гандельсман М.И.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 1094.
13. *Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г.* Численные методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1990.
14. *Тихонов А.Н., Арсенин В.Я.* Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1986.
15. *Монаков Ю.Б., Рафиков С.Р., Минченкова Н.Х., Муллагалиев И.Р., Минскер К.С.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258. № 4. С. 892.
16. *Сабиров З.М., Минченкова Н.Х., Монаков Ю.Б.* // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32. № 2. С. 83.
17. *Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И.* Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М.: Наука, 1982.
18. *Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.М., Стефановская Н.Н., Гавриленко И.Ф., Соколова В.Л.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. № 1. С. 119.

Distributions of Active Sites of Titanium-Containing Catalytic System in Terms of Stereoregulating Power and Kinetic Nonuniformity in Butadiene Polymerization

N. N. Sigaeva, A. R. Gareev, I. R. Mullagaliev, E. A. Glukhov, and Yu. B. Monakov

Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences, pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia

e-mail: gip@anrb.ru

Abstract—The nonuniformity of active sites of a titanium-containing catalytic system in terms of stereoregulating ability and kinetic activity in butadiene polymerization was studied. It was shown that active sites of three types differing in stereoregulating power and kinetic activity can be formed under polymerization conditions corresponding to the maximum catalyst activity. By solving inverse kinetic problems, the rate parameters for active sites of different types were obtained.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 2, с. 238–245

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541(64+515):542.952

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ ЗАМЕЩЕННЫХ *n*-(МЕТАКРИЛОИЛОКСИ)-N-ФЕНИЛМАЛЕИМИДОВ В ПРОЦЕССАХ ИХ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 2007 г. Л. Ю. Грищук, Л. А. Вретик, В. Г. Сыромятников

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
01033 Киев, ул. Владимирская, 64

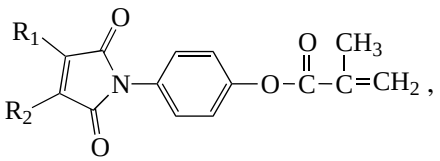
Поступила в редакцию 04.08.2005 г.
Принята в печать 15.08.2006 г.

Исследована термоинициированная радикальная полимеризация модельных систем – метилметакрилата и производных N-фенилмалеимида. Показано, что при полимеризации *n*-(метакрилоилокси)-N-фенилмалеимидов выход полимера, молекулярно-массовое распределение (уни- или бимодальное), степень полидисперсности зависят от степени замещения и природы заместителя в малеимидном фрагменте. Строение малеимидного фрагмента в свою очередь обусловливает его способность к сополимеризации с метакрилоильной группой бифункционального мономера, а также наличие реакций передачи и обрыва цепи.

Мономеры, содержащие две или более двойных связей C=C, способных к полимеризации, представляют большой интерес для синтеза различных полимерных материалов. Они широко используются при получении взаимопроникающих полимерных сеток [1–4], для создания фоторезистных слоев негативного типа [5–8], как сшивающие агенты при зубопротезировании [9, 10]. В большинстве случаев полимеризация таких соединений происходит одновременно по всем двойным связям [12, 13], и продуктом реакции является полимер трехмерного строения, нерастворимый в органических растворителях. Гораздо сложнее получить полимеры, сохраняющие в боковых цепях реакционноспособные двойные связи. Синтез реакционноспособных полимеров можно осуществить двумя основными методами – полимеризацией мономеров с разноактивными двойными связями только по определенной двойной связи или путем полимераналогичных превращений. Однако следует учитывать, что полимераналогичные превращения требуют тщательного подбора условий реакции, ограниченных растворимостью полимера. Кроме того, реакции в полимерах не происходят на 100%, и очистка полимера от побочных продуктов и непрореагировавших исходных веществ также создает дополнительные сложности. Как следствие – нерегулярное размещение в полимерной цепи групп с реакционноспособными двойными связями, риск получения загрязненного продукта.

При полимеризации мономеров с разноактивными двойными связями образуются цепи, в каждом звене которых содержатся двойные связи, способные к превращениям под действием разного рода излучения, температуры, радикальных или иного типа инициаторов.

В настоящей работе представлены результаты исследований радикальной термоинициированной полимеризации метакриловых мономеров с разноактивными двойными связями – замещенных *n*-(метакрилоилокси)-N-фенилмалеимидов

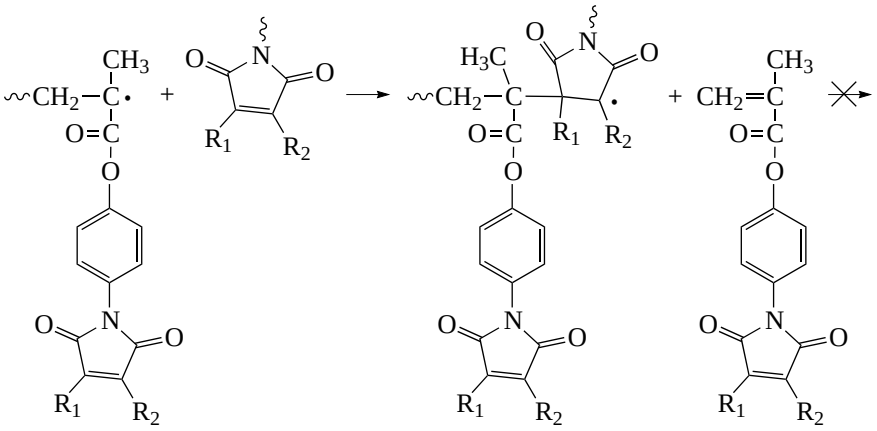


где $R_1 = R_2 = H$ (**I**), $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$ (**II**), $R_1 = R_2 = CH_3$ (**III**), $R_1 = H$, $R_2 = Ph$ (**IV**), $R_1 = R_2 = Ph$ (**V**) и $R_1 = R_2 = Cl$ (**VI**).

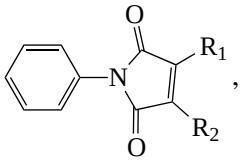
В предыдущих исследованиях полимеризационной способности этих соединений показано [14], что природа заместителя в малеимидном

E-mail: svg@chem.univ.kiev.ua (Сыромятников Владимир Георгиевич).

фрагменте существенно влияет на процесс полимеризации. Соединения I и II при полимеризации в присутствии инициатора образуют сшитые полимеры: двойная связь малеимидного фрагмента молекулы активно вступает в сополимеризацию с метакрилоильным фрагментом (рис. 1). При термоинициированной полимеризации соединений III, IV и VI наблюдается низкая скорость процесса, реакция протекает не более чем до 15%-ной конверсии, что мы объясняем дезактивацией растущего или инициирующего активного центра путем присоединения к двойной связи замещенного малеимида. Вновь образованный радикал из-за пространственных затруднений оказывается неспособным к продолжению цепи, как это видно из схемы



Здесь $R_1 = R_2 = CH_3$ (III), $R_1 = H$, $R_2 = Ph$ (IV). С учетом изложенного выше в настоящей работе в качестве модельной системы были выбраны эквимольные смеси ММА и производных N-фенилмалеимида



где $R_1 = R_2 = H$ (Ia), $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$ (IIa), $R_1 = R_2 =$ $= CH_3$ (IIIa), $R_1 = H$, $R_2 = Ph$ (IVa), $R_1 = R_2 = Ph$ (Va) и $R_1 = R_2 = Cl$ (VIa).

Исследование модельных систем такого состава позволяет в более простом виде представить схему взаимодействия двойных связей малеимидного и метакрилоильного фрагментов при их совместном участии в реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез модельных мономеров – N-фенилмалеимида (Ia), N-фенилцитраконилимида (IIa), N-фенил-2,3-диметилмалеимида (IIIa), N-фенил-2-фенилмалеимида (IVa), N-фенил-2,3-дифенилмалеимида (Va) и N-фенил-2,3-дихлормалеимида (VIa) осуществлялся в две стадии. Первая заключалась во взаимодействии эквимольного количества соответствующих ангидридов с анилином в среде ледяной уксусной кислоты при 10°C. Продуктами реакции были соответствующие N-фенилмалеимиды, которые по мере образования выпадали из реакционной смеси. Осадки отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции. Выход составлял 89.5–98.0%. Имиды синтезировали согласно методике [15]. Перекристаллизацию синтезированных соединений проводили из смеси толуол : гексан состава 2 : 1 в присутствии силикагеля. Строение и чистоту всех соединений подтверждали спектральными (ИК- и ПМР-спектроскопия) и хроматографическим (ТСХ) методами.

Кинетику полимеризации ММА в присутствии N-фенилмалеимидов изучали дилатометрическим методом в атмосфере аргона с использованием в качестве растворителя ДМФА. Выход полимера определяли гравиметрически. Полученные полимеры исследовали методами ПМР-спектроскопии и эксклюзионной жидкостной хроматографии.

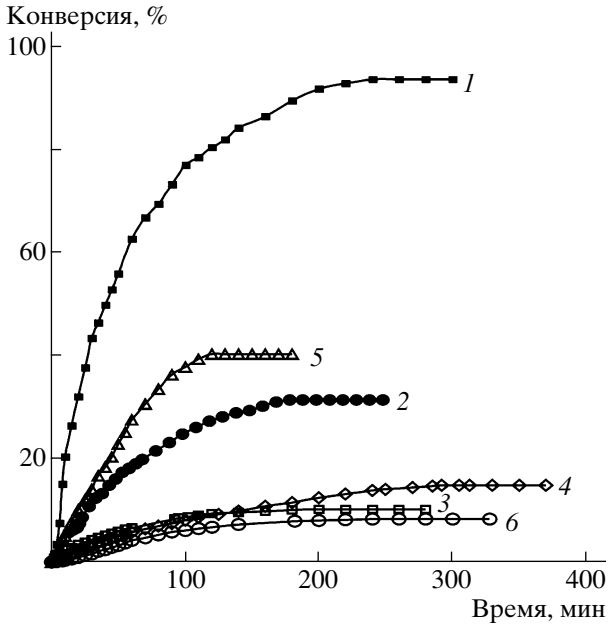


Рис. 1. Зависимость конверсии от продолжительности полимеризации мономеров I (*1*), II (*2*), III (*3*), IV (*4*), V (*5*) и VI (*6*).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ состава полученных полимерных продуктов методом ПМР-спектроскопии показал, что соединения Ia и IIa активно вступают в процесс сополимеризации с ММА. Доказательством служит наличие в спектрах ПМР продуктов полимеризации ММА в присутствии модельных веществ Ia и IIa, выделенных и очищенных переосаждением, сигналов ароматических протонов (в области 7.1–7.7 м.д.), которые свидетельствуют о вхождении в макроцепь N-фенилмалеимидных фрагментов (рис. 2). По соотношению интегральных интенсивностей рассчитан мольный состав сополимеров, равный 3 : 2 для ММА : Ia и 3 : 1 для ММА : IIa.

Как видно из кинетической кривой сополимеризации ММА с соединением Ia (рис. 3), процесс протекает с относительно большой скоростью, близкой к скорости гомополимеризации ММА, и характеризуется значительным выходом полиме-

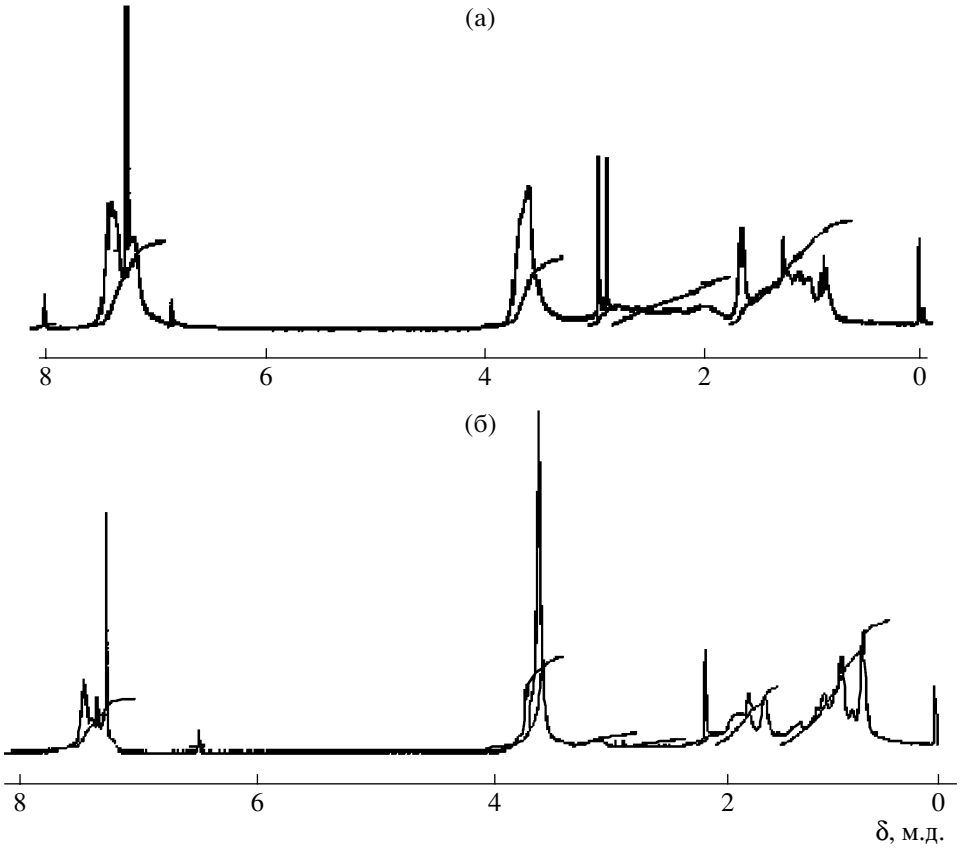


Рис. 2. ПМР-спектры сополимеров ММА–Ia (а) и ММА–IIa (б). $CDCl_3$, внутренний стандарт – тетраметилсилан, 400 МГц.

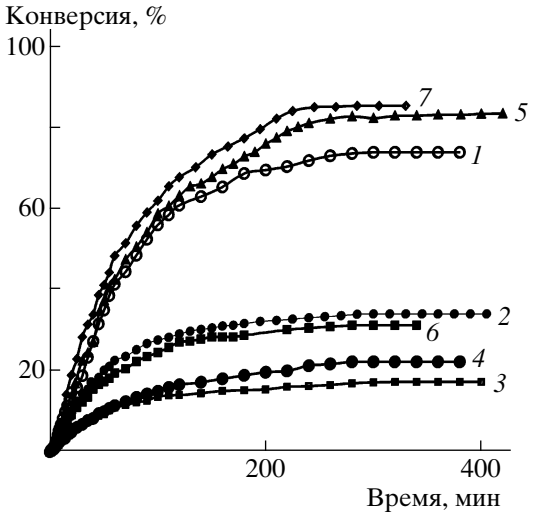


Рис. 3. Зависимость конверсии от продолжительности полимеризации ММА в присутствии N-фенилмалеимидов Ia (*1*), IIa (*2*), IIIa (*3*), IVa (*4*), Va (*5*), VIa (*6*) и ММА (*7*).

ра благодаря одновременному участию в полимеризации обоих сомономеров.

Для систем ММА–IIIa, ММА–IVa, ММА–VIa наблюдается образование ПММА, но выход и скорость полимеризации невелики. В спектрах ПМР полученных полимеров хотя и присутствуют сигналы ароматических протонов (7.1–7.7 м.д.), но соотношения их интегральных интенсивностей и протонов звеньев ММА (0.7–2.9 м.д.) показывают, что содержание замещенных N-фенилмалеимидов в полимерной цепи очень мало (например, на 73 мономерных звена ММА приходится 1 звено соединения IIIa – рис. 4). Это свидетельствует о том, что замещенные N-фенилмалеимиды практически не сополимеризуются с ММА. Низкий выход образования полимерных продуктов можно считать подтверждением высказанного выше предположения о дезактивации активных центров вследствие присоединения к двойной связи замещенных малеимидов. Следует учитывать также, что малеиновый ангидрид и его производные, такие как 1,2-дизамещенные этилены, плохо полимеризуются из-за увеличения роли реакций передачи и обрыва цепи [16]. Существуют и литературные данные о том, что фенилмалеиновый ангидрид не сополимеризуется с алкил(мет)акрилатами [17]. В свою очередь вполне оправданным объяснением плохой полимеризационной способности ММА в присутствии соединения VIa (как и мономера VI) служит тот факт, что при высоких температурах облегчается отщепление атомов хлора, которые могут либо об-

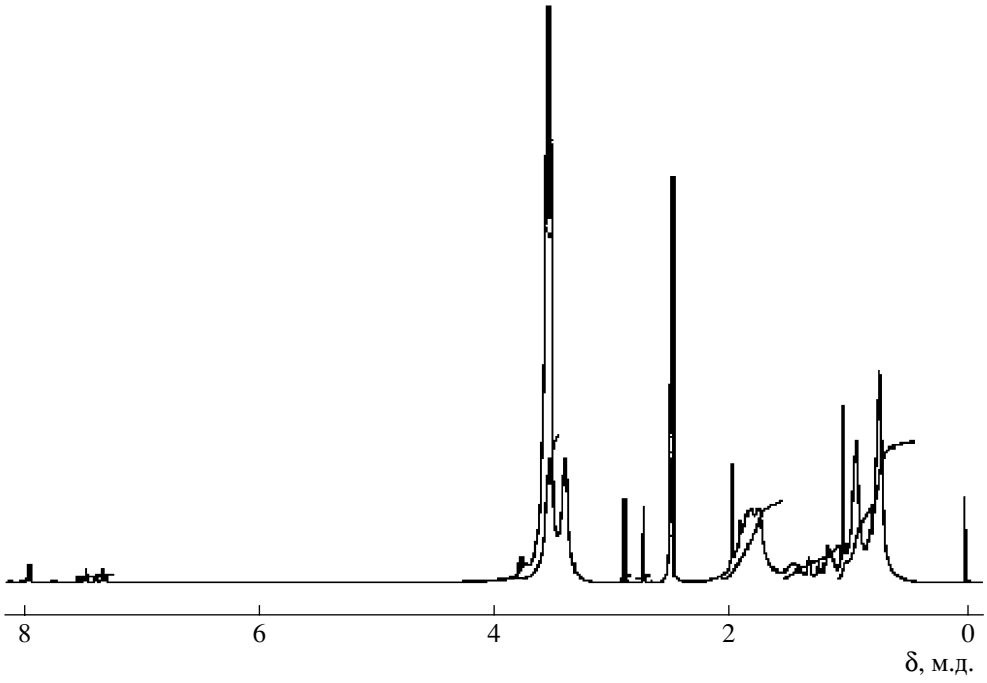


Рис. 4. ПМР-спектр ПММА, синтезированного полимеризацией ММА в присутствии соединения IIIa. ДМСО-d_6, внутренний стандарт – тетраметилсилан, 400 МГц.

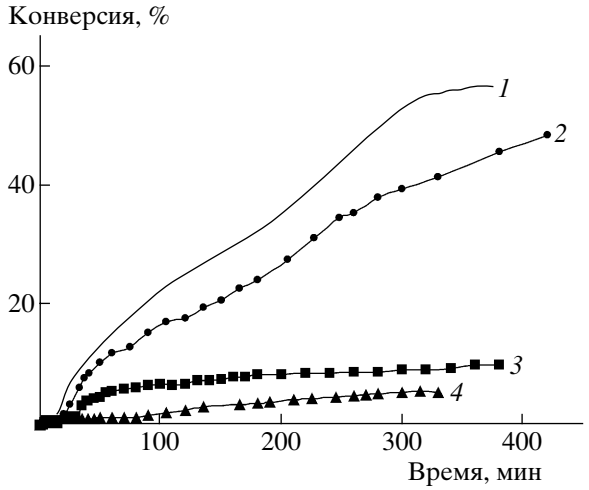


Рис. 5. Зависимость конверсии от продолжительности термической полимеризации 5 мас. % растворов *n*-(метакрилоилокси)-N-фенилсукцинимида в ДМФА при 80 (*1*) и 60°C (*2*), а также мономеров I (*3*) и II (*4*) при 80°C.

рывать цепь, либо участвовать в реакции передачи цепи.

Согласно данным ПМР-спектроскопии, соединение Va не входит в полимерную цепь, т.е., вероятно, не взаимодействует с растущим радикалом ММА. Кроме того, скорость полимеризации ММА в присутствии этого соединения на стационарном участке практически не отличается от скорости полимеризации чистого ММА в таких же условиях, что также указывает на "инертность" дифенилзамещенной двойной связи малеимида в условиях радикальной полимеризации.

Еще одним подтверждением взаимного влияния метакрилоильной и малеимидной двойных связей на полимеризацию *n*-(метакрилоилокси)-N-фенилмалеимидов можно считать результаты исследований термической полимеризации (в отсутствие инициатора) соединений I, II и *n*-(метакрилоилокси)-N-фенилсукцинимида в ДМФА. В этих условиях мономеры I и II образуют линейные полимеры, но скорость процесса и выход продукта очень малы (не более 10% для мономера I и 5.5% для мономера II за 6 ч) (рис. 5). С другой стороны, *n*-(метакрилоилокси)-N-фенилсукцинимид – мономер, который не содержит в своем составе двойную связь малеимидного типа, в таких же условиях полимеризуется с высоким выходом и относительно высокой скоростью (выход продукта 48.5 и 56.7% при 60 и 80°C соответственно). Следовательно, для соединений такого строения, как (метакрилоилокси)-N-фенилмалеимиды, обе двойные связи (малеимидная и метакрилоильная) принимают участие в полимеризации, но малеимидный фрагмент дезактивирует метакрилоильный.

Для определения ММ и ММР полученных полимеров использовали метод эксклюзионной жидкостной хроматографии (хроматограф фирмы "DuPont Instruments" с бимодальными колонками Sorbax PSM, интегрирующей машиной SP 4100, ультрафиолетовым детектором ($\lambda = 278$ нм)).

На рис. 6 представлены кривые ММР линейных полимеров на основе замещенных *n*-(метакрилоилокси)-N-фенилмалеимидов. Поскольку для мономера I в процессе термоинициированной радикальной полимеризации растворимый (несшитый) полимер получить не удалось, исследования проводили только для полимеров на основе мономеров II–VI.

ММР представляли в виде зависимостей *A* (процента площади каждого слоя от общей площади под хроматографической кривой, выделенной интегрирующим устройством, который отвечает доле макромолекул определенной ММ) от $\lg M_w$.

Как видно из приведенных на рис. 6 кривых, ММР для полимера на основе мономера II является бимодальным. Как указывалось выше, этот мономер полимеризуется с образованием сшитого продукта за счет сополимеризации цитраконилимидного и метакрилоильного фрагментов, но на ранних стадиях процесса (до конверсии 10%) можно выделить растворимый полимер. Бимодальное распределение и очень высокое значение ММ в области второго пика можно объяснить тем, что перед стадией гелеобразования значительно увеличивается масса макромолекул за счет взаимодействия либо двух макрорадикалов, либо присоединения макрорадикала по двойной связи цитраконилимидного цикла другой полимерной цепи.

ММР остальных полимеров унимодальны, и их ММ значительно ниже. Кроме того, в случае мономера V, при полимеризации которого малеимидная связь не может принимать участия во взаимодействии с макрорадикалами в связи с наличием объемных заместителей у двойной связи, ММ полимера наиболее высокая.

Как видно из табл. 1, полимеры, образующиеся из соединений III, IV, VI, имеют меньшие ММ и более широкое ММР по сравнению с полимером на основе V. Для таких мономеров при их термоиници-

ированной полимеризации большую роль играют реакции обрыва и передачи цепи вследствие либо присоединения активного центра к двойной связи замещенного малеимида, либо за счет "отрыва" атомов хлора, выступающих в роли телогена.

С целью выяснения влияния заместителей в малеимидном фрагменте на полимеризацию синтезированных мономеров было также изучено ММР некоторых модельных систем. В качестве последних были выбраны полимерные продукты, полученные при проведении инициированной радикальной полимеризации ММА в присутствии модельных N-фенилмалеимидов. Данные по ММР полимеров представлены на рис. 7. В случае полимеризации ММА с соединениями Ia и IIa, как и в случае с гомополимером на основе II (рис. 6), наблюдается бимодальное распределение. Этот факт можно объяснить двойственной природой малеимида, способностью к гомополимеризации и сополимеризации с ММА:

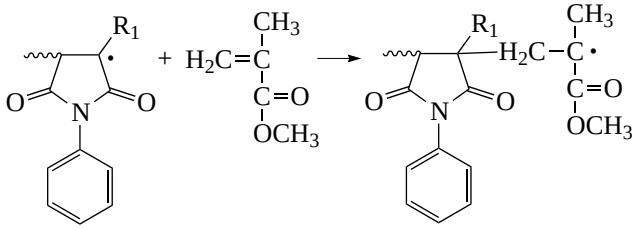
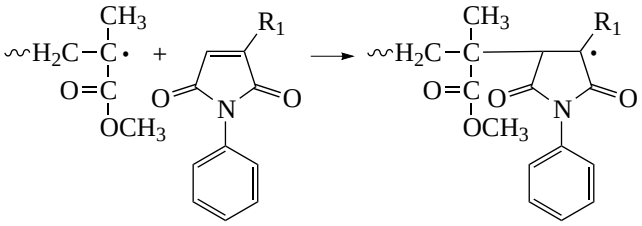


Таблица 1. Характеристики полимерных *n*-(метакрилоилокси)-N-фенилмалеимидов на основе мономеров II–VI с малеимидными фрагментами в боковых цепях

Мономер	$M_n \times 10^{-5}$	$M_w \times 10^{-5}$	M_w/M_n
II	4.6	9.3	2.02
III	1.7	2.2	1.29
IV	1.9	3.3	1.74
V	2.4	3.0	1.25
VI	1.0	1.3	1.3

или



Образование сополимера приводит к значительному увеличению ММ и появлению второго пика на кривой ММР в области высоких ММ.

В такой системе возрастает также роль реакций передачи и обрыва цепи [16]:

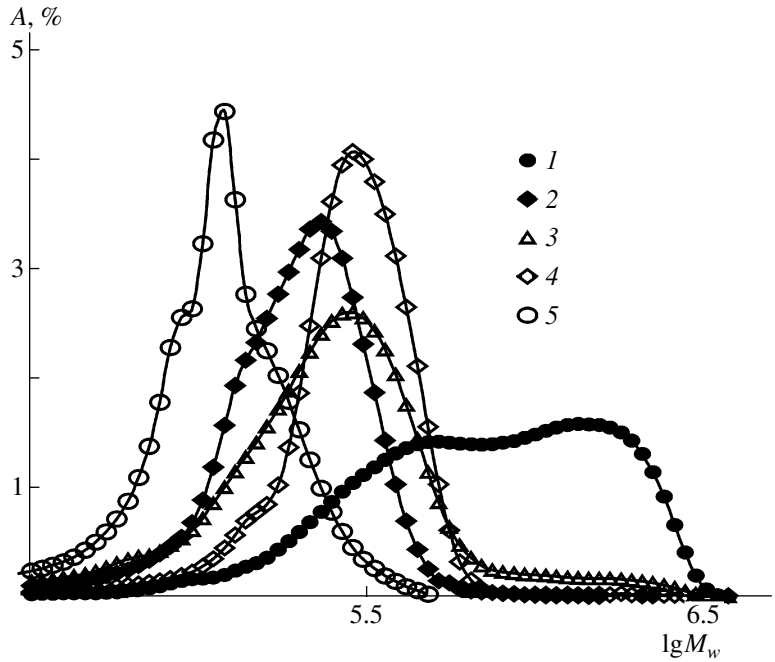
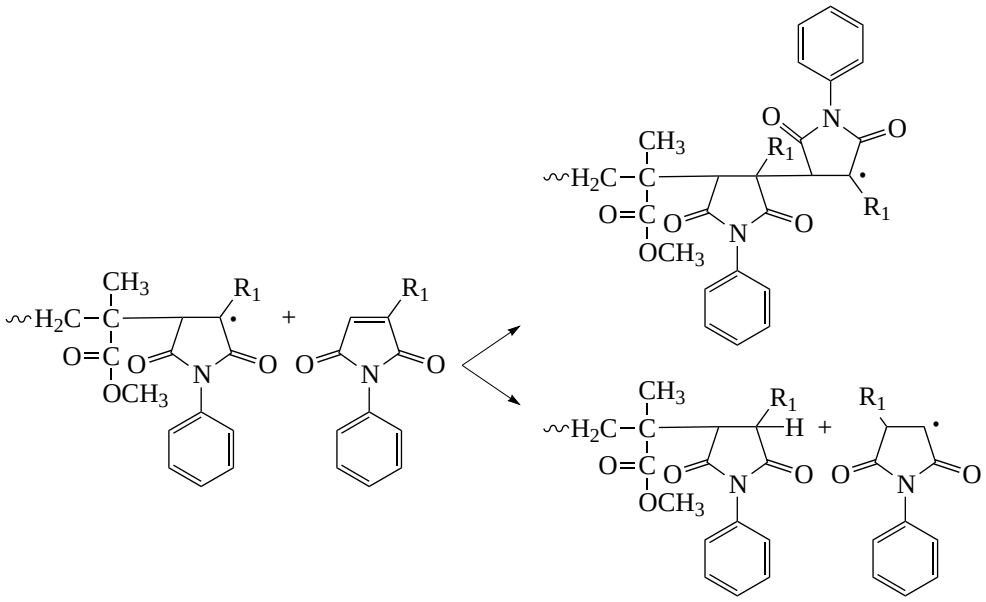


Рис. 6. ММР для полимеров на основе *n*-(метакрилоилокси)-N-фенилмалеимидов II (*1*), III (*2*), IV (*3*), V (*4*) и VI (*5*).



Последней реакцией можно объяснить появление максимума на кривых ММР в области низких ММ в случае полимеризации ММА в присутствии соединений Ia и IIa (рис. 7).

Поскольку соединение IIa – менее активный сомономер, чем Ia, содержание фракции с высокой ММ для продукта полимеризации ММА в присутствии соединения IIa меньше, высокомолекулярный пик смещается в область более низких ММ. Кроме того, растет содержание макромолекул меньшей ММ.

ММР полимеров, полученных полимеризацией ММА в присутствии соединений IIIa, IVa и VIa, становится унимодальным. Это можно объяснить тем, что вследствие замещенности двойной связи малеимида реакция его сополимеризации практически невозможна, а для гомополимеризации ММА роль реакций обрыва и передачи цепи существенно возрастает. Как следствие, снижается ММ полимеров, расширяется ММР по сравнению с системой ММА:Va и исчезает второй максимум на кривой ММР.

Для системы ММА:Va (рис. 7), для которой нет перекрестного роста метакрилоильного фрагмента с 2,3-дифенилмалеимидным вследствие недоступности двойной связи последнего, снижается роль реакций передачи и обрыва цепи на дизамещенном малеимидном фрагменте. По-

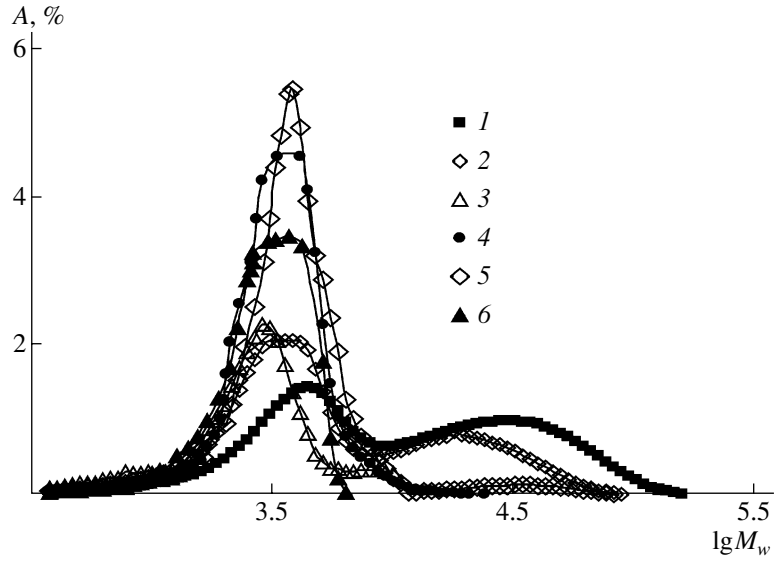


Рис. 7. ММР для полимеров, полученных при полимеризации ММА в присутствии N-фенилмалеимидов Ia (*1*), IIa (*2*), IIIa (*3*), IVa (*4*), Va (*5*) и VIa (*6*).

Таблица 2. Характеристики синтезированных полимеров, полученных при полимеризации ММА в присутствии N-фенилмалеимидов Ia–VIa

N-фенилмалеимид	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
Ia	5.3*	19.9	3.75
IIa	4.9*	13.4	2.73
IIIa	2.9	5.3	1.83
IVa	3.0	3.9	1.30
Va	27.5	32.5	1.18
VIa	3.0	3.6	1.20

* Бимодальное ММР.

этому положение максимума ММР по сравнению с полимерами, полученными в присутствии соединений IIIa, IVa и VIa, сдвигается в область больших ММ и наблюдается более узкое ММР.

Характеристики полимеров на основе ММА и производных N-фенилмалеимида представлены в табл. 2.

Бимодальное ММР наблюдается только для сополимеров ММА с соединениями Ia и IIa. ММР остальных полимеров унимодальное, они характеризуются меньшей полидисперсностью и более низкой ММ. Для полимера, синтезированного полимеризацией ММА в присутствии соединения Va, характерна достаточно высокая ММ и существенно меньшая полидисперсность.

Таким образом, особенности ММР полимеров замещенных *n*-(метакрилоилокси)-N-фенилмалеимидов зависят от строения малеимидного фрагмента. Унимодальность или бимодальность ММР и степень полидисперсности продукта полимеризации определяются способностью малеимидного фрагмента к сополимеризации с метакрилатным фрагментом и наличием или отсутствием реакций передачи и обрыва цепи на малеимидном фрагменте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baidak A.A., Liegeois J.M., Sperling L.H.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. № 12. P. 1973.
2. *Robert Vabrik, Istvan Czajlik, Gabor Tury, Istvan Rusznak, Attila Ille, Andras Vig* // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 68. № 1. P. 111.
3. *Jeanine A. Burmania, Gabriel J. Martinez-Diaz, Weiyuan John Kao* // J. Biomedical Mater. Res. A. 2003. V. 67. № 1. P. 224.
4. *Wen-Yen Chiang, Fan-Chun Ding* // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 86. № 8. P. 1878.
5. *Lee J.S., Hong S.I.* // Eur. Polym. J. 2002. V. 38. № 2. P. 387.
6. *Chae K.H., Sun G.J., Kang J.K., Kim T.K.* // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 86. № 5. P. 1172.
7. *Balaji R., Grande D., Nanjundan S.* // Reactive Functional Polymers. 2003. V. 56. № 1. P. 45.
8. *Rehab A.* // Eur. Polym. J. 1998. V. 34. № 12. P. 1845.
9. *Ahn K.D., Kim J.M., Lee C.W.* // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 2000. V. 37. № 1–2. P. 117.
10. *Atai M., Nekoomanesh M., Hashemi S.A., Yeganeh H.* // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 86. № 13. P. 3246.
11. *Ekkehard M., Hans Weickmann, Joachim E. Klee, Holger Frey, Rolf lhaupt* // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 18. P. 3484.
12. *Decker C.* // Acta Polymerica. 1994. V. 45. № 5. P. 333.
13. *Morel F., Decker C., Josson S., Clark S.E., Hoyle C.E.* // Polymer. 1999. V. 40. № 9. P. 2447.
14. *Gryshchuk L. Yu., Vretik L.O., Syromyatnikov V.G.* // Mater. Sci. 2002. V. 20. № 3. P. 5.
15. *Chris W. Miller, E. Sonny Jönsson, Charles E. Hoyle, Viswanathan K., Valente E.J.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 14. P. 2707.
16. *Odian G.* Principles of Polymerization. New Jersey: Wiley-VCH, 2004.
17. *Schneider Christel, Wolff Joachim* // Polym. Alloys. Proc. Symp. London, 1983. P. 253.

Reactivity of Double Bonds of Substituted *p*-(Methacryloyloxy)-N-phenylmaleimides in Free-Radical Polymerization

L. Yu. Grishchuk, L. A. Vretik, and V. G. Syromyatnikov

Shevchenko National University,
ul. Vladimirskaya 64, Kiev, 01033 Ukraine

e-mail: svg@chem.univ.kiev.ua

Abstract—The thermoinduced free-radical polymerization of model systems, namely, methyl methacrylate and N-phenylmaleimide derivatives, has been studied. It has been shown that, in the polymerization of *p*-(methacryloyloxy)-N-phenylmaleimides, the yield of the polymer and its molecular-mass distribution (mono- or bimodal) and polydispersity depend on the degree of substitution and the nature of substituent in a maleimide fragment. The structure of the maleimide fragment, in turn, determines its capability to copolymerize with the methacryloyl group of a bifunctional monomer as well as the occurrence of chain-transfer and termination reactions.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 2, с. 246–253

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.64:542.954

ХИМИЧЕСКАЯ МЕТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИИМИДНЫХ ПЛЕНОК: ПОЛУЧЕНИЕ И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА[1]

© 2007 г. Е. Л. Вечеркина*, С. К. Кудайкулова, Р. М. Искаков*, Б. А. Жубанов*, В. Войтекунас**, J. M. Abadie**

*Институт химических наук им. А.Б. Бектурова
050010 Алматы, Республика Казахстан, ул. Ч. Валиханова, 106
**University Montpellier 2 LEMP/MAO, Place Eugene Bataillon 34095 Montpellier Cedex 05, France

Поступила в редакцию 27.03.2006 г.
Принята в печать 05.10.2006 г.

Рассмотрен процесс образования металлизированных полиимидных пленок in situ, а именно щелочной гидролиз поверхности пленок, хелатирование модифицированной поверхности ионами металлов и их химическое восстановление с образованием металлического слоя. Исходные полиимидные пленки получены методом полива на стеклянную подложку реакционных растворов, приготовленных поликонденсацией диангидрида трицикло-(4,2,2,$0^{2,5}$)дец-7-ен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты и 4,4^1-диаминодифенилоксида в среде N-метил-2-пирролидона при 160°C. Установлено, что оптимальный гидролиз поверхности пленок достигается в водно-спиртовых щелочных растворах. Максимальный обмен ионов щелочных металлов происходит за счет образования более устойчивого металл-лигандного комплекса полиамидокислоты, при этом скорость хелатирования зависит от природы металла. Химическое восстановление металла протекает быстро, однако его механизм зависит от pH среды. При отжиге металлизированных пленок наблюдается имидизация полиамидокислоты, а также рост металлических зерен на поверхности материала с образованием металлической поверхности с хорошими оптическими свойствами и электропроводностью.

ВВЕДЕНИЕ

Металлизированные полимерные материалы представляют все возрастающий интерес. Одними из перспективных материалов для металлизации являются ПИ, обладающие высокой термостойкостью и небольшим коэффициентом термического расширения [1, 2].

Существует ряд методов металлизации пленок ПИ [3], которые предполагают, например, гомогенное добавление солей или комплексов серебра в раствор преполимера с последующей отливкой пленки; возможна также сверхтекучая импрегнация соединений металла в полиимидную пленку. Пленки, получаемые таким способом, отжигают при высоких температурах (в течение 5–7 ч не ниже 300°C). Во время процесса происходит диффузия металла к поверхности пленки. Однако это приводит к тому, что металлический слой не обладает гомогенной структурой. Исследования в области оптимизации условий получения пленок с гомогенными свойствами результатов не дало. К тому же указанные методы не пригодны для промышленных полиимидных пленок.

Известны и методы, основанные на формировании металлического слоя серебра на поверхности пленки ПИ [4]. Однако это является сложной задачей, поскольку серебро обладает крайне плохой адгезией к полиимидной поверхности. Для увеличения адгезии необходимо изменить поверхность химическими или физическими методами (плазмохимическое травление, ионная и электронная бомбардировка, фотолитическая обработка). Они достаточно травмируют поверхность пленок, в то время как адгезия повышается незначительно.

Перспективно применение металлизированных пленок ПИ в качестве высокоотражающих материалов для космических технологий, регистрирующих систем в гамма-лучевых телескопах, широкомасштабных по развертке радиоантенн

[1] Авторы признательны международному научно-техническому центру за финансовую поддержку (грант К-1117).

E-mail: labsp@ics.scinet.kz (Вечеркина Елена Леонидовна).

для космических целей, а также для получения материалов адаптивных и эластичных оптических устройств [4, 5]. Так как ПИ обладают хорошими диэлектрическими свойствами, это дает возможность применять их металлизированные образцы в микроэлектронике [6].

В настоящей работе представлен принципиально новый метод металлизации пленок ПИ путем химической импрегнации.

Задачей исследования является разработка оптимальной методики получения посеребренных пленок ПИ с хорошими свойствами наиболее удобным и простым способом. В качестве металла брали серебро, обладающее лучшими оптическими и проводящими свойствами; полимерная основа – полиимидные пленки на основе диангидрида трицикло-(4,2,2,$0^{2.5}$)-дец-7-ен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (аддукта бензола и малеинового ангидрида (далее **АБ**) и 4,4^1-диаминодифенилоксида (**ДАФО**)).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Ацетат серебра, реагент (“Acros Organics”), ацетонитрил, безводный, чистый для анализа ('°Carlo Erba”), гидроксид калия (“Prolabo”) использовали без дополнительной обработки; диангидрид трицикло-(4,2,2,$0^{2.5}$)-дец-7ен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты получали из бензола и малеинового ангидрида по методике [7] и очищали перекристаллизацией из пропионового ангидрида; изопропанол (**ИПС**), безводный, 99.8%, чистый для анализа (“Acros Organics”), использовали без дополнительной перегонки; ДАФО, безводный, 99.9% (“Acros Organics”), очищали вакуумной возгонкой; пиридин, чистый для анализа (“Carlo Erba”), использовали без дополнительной очистки.

Получение полиимидных пленок

Синтез полиимида на основе АБ проводили в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и трубкой для ввода инертного газа [8]. В N-метил-2-пирролидоне растворяли 13.7 г (0.05 моля) диангидрида, 10.0 г диамина и 0.4 г (5 моля) пиридина в качестве катализатора. Реакционную массу перемешивали 15 мин при 100°C, затем за 20 мин нагревали до 165°C и выдерживали в течение 4 ч.

Реакционный раствор разбавляли N-метил-2-пирролидоном до концентрации 7%, отливали на стеклянную подложку и выдерживали при 200°C в течение 3 ч.

Приготовление металлизированных полиимидных пленок

Пленку с предварительно обезжиренной поверхностью помещали на 20 мин для набухания в ацетонитрил и подвергали щелочному гидролизу в растворе 0.2 M KOH в смеси ИПС вода (20 : 1). Процесс объемного гидролиза ПИ исследовали на пленках толщиной 4 мкм, отлитых из реакционных растворов ПИ. Гидролиз изучали ИК-Фурье-спектроскопией (Nicolet 5700 FT-IR). Хелатирование осуществляли в 3%-ных растворах соли ацетата серебра, нитратов никеля или кобальта. Кинетику хелатирования исследовали методом термогравиметрии на приборе “Mettler Toledo TGA/STDA851^e”. Восстановление металла проводили в водном растворе тетрагидробората натрия с последующим отжигом образца при 180°C в течение 4 ч.

Потенциометрическое титрование выполняли на приборе “Mettler Toledo MP 220” путем определения количества ионов калия их нейтрализацией 1 N раствором соляной кислоты. Структуру восстановленных пленок оценивали по изображениям, полученным на сканирующем электронном микроскопе LEO F360 (бывший°Cambridge), совмещенном с рентгеновским анализатором EDS Oxford 151300.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение металлизированных пленок и исследование их гидролиза

Алициклические полиимиды, будучи термостойкими и функционально активными полимерами, синтезируют с использованием мономера АБ.

Поликонденсация АБ с ДАФО, как известно, является обратимой реакцией и протекает двухступенчато: на первой стадии образуется полиамидокислота (**ПАК**), которая циклизуется на второй стадии в полиимид по реакции дегидратации. Очевидно, что конечный полимер является функционально активным и может быть переведен в форму ПАК путем щелочного гидролиза.

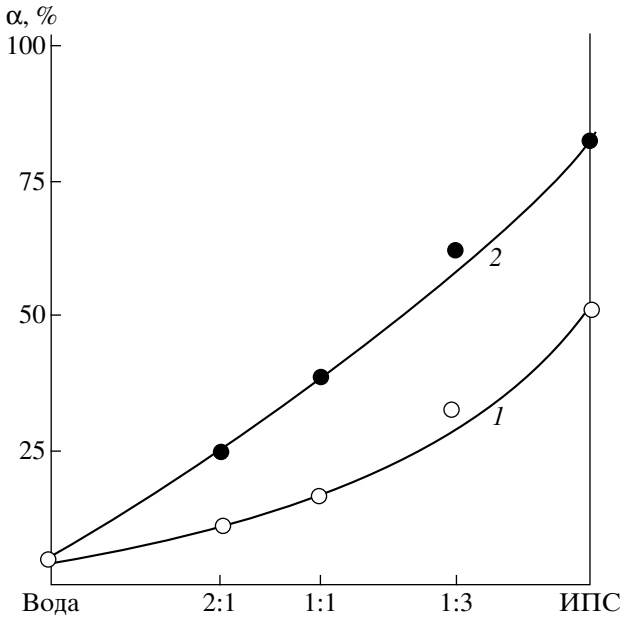
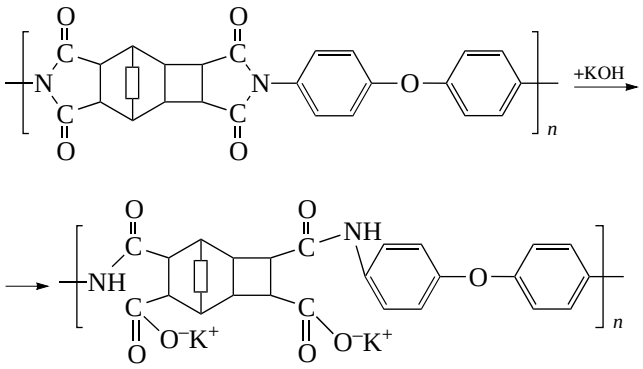


Рис. 1. Зависимость степени гидролиза α полиимидной пленки в растворе KOH от содержания изопропилового спирта в гидролизующей смеси при времени гидролиза 20 (*1*) и 40 мин (*2*).

Кроме того, пленки специально не отжигали после отлива, так как это понижает количество групп ПАК, необходимых в дальнейшем для хелатирования металлами.

Вместе с тем для формирования кулоновски-заряженной поверхности пленок требуется направленный щелочной гидролиз поверхностных слоев полиимида, приводящий к раскрытию имидного цикла и возникновению заряженных карбоксилат-анионов:



С целью изучения влияния различных факторов на процесс объемного гидролиза пленки подвергали обработке 0.1 и 0.2 N водными растворами KOH. Были проанализированы ИК-Фурье спектры пленок (данные не приводятся), которые показали, что степень раскрытия имидного цикла и образования калиевой соли ПАК пропорциональны концентрации щелочи. Так, за 20 мин в 0.1 N растворе KOH степень гидролиза составляет 7.5%, а в 0.2 N растворе – 10.5%.

Известно, что натриевые и калиевые соли ПАК растворимы в воде. В связи с этим при более длительной экспозиции пленок в растворах щелочей (более 1 ч) происходит уменьшение массы полимера, что обусловлено растворением или "смывом" поверхностного гелеобразного слоя соли ПАК. Для сохранения активного слоя соли ПАК на поверхности пленки в работе предложено использование органического растворителя, в частности ИПС, в котором эта соль нерастворима. Следует, однако, отметить, что гидролиз ПИ в чистом спиртовом и водно-спиртовых растворах щелочи протекает неадекватно. На рис. 1 представлена зависимость степени гидролиза, полученная данными ИК-Фурье-спектроскопии, от состава гидролизующей смеси и времени экспозиции. Видно, что гидролиз достигает более высоких степеней с увеличением содержания ИПС в гидролизующей смеси. На основании полученных результатов был сделан вывод о том, что максимальная концентрация солеобразной структуры ПАК достигается в растворах щелочи в смеси с большим содержанием ИПС.

Зависимость интенсивности полос имидных циклов и солевых групп ПАК от времени и состава гидролизующего раствора, полученная на основании анализа ИК-спектров образцов, представлена на рис. 2. По изменению отношений интенсивности полос 1780 $см^{-1}$ (C=O-имида) и 1420 $см^{-1}$ (карбоксилат-анион) к интенсивности полосы 1240 $см^{-1}$ (–C–O–C–-аминного компонента), которая остается без изменений, судили о степени гидролиза пленок. Как следует из рисунка, наряду с ростом интенсивности полосы поглощения карбоксилат-аниона (1780 $см^{-1}$) наблюдается адекватное понижение интенсивности полосы имидной составляющей, что свидетельствует о раскрытии имидного цикла. Это также подтверждает увеличение степени гидролиза пленок в гидролизующих растворах с более выском содержанием спирта.

Приведенные выше данные об образовании активного слоя соли ПАК в результате гидролиза получены на тонких пленках толщиной 25 мкм.

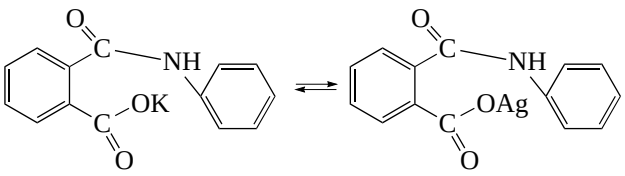
Для модификации поверхностного слоя реальных пленок ПИ толщиной 50–150 мкм необходимо проведение количественных методов по определению содержания калия в пленках, гидролизованных в концентрированных растворах щелочей (до 10 мас. %), а также выявление корреляции с проведенными ИК-спектроскопическими исследованиями [9].

Процесс образования соли ПАК был также изучен методом потенциометрического титрования по определению расхода KOH в течение гидролиза (табл. 1). Степень гидролиза рассчитывали по расходу ионов калия. За 20–25 мин достигается максимальная степень гидролиза, при которой сохраняется верхний гидролизованный слой пленки, далее этот слой становится рыхлым и смывается. Расчет по данным потенциометрического титрования показал, что оптимальная степень для гидролиза составляет 40 мас. %. Из табл. 1 видно, что в первые 20 мин гидролиз протекает интенсивно, далее наблюдается его замедление. Кажущееся замедление обусловлено достижением равновесия между двумя процессами: образованием соли ПАК и ее последующим растворением.

Хелатирование полиимидных пленок

С целью изучения хелатирования полиимидных пленок ионами металлов были проведены исследования на модельных соединениях. В качестве низкомолекулярного аналога моделируемого полимерного лиганда брали N-фенилфталаниловую кислоту (**ФАК**) – продукт реакции ДАФО с 2 молями фталевого ангидрида.

Моделирование процесса хелатирования пленок ПИ металлами осуществлено последовательным переводом ФАК в серебряную соль по схеме



О структуре комплексного соединения ФАК–ионы серебра судили на основании анализа данных ИК-спектроскопии (рис. 3). При сопоставлении спектров ФАК и ее соли с калием обнаружено понижение интенсивности полос поглощения 1720 (–C=O карбоксила) и 1240 $см^{-1}$ (–OH карбоксила) и появление полос поглощения 1590 и 1380 $см^{-1}$, характеризующих наличие карбоксилат-аниона.

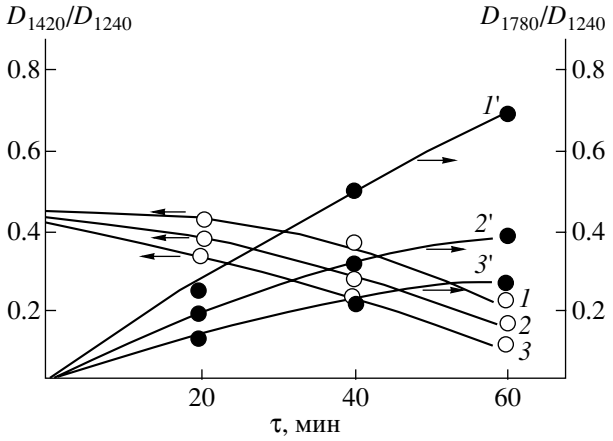


Рис. 2. Изменение отношений оптических плотностей D_{1420}/D_{1240} (*1–3*) и D_{1780}/D_{1240} (*1'–3'*) в ИК-спектрах пленок ПИ, гидролизованных в 0.1 N растворах KOH от времени экспозиции пленки. *1, 1'* – спиртовый раствор щелочи; *2, 2'*, *3, 3'* – смесь изопропанол : вода 1 : 1 (*2*, *2'*) и 1 : 2 (*3*, *3'*).

Получение солей ФАК с серебром, медью и железом проводили переводом калиевой соли ФАК в соответствующую соль (ионный обмен). В табл. 2 также приведены расчетные и экспериментально найденные данные элементного анализа синтезированных комплексных солей ФАК с ионами меди и серебра. Но на их основании можно сделать вывод о том, что ФАК образует с серебром комплексное соединение состава $Ag^+ : ФАК^- = 1 : 1$ и $Cu^{2+} : ФАК^- = 1 : 2$.

Также из ИК-спектров видно, что соединение ФАК с серебром представляет собой солевую форму, о чем свидетельствует наличие характер-

Таблица 1. Изменение содержания ионов калия в пленке ПИ на основе АБ и ДАФО (толщина 25 мкм) в процессе гидролиза в 0.02 N KOH в смеси ИПС : вода (20 : 1)

Время, мин	Содержание K		Степень гидролиза, %
	мас. %	мг-экв/г	
2.5	1.6	0.43	11
5	1.9	0.49	12
10	3.2	0.83	20
20	5.9	1.53	37
23	6.2	1.61	40
30	7.0	1.80	42

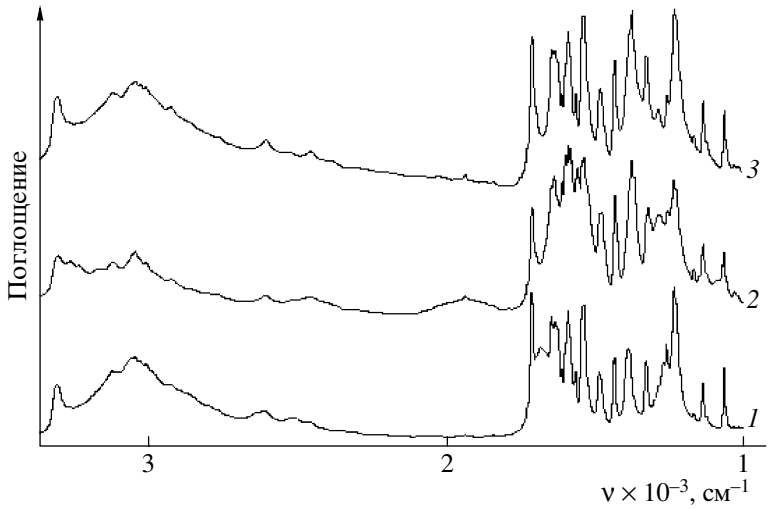


Рис. 3. ИК-Фурье спектры модельных соединений: *1* – ФАК, *2* – калиевая соль ФАК, *3* – серебряная соль ФАК.

ных полос поглощения группы COO^-, присутствующих в ИК-спектре калиевой соли ФАК.

Область полос поглощения связей ν_{NH} и ν_{OH} 3270–3000 $см^{-1}$ практически остается без изменений, поэтому вероятность координации серебра с атомом азота минимальна. Вместе с тем несколько понижается интенсивность полосы 1648 $см^{-1}$ по сравнению с этой же полосой в спектре калиевой соли, что может быть обусловлено структурными изменениями связей в солевом фрагменте.

Восстановление хелатированных полиимидных пленок

Полиимидные пленки, хелатированные катионами серебра, восстанавливали растворами боргидрида натрия [10]. Для стабилизации $NaBH_4$ в среде воды (предотвращения гидролиза) наряду с водными использовали водно-спиртовые растворы различных концентраций. При погружении пленок в восстанавливающиеся растворы на поверхности пленок появлялся металлический блеск. О качестве полученных пленок судили визуально, по электропроводности, спектрам отражения, а также по данным рентгеноструктурного анализа.

Восстановление хелатированных пленок $ПИ^-$–Ag^+ протекает без образования промежуточных и побочных продуктов. Однако в различных условиях образуются серебряные пленки разного вида. При погружении свежеприготовленной пленки в 0.1%-ный водно-спиртовый раствор $NaBH_4$ происходит быстрое восстановление, пленка становится серебристо-синей.

Хелатированные серебром пленки ПИ были также подвергнуты действию хлорида и бромида

Таблица 2. Данные элементного анализа ФАК и ее комплексных солей с медью и серебром

Кислота	Элементный анализ, % (найдено/вычислено)				
	C	H	N	O	M
ФАК	69.6/69.7	4.5/4.6	5.8/5.8	19.8/19.9	–/–
Соль ФАК с медью	63.3/61.8	5.3	Не определен	Не определен	10.7/11.7
Соль ФАК с серебром	48.6/48.3	2.9/2.8	4.1/4.0	13.2/13.8	31.0/31.0

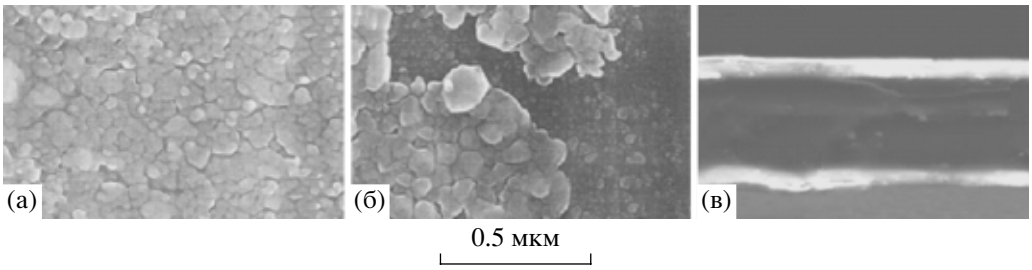


Рис. 4. СЭМ-изображения верхнего металлического слоя посеребренной полиимидной пленки (а), подслоя (б), а также ПИ-пленки в разрезе (в).

натрия. В результате воздействия этих реактивов пленки становились мутно-белыми и мутно-светло-желтыми. Это свидетельствует об образовании галогенидов серебра в пленках ПИ. Действие света вызывало мгновенную реакцию разложения галогенидов с восстановлением серебра. При химическом восстановлении пленки AgCl образуется серебряное покрытие с проводимостью до 1000 Ом/см.

Процесс восстановления гетерогенный, что ограничивает диффузию борогидрида натрия и катионов металла вглубь хелатированной пленки полиимида. Так можно избежать влияния ионов на свойства получаемых пленок. На этой стадии в результате формирования частиц металла образуется металлический слой, причем с обеих сторон пленки. В начале восстановления на поверхности пленки появляются небольшие кристаллы серебра, которые растут за счет восстановления ионов серебра, диффундирующих на поверхность по системе пористых каналов. В результате возникают островки металлического слоя, которые растут и, соединяясь, образуют сплошной металлический слой (рис. 4).

Морфология поверхностного слоя металлизированных образцов является наноструктурированной, но не однородной по объему поверхностного слоя. Так, внешний слой представляет собой плотноупакованные зерна металла размером около 50 нм (рис. 4а). В поверхностном слое зерна имеют размер 8–10 нм и распределены островками между матричной основой полиимида (рис. 4б). Как видно на рис. 4в, существует строгий градиент распределения металла по объему пленки с максимальным содержанием металла во внешнем слое.

Термическая обработка улучшает физические характеристики материала не только путем понижения количества нециклизованных амидокислотных групп и перевода их в имидный цикл, но и перераспределением металла в матрице. Как следует из данных табл. 3, после отжига количество нециклизованных имидных групп уменьшается и термическая устойчивость пленок ПИ повышается. В то же время количество серебра незначительно понижается, поскольку происходит миграция металлического серебра из внутреннего слоя к внешнему. Концентрация серебра на поверхности пленки с повышением температуры отжига возрастает, и это приводит к поверхностному высеребриванию пленки.

Физические характеристики металлизированных полиимидных пленок

Металлизированные пленки ПИ получали со сплошным (дву- или односторонним) слоем металла, импрегнированным в структуру ПИ-основы. Полученные образцы обладали выраженным металлическим блеском. Оптические характеристики пленки ПИ, покрытой серебром, показывали 80–97%-ное отражение относительного серебряного зеркала в видимой и

Таблица 3. Влияние отжига на свойства пленок ПИ

Температура отжига, °С	Количество нециклизованных имидных групп, %	Температура разложения, °С	Содержание серебра в пленке, мас. % (по данным ТГА)
Без отжига	6.4	375	9.4
180	1.7	385	8.7
220	1.1	392	8.6
260	1.0	396	8.2
300	0.4	405	7.3

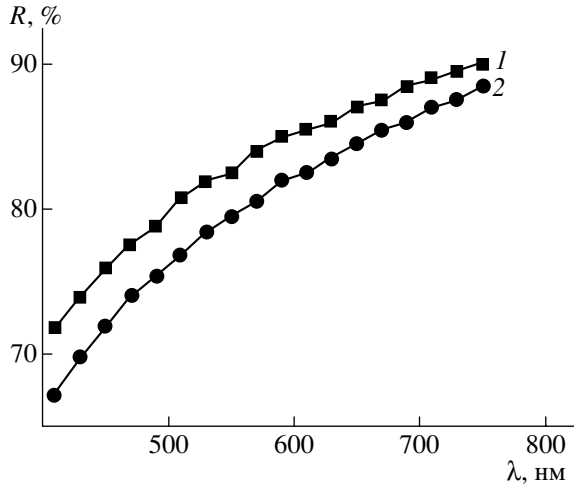


Рис. 5. Зависимость от длины волны степени отражения *R* посеребренных пленок ПИ после отжига при 180°С: *1* – вакуумное напыление серебра на пленку, *2* – химически посеребренная пленка ПИ.

ИК-областях. На рис. 5 представлены оптические характеристики двух пленок ПИ, покрытых серебром путем вакуумного напыления и методом химической металлизации. Видно, что их кривые отражения имеют практически одинаковый характер. Стоит отметить, что такие зависимости отражения от длины волны аналогичны отражению чистых металлов [11].

Было измерено поверхностное электрическое сопротивление образцов, которое составило 0.1–10 Ом в диапазоне от –25 до +200°С в зависимости от природы металла. Также двусторонне металлизированные пленки исследованы на объемные диэлектрические характеристики с использованием покрытия в качестве обкладки конденсатора. Получены следующие характеристики: диэлектрическая постоянная 3.9; тангенс угла диэлектрических потерь 0.0019; объемное диэлектрическое сопротивление 1×10^{14} Ом м; пробивное напряжение 210 кВ/мм; диэлектрическая емкость 70–100 пФ на 1 см^2 (в зависимости от толщины пленки).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследован процесс металлизации полиимидных пленок и подобраны оптимальные условия проведения щелочного гидролиза, хелатирования в водных растворах солей металла, восстановления в водном растворе боргидрида натрия с образованием металлического слоя. Показано, что получаемый металлический слой плотно импрегнирован на полимерную основу за счет того, что процесс химической металлизации протекает in situ в поверхностном слое ПИ. Представленный метод металлизации не травмирует поверхность пленки, является достаточно простым, а получаемые данным способом пленки обладают высокими поверхностными электрическими и оптическими характеристиками [12].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кудайкулова С.К., Искаков Р.М., Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б., Батырбеков Е.О., Курбатов А.П., Ахметов Т.З., Abadie M., Жубанов Б.А.* Полимеры специального назначения. Алматы: Print-S, 2006.

2. *Блинов Г.А., Валюнин М.М., Грушевский А.М.* // Электронная техника. Сер. Микроэлектронные устройства. 1982. Вып. 3.

3. *Burger R.W., Gerenser L.J.* // Metallized Plastics / Ed. by Mittal K.L. New York: Plenum Press, 1992. V. 3.

4. *Wong C.P.* // Polymers for Electronic and Photonic Applications. Boston: Acad. Press, 1994.

5. *Ghosh M.K., Mittal L.* // Polyimides: Fundamental Aspects and Technological Applications. New York: Marcel Dekker, 1996.

6. *Жуков А.А., Здобников А.Е., Клемин С.Н., Лаврищев В.П., Тарасов В.В., Четверов Ю.С.* // Тез. докл. XVI Междунар. науч.-техн. конф. по фотоэлектронике и приборам ночного видения. Москва, 2000.

7. *Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Бекмагамбетова К.Х.* // Высокомолек. соед. Б. 2003. № 4. С. 669.

8. *Kudaikulova S., Musapirova Z., Sarieva R., Abilova M., Iskakov R., Zhubanov B., Abadie M.J.M.* // Eur. Chem. Tech. J. 2004. V. 6. P. 11.

9. *Stephans L.E., Myles A., Thomas R.R.* // Langmuir. 2000. V. 16. № 10. P. 4706.

10. *Мальцева Н.Н., Каин В.С.* Борогидрид натрия. Свойства и применение. М.: Наука, 1985.

11. *Мастеров Ю.А., Саксонов Ю.В.* Серебро, сплавы и биметаллы на его основе. М.: Металлургия, 1976.

12. *Prikhodko O., Kudaikulova S., Abadie M.J.M.* // Eur. Chem. Tech. J. 2004. V. 6. P. 31.

Chemical Metallization of Polyimide Films: Preparation and Mechanism of the Process

E. L. Vecherkina[a], S. K. Kudaikulova, R. M. Iskakov[a], B. A. Zhubanov[a], V. Voitekunas[b], and J. M. Abadie[b]

[a] *Bekturov Institute of Chemical Sciences, Academy of Sciences of Kazakhstan, ul. Valikhanova 106, Almaty, 050010 Kazakhstan*

[b] *University Montpellier 2 LEMP/MAO, Place Eugene Bataillon 34095 Montpellier Cedex 05, France*

e-mail: labsp@ics.scinet.kz

Abstract—The formation of metallized polyimide films in situ, namely, the alkaline hydrolysis of film surfaces, chelation of the modified surface with metal ions, and their chemical reduction giving rise to a metal layer, has been investigated. Initial polyimide films are cast from reaction solutions on a glass substrate. The solutions are prepared through the polycondensation of dianhydride of tricyclo[4.2.2.$0^{2,5}$]dec-7-ene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid and 4,4^1-diaminodiphenyl oxide in N-methyl-2-pyrrolidone at 160°C. It has been shown that alkaline water–alcohol solutions are optimal media for the hydrolysis of the film surface. The maximal exchange of alkali metal ions is achieved through formation of a more stable metal–ligand complex of poly(amido acid), with the chelation rate depending on the nature of a metal. The metal reduction proceeds rapidly; however, the mechanism of this process depends on the pH of a medium. The annealing of metallized films results in the imidization of poly(amido acid) and in the growth of metal grains on the material surface to yield a metal layer with good optical properties and high conductivity.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 2, с. 254–265

УДК 541.64:539.2:535.5

ОПТИЧЕСКИ ИЗОТРОПНАЯ МЕЗОФАЗА В ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ СОПОЛИМЕРАХ С БОКОВЫМИ МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ[1]

© 2007 г. Е. Б. Барматов*, Д. А. Пебалк, М. В. Барматова*****

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

***LG Chem Ltd
123610 Москва, Краснопресненская наб., 12*

****Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5*

Поступила в редакцию 17.05.2006 г.
Принята в печать 03.08.2006 г.

Методом радикальной сополимеразации получены две серии гребнеобразных сополимеров поли(4-(4-цианобифенил-4'-илокси)бутилакрилат)-со-(4-(6-акрилоилоксигексил-1-окси)изофталевая кислота)) и поли(4-(6-акрилоилоксигексил-1-окси)бензойная кислота)-со-(акриловая кислота)) и построены их фазовые диаграммы. Для сополимеров ряда составов обнаружено образование оптически изотропной мезофазы, которая характеризуется отсутствием двулучепреломления, а также высокой оптической прозрачностью. В то же время на ДСК-кривых этих соединений фиксируется четко выраженный фазовый переход с теплотой плавления 2–5 Дж/г. Методом ИК-спектроскопии исследованы особенности формирования водородных связей в сополимерах. Сделано предположение о связи микрофазового разделения между гидрофобными и гидрофильными звеньями сополимеров с образованием оптически изотропной мезофазы.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее важных характеристик низкомолекулярных и полимерных ЖК-соединений является эффект ДЛП [1]. Практически все области применения жидких кристаллов основаны на использовании их оптической анизотропии, параметрами которой можно эффективно управлять внешними электрическими и магнитными полями.

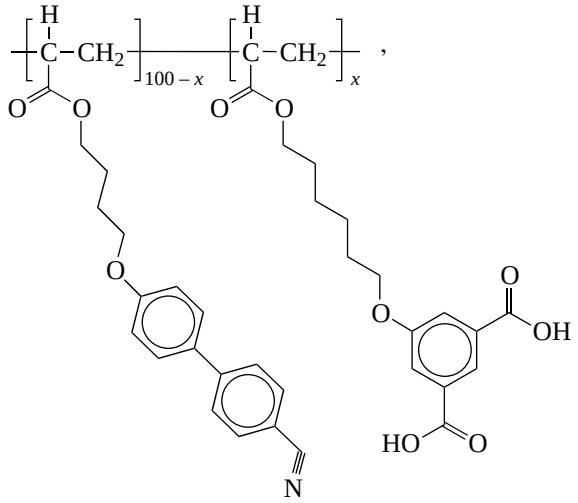
Тем не менее, несмотря на, казалось бы, однозначную связь оптической анизотропии с наличием ЖК-упорядочения описан ряд так называемых "изотропных" мезофаз [2]. Сочетание двух несовместимых терминов современному исследователю может показаться таким же странным, каким название "жидкие кристаллы" представлялось в начале прошлого века. На самом деле под изотропией в данном случае понимается не отсутствие элементов дальнего молекулярного порядка, которые присущи мезофазам, а пренебрежимо малое ДЛП исследуемых веществ. Хотя для таких фаз характерно отсутствие ДЛП, в то же время данные калориметрического анализа или рентгеноструктурные исследования указывают на существование фаз с элементами дальнего порядка, типичными для жидких кристаллов. К настоящему времени в литературе описаны два вида оптически изотропных мезофаз, в которых отсутствие ДЛП объясняется высокой симметрией молекулярной упаковки (кубические и голубые фазы [2–8]) или формированием "фазы с закрученными границами доменов" (*TGB*-фазы) с шагом спирали менее длины волны видимого света [9, 10].

В настоящей работе образование оптически изотропных фаз обнаружено для двух серий статистических гребнеобразных сополимеров с боковыми мезогенными группами. К первой из них относятся сополимеры ЦБ-АА6 с цианобифенильными и функциональными карбоксилсодер-

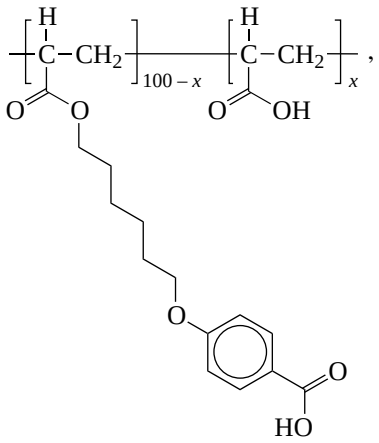
[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32461).

E-mail: ebarmatov@moscow.oilfield.slb.com (Барматов Евгений Борисович).

жащими группами (производные изофталевой кислоты). Сополимеры второй серии А6-АК имеют кислотные фрагменты в обоих мономерных звеньях. Структурные формулы синтезированных соединений приведены ниже.



где $x = 0$ (ЦБ) и 100 (АА6), ЦБ-АА6 ($0 < x < 100$).



где $x = 0$ (А6) и 100 (АК), А6-АК ($0 < x < 100$).

Цель работы – описание особенностей синтеза, фазового поведения гомополимеров и сополимеров, а также детальное рассмотрение формирования водородных связей в изучаемых объектах, тогда как модельные представления о структуре оптически изотропных мезофаз и причинах ее формирования были затронуты в наших предыдущих сообщениях [11–14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гомополимеры ЦБ, АА6, А6, АК, а также сополимеры ЦБ-АА6 и А6-АК синтезировали методом радикальной полимеризации следующих мономеров 4-[(4'-циано-1,1'-бифенил-4-ил)окси]бутил акрилата (**М-1**), 5-{[6-(акрилоилокси)гексил] окси}изофталевой кислоты (**М-2**), 4-{[6-(акрилоил)гексил]окси}бензойной кислоты (**М-3**) и акриловой кислоты в абсолютном свежеперегнанном ТГФ; инициатор ДАК (2 мас. %). Полученные полимеры многократно высаждали из разбавленного (1%) раствора в ТГФ гексаном для удаления остатков мономера, а также олигомеров. Величины M_w полученных полимеров, по данным ГПХ, равны $(8–14) \times 10^3$. Состав сополимеров определяли методом ЯМР и элементного анализа.

М-1: K 93 I; ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$) δ, м. д.: 7.97 (д, 2 H, Ph), 7.67 (д, 2 H, Ph), 7.62 (d, 2 H, Ph), 7.51 (д, 2 H, Ph), 6.35 (дд, 1 H, C$\underline{H}_2$=CH–), 6.12 (дд, 1 H, CH_2=C$\underline{H}$), 5.81 (дд, 1 H, C$\underline{H}_2$=CH–), 4.21 (т, 2 H, O–C$\underline{H}_2$), 4.02 (т, 2 H, –C$\underline{H}_2$–O), 1.89 (4 H, –C$\underline{H}_2$–C$\underline{H}_2$–).

М-2: ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6) δ, м. д.: 12.8 (2 H, –COOH), 8.06 (м, 1 H, Ph), 7.63 (м, 2 H, Ph), 8.06 (дд, 1 H, C$\underline{H}_2$=CH–), 6.11 (дд, 1 H, CH_2=C$\underline{H}$–), 5.88 (дд, 1 H, C$\underline{H}_2$=CH), 4.12–4.04 (м, 4 H, CH_2), 1.76–1.38 (м, 8 H, CH_2).

М-3: K 85 *SmA* 96 N 103 I; ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$) δ, м. д.: 7.95 (д, 2 H, Ph), 6.93 (д, 2 H, Ph), 6.35 (дд, 1 H, C$\underline{H}_2$=CH–), 6.12 (дд, 1 H, CH_2=C$\underline{H}$–), 5.81 (дд, 1 H, C$\underline{H}_2$=CH–), 4.3 (т, 2 H, O–C$\underline{H}_2$–), 4.12 (т, 2 H, –C$\underline{H}_2$–O), 1.3–1.9 (м, 8 H, –C$\underline{H}_2$–).

Микрокалориметрические исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы “Mettler” (скорость нагревания 10 град/мин), микроскопические измерения – на поляризационном микроскопе “ПОЛАМ-Р-211”, снабженном нагревательной системой “Mettler FP-82”. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре BIORAD FTS6000 в интервале 20–200°C. Спектральное разрешение 1–4 $см^{-1}$.

ММ определяли методом ГПХ. Использовали набор из четырех последовательно соединенных колонок HR5E, HR4, HR3, HR2 Styragel фирмы “Waters”. Система включала рефрактометр “Optilab 903” и многолучевую ячейку статического светорассеяния Dawn DSP-F MALLS фирмы “Wyatt Technology Corp”, управляемые при помощи персонального компьютера. Для их калибровки использовался фильтрованный ТГФ и набор ПС-стандартов Shodex (серия S).

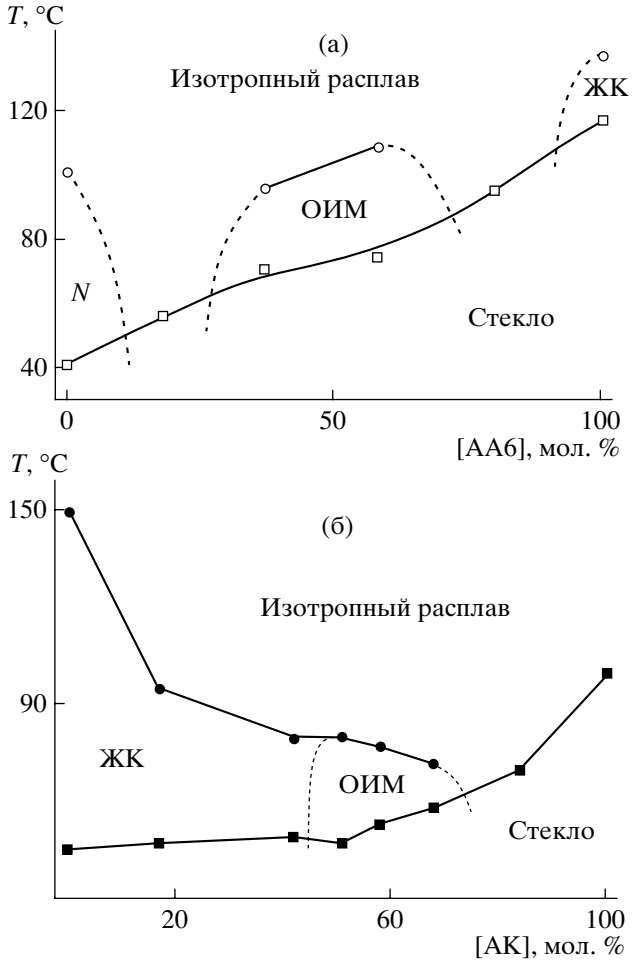


Рис. 1. Фазовое поведение сополимеров серии ЦБ-ААб (а) и Аб-АК (б). ОИМ – оптически изотропная мезофаза.

РСА проводили в режиме "на просвет" на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α, Ni-фильтр), а также установке "Rigaku" с вращающимся анодом и медным источником. Напряжение на аноде составляло 50 кВт при токе 300 мА. Для измерений использовали наиболее интенсивную характеристическую линию медной мишени с длиной волны 1.54 Å. Для записи дифрактограмм использовали регистрирующую систему, состоящую из плоского массива детекторов, управляемых персональным компьютером.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовое поведение гомополимеров, а также сополимеров ЦБ-ААб, Аб-АК изучали методами ДСК, рентгеновского рассеяния, а также поляризационной микроскопии. На рис. 1 показаны фазовые диаграммы, построенные на основе полученных экспериментальных данных.

Образование нематической фазы в гомополимере ЦБ подтверждали методом оптической поляризационной микроскопии по характерной для нематических жидких кристаллов мраморной текстуре. Согласно литературным данным [15, 16], а также проведенным дополнительным исследованиям, гомополимер Аб формирует энантиотропную *SmA*-фазу. На это указывает характерная для смектиков *A* веерная текстура, наблюдаемая методом оптической поляризационной микроскопии, а также положение малоуглового рефлекса в сочетании с аморфным гало в больших углах на дифрактограмме полимера (рис. 2). Толщина смектического слоя, рассчитанная из данных рентгеновского рассеяния, составляет 35.2 Å, что близко к удвоенной длине боковых фрагментов. Это позволяет говорить об образовании в полимере Аб двуслойной SmA_2-фазы. Роль жестких анизодиаметричных фрагментов, отвечающих за образование мезофазы, в полимере Аб играют устойчивые водородно-связанные циклические димеры концевых карбоксильных групп *n*-оксибензойной кислоты, как это изображено на рис. 3а.

Следует обратить внимание на достаточно высокое значение энтальпии изотропизации (18–20 Дж/г) полимера Аб. Можно предположить, что помимо образования анизодиаметричных димеров существенный вклад в стабилизацию смектической фазы также вносят гидрофобно-гидрофильные взаимодействия. Действительно, на рис. 3а хорошо видно, что для ЖК-полимера Аб характерна структура типа "слоеного пирога" с чередованием неполярных углеводородных слоев, образуемых основными цепями и алифатическими спейсерами, и полярных областей концевых функциональных карбоксильных групп. Таким образом, нарушение смектической организации требует затрат энергии не только на диссоциацию (разрушение) или разупорядочение димеров оксибензойной кислоты, но и на преодоление микрофазового разделения.

Известны работы, в которых полимеру Аб приписывается образование *SmC*-фазы [17, 18], с характерным наклоном боковых групп по отношению к слоям. В цитированных работах на фоторентгенограмме ориентированного образца Аб

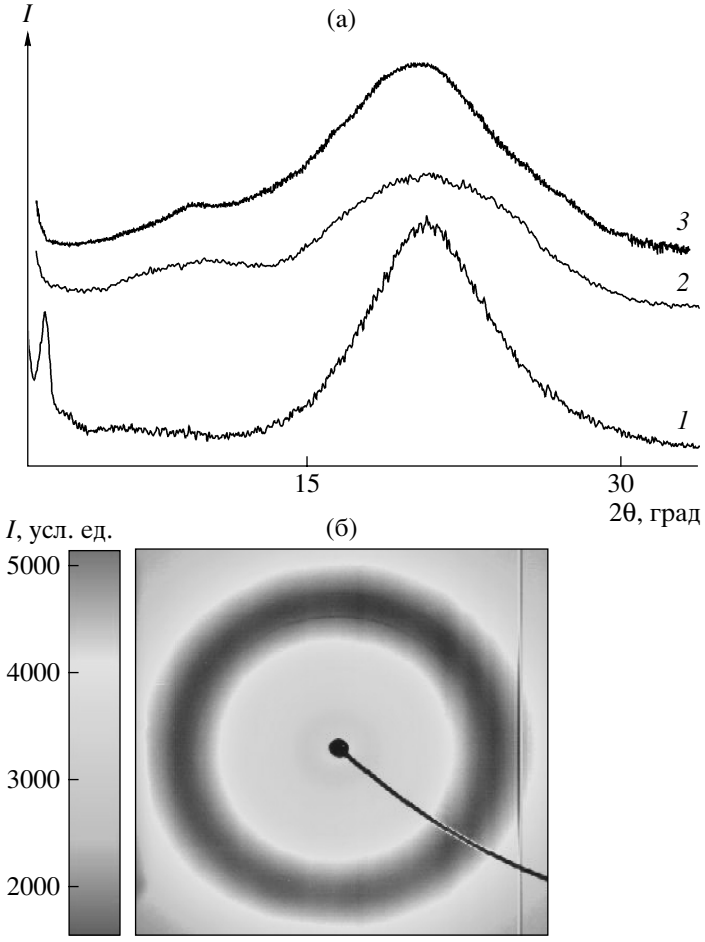


Рис. 2. Дифрактограммы полимеров А6 (*1*), АА6 (*2*) и ЦБ-АА6(37) (*3*) (а) и фоторентгенограмма сополимера ЦБ-АА6(58) (б) при 20°С.

в области больших углов рассеяния наблюдается "четырехточечная" картина, а на экваторе концентрируются узкие малоугловые рефлексы, что является свидетельством образования *SmC*-фазы. Положение малоуглового рефлекса на дифрактограмме также смещено в область больших углов (d_1 = 29.8 Å). Можно предположить, что обнаруженное различие в фазовом поведении полимера А6 синтезированного в настоящей работе и описанного в публикациях [17, 18] связано с известной для ЖК-полимеров зависимостью фазового состояния от ММ. Исследованный в данной работе полимер А6 характеризуется достаточно низкой степенью полимеризации (менее 20) и фактически является олигомером. По-видимому, увеличение ММ полимера А6 может привести к изменению его фазового поведения, проявляющегося в образовании *SmC*-фазы. Однако авторы [17, 18] не приводят значений ММ исследованного ими образца А6, что не позволяет провести сравнение свойств полимеров. Можно лишь сделать предположение, что в цитируемых работах ММ полимера А6 выше, что обусловлено условиями проведения полимеризации[2].

Для гомополимера АА6, в боковых звеньях которого расположено по две карбоксильные группы, по данным ДСК (рис. 4) наблюдается фазовый переход первого рода с теплотой плавления 1.9 Дж/г. Невысокая величина энтальпии, а также отсутствие на дифрактограмме малоугловых рефлексов не позволяет отнести ЖК-фазу полимера АА6 к смектическому типу. К сожалению, изучение АА6 методом оптической поляризационной микроскопии также не дает возможности однозначно определить природу мезофазы, по-

[2] В работах [17, 18] в качестве среды полимеризации использовали бензол, который характеризуется существенно меньшей константой передачи цепи на растворитель, чем ТГФ, применявшийся в настоящем исследовании.

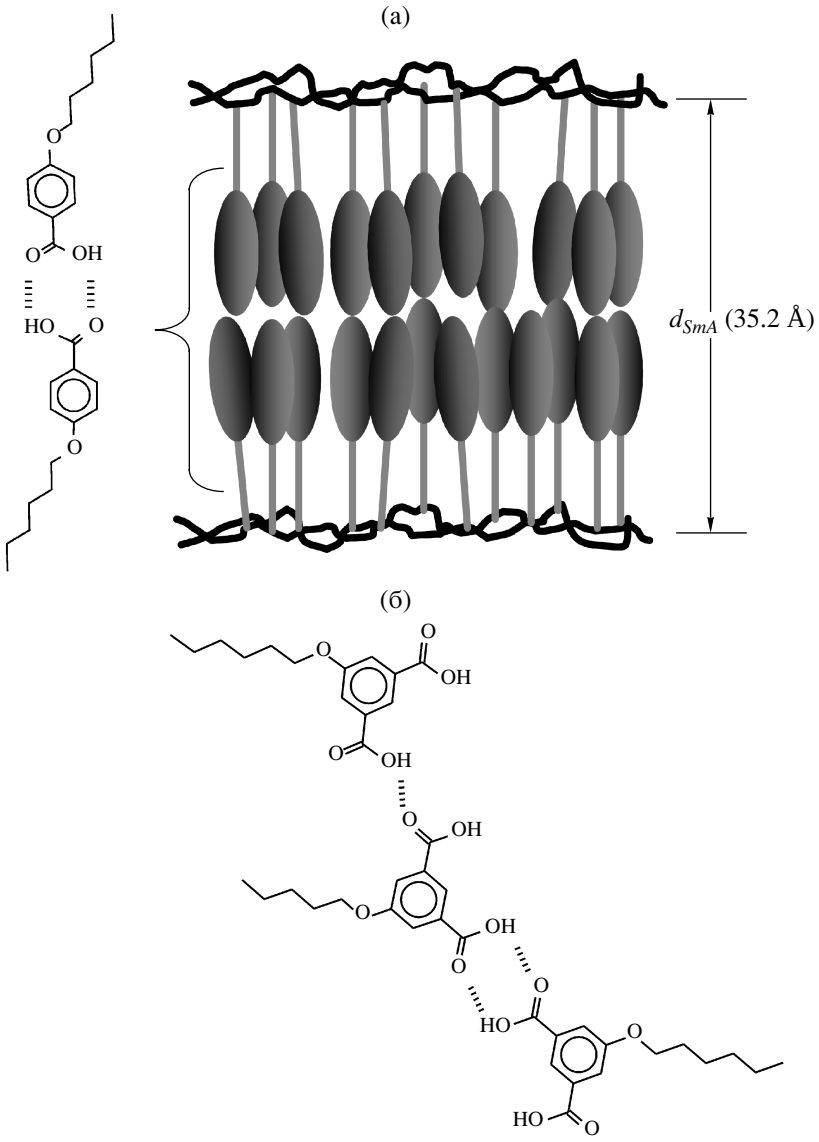


Рис. 3. Схематическое изображение образования смектического слоя в полимере А6 (а), а также различные варианты образования водородных связей в полимере АА6 (полимерные цепи опущены) (б).

скольку наблюдаются нетипичные для нематиков и смектиков ДЛП-текстуры.

Приведенные экспериментальные факты указывают на то, что гомополимер АА6 склонен к термотропному мезоморфизму несмотря на отсутствие в его составе анизодиаметричных молекулярных фрагментов. Часто используемая для объяснения формирования смектических фаз производными *n*-замещенных карбоновых кислот [19] возможность образования палочкообразных димеров путем водородного связывания концевых карбоксильных групп (рис. 3б) в данном случае вряд ли может быть реализована в силу геометрических соображений. По-видимому, формирование ЖК-фазы в гомополимере АА6 связано с микросегрегацией гидрофобных основных цепей и полярных концевых групп изофталиевой кислоты, как в случае ламелярных фаз ПАВ [20].

Анализ фазовой диаграммы сополимеров ЦБ-АА6 показывает, что введение даже небольшой доли (18 мол. %) звеньев функционального карбоксилсодержащего мономера АА6 в гомополимер ЦБ приводит к нарушению ЖК-упорядочения боковых фрагментов. Точно такая же картина наблюдается при замещении части боковых

групп АА6 цианбифенильными фрагментами, т.е. для сополимера, содержащего 80 мол. % звеньев ЦБ. Исчезновение мезофазы в сополимерах ЦБ-АА6(18) и ЦБ-АА6(80) подтверждается данными поляризационной микроскопии (отсутствие ДЛП), а также отсутствием пиков на кривых ДСК. Однако для сополимеров ЦБ-АА6, содержащих 37 и 58 мол. % кислотных звеньев, совершенно неожиданно было обнаружено образование оптически изотропных мезофаз.

На формирование оптически изотропных мезофаз указывает отсутствие ДЛП по данным оптической поляризационной микроскопии, а также высокая оптическая прозрачность пленок сополимеров толщиной 100 мкм (95–97%) в видимой области. В то же время на ДСК кривых сополимеров (рис. 4), снятых в режиме нагревания, наблюдается четко выраженный эндотермический переход с теплотой плавления порядка 3–5 Дж/г. Этот переход обратим и хорошо воспроизводится в режиме циклического охлаждения и нагревания, как это видно на примере сополимера ЦБ-АА6(58). Следует особо отметить, что отжиг сополимеров в температурном интервале, соответствующем образованию оптически изотропных мезофаз, в течение длительного времени (месяцы) не приводит к изменениям их оптических характеристик и температур фазовых переходов. Принимая во внимание рассмотренные экспериментальные данные, можно с уверенностью утверждать, что обнаруженная фаза термодинамически равновесна.

В работе [13] оптически изотропная мезофаза была изучена методом электрического ДЛП. Установлено, что для сополимера ЦБ-АА6(37) закон Керра[3], выполняется в интервале 40–135°С, т.е. в области как изотропного расплава, так и оптически изотропной мезофазы. Более того, собственное ДЛП сополимера ЦБ-АА6(37) отсутствует или по крайней мере не превышает порога чувствительности электрооптической установки, равного ~10^{-9} [21]. Эти результаты однозначно свидетельствуют об истинной оптической изотропии обнаруженной фазы.

[3] Линейная зависимость квадрата напряженности внешнего электрического поля и наведенного ДЛП. Закон Керра выполняется в изотропных расплавах и используется для изучения предпереходных явлений в жидких кристаллах.

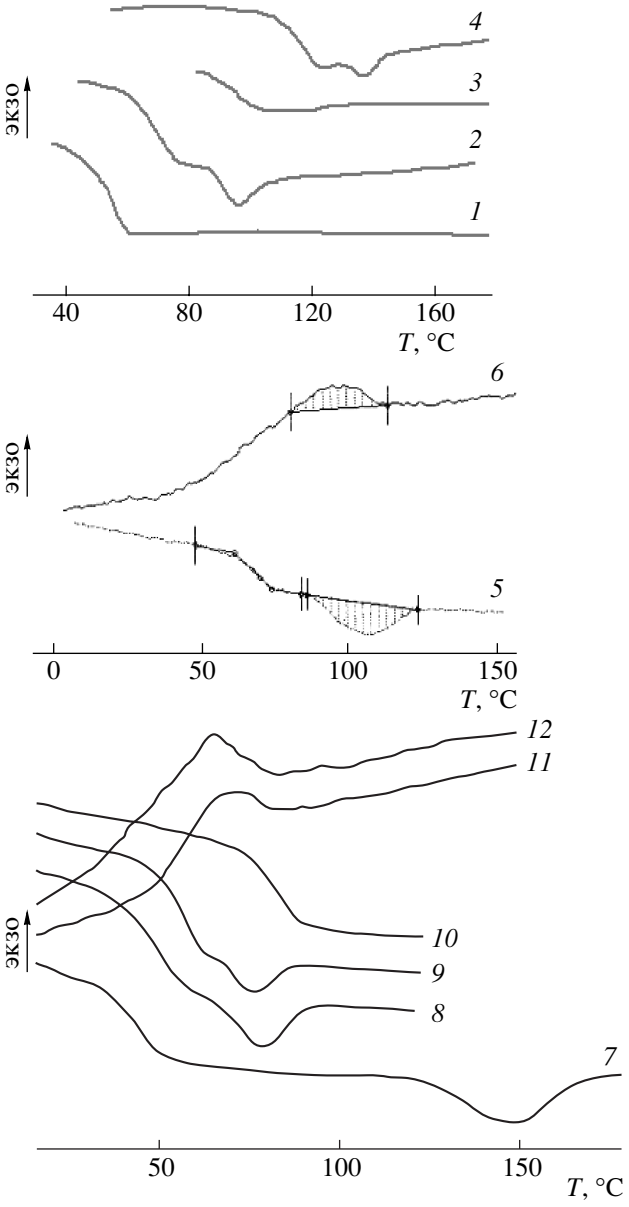


Рис. 4. ДСК-кривые для полимеров ЦБ-АА6(18) (*1*), ЦБ-АА6(37) (*2*), ЦБ-АА6(80) (*3*), АА6 (*4*), ЦБ-АА6(58) (*5, 6*), А6 (*7*), А6-АК(58) (*8, 11*), А6-АК(68) (*9, 12*), А6-АК(84) (*10*) снятые в режиме нагревания (*1–5, 7–10*) и охлаждения (*6, 11, 12*) (б). Скорость изменения температуры 10 град/мин.

Фазовое поведение сополимеров А6-АК приведено на рис. 1б. Увеличение содержания немезогенных звеньев АК сопровождается падением температур просветления, а также ростом T_c. В интервале содержаний звеньев АК 51–68 мол. % сополимеры образуют оптически изотропную мезофазу. Эти сополимеры являются оптически

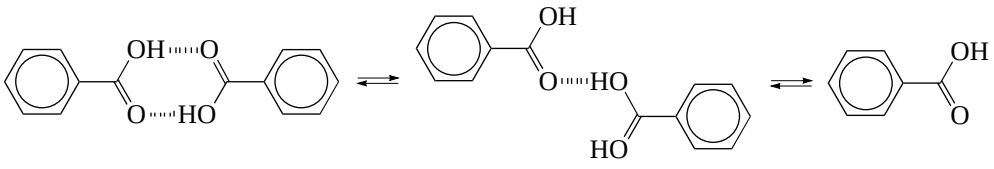
изотропными, а на их дифрактограммах отсутствуют малоугловые рефлексы. В то же время на ДСК кривых сополимеров А6-АК(51), А6-АК(62) и А6-АК(68) имеется пик плавления, регистрирующийся в режимах нагревания и охлаждения, с теплотой 2.2–2.4 Дж/г, указывающий на структурные перестройки в интервале 72–78°С.

Из литературы известно, что в полиакриловой кислоте и ее сополимерах в области 130–300°С протекают реакции, продуктами которых являются вода (реакция дегидратации) и углекислый газ (реакция декарбоксилирования) [22]. В частности, для ЖК-сополимеров ЦБ-АК характерно образование внутримолекулярных ангидридных циклов, которые надежно обнаруживаются методом ИК-спектроскопии по появлению полос 1802 и 1762 $см^{-1}$, отвечающих валентным колебаниям карбонильной группы в шестичленном цикле [23]. Образование ангидридных циклов приводит к увеличению температур стеклования и просветления сополимеров ЦБ-АК, а также существенному росту (более трех порядков) времен релаксации δ- и α-переходов. Однако, по данным ИК-спектроскопии, в сополимерах А6-АА отсутствуют характерные полосы, свидетельствующие об образовании внутримолекулярных восьмичленных ангидридных циклов. Следовательно, сополимеры А6-АК не содержат внутри- и межмолекулярных ангидридных циклов, а их образование не может служить причиной формирования оптически изотропных мезофаз в рассматриваемых сополимерах.

Необходимо обратить внимание на то, что теплота перехода для сополимеров ЦБ-АА6, по данным ДСК, в 3–4 раза превышает соответствующие значения для гомополимеров ЦБ и АА6. К сожалению, данные рентгеновского анализа не позволяют однозначно установить характер упаковки боковых групп в оптически изотропных мезофазах. На дифрактограммах сополимеров ЦБ-АА6, А6-АК, образующих эти мезофазы, имеются лишь диффузное гало в области больших углов рассеяния (D = 4.5 Å), а малоугловые рефлексы отсутствуют (рис. 2).

Сопоставляя фазовые диаграммы сополимеров ЦБ-АА6 и А6-АК, необходимо обратить внимание на сравнительно высокие температуры стеклования сополимеров. Это обусловлено реализацией сильного водородного связывания звеньев АК, А6 и АА6, что способствует росту жесткости полимерных цепей. По-видимому, водородные связи также являются ключевым структурообразующим фактором, создающим условия, благоприятные для формирования оптически изотропных мезофаз.

Рассмотрим образование водородных связей в гомополимерах А6, АА6 и АК, а также в сополимерах ЦБ-АА6 и А6-АК. За характером образующихся водородных связей следили по полосам поглощения карбонильной группы ν_{CO} в области 1650–1750 $см^{-1}$, а также полос валентных колебаний группы ОН, которая может принимать ряд дискретных характеристических значений [24, 25]. Согласно работам Петрова [24], на ИК-спектрах производных алкилоксибезнойных кислот можно выделить три основные полосы, отвечающие существованию групп СООН в виде циклических и линейных (открытых) димеров, а также в свободном (мономерном) состоянии. Как следует из литературных данных, водородно-связанные комплексы правильно представлять как динамические образования, находящиеся в постоянном обмене между циклической, открытой и мономерной формами:



Циклический димер Открытый димер Мономер

Именно это является принципиальным отличием водородно-связанных мезогенных димеров от молекул термотропных жидких кристаллов, построенных только с помощью ковалентных связей. Исследование водородно-связанных димеров для низкомолекулярных соединений мето-

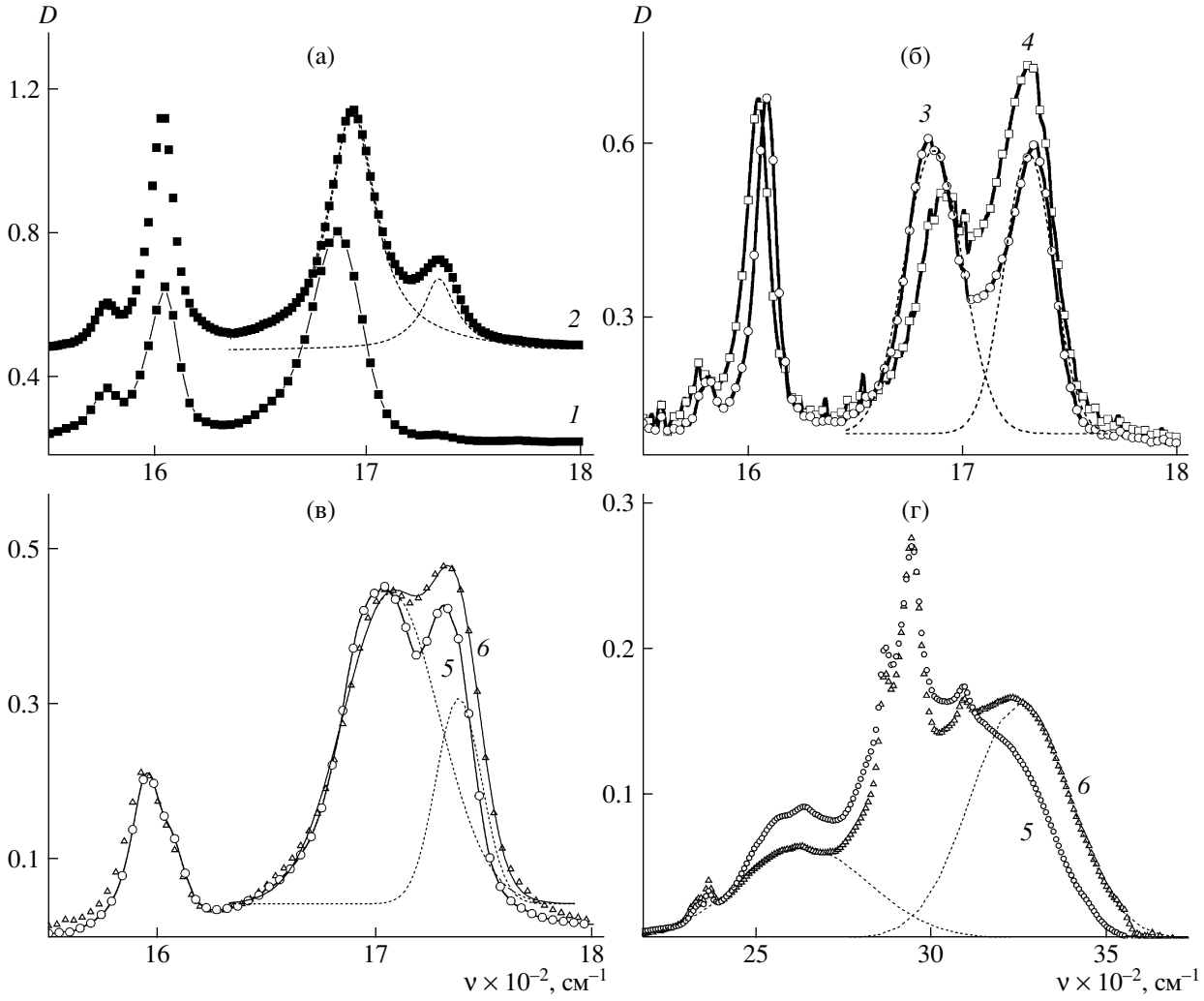


Рис. 5. Фрагменты ИК-спектров ГК (а), ЖК-полимера А6 (б) и АА6 (в, г) при 100 (*1*), 200 (*2*), 30 (*3, 5*), 170 (*4*) и 190°С (*6*). Точки – экспериментальные данные, штриховые линии – результат деления спектра на компоненты.

дом ЯМР ^{2}H указывает на их динамический характер [26]. При этом характерное время существования циклических димеров составляет менее 1 мкс. Для производных алкилоксибензойных кислот открытые димеры преобладают при температурах вблизи точки изотропизации [27].

Фрагменты ИК-спектров исследованных полимеров представлены на рис. 5. При анализе спектров обеих серий сополимеров следует принять во внимание поглощение карбонильной группы сложноэфирного фрагмента при 1728–1734 см$^{-1}$. Данная полоса может перекрываться с полосой, соответствующей свободным карбоксильным группам, что не позволяет судить о доли свободных групп СООН в полимерах.

На рис. 5а приведены ИК-спектры низкомолекулярного соединения – гексилоксибензойной кислоты (**ГК**), которое моделирует строение боковых групп А6 и в котором отсутствуют сложноэфирные группы, затрудняющие анализ ИК-спектров полимеров. При 20–100°С на ИК-спектрах ГК присутствует изолированный пик при 1684 см$^{-1}$, отвечающий образованию водородных связей (циклического димера). При более высокой температуре появляется полоса 1733 см$^{-1}$ валентных колебаний $\nu_{C=O}$ свободной карбоксильной группы. В случае ЖК-полимера А6 (рис. 5б) также регистрируется полоса 1684 см$^{-1}$, соответствующая димеризованным группам СООН *п*-оксибензойной кислоты. Для полимера АА6 полоса валентных колебаний $\nu_{C=O}$ циклического

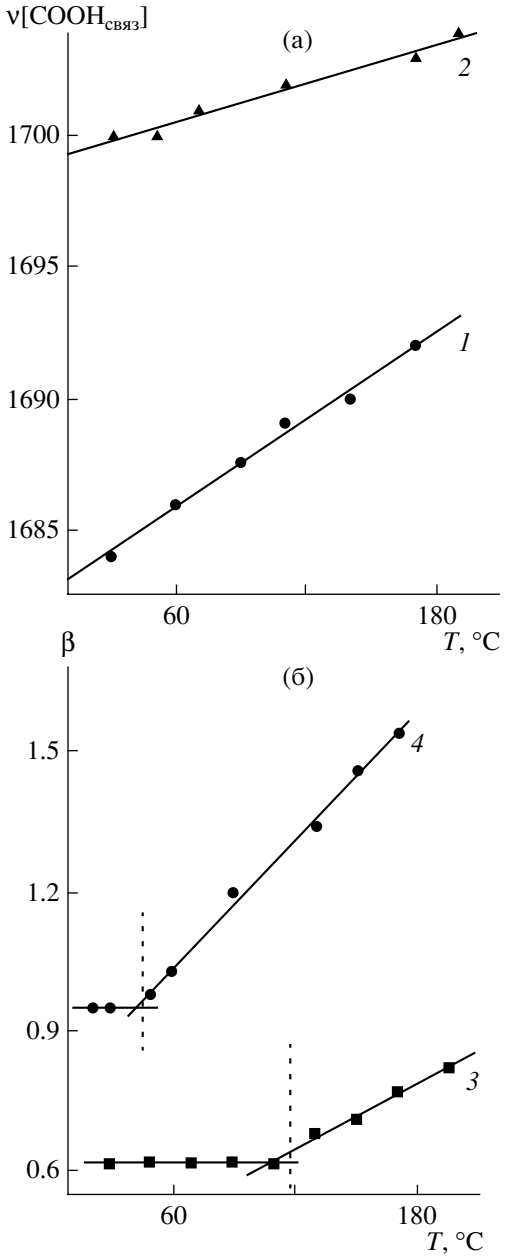


Рис. 6. Влияние температуры на положение волны $\nu_{C=O}$ связанных водородной связью групп COOH полимеров А6 (*1*), АА6 (*2*) (а), а также параметр β для АА6 (*3*) и А6 (*4*) (б). Пунктирные линии – температура стеклования полимеров А6 и АА6.

димера сдвинута в коротковолновую область (1700 см$^{-1}$).

На спектрах А6 и АА6 невозможно выделить индивидуальную полосу свободных карбоксильных групп, поскольку она перекрывается с полосой валентных колебаний сложноэфирной группы. Из сравнения ИК-спектров полимера А6 при 30 и 170°C, нормированных по полосе 1604 см$^{-1}$, следует уменьшение интенсивности полосы 1684 и рост полосы при 1730 см$^{-1}$. В совокупности с результатами изучения низкомолекулярного аналога ГК эти данные однозначно указывают на то, что широкая полоса с максимумом 1728–1734 см$^{-1}$ представляет собой совокупность двух полос, принадлежащих валентным колебаниям сложноэфирной и свободной карбоксильной групп.

Повышение температуры приводит к уменьшению интенсивности полос 1700 и 1684 см$^{-1}$, связанное с убылью циклических димеров в гомополимерах АА6 и А6. Однако полного исчезновения этих полос в спектрах АА6 и А6 не удается наблюдать даже при температурах на 60–100°, превышающих точку изотропизации. С ростом температуры наблюдается также сдвиг полосы $\nu_{C=O}$ циклического димера в коротковолновую область, что указывает на уменьшение энергии водородной связи (рис. 6а, прямые *1, 2*). Важно отметить, что во всем исследованном интервале температур для ЖК-полимера А6, АА6 и низкомолекулярного аналога ГК не удается выделить полосу, отвечающую валентным колебаниям карбонила в открытом димере. По-видимому, она имеет низкую интенсивность и теряется на фоне других интенсивных полос. Для полиакриловой кислоты удается выделить полосу валентных колебаний $\nu_{C=O}$ циклического (1704 см$^{-1}$) и открытого (1728 см$^{-1}$) димеров, а также свободную группу COOH (1740 см$^{-1}$), не участвующую в образовании водородных связей, что хорошо согласуется с результатами работы [28].

Рассмотрим температурную зависимость отношения свободных и связанных групп COOH (рис. 6б, кривые *3*, *4*). Как было отмечено выше, ИК-спектры полимеров А6, АА6 в карбонильной области плохо разрешены. Поэтому при дальнейшем анализе водородного связывания в смесях будут использованы параметры $\beta_{A6} = [D_{1733}/D_{1684}]$ и $\beta_{AA6} = [D_{1733}/D_{1696}]$, связывающие оптическую плотность D полос (D_{1733} – сумма двух полос – валентных колебаний C=O мономерной формы кислоты и сложноэфирного фрагмента). Хорошо видно, что ниже T_g изменение температуры не влияет на величину β. В то же время выше T_g наблюдается резкое изменение параметра β. Это

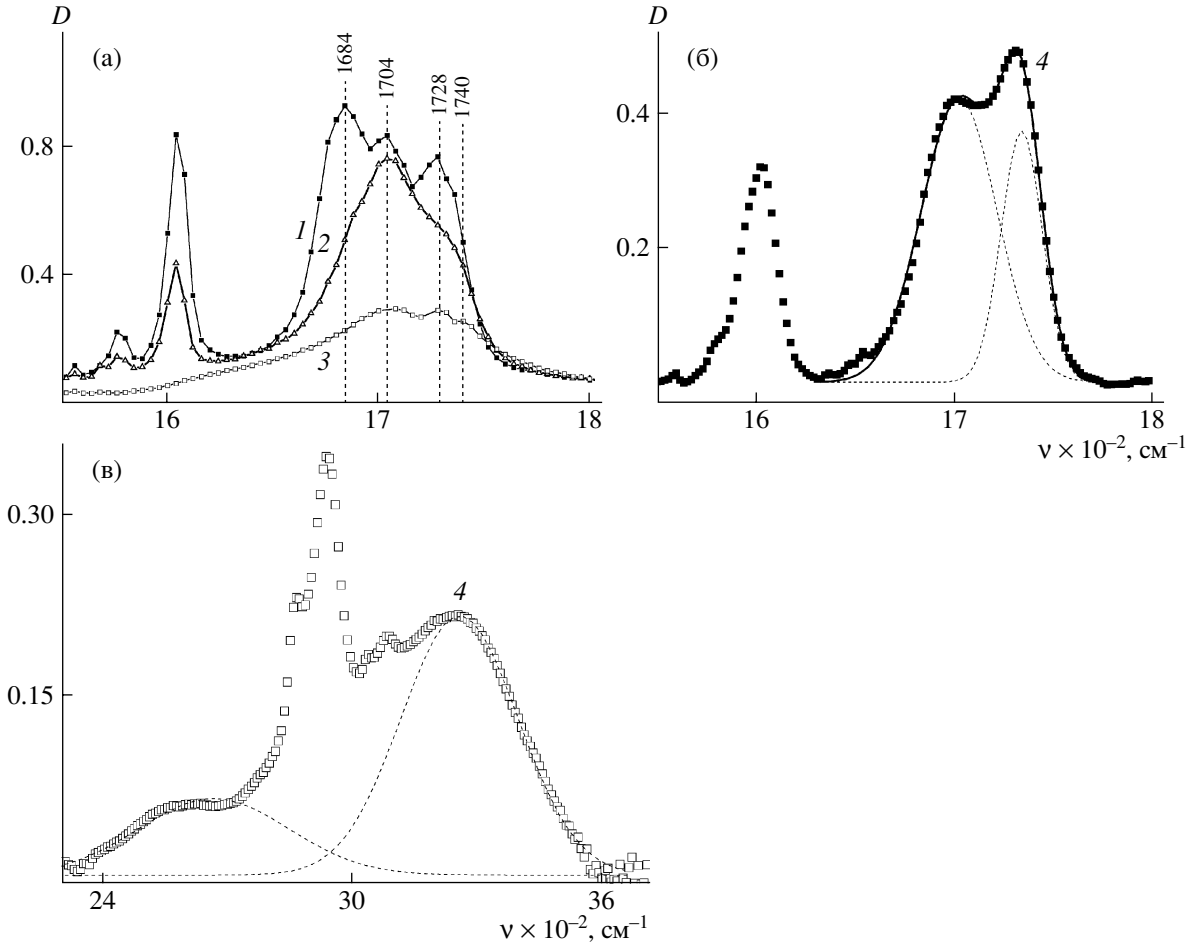


Рис. 7. Фрагменты ИК-спектров сополимеров А6-АК(42) (*1*), А6-АК(62) (*2*), АК (*3*) (а), ЦБ-АА6(58) (*4*) (б, в – сняты в разных областях ИК-спектра) при 30 (*1–3*) и 190°С (*4*). Точки – экспериментальные данные, шриховые линии – результат деления спектра на компоненты.

указывает на то, что важный элемент в механизме водородного связывания в полимерах (распаде циклических димеров) состоит в высокой трансляционной подвижности боковых групп, которая реализуется лишь при температурах, при которых возможно сегментальное движение полимерных цепей. Равновесие циклический димер–свободная группа СООН не претерпевает каких-либо скачкообразных изменений при фазовом переходе жидкий кристалл–изотропный расплав. Повышение температуры до 190°С приводит к уменьшению интенсивности полосы поглощения 2640 и росту полосы поглощения 3200–3300 $см^{-1}$, присущих валентным колебаниям связанной и свободной группы ОН, что также свидетельствует о распаде водородных связей в ЖК-полимере А6 и сополимере ЦБ-АА6(58) (рис. 5г и 7в).

ИК-спектры сополимеров А6-АК и ЦБ-АА6 представляют собой суперпозицию спектров исходных полимеров (рис. 7), что значительно затрудняет их анализ. Например, на ИК-спектре сополимера А6-АК(62) присутствует интенсивная полоса при 1704 $см^{-1}$, которая с равной вероятностью может быть отнесена как к циклической димерной форме АК, так и к открытому димеру А6. Как уже отмечалось ранее, полосы поглощения, соответствующей образованию циклических ангидридных структур в данных сополимерах, обнаружено не было.

На основании рассмотренных экспериментальных и литературных данных пока не представляется возможным придти к однозначному заключению о природе формирования и структуре оптически изотропных мезофаз. Действитель-

но, развитые в литературе представления об их формировании и структуре не могут быть использованы для объяснения отсутствия анизотропии в сополимерах ЦБ-АА6 и А6-АК. Поскольку эти соединения были синтезированы методом радикальной сополимеризации, вряд ли можно ожидать образования кубических или иных фаз с высокой симметрией вследствие отсутствия стереорегулярности в расположении мономерных звеньев, а также композиционной неоднородности сополимеров. Данный факт подтверждается и "бедной" картиной рентгеновского рассеяния. Второй упомянутый выше вид оптически изотропной мезофазы наблюдался только в случае сополимеров с хиральными центрами в составе боковых звеньев [9, 10].

Одной из главных причин отсутствия оптической анизотропии в оптически изотропной мезофазе, видимо, служит протекание процессов микрофазового разделения между гидрофобными и гидрофильными звеньями. Эти процессы, вероятно, могут привести к формированию мезоморфных микрообластей с характерными размерами менее длины волны видимого света. Последнее обстоятельство может служить объяснением отсутствия ДЛП в видимой области спектра для ряда сополимеров серии ЦБ-АА6 и А6-АК. Установление причин формирования и особенностей структурной организации оптически изотропной мезофазы представляет важную задачу фундаментальной науки и является предметом дальнейшего изучения.

Авторы выражают признательность Е.В. Матухиной за рентгеновские исследования полимеров, Т.Е. Гроховской за ДСК-анализ, а также В.П. Шибаеву за активное участие в обсуждении результатов настоящей работы и ряд ценных критических замечаний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of Liquid Crystals / Ed. by Demus D., Goodby J., Grey G.W., Spiess H.W., Vill V. New York: Wiley VCH, 1998. V. I–IV.
2. *Baron M.* // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73. № 5. P. 845.
3. *Gray G.W., Jones B., Narson F.* // J. Chem. Soc. 1957. P. 393.
4. *Demus D., Kunicke G., Keelsen J., Sackmann A.* // Z. Naturforsch. 1968. V. 23a. P. 84.
5. *Nishikawa E., Yamamoto J., Yokoyama H.* // Liq. Cryst. 2003. V. 30. P. 785.
6. *Matukhina E.V., Shchegolikhina O.I., Makarova N.N., Pozdniakova Y.A., Katsoulis D.R., Godovsky Y.K.* // Liq. Cryst. 2001. V. 28. P. 869.
7. *Yoshizawa A., Umezawa J., Ise N., Sato R., Soeda Y., Kusumoto T., Sato K., Hiyama T., Takanishi Y., Takezoe H.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. V. 37. P. 942.
8. *Weissflog W., Lekto I., Pelzl G., Diele S.* // Liq. Cryst. 1995. V. 18. P. 867.
9. *Bata L., Fodor-Csorba K., Szabon J., Kozlovsky M.V., Holly S.* // Ferroelectrics. 1991. V. 122. P. 149.
10. *Kozlovsky M.V., Shibaev V.P., Stakhanov A.I., Weyrauch T., Haase W.* // Liq. Cryst. 1998. V. 24. P. 759.
11. *Barmatov E.B., Pebalk D.A., Polushin S.G., Filippov S.K., Rjumtsev E.I.* // Proc. XL Int. Symp. on Macromolecules. 2004. CD-ROM book abstract.
12. *Rogojin V.B., Polushin S.G., Rjumtsev E.I., Barmatov E.B., Pebalk D.A.* // Proc. Eur. Polymer Federation Congress. 2005. Moscow. CD-ROM book abstract.
13. *Полушин С.Г., Филиппов С.К., Барматов Е.Б., Пебалк Д.А., Рюмцев Е.И.* // Докл. РАН. 2005. Т. 405. № 5. С. 634.
14. *Barmatov E.B., Pebalk D.A., Barmatova M.V.* // Liq. Cryst. 2006. V. 4. P. 621.
15. *Kato T., Frechet M.J.* // Macromol. Symp. 1995. V. 98. P. 311.
16. *Барматов Е.Б., Бобровский А.Ю., Барматова М.В., Шибаев В.П.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1769.
17. *Шаталова А.М., Шандрюк Г.А., Бондаренко Г.Н., Купцов С.А., Тальрозе Р.В., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 2. С. 245.
18. *Шаталова А.М., Шандрюк Г.А., Бодягин М.Б., Купцов С.А., Kresse H., Торгова С.А., Тальрозе Р.В., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 11. С. 1891.
19. *Kato T., Frechet J.M.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 8533.
20. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution / Ed. by Jonsson B., Lindman B., Holmberg K., Kronberg B. New York: Wiley, 1998. P. 438.
21. *Рюмцев Е.И., Агафонов М.А., Цветков В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 1091.
22. Macromolecular Reaction / Ed. by Plate N.A., Litmanovich A.D., Noah O.V. Guildford: Wiley, 1995.

23. *Zhukov S., Borisova T., Barmatov E., Barmatova M., Shibaev V., Stuhn B., Kremer F., Pissis P.* // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 3615.

24. *Petrov M., Anachkova E., Kirov N., Ratajczak H., Baran J.* // J. Mol. Liq. 1994. P. 61.

25. *Kirov N., Fontana M.P., Cavatorta F., Ratajczak H.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. V. 75. P. 303.

26. *Nishikawa E., Samulski E.T.* // Liq. Cryst. 2000. V. 27. № 11. P. 1463.

27. *Kolbe A., Plass M., Kresse H., Kolbe A., Drabowicz J., Zurawinski R.* // J. Mol. Struct. 1997. V. 436–437. P. 161.

28. *Dong J., Ozaki Y., Nakashima K.* // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 1111.

Optically Isotropic Mesophase in Comb-Shaped Copolymers with Side Mesogenic Groups

E. B. Barmatov[a], D. A. Pebalk[b], and M. V. Barmatova[c]

[a] *Faculty of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

[b] *LG Chem Ltd., Krasnopresnenskaya nab. 12, Moscow, 123610 Russia*

[c] *Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Division, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Lavrent'eva 5, Novosibirsk, 630090 Novosibirsk, Russia*

e-mail: ebarmatov@moscow.oilfield.slb.com

Abstract—Two series of comb-shaped copolymers poly(4-(4-cyanobiphenyl-4'-yloxy)butyl acrylate)-*co*-(4-(6-acryloyloxyhexyl-1-oxy)isophthalic acid)) and poly(4-(6-acryloyloxyhexyl-1-oxy)benzoic acid)-*co*-(acrylic acid)) have been prepared by free-radical copolymerization, and their phase diagrams have been constructed. Formation of the optically isotropic phase characterized by the absence of birefringence and high optical activity has been demonstrated for a number of copolymers. At the same time, the DSC curves of these compounds show a well-defined phase transition with the heat of melting equal to 2–5 J/g. Specific features of hydrogen bonding in the copolymers have been studied by IR spectroscopy. It has been speculated that there is correlation between microphase separation between hydrophobic and hydrophilic units in the copolymers and formation of the optically isotropic mesophase.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 2, с. 266–278

УДК 541.64:539.2

СТРОЕНИЕ ГИРОИДНОЙ МЕЗОФАЗЫ, ОБРАЗОВАННОЙ МОНОДЕНДРОНАМИ С ФТОРИРОВАННЫМИ АЛКИЛЬНЫМИ ОКОНЧАНИЯМИ[1]

© 2007 г. С. Н. Чвалун*, М. А. Щербина*, А. Н. Якунин, J. Blackwell***, V. Percec******

**Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук*
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

***Федеральное государственное унитарное предприятие "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова"*
105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

****Case Western Reserve University*
Cleveland, OH 44106-7202 USA

*****University of Pennsylvania*
Philadelphia, PA 19104-6323 USA

Поступила в редакцию 16.05.2006 г.
Принята в печать 05.09.2006 г.

Методами малоугловой рентгеновской дифракции и восстановления карт распределения электронной плотности кубической ячейки исследовано строение трехмерной мезофазы, сосуществующей в широком температурном диапазоне с двумерной колончатой фазой, в ориентированных образцах на основе монодендронов с частично фторированными алкильными окончаниями. Эпитаксиальные соотношения между плоскостями (10) гексагональной и (211) кубической решеток приводят к десятиточечному азимутальному распределению интенсивности для первого рефлекса 211 и шеститочечному для второго рефлекса 220. Наблюдаемая 12-точечная картина рефлекса 220 формируется из-за наличия двойниковых "кристаллитов" трехмерной фазы, в которых ось [110] параллельна оси цилиндров колончатой фазы. Полученные карты распределения электронной плотности показали, что области повышенной электронной плотности, состоящие из фторированных алифатических окончаний, образуют двойную гироидную спираль.

ВВЕДЕНИЕ

Супрамолекулярная химия и химическая нанотехнология относятся к важнейшим направлениям современной науки о материалах. Молекулярное распознавание эндо- и экзорецепторов, их упорядочение и самосборка составляющих элементов приводят к спонтанному образованию функциональных надмолекулярных структур вследствие слабых нековалентных взаимодействий между ними, таких как ван-дер-ваальсовы и электростатические силы, водородные связи и т.п. Направленное манипулирование такими взаимодействиями, чувствительными к изменению температуры и давления, электрического или магнитного поля, к химического составу окружающей среды и т.д., делает возможной супрамолекулярную инженерию молекулярных ансамблей и полимеров и ведет к развитию супрамолекулярного материаловедения.

Использование жестких секторообразных и конических дендронов на основе галловой кислоты в процессах самоорганизации и самосборки [1–3] является перспективным для выявления общих принципов супрамолекулярного дизайна и разработки методов направленного синтеза самособирающихся систем. Фазовое поведение таких материалов (температурные области существования двумерных колончатых или трехмерных кубических фаз различной степени упорядоченности, параметры решетки и их

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32904).

E-mail: chvalun@cc.nifhi.ac.ru (Чвалун Сергей Николаевич).

температурные зависимости, размеры супрамолекулярных агрегатов вблизи точек фазовых переходов) является функцией химического строения и длины боковых заместителей [4–8].

Особый интерес представляют соединения с частично фторированными алкильными окончаниями. В них стабилизируются как упорядоченная, так и неупорядоченная колончатая фаза, изменяется внутренняя структура цилиндров и тип кристаллической решетки [9]. В синтезированном макромономере F6H4-ABG-4EO-OH на основе объемного секторообразного 3,4,5-три(децилоксибензилокси)бензоата с фторированными алкильными окончаниями при температурах, близких к температуре изотропизации, наблюдался термотропный фазовый переход из гексагональной в кубическую фазу симметрии $Ia\bar{3}d$. Однозначное определение пространственной группы возможно благодаря характерному виду малоугловых рентгенограмм – первые, наиболее сильные рефлексы 211 и 220, имеют соответственно десяти- и шеститочечное азимутальное распределение интенсивности. Дополнительным подтверждением симметрии служат обнаруженные эпитаксиальные соотношения при переходе между колончатой и $Ia\bar{3}d$ фазами: ориентация цилиндров в гексагональной фазе совпадает с направлением [111] в кубической решетке, при этом межплоскостные расстояния d_{211} кубической фазы и d_{10} гексагональной фазы одинаковы.

Детальное исследование подобных фазовых переходов при изменении температуры или состава было выполнено для ряда двойных и тройных блок-сополимеров, например полиизопрен–полистирол [10], полиизопрен–полистирол–поливинилпиридин [11]. Наряду с известной [12] последовательностью фазовых превращений (изотропное состояние–кубическая объемноцентрированная–гексагональная–ламелярная фаза) в условиях слабой сегрегации при сложном температурно-механическом воздействии на образцы наблюдали также образование гексагонально перфорированных слоев и би- или триконтинуальных взаимопроникающих кубических структур симметрии $Ia\bar{3}d$ [10, 13]. Эти метастабильные фазы занимали на фазовой диаграмме температура–состав промежуточное положение по составу между колончатой гексагональной фазой и ламелярной. Движущая сила фазовых переходов в блок-сополимерах – микросегрегация различных компонентов, причем конкуренция энергетического (уменьшение поверхностной энергии на границе раздела фаз) и энтропийного (однородное заполнение пространства) факторов приводит к равновесному радиусу кривизны границы раздела, который является функцией температуры и состава, определяя фазовое поведение системы.

Ранее аналогичные фазовые переходы были обнаружены в водных растворах различных липидов [14]. В таких системах были не только построены фазовые диаграммы, но и восстановлено распределение электронной плотности для шести различных кубических решеток. Для симметрии $Ia\bar{3}d$ фаза одной плотности представляет собой пару взаимопроникающих и взаимонепересекающихся сеток, помещенных в матрицу другой плотности. Основная единица такой сетки – трипод, причем два трипода соединяются таким образом, что их плоскости развернуты относительно друг друга на угол 70.53°.

Кубическая фаза в образцах монодендрона F6H4-ABG-4EO-OH является метастабильной и не исчезает при охлаждении вплоть до комнатной температуры [9]; лишь наложение механического поля приводит к переходу трехмерной фазы в двумерную колончатую. Вещество в кубической фазе обладает отрицательным линейным коэффициентом термического расширения (-7.4×10^{-4} K^{-1}) в широком температурном диапазоне (от комнатной температуры до 85°C), по модулю большим, чем для колончатой фазы в одном и том же образце (-5.4×10^{-4} K^{-1}). Такое поведение является необычным и требует дополнительного изучения.

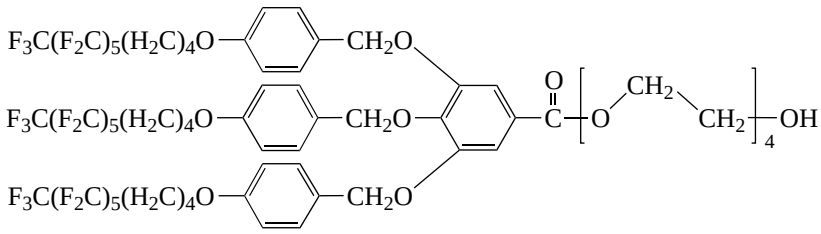
Для исследования строения кубической фазы и ее температурного поведения нами был применен модифицированный метод восстановления распределения электронной плотности [14–17]. Корректное восстановление картины электронной плотности требует измерения интенсивности рентгенографических рефлексов, что влечет за собой решение ряда задач, таких как выделение рефлексов, относящихся к данной фазе, опреде-

ление фактора повторяемости дифракционного пятна и т.д.

Цель настоящей работы – структурное исследование температурного поведения ориентированных образцов на основе монодендронов с частично фторированными алифатическими окончаниями методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служило соединение на основе объемного секторообразного 3,4,5-три(децилоксибензилокси)бензоата с фторированными алкильными окончаниями F6H4-ABG-4EO-OH, химическая формула которого приведена ниже, а методика синтеза детально описана в работе [18].



Исследовали структуру одноосно ориентированных образцов, вытянутых из исходного материала при температурах, соответствующих области существования неупорядоченной колончатой ЖК-фазы [8]. Строение образцов изучали методом рентгеновской дифракции под малыми углами. Для анализа общей картины рентгеновского рассеяния использовали рентгенограммы, полученные на плоскокассетной камере с вращающимся анодом "Elliott GX-13" (CuK_α-излучение, Ni-фильтр) с точечной коллимацией пучка, разрешающая способность 100 нм.

Дифрактометрические измерения проводили в малоугловой камере Кратки с высоким угловым разрешением (полуширина первичного пучка Δs = 0.033 нм$^{-1}$; CuK_α-излучение, Ni-фильтр). Угловой шаг составлял 0.024 нм$^{-1}$, а в области интенсивных узких максимумов 10 гексагональной и 211 и 220 кубической фазы – 0.012 нм$^{-1}$. Время накопления выбирали от 100 до 300 с в зависимости от относительной интенсивности рефлексов. Температурный интервал съемок составлял 15–100°C, температуру поддерживали с точностью ±1.0°C.

Модуль структурного фактора для каждого из наблюдаемых рефлексов определяли из экспериментальных интенсивностей максимумов рентгеновского рассеяния $I(s_{hkl})$ после деления перекрывающихся рефлексов трехмерной мезофазы и гексагональной фазы методом Решингера [19], внесения поправок на эффект двойникования (см. ниже), фактор повторяемости и фактор Лоренца [19, 20]. Полученные данные использовали в дальнейшем для расчета карт распределения электронной плотности в элементарной ячейке:

$$I(s_{hkl}) \sim F_{hkl}^2 mL, \qquad (1)$$

где $s_{hkl} = 4\pi\sin\theta/\lambda$ – волновой вектор рассеяния от плоскости (hkl), 2θ – угол рассеяния, λ – длина волны рентгеновского излучения, F_{hkl}^2 – квадрат структурного фактора, m – фактор повторяемости, $L \sim s_{hkl}^{-2}/\sin\gamma$ – фактор Лоренца, γ – азимутальный угол между положением пятна и меридианом [19].

Согласно общей теории дифракции [19], электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$ в кубической фазе как периодическая функция координат может быть представлена в виде ряда Фурье. Коэффициенты этого ряда являются структурными факторами F_{hkl} индивидуальных рефлексов. В общем случае можно записать

$$\Delta\rho = \rho(\mathbf{r}) - \rho_0 \sim \sum_{hkl} F_{hkl}\exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \qquad (2)$$

Здесь ρ_0 – средняя электронная плотность, x, y, z – координаты точки элементарной ячейки, измеряемые в долях ее параметра. Для центрально симметричной ячейки мнимая часть структурного

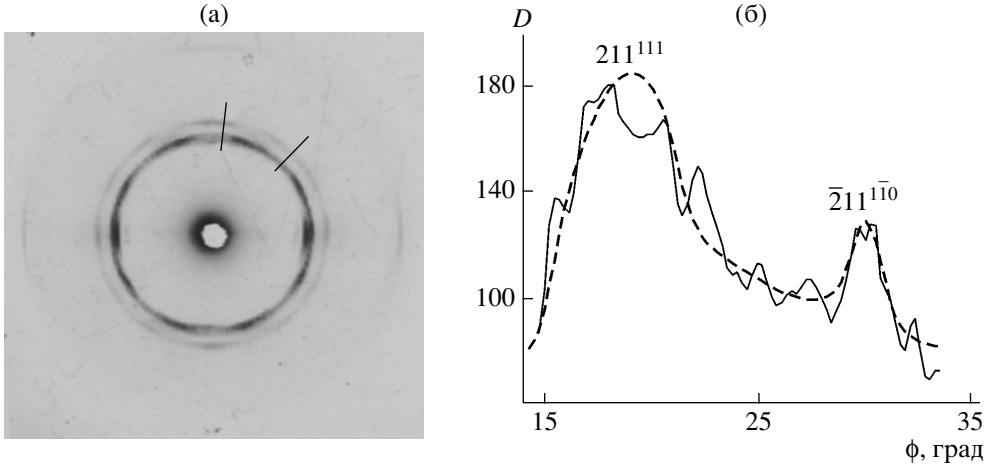


Рис. 1. Малоугловая рентгенограмма образца F6H4-ABG-4EO-OH (а) и азимутальное распределение интенсивности рефлекса 211 в области, отмеченной на рентгенограмме (б). Штриховая линия – огибающая экспериментальной кривой; отмечены дифракционные пятна, полученные отражением от плоскости (211) при ее вращении относительно направления [111] и от плоскости $(2\bar{1}\bar{1})$ при ее вращении относительно направления $[1\bar{1}0]$.

фактора равна нулю, поэтому формулу (2) можно переписать в виде [15, 19]

$$\Delta\rho \sim \sum_{hkl} (\pm)|F_{hkl}| \cos[2\pi(hx + ky + lz)] \qquad (3)$$

(знак "плюс" относится к фазе (*hkl*), равной нулю, а "минус" – к фазе, равной π).

Корректное определение знакового множителя (или фазы) для каждого из наблюдаемых рефлексов является отдельной структурной задачей. Для ее решения предполагали, что имеется тенденция к фазовому разделению между матрицей низкой плотности и фторированными окончаниями, занимающими ~45% от общего объема, как следует из ван-дер-ваальсовых объемов соответствующих мотивов. Кроме того, для выбора правильной комбинации фаз соответствующих рефлексов использовали метод [14], согласно которому четвертый момент средней флуктуации электронной плотности $\langle(\Delta\rho)^4\rangle$ должен принимать минимальное значение. Этот метод был дополнен методом построения трехмерных периодических поверхностей [16] с целью выявления биконтинуальных структур и уточнения набора знаковых множителей для верной комбинации фаз.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже было отмечено во "Введении", полученные экспериментальные данные свидетельствуют о переходе в ориентированных образцах монодендрона с частично фторированными алкильными окончаниями F6H4-ABG-4EO-OH из гексагональной двумерной в кубическую фазу симметрии $Ia\bar{3}d$ при температурах, близких к температуре изотропизации.

Наблюдаемые отношения межплоскостных расстояний, характерное азимутальное распределение интенсивности рефлексов (как угловое положение, так и относительная интенсивность дифракционных пятен) однозначно определяют симметрию $Ia\bar{3}d$ высокотемпературной кубической фазы. Аналогичные метастабильные кубические фазы были описаны в работах, посвященных исследованию блок-сополимеров [10, 21]. Однако существует ряд особенностей рентгеновского рассеяния от образцов F6H4-ABG-4EO-OH, который требует дополнительного изучения.

Обнаруженные ранее [9] эпитаксиальные соотношения между плоскостями (10) двумерной гексагональной и (211) кубической ячеек приводят к совпадению направления осей исходных цилиндров колончатой фазы и пространственных диагоналей [111] в трехмерных "кристаллитах" кубической симметрии, возникших в результате

Межплоскостные расстояния и расположение на малоугловых рентгенограммах рефлексов трехмерно упорядоченной фазы

N	d, нм	$(d_1/d_N)^2$	hkl	γ, град	$I_{отн}^{эксп}$	$I_{отн}^{теор}$
1	4.98	1	211	20	0.74	0.74
				30*	0.27	0.27
				55*	0.14	0.69
				60	0.56	
				75*	0.52	0.55
				90	1	1
2	4.30	4/3	220	0*	0.88	0.87
				35	0.60	0.60
				60*	0.48	0.48
				90	1	1
3	3.08	8/3	400	55	–	–
4	2.73	10/3	420	40	–	–
				75	–	–
5	2.6	11/3	332	10	–	–
				60	–	–
				75	–	–

Примечание. d – межплоскостное расстояние, γ – азимутальное положение рефлекса (угол между дифракционным пятном и меридианом), приведенное с точностью до 2 градусов. $I_{отн}^{эксп}$ и $I_{отн}^{теор}$ – интенсивность дифракционных пятен относительно экваториального пятна того же рефлекса, полученная соответственно из денситограммы дифрактограммы образца (рис. 1) и рассчитанная теоретически для двойниковой гироидной текстуры (Приложение) с учетом фактора повторяемости и фактора Лоренца.

фазового перехода. Наблюдаемая десятиточечная картина первого рефлекса 211 на рентгенограммах изученного образца (рис. 1) получается при свободном вращении обратной решетки вокруг направления [111] из-за пересечения со сферой Эвальда семейства плоскостей (211), образующих с пространственной диагональю кубической решетки углы ±α и ±(180 – α), где α = 19.47° (4 пятна), 61.87° (4 пятна) и 90° (2 экваториальных пятна).

Для второго разрешенного рефлекса 220 кубической решетки симметрии $Ia\bar{3}d$ характерна шеститочечная картина, так как все плоскости (220) можно разбить на две группы по отношению к направлению [111]: шесть плоскостей с суммой индексов, равной нулю, дают вклад в экваториальную часть рефлекса, в то время как остальные шесть – в четыре дифракционных пятна, расположенных под углами ±35.26° и ±180°–35.26° к меридиану. Таким образом, поскольку имеется восемь плоскостей (111), фактор повторяемости для экваториального пятна (8 × 6/2 = 24) в 2 раза больше, чем для диагонального (8 × 6/4 = 12), и экваториальные дифракционные пятна в $2\sin 35.26° = 2/3^{1/2} \approx 1.155$ раза интенсивнее остальных, согласно формуле (1).

В то же время, как видно из малоугловой рентгенограммы образца F6H4-ABG-4EO-OH (рис. 1) и из ее денситограммы, рефлекс 220 состоит из 12 дифракционных пятен: наблюдаются дополнительные меридиональные пятна, столь же интенсивные, как и экваториальные, и четыре пятна под углами ±60° и ±120°. В картине рассеяния первого рефлекса 211 можно также заметить дополнительные дифракционные пятна. Не совпадающее с расчетным угловое положение максимумов обозначено звездочками в таблице.

Следует отметить, что области трехмерного порядка имеют очень большие размеры, о чем свидетельствует зернистая структура рефлексов на рентгенограмме.

Описанные выше отклонения от предсказанных значений для решетки симметрии $Ia\bar{3}d$ со свободным вращением кристаллитов относительно пространственной диагонали [111] кубической

ячейки можно объяснить наличием в образце дополнительной кристаллографической оси вращения $[1\bar{1}0]$, направленной вдоль оси вытяжки: в материале сосуществуют две текстуры с взаимно перпендикулярным расположением "кристаллических" доменов. Слабые рефлексы 10 гексагональной фазы, которые можно заметить на меридиане рентгенограммы (рис. 1), служат подтверждением предлагаемой схемы.

Аналогично текстуре с осью вращения вокруг направления [111] двойниковая текстура характеризуется специфическим распределением интенсивностей рассеяния, что требует обязательного учета при реконструкции распределения электронной плотности, поэтому ниже большое внимание уделено данному аспекту.

Плоскости $(2\bar{2}0)$ и $(\bar{2}20)$ параллельны оси $[1\bar{1}0]$, (220) и $(\bar{2}\bar{2}0)$ – перпендикулярны, а остальные восемь плоскостей семейства (220) расположены под углами ±60° и ±120° к меридиану и соответствуют шеститочечной картине, которая наблюдается при гексагональной упаковке цилиндров, перпендикулярных оси вытяжки. Поскольку имеется 12 плоскостей (110) этой текстуры, фактор повторяемости для экваториального и меридионального пятен равен $12 \times 2/2 = 12$, а для диагонального – $12 \times 8/4 = 24$.

Таким же образом был проведен анализ азимутального распределения интенсивностей рефлекса 211 для двойниковой текстуры. Множество плоскостей (211) распадается на четыре подмножества.

1. Нормали к восьми плоскостям с $hk = -2$ ориентированы под углами ±30° и ±180°–30° к вектору $[1\bar{1}0]$. Этот рефлекс хорошо заметен на рентгенограмме образца F6H4-ABG-4EO-OH (рис. 1).

2. Четыре плоскости с $hk = -1$ дают при вращении относительно направления $[1\bar{1}0]$ отражения под углами ±54.7° и ±180°–54.7° к меридиану. Вследствие их небольшой интенсивности и близости к рефлексу 211, полученному вращением относительно направления [111], эти дифракционные пятна трудно различимы.

3. Восемь плоскостей с $hk = 2$ рассеивают рентгеновские лучи под углами ±73.2° и ±180°–73.2° к меридиану и составляют, как видно из рис. 1, вместе с двумя рефлексами текстуры [111] почти однородную дугу.

4. Остальные четыре плоскости перпендикулярны вектору $1\bar{1}0$. Соответствующие им дифракционные пятна расположены на экваторе рентгенограммы.

Сравнение угловых положений отдельных дифракционных пятен рефлексов 211 и 220 и анализ относительных интенсивностей (см. таблицу и Приложение) показывают хорошее соответствие теоретически рассчитанных для двойниковой гироидной текстуры значений с наблюдаемым рассеянием от образцов F6H4-ABG-4EO-OH.

Наличие дополнительной оси вращения может быть связано с эффектом двойникования "кристаллитов" $Ia\bar{3}d$-фазы. Как отмечено в работе [9], переход из двумерно упорядоченной колончатой в трехмерную кубическую фазу происходит вследствие возникновения с ростом температуры длинноволновых флуктуаций диаметра цилиндров, которые в свою очередь обусловлены микросегрегацией и взаимным упорядочением фторированных углеродных атомов в алифатических окончаниях, приводящих к образованию отдельной непрерывной фазы. При этом оси цилиндров, состоящих из ароматических мезогенных групп в исходной двумерной решетке, совпадают с пространственной диагональю [111] кубической ячейки [10], так как это направление обладает наибольшей плотностью заполнения веществом. Однако увеличение амплитуды флуктуаций диаметра цилиндров может привести к нарушению связности колонн вдоль оси вытяжки и формированию протяженных структур в перпендикулярном направлении (рис. 2). Направление $[1\bar{1}0]$ в трехмерной ячейке, перпендикулярное к оси [111] и совпадающее с направлением одной из ветвей трипода, является стерически наиболее выгодным для формирования перпендикулярных к оси вытяжки "цилиндров" и соответственно новых "кристаллитов" $Ia\bar{3}d$-фазы. В таких "кристаллитах" ось $[1\bar{1}0]$ параллельна оси [111] "кристаллитов", полученных за счет эпитаксиального роста, а произвольное расположение цилиндров в плоскости, перпендикулярной к оси вытяжки, воспринимается как их свободное вращение относитель-

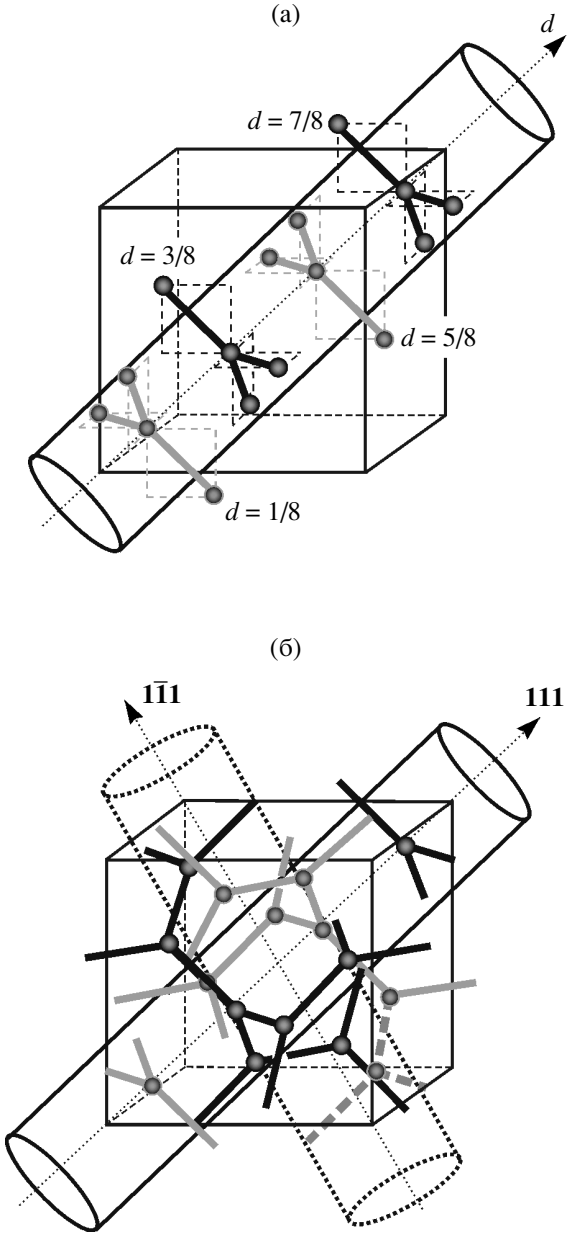


Рис. 2. Механизм двойникования "кристаллитов" гироидной фазы: а – триподы двух взаимонепересекающихся сеток, расположенные вдоль диагонали куба. Показано взаимное расположение цилиндров колончатой фазы и кристаллической решетки гироидной фазы при эпитаксиальных соотношениях d_{211} (кубическая фаза) = d_{10} (гексагональная фаза); б – морфология гироидной фазы. Трипод, отмеченный пунктиром, при охлаждении может служить причиной образования нового цилиндра, из которого при увеличении температуры формируется двойниковый кристаллит гироидной фазы.

но направления [1$\bar{1}$0]. Упомянутые выше слабые меридиональные рефлексы, соответствующие гексагональной фазе (рис. 1), служат дополнительным подтверждением предложенного механизма двойникования.

Другой причиной образования сложной текстуры с осью вращения [1$\bar{1}$0] может быть вытяжка исходного изотропного образца – "пластическое" течение цилиндров в одноосном механическом поле приводит к их взаимной ориентации в основном вдоль оси вытяжки. Однако для колонн, образующих значительные углы с осью вытяжки, такой разворот невозможен, и они ориентируются перпендикулярно направлению оси.

Отметим, что на дифрактограммах ориентированных образцов F6H4-ABG-4EO-OH наблюдалось появление ряда новых узких максимумов (рис. 3а) [9], которые не исчезают при охлаждении вплоть до комнатной температуры. Их интенсивность в последующих циклах нагревание–охлаждение остается практически постоянной. Исключение составляет только пятый рефлекс, интенсивность которого значительно уменьшалась вблизи температуры изотропизации материала. Коэффициент термического расширения, рассчитанный из смещений обнаруженных максимумов, одинаков и составил $\beta \approx -1 \times 10^{-3}$ K^{-1}, что близко к величине, обнаруженной ранее [9]. Появление дополнительных пиков связано с щелевой коллимацией первичного пучка малоугловой камеры Кратки. Переход в кубическую фазу сопровождается образованием когерентно рассеивающих областей трехмерного порядка очень большого размера, что приводит к зернистой структуре дифракционных пятен на рентгенограммах (рис. 1). Это обусловливает расщепление пика на дифрактограмме, а также значительную разницу между видимым и действительным соотношением интенсивности максимумов. Пример происхождения дополнительных пиков в предположении бесконечной высоты приемной щели показан на рис. 3б, из которого следует, что положения максимумов определяются проекцией неэкваториальных дифракционных пятен рефлекса 211. Для слабо ориентированного образца наблюдается (рис. 3а) широкое гало в области небольших значений волнового вектора s, связанное с дугой пятна 211. На фоне этого гало отчетливо видны пики, обусловленные двойникованием кубической фазы и зернистой структурой рефлекса. К сожалению, провести прямое сравнение рентгенограммы и дифрактограммы высокоори-

ентированного образца не представляется возможным, однако можно сделать ряд качественных выводов.

Межплоскостные расстояния, полученные из уравнения Брэгга–Вульфа для пятого и шестого пиков, равны межплоскостным расстояниям 211 и 220 кубической решетки симметрии $Ia\bar{3}d$ при 85°C. Поэтому можно предположить, что оба пика соответствуют экваториальным дифракционным пятнам 211 и 220. Дифракционный максимум $2\bar{1}1$, расположенный под углом 61.87° к меридиану, отделен значительно сильнее от экваториального пятна $2\bar{1}\bar{1}$, что действительно свидетельствует о более высокой ориентации данного образца, которая также определяет отсутствие гало на дифрактограмме (рис. 3). В свою очередь первые три пика могут быть связаны с отдельными крупнокристаллическими зернами трехмерной фазы.

Таким образом, для расчета распределения электронной плотности использовали два наиболее сильных рефлекса 211 и 220, принимая интенсивность остальных рефлексов 400, 420 и 332 не выше 3–5% интенсивности рефлекса 211. С учетом фактора повторяемости и наличия двойниковой текстуры и использованием фазовой комбинации – – + для рефлексов (211), (220) и (400) результаты расчета по формуле (3) приводили к минимальному значению четвертого момента флуктуации электронной плотности, равному 1.82. Отметим, что при противоположных знаках фазовых множителей рефлексов 211 и 220 образуется специальный вид гироидной поверхности – G'-поверхность (рис. 4г), описанная теоретически [16], но экспериментально ранее не наблюдавшаяся. Этот факт послужил дополнительным подтверждением правильности выбора комбинации фаз. Подробное описание модифицированной нами методики восстановления распределения электронной плотности выходит за рамки настоящего исследования и готовится к публикации в ближайшее время.

Полученные карты распределения электронной плотности показали, что области повышенной электронной плотности, состоящие из фторированных алифатических окончаний, образуют двойную гироидную спираль (рис. 4а). Ее формирование при температуре, близкой к температуре изотропизации, связано с тенденцией к сегрегации фторированных окончаний при нагревании. Распределение областей нулевой и пониженной электронной плотности показано на рис. 4б и 4в соответственно. На рис. 5 приведены проекции распределения электронной плотности на взаимно перпендикулярные плоскости $(2\bar{1}\bar{1})$ и (111) в кубе, содержащем восемь элементарных ячеек. Полученные проекции распределения

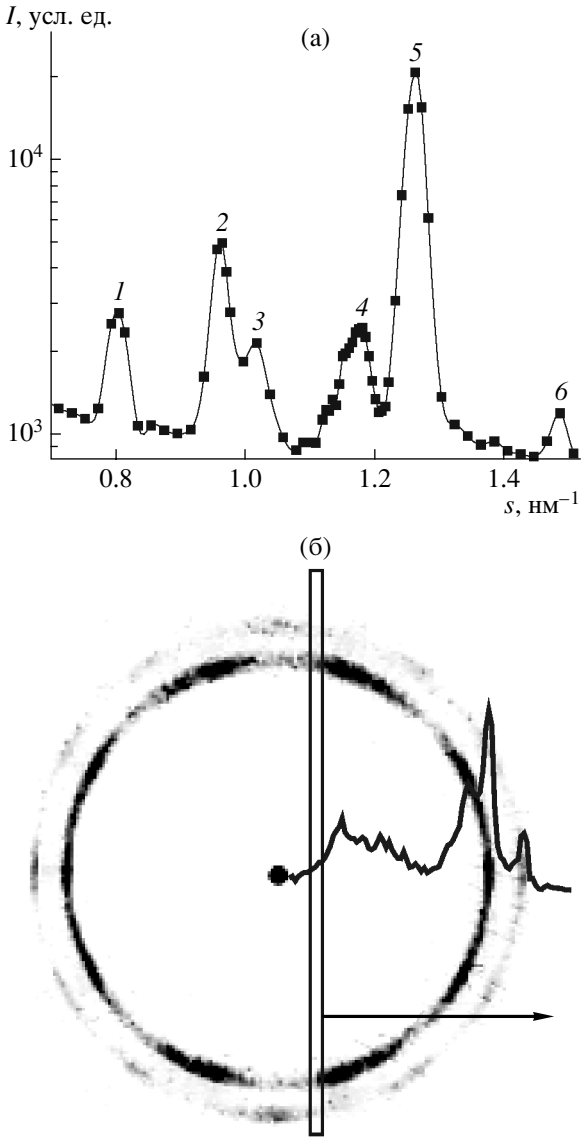


Рис. 3. Малоугловая дифрактограмма высокоориентированного образца F6H4-ABG-4EO-OH (а), а также рентгенограмма образца F6H4-ABG-4EO-OH и ее денситограмма, полученная сканированием вдоль экватора в предположении "бесконечной" высоты щели (черный прямоугольник) и объясняющая образование дополнительных рефлексов (б).

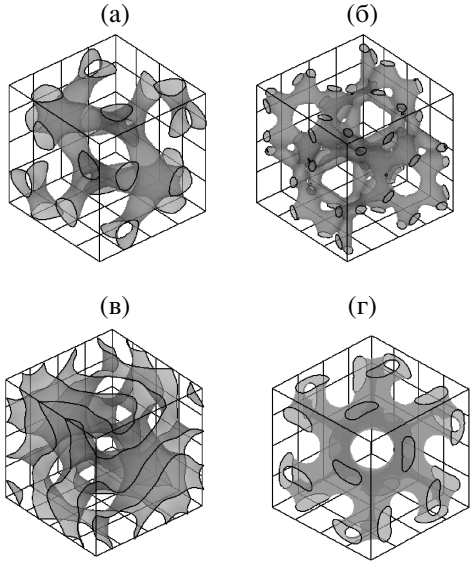


Рис. 4. а – Двойная гироидная спираль, отвечающая областям высокой плотности, которые состоят из фторированных окончаний; б, в – поверхность низкой (б) и близкой к нулевой (в) плотности для фазовой комбинации – – + рефлексов (211), (220) и (400) соответственно, г – *G*'-поверхность для фазовой комбинации – + + тех же рефлексов, описанная в работе [16] в нодальном приближении как поверхность уровня $F_{211} = -0.32$.

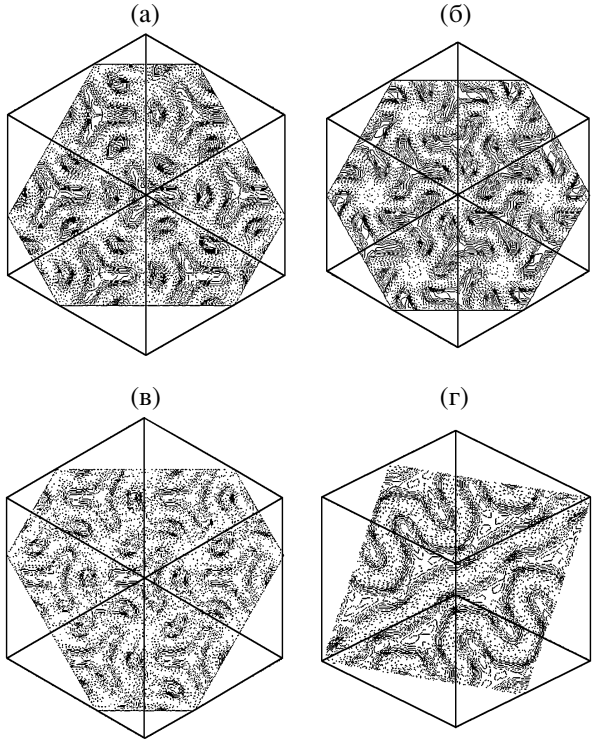


Рис. 5. Изоконтурные линии проекций распределения электронной плотности на взаимно перпендикулярные плоскости (111) (а–в) и $(2\bar{1}\bar{1})$ (г) для фазовой комбинации – – + рефлексов (211), (220) и (400). Расстояние от начала координат – 3/8 главной диагонали (а), 1/2 (б) и 5/8 (в). Показан куб, содержащий восемь элементарных ячеек.

электронной плотности хорошо соответствуют предложенной модели перехода из колончатой в гироидную фазу в соединении F6H4-ABG-4-EO-OH. Центральные части цилиндров, состоящие из этиленоксидных спейсеров, имеют сравнительно низкую электронную плоскость, в то время как фторированные алкильные окончания, составляющие около 45% объема образца, – высокую. При повышении температуры эти окончания сегрегируют, образуя узлы гироидной решетки. Центральные части цилиндров хорошо видны на проекции электронной плотности на плоскость $2\bar{1}\bar{1}$. Расстояние между ними составляет 6.2 нм, что хорошо соответствует диаметру цилиндра двумерной колончатой фазы [9]. Хотя аксонометрическая проекция немного искажает взаимное расположение точек, на проекции распределения электронной плотности на плоскость 111 легко можно наблюдать гексагональную симметрию областей пониженной электронной плотности.

Образование трехмерно упорядоченных структур ($Pm\bar{3}n$, $Im\bar{3}m$ [15, 22], $Ia\bar{3}d$ [9], $P4_2/mnm$ [23]) обнаружено для большого числа дендронов на основе галловой кислоты. Как показано в работе [24], угол при основании конуса является важнейшим параметром, определяющим размеры формирующейся мицеллы и количество молекул в ней. Так, при повышении температуры возрастает количество *гош*-конформеров в алкильных окончаниях и соответственно уменьшается их длина, что приводит к увеличению эффективного конического угла молекулы – размер мицеллы при нагревании уменьшается. Данный механизм объясняет отрицательный коэффициент температурного расширения кубической мезофазы, который был обнаружен ранее [9]. Для соединения F6H4-ABG-4EO-OH конический угол исходно невелик, поэтому в широком диапазоне температур термодинамически стабильной для него является колончатая фаза. Поскольку этиленоксидные спейсеры расположены у вершины конического угла, образованного молекулой,

электронная плотность здесь высока. Как уже было отмечено выше, при повышении температуры происходит сегрегация фторированных окончаний, что приводит к изменению формы молекулы – угол при основании увеличивается, и в области этиленоксидных спейсеров электронная плотность уменьшается (рис. 5б). Кроме того, уменьшается кривизна межфазной границы. При объемной доле фторированных областей $f \sim 45\%$ это способствует формированию биконтинуальной структуры с нулевой средней кривизной, в которой одна фаза представляет собой пару взаимопроникающих (rod-like) сеток, помещенных в матрицу другой. Увеличение количества фторированных атомов в алкильном окончании, равносильное изменению энергии межфазного взаимодействия, и соответственно кривизны поверхности (конического угла молекулы) может привести к переходу не в гироидную, а в ламелярную фазу.

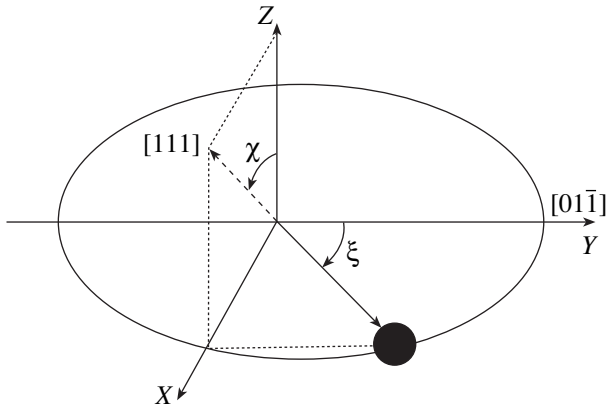


Рис. 6. Взаимное расположение осей свободного вращения в двойниковой гироидной текстуре и используемой системы координат. Угол ξ определяет азимутальное направление на дифракционное пятно рефлекса (220) относительно оси [01$\bar{1}$], угол χ фиксирует поворот вокруг оси второй структуры.

ПРИЛОЖЕНИЕ

При анализе интенсивности дифракционных пятен в двойниковой гироидной текстуре со свободным вращением относительно осей [111] и [01$\bar{1}$] учет фактора повторяемости и фактора Лоренца является отдельной задачей. Сложность такого учета заключается в том, что для двойниковых кристаллитов свободное вращение обратной решетки происходит вокруг направления [01$\bar{1}$], которое в свою очередь свободно вращается относительно [111] (рис. 6).

Пусть угол ξ характеризует азимутальное направление на дифракционное пятно относительно оси [01$\bar{1}$]. Тогда косинус угла γ между вектором (sinξ, cosξ, 0), определяющим это направление, и направлением [111] (sinξ, 0, sinξctgχ) равен

$$\cos\gamma = \sin\xi\sin\chi, \qquad (4)$$

где ξ принимает значения 0 и π для меридионального рассеяния, π/2 и 3π/2 для экваториального и π/3, 2π/3, 4π/3, 5π/3 для диагональных пятен рефлекса 220.

На рис. 7 показаны картины рассеяния от монокристаллов $Ia\bar{3}d$-фазы при их вращении вокруг оси [01$\bar{1}$]. Последовательные повороты оси [111] на угол χ = 0° (а), 54.74° (б) и 70.53° (в) обусловливают пересечение всех возможных дифракционных пятен рефлекса 220 со сферой Эвальда.

Два экваториальных рефлекса 022 и $0\bar{2}\bar{2}$ встречаются при повороте на угол 54.74° (рис. 7б), давая вклад в два дифракционных пятна. Так как существует 12 различных плоскостей семейства (110), для каждой из которых справедлив проводимый анализ, интенсивность этих пятен пропорциональна

$$\frac{I_e^{110}}{I_0} = \frac{12 \times 2}{2\sin(\arccos(\sin(54.74°)\sin(90°)))} = 20.8 \qquad (5)$$

Здесь и в дальнейшем принимали фактор Лоренца равным

$$L = \frac{1}{\sin\gamma}, \qquad (6)$$

где γ – азимутальное положение дифракционного пятна относительно оси 111, пренебрегая зависимостью от угла рассеяния, поскольку изучаются относительные интенсивности пятен одного и того же рефлекса.

Четыре диагональных пятна образованы отражением от восьми плоскостей (220), четыре из ко-

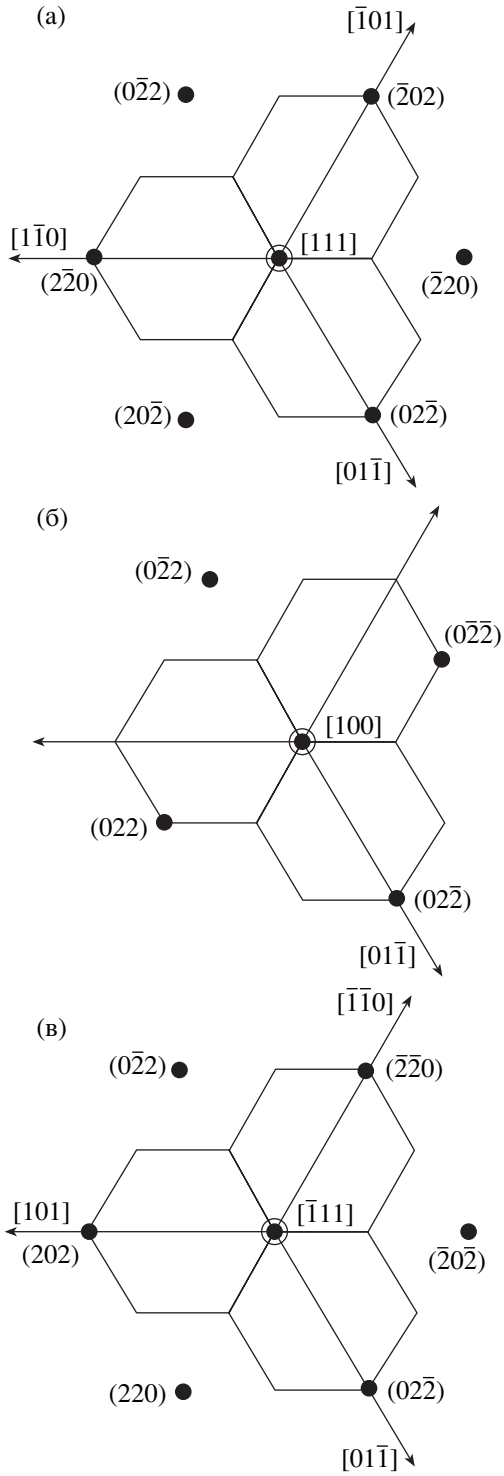


Рис. 7. Последовательные повороты вокруг оси [01$\bar{1}$], которая перпендикулярна направлению [111], на угол χ = 0° (а), 54.74° (б) и 70.53° (в). Каждая картина соответствует плоскому сечению кристаллической решетки в обратном пространстве.

торых встречаются на рис. 7а, а четыре – на рис. 7в. Таким образом, для диагональных пятен имеем

$$\frac{I_d^{110}}{I_0} = \frac{12}{4}\left(\frac{4}{\sin(\arccos(\sin(0°)\sin(60°)))} + \frac{4}{\sin(\arccos(\sin(70.53°)\sin(60°)))}\right) = 32.8 \quad (7)$$

Для меридиональных рефлексов (0$\bar{2}$2) и (02$\bar{2}$) фактор Лоренца пропорционален [20] величине

$$L = \frac{1}{0.815\beta} \quad (8)$$

(β – азимутальная полуширина дифракционного пятна, выраженная в радианах). Используя денситограмму рентгенограммы на рис. 1, получаем $\beta = 14° = 0.244$ рад, и

$$\frac{I_m^{110}}{I_0} = \frac{12}{0.815\beta} = 60.3 \quad (9)$$

Аналогичный анализ, проведенный для текстуры с вращением относительно оси 111, дает следующие результаты. Существует восемь плоскостей семейства (111), при этом шесть плоскостей (220) вносят вклад в два экваториальных пятна, а шесть – в четыре диагональных, расположенных под углами ±35.26° и ±180°–35.26° к меридиану. Таким образом,

$$\frac{I_e^{111}}{I_0} = \frac{8\times 6}{2} = 24 \quad (10)$$

$$\frac{I_d^{111}}{I_0} = \frac{8\times 6}{4\sin(35.26°)} = 20.8 \quad (11)$$

Сравнивая выражения (5), (7), (9)–(11) и экспериментально определенные относительные интенсивности дифракционных пятен (таблица), определяли долю *x* текстуры с вращением относительно оси [111] в общем рассеянии от кристаллитов гироидной фазы. Для диагональных пятен двух текстур получали следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} \dfrac{I_d^{111}}{I_{экв}} = \dfrac{x \times 20.8}{I_{экв}} = 0.6 \\ \dfrac{I_d^{110}}{I_{экв}} = \dfrac{(1-x) \times 32.8}{I_{экв}} = 0.48, \end{cases} \quad (12)$$

откуда

$$x = 0.66 \quad \text{и} \quad I_{экв} = 22.98 \quad (13)$$

Относительные интенсивности дифракционных пятен, рассчитанные из параметров (13), приведены в таблице. Такой же анализ был проведен для рефлекса (211). Хорошее соответствие экспериментальных и рассчитанных теоретически интенсивностей дифракционных пятен является дополнительным подтверждением правильности принятой модели строения двойниковой гироидной структуры в образцах дендронов F6H4-ABG-4EO-OH.

Авторы благодарят Ф.А. Максимова и А.В. Миронова за техническую помощь в разработке программы расчета распределения электронной плотности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Percec V., Johansson G., Heck J., Ungar G., Batty S.V.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. 1993. № 13. P. 1411.
2. *Percec V., Heck J., Tomazos D., Falkenberg F., Blackwell H., Ungar G.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. 1993. № 22. P. 2799.
3. *Percec V., Heck J., Johansson G., Tomazos D.* // Macromol. Symp. 1994. V. 77. P. 237.
4. *Kwon Y.K., Chvalun S., Schneider A.-I., Blackwell J., Percec V., Heck J.A.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 21. P. 6129.
5. *Kwon Y.-K., Chvalun S.N., Blackwell J., Percec V., Heck J.A.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 5. P. 1552.
6. *Чвалун С.Н., Kwon Y.-K., Blackwell J., Percec V.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 12. С. 1978.
7. *Chvalun S.N., Blackwell J., Cho J.D., Kwon Y.K., Percec V., Heck J.A.* // Polymer. 1998. V. 39. № 19. P. 4515.
8. *Чвалун С.Н., Щербина М.А., Быкова И.В., Blackwell J., Percec V., Kwon Y.-K., Cho J.D.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 1. С. 40.
9. *Чвалун С.Н., Щербина М.А., Быкова И.В., Blackwell J., Percec V.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 12. С. 2134.
10. *Förster S., Khandpur A.K., Zhao J., Bates F.S., Hamley I.W., Ryan A.J., Bras W.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 23. P. 6922.
11. *Mogi Y., Nomura M., Kotsuji H., Ohnishi K., Matsushita Y., Noda I.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 23. P. 6755.
12. *Matsen M.W., Bates F.S.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 4. P. 7641.
13. *Hajduk D.A., Harper P.E., Gruner S.M., Honeker C.C., Kim G., Thomas E.L., Fetters L.J.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 13. P. 4063.
14. *Mariani P., Luzzati V., Delacroix H.* // J. Mol. Biol. 1988. V. 204. P. 165.
15. *Balagurusamy V.S.K., Ungar G., Percec V., Johanson G.* // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 9. P. 1539.
16. *Wohlgemuth M., Yufa N., Hoffman J., Thomas E.L.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 17. P. 6083.
17. *Yakunin A.N.* // Central Eur. J. Phys. 2004. V. 2. № 3. P. 535.
18. *Percec V., Heck J., Johansson G., Tomazos D., Kawasumi M., Ungar G.* // J. Macromol. Sci. A. 1994. V. 31. № 8. P. 1031.
19. *Guinier A.* Theorie et Technique de la Radiocristallographie. Paris: Dunod, 1956.
20. *Alexander L.E.* X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science. New York: Wiley, 1969.
21. *Vigild M.E., Almdal K., Mortensen K., Hamley I.W., Fairclough J.P.A., Ryan A.J.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 17. P. 5702.
22. *Percec V., Cho W.-D., Ungar G., Yeardley D.J.P.* // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 7. P. 1302.
23. *Ungar G., Liu Y., Zeng X., Percec V., Cho W.-D.* // Science. 2003. V. 299. № 5610. P. 1208.
24. *Ungar G., Percec V., Holerca M.N., Johanson G., Heck J.A.* // Chem. Eur. J. 2000. V. 6. № 7. P. 1258.

Structure of Gyroid Mesophase Formed by Monodendrons with Fluorinated Alkyl Tails

S. N. Chvalun[a], M. A. Shcherbina[a], A. N. Yakunin[b], J. Blackwell[c], and V. Percec[d]

[a] *Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia*

[b] *Karpov Institute of Physical Chemistry, Federal State Unitary Enterprise, ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 105064 Russia*

[c] *Case Western Reserve University, Cleveland, OH 44106-7202 USA*

[d] *University of Pennsylvania, Philadelphia, PA 19104-6323 USA*

e-mail: chvalun@cc.nifhi.ac.ru

Abstract—The structure of a three-dimensional mesophase has been studied by the methods of small-angle X-ray diffraction and reconstruction of electron-density maps of the cubic lattice. In the oriented samples based on monodendrons with partially fluorinated alkyl tails, this mesophase has been shown to coexist with a two-dimensional columnar phase through a wide temperature interval. Epitaxial relationships between (10) planes of the hexagonal lattice and (211) planes of the cubic lattices lead to the ten-point pattern of azimuthal intensity distribution for the first X-ray 211 reflection and to the six-point intensity distribution for the second 220 reflection. The observed 12-point pattern of the 220 reflection is due to the presence of twinning "crystallites" of the three-dimensional phase, and their [110] axis is parallel to the axis of cylinders in the columnar phase. The reconstructed electron-density maps show that the regions with increased electron density, which are composed of fluorinated aliphatic tails, form a bicontinuous gyroid structure.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 2, с. 279–287

УДК 541.64:539.199

ВЛИЯНИЕ ПРОТОНИРОВАНИЯ НА КОНФОРМАЦИИ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ[1]

© 2007 г. Н. В. Лукашева, А. А. Даринский

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

Поступила в редакцию 17.10.2005 г.
Принята в печать 31.07.2006 г.

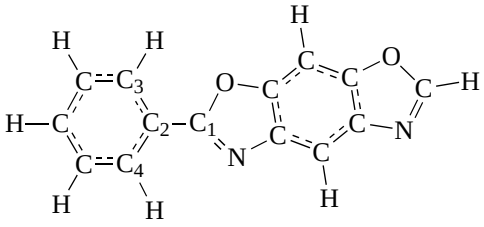
Полуэмпирическим квантово-химическим методом AM1 выполнены расчеты конформаций, барьеров внутреннего вращения, а также энергий изгибных деформаций молекул, моделирующих фрагменты цепи жесткоцепного полимера поли(*п*-фениленбензо-*бис*-оксазола). Модельные молекулы включали несколько гетероциклов и по размеру превышали мономерное звено указанного полимера, которое состоит из одного гетероцикла и фениленового цикла. Для молекул, в которых все гетероциклы дважды протонированы (по атомам азота), оптимальной является плоская конформация цепи (как и для незаряженных молекул). В то же время барьеры внутреннего вращения в таких молекулах понижаются по сравнению с нейтральной молекулой. Однако, если в молекуле протонированы не все гетероциклы, барьеры оказываются существенно выше, чем в нейтральной молекуле. Для молекул, в которых все гетероциклы четырежды протонированы (по атомам азота и по атомам кислорода), расчет оптимальных конформаций проводили также методом ab initio. Для этих молекул оптимальной оказывается конформация, в которой фенильные циклы и гетероциклы повернуты относительно друг друга почти на 50°. В данном случае высота барьеров даже ниже, чем в молекулах с дважды протонированными гетероциклами. Для жесткости цепи поли(*п*-фениленбензо-*бис*-оксазола) на изгиб эффект протонирования оказывается слабым.

Жесткоцепные ароматические гетероциклические полимеры обычно обладают высокими механическими характеристиками вдоль оси ориентации, термоокислительной стабильностью, устойчивостью к агрессивным средам, а также нелинейными оптическими свойствами [1–6]. Ароматические гетероциклические полимеры растворяются в сильных протонирующих кислотах. Протонирование позволяет получить растворы этих полимеров. В результате присоединения протонов к макромолекуле меняется энергия внутримолекулярных взаимодействий, поэтому конформация и подвижность протонированной макромолекулы могут отличаться от этих характеристик для незаряженной молекулы. Существует ряд работ, посвященных данному вопросу. В частности, в работе [7] изучали влияние протонирования на конформацию и барьеры внутреннего вращения макромолекулы типичного представителя класса жесткоцепных полимеров – поли(*п*-фениленбензо-*бис*-оксазола) (**ПБО**). Методами квантовой химии были выполнены расчеты для молекулы, моделирующей фрагмент цепи ПБО, отвечающий мономерному звену, состоящему из одного фениленового цикла (**Ф**) и одного гетероцикла (**Г**) (бензо-*бис*-оксазола). В модельной молекуле к концам этого фрагмента присоединены атомы водорода (рис. 1а). Оказалось, что как для незаряженного, так и для протонированного мономерного звена минимуму энергии отвечает конформация, в которой оба циклических фрагмента лежат в одной плоскости. Расчеты показали, что протонирование существенно влияет на высоту барьера внутреннего вращения вокруг связи С–С между фенильным циклом и гетероциклом. Его величина возрастает с 10.55 кДж/моль для нейтральной молекулы до 16.83 и 31.28 кДж/моль для молекул, содержащих один или два протона соответственно.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 05-03-32450а), Московского научно-технического центра и Европейского отдела аэрокосмических исследований (проект 2229).

E-mail: adar@imc.macro.ru (Даринский Анатолий Анатольевич).

(а)



(б)

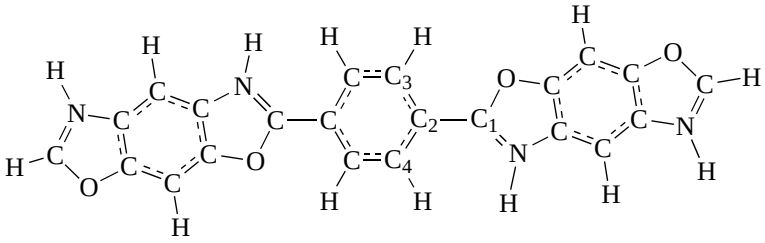


Рис. 1. Структуры модельных молекул для мономерного звена ПБО (Ф–Г) (а) и фрагмента основной цепи ПБО из двух гетероциклов и фенильного цикла (Г–Ф–Г) (б).

Представляет интерес влияние протонирования на изгибную жесткость цепи полимера. Экспериментальные исследования растворов ПБО и таких жесткоцепных полимеров, как поли(*n*-фениленбензо-*бис*-тиазол) и поли-*n*-фенилен [8, 9] показали, что они существенно более гибкие, чем можно было ожидать исходя из их стержнеобразной молекулярной топологии. Результаты моделирования методом молекулярной динамики изолированных незаряженных цепей таких полимеров [10] свидетельствуют о том, что источником их гибкости являются изгибные деформации. В частности, в случае ПБО в результате изгиба цепи либо у атома углерода гетероцикла, либо у атома углерода фенильного цикла происходит нарушение плоскостного строения цепи, а именно, выход связи, соединяющей циклические фрагменты цепи, из плоскости одного из них. В результате расчетов энергий изгиба, выполненных в работе [7] для протонированных мономерных звеньев Ф–Г(1+) и Ф–Г(2+) методом AM1, обнаружено, что протонирование слабо влияет на деформационные характеристики мономера.

Выводы, сделанные на основании расчетов для мономерного звена ПБО, были перенесены на полимерную цепь. Однако следует иметь в виду, что в полностью протонированных цепях ПБО каждый фенильный цикл имеет протонированные гетероциклы с обеих сторон, что может повлиять как на равновесную конформацию, так и на высоту и положение барьера внутреннего вращения цепи, а также сказаться на ее деформационных характеристиках. Поэтому в настоящей работе мы провели расчеты для молекул, моделирующих фрагменты цепи, по размеру превышающие мономерное звено. Как и для мономерного звена, на концах модельных молекул для более длинных фрагментов цепи помещали атомы водорода. В дальнейшем молекулы, в которых все гетероциклы протонированы, будем называть полностью протонированными или протонированными молекулами, а молекулы, в которых из двух последовательных по цепи гетероциклов один протонирован, а второй не содержит зарядов – частично протонированными молекулами.

Как будет показано ниже, рассмотрение более длинных, чем мономерное звено, молекул приводит к выводу, что барьеры внутреннего вращения в полностью протонированной цепи не только не повышаются, но даже несколько понижаются по сравнению с нейтральной молекулой. Однако в частично протонированной молекуле барьеры существенно выше, чем в нейтральной молекуле.

МОДЕЛЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

В работе рассмотрены *цис*-изомерные молекулы ПБО, поскольку этот полимер технологиче-

ски более предпочтителен [8, 9]. Термин "*цис*" здесь относится к положению двух атомов кислорода (или атомов азота) в гетероцикле. В *цис*-стереоизомерах оба однотипных атома находятся по одну сторону от длинной оси гетероцикла. Расчеты были выполнены как для незаряженных, так и для заряженных молекул. Как показано в работе [7], протонирование атомов азота энергетически более предпочтительно, поэтому такой случай реализуется, как правило, в сильных кислотах. Однако в очень сильных кислотах (например, метан-сульфоновая или хлор-сульфоновая [11]) каждый гетероцикл может присоединять до четырех протонов (протоны кроме атомов азота могут присоединяться и к атомам кислорода). Поэтому расчеты были проведены для молекул, содержащих дважды протонированные (по атомам азота) гетероциклы, а также для молекул с четырежды протонированными (по атомам азота и атомам кислорода) гетероциклами. В основном расчеты были выполнены для молекул Ф–Г и Г–Ф–Г (рис. 1). Для нейтральной молекулы и молекулы с дважды протонированными гетероциклами были рассмотрены также более длинные последовательности циклов Ф–Г–Ф–Г–Ф и Г–Ф–Г–Ф–Г–Ф–Г. Для расчетов оптимальных конформаций, барьеров внутреннего вращения и энергий изгибных деформаций незаряженных молекул и молекул с дважды протонированными гетероциклами использовали полуэмпирический квантовохимический метод AM1 программы HyperChem (версия 6). Расчеты этим методом конформаций и барьеров внутреннего вращения для незаряженных макромолекул ПБО хорошо согласуются с расчетами ab initio и экспериментальными данными [7]. Оптимальные конформации и барьеры внутреннего вращения молекул, содержащих четырежды протонированные гетероциклы, были рассчитаны с помощью методов ab initio (в малом (RHF/3-21G) и среднем (RHF/6-31G базисах) и AM1.

Стартовые структуры для расчетов оптимальных конформаций незаряженных молекул строили с использованием стандартных значений валентных связей и валентных углов для циклических фрагментов. Для расчетов оптимальной геометрии протонированных молекул в качестве стартовых структур были взяты нейтральные молекулы в энергетически наиболее выгодных конформациях.

Минимизацию энергии проводили при полной оптимизации геометрии молекулы. При расчетах зависимости энергии молекулы от угла вращения вокруг связи между фенильным циклом и гетероциклом в качестве начальной выбирали конформацию, отвечающую минимуму энергии. Торсионный угол меняли с шагом 10° в интервале 0–180° при полной оптимизации по всем остальным параметрам. В более длинных молекулах варьировали один из углов у центрального фенила (рис. 1б), а другие торсионные углы оптимизировали вместе с другими параметрами. Оптимальная геометрия, получаемая на каждом предыдущем шаге, была использована как стартовая для каждого последующего значения угла внутреннего вращения.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Нейтральные и дважды протонированные молекулы Ф–Г и Г–Ф–Г

Для описания взаимной ориентации гетероцикла и фенильного цикла, меняющейся при вращении вокруг одинарной связи С–С между ними, можно использовать четыре угла: О–С1–С2–С3, О–С1–С2–С4, N–С1–С2–С3 и N–С1–С2–С4. Для представления результатов расчетов был выбран один из этих углов О–С1–С2–С3 (φ на рис. 1). Расчеты показали, что в случае незаряженных и дважды протонированных молекул Ф–Г и Г–Ф–Г все циклические фрагменты плоские. Кроме того, существуют два минимума энергии, которым отвечают две конформации; в каждой из них фенильные циклы и гетероциклы расположены в одной плоскости. (φ = 0° и 180°). Для молекул Ф–Г указанные конформации эквивалентны, и соответственно их энергии равны. Для молекул Г–Ф–Г эти конформации различаются взаимной ориентацией гетероциклов. Угол φ = 0° соответствует конформации, в которой атомы кислорода расположены по разные стороны от длинной оси молекулы (рис. 1б), а φ = 180° – конформации, в которой атомы кислорода обоих гетероциклов находятся по одну сторону от длинной оси молекулы. Энергии данных конформаций несколько различны. Так для нейтральных молекул такое различие несущественно (0.13 кДж/моль), а для дважды протонированных молекул один минимум глубже другого на ~0.54 кДж/моль.

Конформации с φ = 0° были выбраны в качестве стартовых при расчетах потенциалов внут-

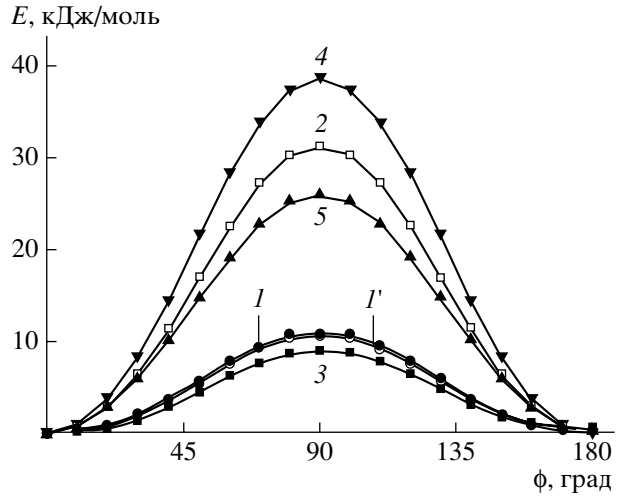


Рис. 2. Зависимости энергий от угла внутреннего вращения для модельных молекул Ф–Г (*1*), Г–Ф–Г (*1'*), Ф–Г(2+) (*2*), Г(2+)–Ф–Г(2+) (*3*) и Г–Ф–Г(2+) для вращений вокруг связей между фенильным циклом и протонированным (*4*) и незаряженным (*5*) гетероциклами.

реннего вращения. На каждом шаге по углу φ все четыре угла, определяющие взаимную ориентацию примыкающих к оси вращения связей фенильного цикла и гетероцикла, меняли согласованно, чтобы не нарушить плоскостного строения циклических фрагментов. Результаты расчетов приведены на рис. 2 (кривые *1*, *1'*, *2*, *3*). Положению максимума конформационной энергии для молекул Ф–Г и Г–Ф–Г отвечает угол φ = 90°. Для нейтральных молекул добавление второго гетероцикла не меняет положений минимума и максимума энергии, а только незначительно влияет на высоту барьера внутреннего вращения (он возрастает от 10.55 до 10.76 кДж/моль) (рис. 2, кривые *1*, *1'*). Таким образом, оптимальные конформации и барьеры в молекулах, соответствующих мономерному звену и трехзвенному фрагменту цепи ПБО, совпадают, следовательно, при расчетах конформационных характеристик незаряженных макромолекул можно ограничиться рассмотрением только мономерного звена.

Как оказалось, для протонированных молекул это не так. Хотя при переходе от молекулы Ф–Г(2+) к молекуле Г(2+)–Ф–Г(2+) (рис. 2, кривые *2* и *3*) положения минимума и максимума не изменяются, высота барьера резко уменьшается от 31.28 до 8.83 кДж/моль и становится даже несколько ниже, чем в нейтральной молекуле. Следует отметить, что минимуму энергии при каждом фиксированном значении угла вращения вокруг одной из связей между циклами отвечает такая конфигурация молекулы, в которой фенильный цикл и второй гетероцикл лежат в одной плоскости.

Чтобы выяснить, как скажется на высоте барьера удлинение цепи, аналогичные расчеты проведены для молекулы Ф–Г(2+)–Ф–Г(2+)-Ф. Расчет зависимости конформационной энергии от угла внутреннего вращения был выполнен для связи между одним из гетероциклов и фенильным циклом, расположенным в центральной части молекулы (рис. 1б). Расчет показал, что минимумам энергии молекулы по-прежнему отвечают плоские конформации, а высота барьера меняется слабо (8.21 кДж/моль) по сравнению с молекулой Г(2+)–Ф–Г(2+). При каждом фиксированном значении угла вращения минимуму энергии отвечала плоская конфигурация частей молекулы по одну и по другую сторону от связи вращения. Дальнейшее удлинение молекулы существенно не сказывается на высоте барьера.

Таким образом, в дважды протонированных макромолекулах ПБО барьер внутреннего вращения понижается по сравнению с незаряженной молекулой полимера, а оптимальная конформация не изменяется.

Для молекул Ф–Г(4+) и Г(4+)–Ф–Г(4+), содержащих четырежды протонированные гетероциклы, даже оптимальные конформации оказываются разными. В первом случае гетероцикл и фенильный цикл лежат в одной плоскости, а во втором фенильный цикл развернут почти на 50° из плоскости, образованной гетероциклами. Оказалось, что барьер внутреннего вращения в молекуле Г(4+)–Ф–Г(4+) понижается по сравнению как с незаряженной молекулой, так и с дважды протонированной молекулой и составляет ~5.86 кДж/моль.

Для оценки влияния протонирования на жесткость цепи ПБО при изгибе незаряженной и протонированной молекул Г–Ф–Г были проведены расчеты энергий деформаций, связанных с выходом связи С–С между гетероциклом и фениленовым циклами из плоскости одного из них. Оказалось, что, как и для мономерного звена [7], величины энергий в обоих случаях практически совпадают, т.е. протонирование не сказывается на жесткости цепи ПБО на изгиб. Оценки коэф-

фициента изгибной упругости дали величину 0.044 кДж/моль град^2.

Частично протонированная молекула

Полученные выше результаты имеют отношение к полностью протонированной цепи. Такая ситуация наблюдается либо при растворении в чистой кислоте, либо в кислоте с небольшим содержанием воды Известно, однако, что при добавлении большого количества воды [11–13], заряженные цепи частично депротонируются.

Был рассмотрен случай, когда из двух последовательных по цепи гетероциклов молекулы Г–Ф–Г один дважды протонирован по атомам азота, а второй не содержит зарядов. Минимумам энергии, как и у полностью протонированной молекулы, отвечают плоские конформации (φ_1 = {0°, 180°} и φ_2 = {0°, 180°}). Расчет барьера вращения вокруг связи, соединяющей фениленовый цикл с протонированным гетероциклом, показал, что высота барьера резко возрастает по сравнению с нейтральной молекулой и становится равной ~38.77 кДж/моль (рис. 2, кривая *4*). Для второй связи, соединяющей фениленовый цикл с непротонированным гетероциклом, высота барьера достигает 25.87 кДж/моль (рис. 2, кривая *5*), что также значительно выше, чем в нейтральной молекуле.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчеты показали, что при протонировании высота барьера внутреннего вращения меняется таким образом, что в полностью протонированных молекулах барьер понижается, а в частично протонированных – повышается. Какие факторы могут приводить к различиям в высотах барьеров внутреннего вращения незаряженной и протонированной молекул? Это потеря делокализации заряда при повороте фенильного цикла из копланарного с гетероциклом состояния и изменение энергии кулоновских взаимодействий в ходе поворота.

Потерю делокализации можно оценить по изменениям порядка связи, вокруг которой происходит вращение. На рис. 3 приведены зависимости порядка связи от величины торсионного угла для нейтральной и дважды протонированной молекул Г–Ф–Г и, для сравнения, дважды протонированной молекулы Ф–Г. Видно очень большое различие между результатами. Вместо резкого уменьшения порядка связи (Δ(0°–90°) = 0.195) для протонированной молекулы Ф–Г, в ~5 раз превышающего изменение порядка связи (Δ = 0.036) для нейтральной молекулы, в случае протонированной молекулы Г–Ф–Г порядок связи меняется только на 0.063. Этот эффект проявляется и в изменении длины связи. Так, если в нейтральной молекуле Ф–Г длина связи меняется от 1.454 Å при 0° до 1.460 Å при 90°, то в протонированной длина связи увеличивается от 1.421 Å (0°) до 1.451 Å (90°). В то время как в протонированной молекуле Г–Ф–Г удлинение связи менее значительно (от 1.458 Å (0°) до 1.470 Å (90°)).

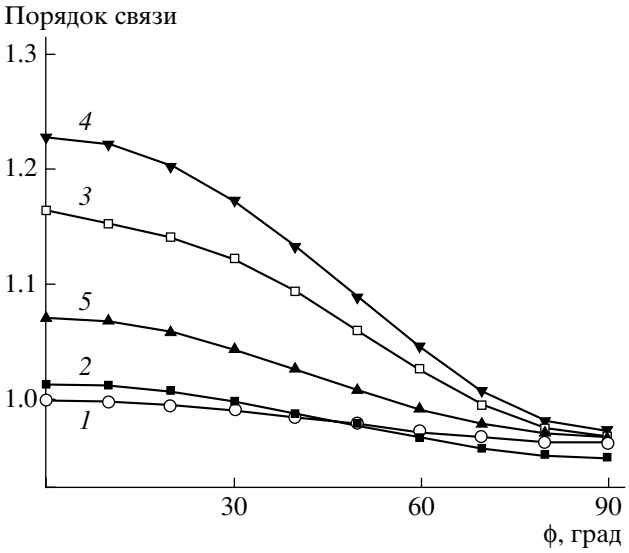


Рис. 3. Порядок связи как функция угла внутреннего вращения для модельных молекул Г–Ф–Г (*1*), Г(2+)–Ф–Г(2+) (*2*), Ф–Г(2+) (*3*) и Г–Ф–Г(2+) для вращений вокруг связей между фенильным циклом и протонированным (*4*) и незаряженным (*5*) гетероциклами.

Различия в делокализации заряда для молекул различной длины и ее изменения при вращении вокруг связи между циклами проявляются также и в распределении зарядов между атомами. Так, при увеличении длины нейтральной молекулы распределение зарядов меняется слабо, в то же время для протонированной молекулы различие в распределении зарядов при переходе от Ф–Г к Г–Ф–Г очень велико – особенно для атомов, примыкающих к связи вращения (рис. 4). Изменения в распределении зарядов на атомах, наблюдающиеся при вращении вокруг связи между циклами

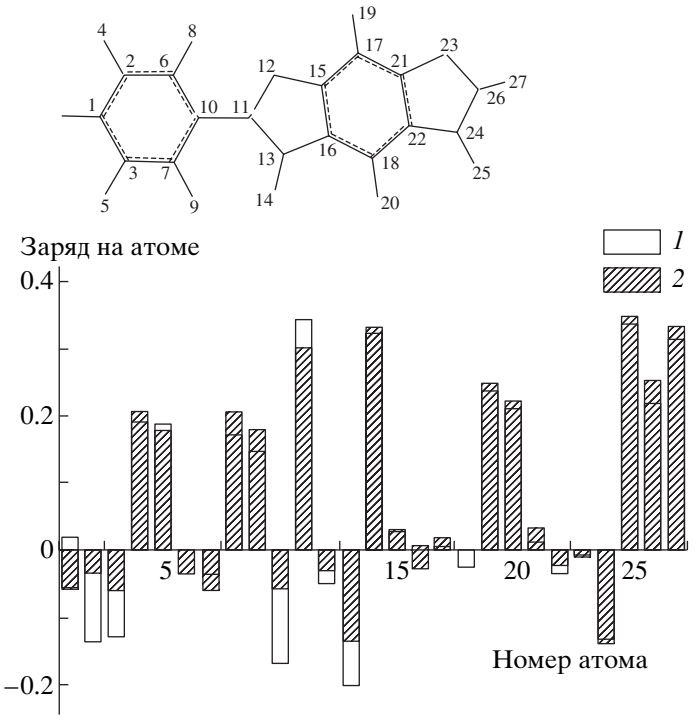


Рис. 4. Распределение зарядов на атомах в молекулах Ф–Г(2+) (*1*) и Г(2+)–Ф–Г(2+) (*2*) в конформациях, отвечающих минимуму потенциала внутреннего вращения.

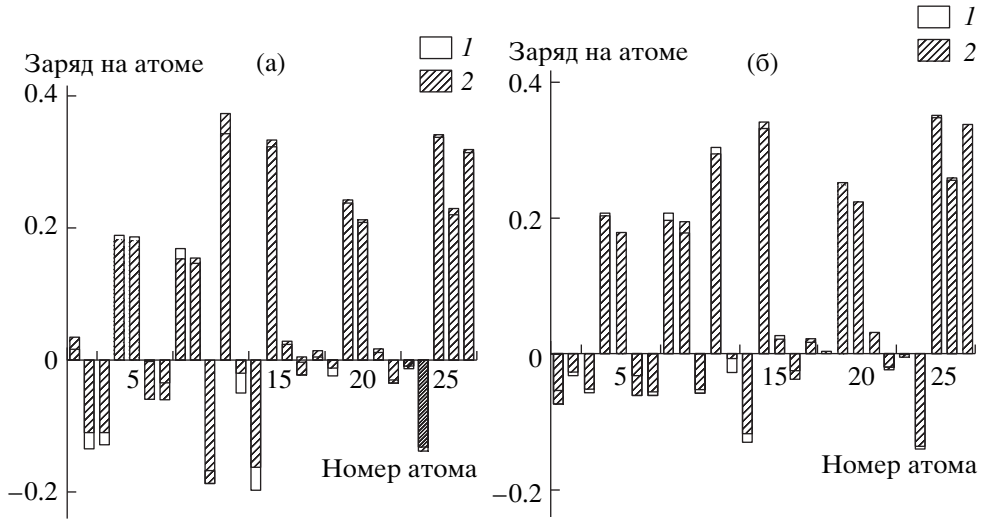


Рис. 5. Распределение зарядов на атомах в молекуле Ф–Г(2+) (а) и в молекуле Г(2+)–Ф–Г(2+) (б) в конформациях, отвечающих минимуму (*1*) и максимуму (*2*) потенциала внутреннего вращения.

(от значения торсионного угла, отвечающего минимуму, до значения, соответствующего максимуму энергии внутреннего вращения), наиболее значительны для протонированной молекулы Ф–Г (рис. 5а), а для протонированной молекулы Г–Ф–Г они невелики (рис. 5б).

Таким образом, если ограничиться рассмотрением молекулы Ф–Г, то оценка потери делокализации заряда в ходе поворота оказывается завышенной по сравнению с симметричной молекулой Г–Ф–Г. Тем не менее, величина изменения порядка связи для дважды протонированной молекулы

Г–Ф–Г хотя и не так велика, как для молекулы Ф–Г, все же превышает таковую, полученную для незаряженной молекулы. Таким образом, этот фактор должен приводить к некоторому повышению барьера внутреннего вращения по сравнению с незаряженной молекулой, хотя и не такому сильному, как для монозмерного звена. Однако барьер понижается. Причиной такого понижения барьера оказываются кулоновские взаимодействия. Зная распределение зарядов в молекулах при каждом значении угла внутреннего вращения можно оценить энергию электростатических взаимодействий. На рис. 6 представлены зависимости кулоновской энергии от угла внутреннего вращения для нейтральной и протонированной молекул Г–Ф–Г, а также для протонированной молекулы Ф–Г. Для нейтральной молекулы Г–Ф–Г кулоновская энергия почти не меняется при повороте. Для протонированной молекулы Ф–Г энергия возрастает, т.е. кулоновский эффект усиливает эффект делокализации. В то же время для протонированной молекулы Г–Ф–Г энергия кулоновских взаимодействий существенно понижается при повороте, что и приводит к более низкому, чем для нейтральной молекулы, барьеру внутреннего вращения.

В чем причина такого различия? Кулоновская энергия складывается из энергий взаимодействия между зарядами гетероцикла и фенила и энергий взаимодействия зарядов внутри гетероцикла и фенила. Рассмотрим протонированную молекулу Ф–Г. Если бы не было перераспределения зарядов и если бы при вращении вокруг связи заряды обоих протонов оставались на атомах азота, то энергия кулоновских взаимодействий понижалась бы при вращении на 25.5 кДж/моль вследствие удаления зарядов на гетероцикле и фениле. Однако происходит перераспределение зарядов: заряд с гетероцикла частично “уходит” на фенильный цикл. Величина убыли заряда на гетероцикле оказывается зависящей от торсионного угла. В конформации, отвечающей $\varphi = 0°$, гетероцикл теряет на 0.13 единиц заряда больше, чем в конформации $\varphi = 90°$. В результате при повороте меняется не только энергия взаимодействия зарядов гетероцикла и фенила (она уменьшается на 18.8 кДж/моль), но и энергия взаимодействия внутри циклических фрагментов. Она возрастает на 33 кДж/моль. В результате суммарная кулоновская энергия повышается на 14.2 кДж/моль.

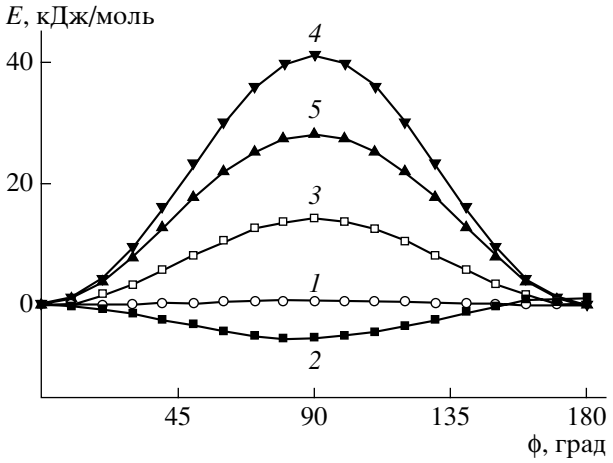


Рис. 6. Зависимость кулоновской энергии от угла внутреннего вращения для модельных молекул Г–Ф–Г (*1*), Г(2+)–Ф–Г(2+) (*2*), Ф–Г(2+) (*3*) и для молекулы Г–Ф–Г(2+) для вращений вокруг связей между фенильным циклом и протонированным (*4*) и незаряженным (*5*) гетероциклами.

Иная ситуация наблюдается в протонированной молекуле Г–Ф–Г. В этом случае различия в распределении зарядов в конформациях 0° и 90° малы, и основной вклад вносит уменьшение энергии взаимодействия между зарядами гетероцикла и зарядами фенильного кольца и второго гетероцикла при повороте. Если бы не было перераспределения зарядов, то кулоновская энергия при повороте на 90° уменьшилась бы на 11.7 кДж/моль. (Меньшее значение, чем для монозвена Ф–Г связано с наличием второго заряженного гетероцикла.) С учетом перераспределения зарядов с гетероциклов на фенильный цикл эта энергия уменьшается при повороте на 90° и уменьшает высоту барьера на 6.9 кДж/моль.

Таким образом, оба вклада (из-за изменения порядка связи и кулоновский) определяются распределением зарядов на молекуле. Ограничение только коротким несимметричным по заряженным группам фрагментом преувеличивает изменения распределения зарядов в ходе поворота и, следовательно, завышает вклад делокализации и кулоновских взаимодействий в высоту барьера. В более длинной молекуле распределение зарядов меняется мало, и основной вклад вносит ослабление электростатических взаимодействий вследствие удаления друг от друга заряженных групп при повороте.

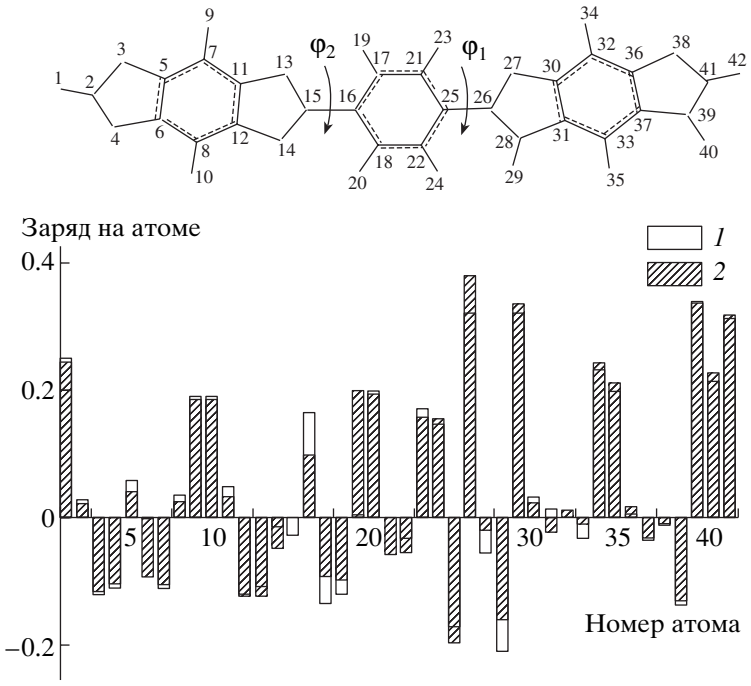


Рис. 7. Распределение зарядов на атомах в молекуле Г–Ф–Г(2+) для φ_1 в конформациях, отвечающих минимуму (*1*) и максимуму (*2*) потенциала внутреннего вращения.

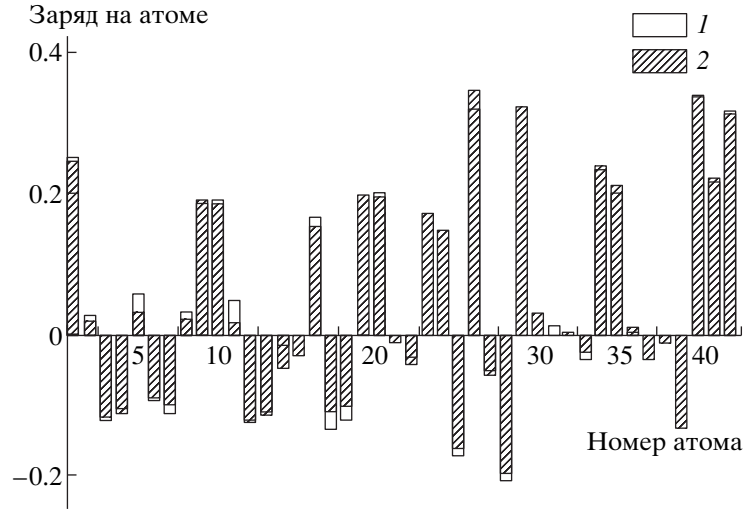


Рис. 8. Распределение зарядов на атомах в молекуле Г–Ф–Г(2+) для φ_2 в конформациях, отвечающих минимуму (*1*) и максимуму (*2*) потенциала внутреннего вращения.

Для частично протонированных молекул, в которых заряды расположены несимметрично, качественно картина близка к той, которая характерна для мономерного звена. Поэтому и в таком случае для вращения вокруг связи между протонированным гетероциклом и фениленовым циклом наблюдается повышение барьеров. Интересно, что барьер возрастает и для связи между непротонированным гетероциклом и фенилом. Данный эффект связан с тем, что протонирование одного гетероцикла меняет распределение зарядов и на фенильном кольце и на другом гетероцикле. Но при этом порядок первой связи при изменении угла вращения от 0° до 90° уменьшается значительно (от 1.23 до 1.00, рис. 2, кривая *4*), а порядок второй связи остается почти таким же,

как в нейтральной молекуле (рис. 2, кривая *5*). Такой характер изменения порядков двух связей, а соответственно и потери делокализации, проявляется и в том, как меняется распределение зарядов в молекуле при вращении циклических фрагментов друг относительно друга. Так, распределение зарядов в минимуме ($\varphi_1 = 0°$) и в максимуме энергии ($\varphi_1 = 90°$) для первой связи существенно различается (рис. 7). В конформации, отвечающей $\varphi_1 = 90°$, заряженный гетероцикл имеет на 0.21 единицу заряда больше, чем в конформации $\varphi_1 = 0°$, а суммарный заряд на фениле и "незаряженном" гетероцикле при $\varphi_1 = 90°$ уменьшается соответственно на такую же величину. В то же время при повороте вокруг второй связи "незаряженный" гетероцикл теряет 0.16 единиц заряда, а фенил и заряженный гетероцикл увеличивают свой заряд на такую же величину (рис. 8). Расчет энергии кулоновского взаимодействия показал (рис. 6, кривые *4* и *5*), что для обеих связей энергия электростатического взаимодействия резко возрастает при повороте от 0° до 90°, что приводит к увеличению барьеров для вращения вокруг связей между циклическими фрагментами в частично протонированной молекуле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Material Science and Engineering of Rigid-Rod Polymers. Materials Research Symposium Proceedings / Ed. by Adams W.W., Eby R.K., McLemore D.E. 1989. V. 134. Ch. 5, 6.
2. *Won Choe E., Sang Nim Kim* // Macromolecules. 1981. V. 14. № 4. P. 920.
3. *Wolf J.F., Loo B.H., Arnold F.E.* // Macromolecules. 1981. V. 14. № 4. P. 909.
4. *Ulrich D.R.* // Polymer. 1987. V. 28. April (Conference issue). P. 533.
5. *Prasad P.N.* // Soc. Photo-Optical Instrum. Eng. 1986. V. 682. № 1. P. 120.
6. *Druy M.A., Domash L.W.* // Mater. Res. Doc. Symp. Proc. 1989. V. 134. P. 653.
7. *Farmer B.L., Dudis D.S., Adams W.W.* // Polymer. 1994. V. 35. № 17. P. 3745.
8. *Cohen Y., Adams W.W.* // Polymer. 1996. V. 37. № 13. P. 2767.
9. *Tsabba I., Rein D.M., Cohen Y.* // Polym. Sci. Polym. Phys. 2002. V. 40. P. 1087.
10. *Farmer B.L., Chapman B.R., Dudis D.S., Adams W.W.* // Polymer. 1993. V. 34. № 8. P. 1588.
11. *Lee C.C., Chu S.G., Berry G.C.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. № 6. P. 1573.
12. *Chu S.G., Venkataraman S., Berry G.C., Einaga Y.* // Macromolecules. 1981. V. 14. № 4. P. 939.
13. *Cohen Y., Cohen E.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 10. P. 3631.

Influence of Protonation on the Conformations of Rigid-Chain Polymers

N. V. Lukasheva and A. A. Darinskii

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

e-mail: adar@imc.macro.ru

Abstract—The conformations, internal rotation barriers, and the energies of bending deformation of molecules that model chain segments of the rigid-chain polymer poly(*p*-phenylenebenzobisoxazole) were calculated with the use of the AM1 semiempirical quantum-chemical method. The model molecules included several heterocycles and had a size larger than the repeat unit of the polymer, which includes one heterocyclic ring and one phenylene ring. For molecules in which all heterocyclic rings are diprotonated (at nitrogen atoms), the planar conformation is optimal (as in the case of uncharged molecules). At the same time, the internal rotation barriers in such molecules are reduced relative to the neutral molecules. However, when not all heterocycles are protonated in the molecule, the barriers turn out to be substantially higher than in the neutral molecule. For molecules in which all heterocycles are tetraprotonated, ab initio calculations of the optimal conformation were also performed. For these molecules, the conformation in which the phenyl rings and the heterocyclic rings are turned by almost 50° with respect to one another appeared to be optimal. In this case, the height of the barriers is even lower than in molecules with diprotonated heterocycles. The protonation was found to have a weak effect on the bending rigidity of the poly(*p*-phenylenebenzobisoxazole) chain.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 2, с. 288–295

УДК 541(14+64):542.954

СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОТОХРОМНЫХ ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИФЕНИЛЕНОВ С АЗОБЕНЗОЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ[1]

© 2007 г. М. Л. Кештов*, О. В. Венидиктова, В. А. Барачевский**, В. А. Васнев*, П. В. Петровский*, А. Р. Хохлов***

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

***Центр фотохимии Российской академии наук*
119421 Москва, ул. Новаторов, 7а

Поступила в редакцию 16.05.2006 г.
Принята в печать 28.08.2006 г.

Взаимодействием диацетиленов с *бис*-(циклопентадиенонами) по реакции Дильса–Альдера синтезированы новые фотохромные фенилзамещенные полифенилены, содержащие азобензольные фрагменты в основной цепи макромолекул. Полученные полимеры обладают фотохромными свойствами, сочетают растворимость в обычных органических растворителях с высокими вязкостными и термическими характеристиками.

ВВЕДЕНИЕ

Явление фотохромизма состоит в обратимом появлении у некоторых классов веществ окраски под действием света. Среди известных фотохромных органических соединений особый интерес представляют азосоединения, которые интенсивно исследуют как фоточувствительные компоненты в полимерных материалах. Интерес к изучению азобензолсодержащих полимеров обусловлен возможностью обратимого фотоуправления характеристиками материала путем изменения структуры и ориентации макромолекул в результате фотохромных и фотоанизотропных превращений азобензольных фрагментов [1]. Фотоиндуцированные конформационные изменения фотохромных полимеров позволяют регулировать вязкость, показатель преломления, электропроводимость, pH, растворимость, механические свойства и другие характеристики [2].

Возможность направленного влияния на свойства материалов стимулирует поиск новых фотохромных полимеров, необходимых для создания эффективных светоконтролируемых функциональных материалов [3].

Новыми перспективными объектами для создания фотохромных систем являются фенилзамещенные полифенилены, которые обладают хорошей растворимостью и высокой термостойкостью [4, 5].

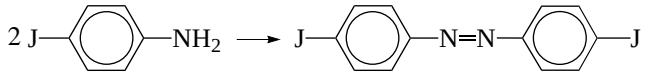
В настоящей работе взаимодействием 4,4'-диэтинилазобензола с *бис*-(циклопентадиенонами) впервые получены азобензолсодержащие фенилированнные полифенилены (**АФПФ**) и исследованы их фотохромные и другие свойства.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

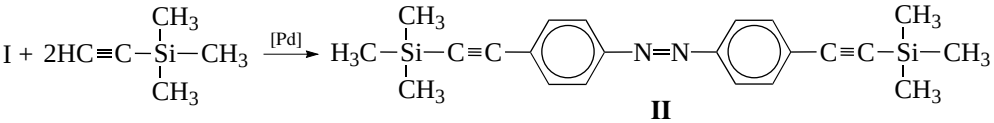
Для получения АФПФ были разработаны новые *бис*-(циклопентадиеноны) и осуществлен синтез 4,4'-диэтинилазобензола, включающий синтез 4,4'-дийодазобензола (I) с последующим его взаимодействим с двукратным мольным количеством триметилсилилацетилена и отщеплением триметилсилильной группы в соответствии со схемами (1) и (2)

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 04-03-32798 и 05-03-32406).

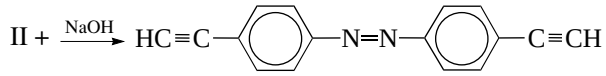
E-mail: keshtov@ineos.ac.ru (Кештов Мухамед Лостанбиевич).



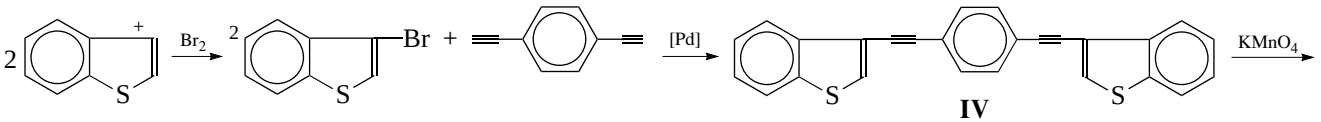
I



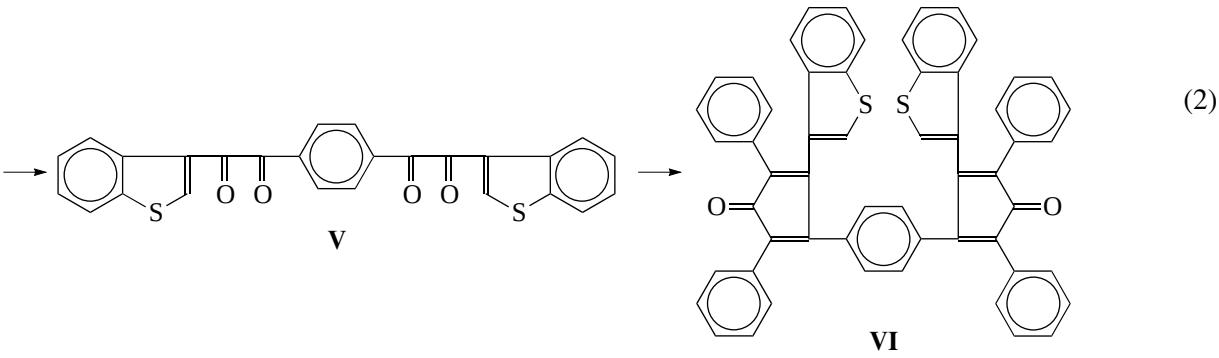
II (1)



III



IV



V VI (2)

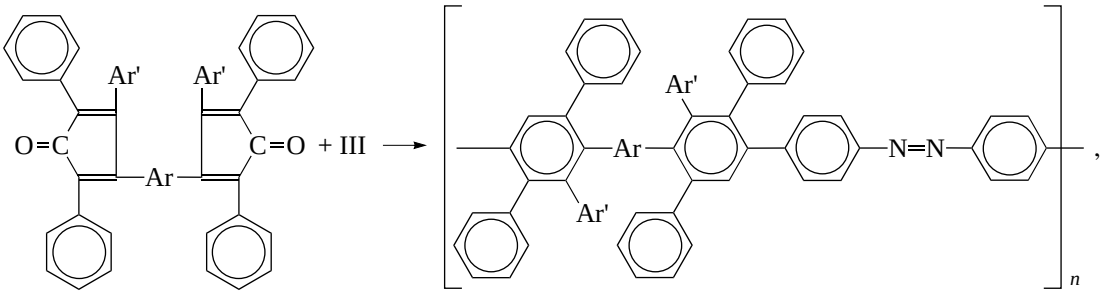
Строение промежуточных соединений 4,4'-дийодазобензола (I) и 4,4'-*бис*-(триметилсилилэтинил)азобензола (II), а также целевого 4,4'-диэтинилазобензола (III) подтверждено данными элементного анализа, спектроскопии ИК, КР, ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{13}C (см. экспериментальную часть). ИК- и КР-спектры соединения III содержат полосы поглощения тройной связи при 3259 (C≡CH) и 2155 см$^{-1}$ (C≡C). В протонных спектрах соединения III присутствуют два дублета при δ = 7.88 (д, *J* = 8.2 Гц, 4H), 7.63 (д, *J* = 8.2 Гц, 4H) и один сиглет при δ = 3.24 (с, 2H, C≡CH), относящиеся к ароматическим протонам азобензольного и этинильного фрагментов соответственно. В спектрах ЯМР ^{13}C 4,4'-диэтинилазобензола проявляются два резонансных пика, соответствующие этинильным углеродам при 83.44 (C≡C), 82.98 м. д. (C≡CH) и ароматическим углеродам при 152.34, 133.59 (CH), 125.86, 123.54 м. д. (CH).

Синтез соединения VI был осуществлен в соответствии со схемой (2), предполагающей превращение бензотиофена в бромбензотиофен, обработку последнего диэтинилбензолом, окисление образовавшегося диэтинилпроизводного (IV) в *бис*-α-дикетон (V) и обработку последнего двукратным мольным количеством 1,3-дифенилацетона. Состав и строение промежуточных соединений диэтинилпроизводного (IV), *бис*-α-дикетона (V), а также целевого бисциклона (VI) подтверждено данными элементного анализа, спектроскопии ИК, КР, ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{13}C (см. экспериментальную часть). В частности, в КР-спектрах соединения IV присутствуют сильные полосы поглощения с максимумом 2191 см$^{-1}$, характерные для валентных колебаний ацетиленовых групп, а для соединения V наблюдается слабая полоса в области 1680 см$^{-1}$, относящаяся к валентным колебаниям групп C=O. В спектрах ЯМР ^{1}H соединения IV все протоны резонируют в ароматической области в интервале 8.2–7.3 м. д., в котором присутствуют два дублета, соответствующие H_a и H_c протонам бензотиофенового фрагмента, два интенсивных синглета, характерные для протонов тиофенового (H_e) и центрального ароматиче-

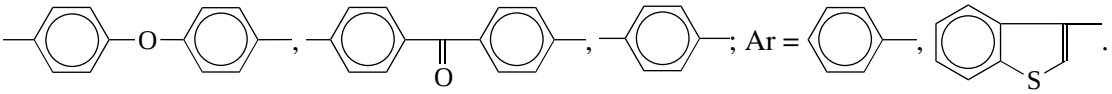
ского (H_f) фрагментов. В углеродных спектрах кроме двух характерных сигналов, относящихся к ацетиленовому фрагменту (δ = 85.0 и 91.6 м. д.), в области δ = 118–140 м. д. присутствуют девять пиков, соответствующих девяти различным атомам углерода, четыре из которых четвертичные, что хорошо согласуется с предлагаемой структурой. В протонных спектрах соединения V сигналы сдвинуты в более слабое поле по отношению к диэтинильному промежуточному продукту (IV) и резонируют в интервале 7.6–9.1 м. д., где кроме двух синглетов и двух дублетов обнаруживается хорошо разрешенный мультиплет, относящейся к четырем протонам (H_a, H_b, H_c, H_d) бензотиофенового фрагмента.

Характерной особенностью спектра ЯМР ^{13}C соединения V является наличие слабопольных сигналов в области ~200 м. д., соответствующих двум неэквивалентным углеродам α-дикетонного фрагмента. В спектре также присутствуют девять хорошо разрешенных пиков, принадлежащих к девяти различным атомам углерода ароматического фрагмента. В протонных спектрах соединения VI в области δ = 6.74 м. д. наблюдается интенсивный синглет, относящийся к четырем эквивалентным протонам центрального фениленового фрагмента ($4H_a$), мультиплет в интервале δ = = 7.30–7.00 (м, 28H, Ar–H) и дублет в области δ = = 7.83 (д, 2H), соответствующие двум протонам тиофенового фрагмента. В углеродных спектрах соединения VI в ароматической части обнаруживается 21 сигнал, десять из которых относятся к 10 четвертичным атомам углерода, что согласуется с предлагаемой структурой. Характерной особенностью спектра ЯМР ^{13}C бисциклона VI является наличие слабопольного сигнала в области δ = 199.98 м. д., принадлежащего карбонилу циклопентадиенонового фрагмента.

Синтез АФПФ был осуществлен взаимодействием соединения III с различными бисциклонами (VI) по реакции Дильса–Альдера в соответствии со схемой



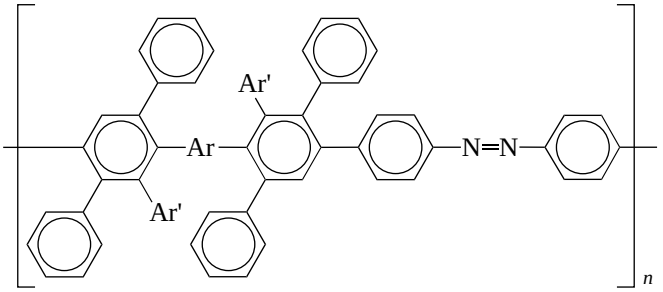
VIa–VIг **VIIa–VIIг** (3)

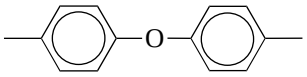
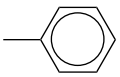
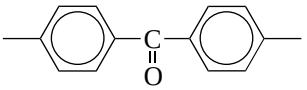
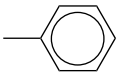
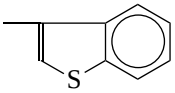
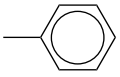
где Ar =  .

АФПФ синтезировали в 1,2,4-трихлорбензоле при 140°C в токе аргона в течение 10 ч. По ходу реакции бурно выделялась окись углерода и менялся цвет реакционной массы от красного (характерного для циклопентадиенона) до желтого, что свидетельствовало об окончании реакции. Все реакции протекали гомогенно и приводили к образованию АФПФ с достаточно высокими вязкостными характеристиками (таблица).

Строение АФПФ было подтверждено данными ИК-Фурье-спектроскопии, КР-спектрами, а также методами ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C. В частности, в ИК-спектрах АФПФ отсутствуют максимумы поглощения этинильных групп (2112 $см^{-1}$) и карбонильных фрагментов (1710 $см^{-1}$) тетрафенилциклопентадиенонов, что указывает на образование полимера и свидетельствует о низкой концентрации концевых групп. В спектрах ЯМР ^{13}C также отсутствуют сигналы в области ~200 и ~80 м. д., свойственные циклопентадиеноновой и терминальной ацетиленовой группам; увеличивается сложность ароматической компоненты в результате образования новых фенильных колец. В отличие от большинства ароматических конденсационных полимеров АФПФ хорошо растворяются при комнатной температуре в органических растворителях – N-метилпирролидоне, ДМФА,

Некоторые характеристики АФПФ общей формулы



Полимер	–Ar–	–Ar'	$\Delta D^{ф}$	$\Delta D^{т}$	$\eta_{пр}$ (*м*-крезол, 25°C), дл/г	$T_{размягч}$, °C	$T_{10\%}$, °C	Свойства пленок при растяжении	
								σ, МПа	ε, %
VIIа			0.33	0.06	0.71	275	500	50	5
VIIб			0.20	0.06	0.65	290	510	40	8
VIIв			0.35	0.03	0.60	300	490	45	8
VIIг			0.46	0.06	0.52	310	520	40	6

Примечание. $\Delta D^{ф}$ – фотоиндуцированное изменение величины оптической плотности в максимуме полосы поглощения *транс*-изомера при 365 нм после достижения фотостационарного равновесия; $\Delta D^{т}$ – увеличение значения оптической плотности в максимуме той же полосы за одно и то же время хранения растворов в темноте (60 мин); $T_{10\%}$ – температура 10%-ной потери массы при нагревании на воздухе со скоростью 20 град/мин.

ДМСО, ДМАА, *м*-крезоле, хлороформе и хлористом метилене. Особый интерес вызывает то, что АФПФ растворимы в толуоле и *п*-ксилоле. По-видимому, это обусловлено наличием большого числа фенильных боковых заместителей и различных изомерных структур, образующихся в результате поликонденсации по Дильсу–Альдеру и затрудняющих плотную упаковку макромолекул. Хорошая растворимость АФПФ в хлороформе и достаточно высокие вязкостные характеристики позволили получить на их основе прочные эластичные пленки, механические свойства которых приведены в таблице.

Как видно, предел прочности и удлинение при разрыве лежат в интервале 52–39 МПа и 8–5% соответственно. Температуры размягчения $T_{размягч}$ АФПФ, найденные из термомеханических кривых, варьируются в пределах 275–310°C. В зависимости от структуры циклопентадиенонового фрагмента. $T_{размягч}$ уменьшается в ряду VIIг > VIIв > VIIб > VIIа. По данным ТГА на воздухе, АФПФ обнаруживают высокую термостабильность: температура 10%-ной потери массы полимеров находится в интервале 490–520°C.

Типичные обратимые спектральные изменения для полимера VIIг в толуоле ($c = 5 \times 10^{-4}$ моль/л) под действием УФ- и видимого излучения представлены на рис. 1. До облучения раствора полимер находится в *транс*-форме, поглощающей при 365 нм (рис. 1, кривая *1*). Под действием УФ-излучения интенсивность этой полосы поглощения понижается (рис. 1, кривая *2*). Одновременно слабо возрастает поглощение в области 450–500 нм, обусловленное, как известно, поглощением *цис*-изомера [1]. Первоначальная интенсивность коротковолновой полосы поглощения восстанавливается после облучения раствора видимым светом (рис. 1, кривая *3*), а также за счет спонтанной релаксации раствора в темноте (таблица).

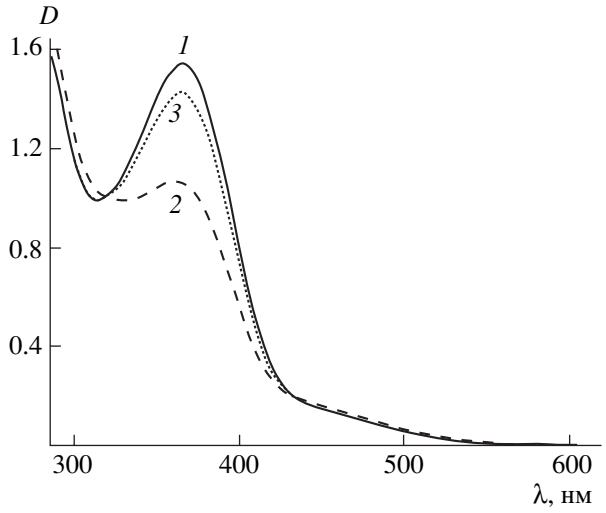


Рис. 1. Спектры поглощения раствора полимера VIIг в толуоле до облучения (*1*), после облучения светом ртутно-ксеноновой лампы через светофильтр УФС-8 в течение 100 с (*2*) и после дальнейшего облучениея светом HgXe-лампы через фильтр ЖС-12 в течение 80 с (*3*).

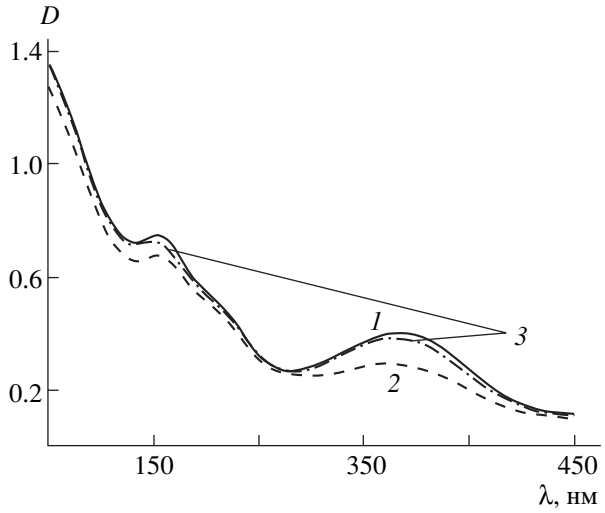


Рис. 2. Спектры поглощения полимерной пленки на основе VIIа до облучения (*1*), после облучения светом ртутно-ксеноновой лампы через светофильтр УФС-8 в течение 60 с (*2*) и после нагревания при 130°C в течение 5 мин (*3*).

Эффективность фотохромных превращений синтезированных полимеров в растворах в толуоле зависит от строения их макромолекул (таблица). Наибольшее фотоиндуцированное уменьшение оптической плотности растворов при 365 нм под действием УФ-света наблюдалось для полимера VIIг. Полимеры VIIа, VIIб и VIIв оказались менее светочувствительными. Сравнивая светочувствительность указанных полимеров, можно предположить, что это связано с различиями в величине их вязкости. Наиболее эффективные фотохромные превращения, наблюдаемые для полимера VIIг, согласуются с наименьшей его вязкостью по сравнению с другими полимерами. Однако наибольшие затруднения *транс-цис*-фотоизомеризации наблюдались для полимера VIIб, обладающего практически той же вязкостью, что и полимеры VIIа и VIIв. Этот же полимер характеризовался и более медленным восстановлением интенсивности полосы поглощения при 365 нм в темноте после выключения света. Эффективность темновой релаксации для остальных полимеров за одно и то же время выдержки их растворов в темноте была в 3–6 раз выше. Можно предположить, что в данном случае наблюдаемые различия в кинетике процессов *транс-цис*-фотоизомеризации и темновой *цис-транс*-изомеризации обусловлены структурными различиями указанных соединений. Возможно, наличие карбонильного заместителя в полимере VIIб определяет возможность реализации межмолекулярного взаимодействия.

Влияние межмолекулярного взаимодействия на эффективность фотохромных превращений особенно проявляется при исследовании фотохромизма концентрированных растворов ($c = 5 \times \times 10^{-3}$ моль/л), а также пленок перечисленных полимеров. Обнаружено, что в этих системах фотоиндуцированное изменение оптической плотности в максимуме полосы поглощения 365 нм при тех же условиях понижается более чем в 2 раза (рис. 2).

Таким образом, в результате спектрально-кинетических исследований установлено, что все синтезированные полимеры являются фотохромными. Эффективность фотохромных превращений полимеров зависит как от их структуры и вязкости, так и от межмолекулярного взаимодействия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистку исходных веществ и растворителей проводили по известным методикам. Спектры ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{13}C исходных соединений и полимеров записывали на спектрометре “Bruker AMX-400” с рабочей частотой 400.13 и 100.62 МГц соот-

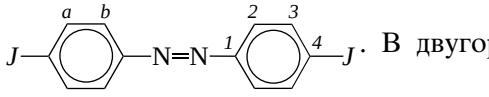
ветственно. ИК- и КР-спектры регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра "Perkin-Elmer 1720-X", ТГА осуществляли на приборе "Perkin-Elmer TGA-7" при нагревании со скоростью 20 град/мин.

Для приготовления растворов полимеров в качестве растворителя использовали толуол квалификации о. с. ч. Концентрация полимеров в растворах составляла 5×10^{-3} и 5×10^{-4} моль/л. Полимерные пленки готовили поливом раствора полимера в хлороформе квалификации х. ч. ("Фарм") на кварцевую подложку. Полученный слой высушивали в течение 10–30 мин. Для спектрально-кинетических исследований использовали образцы пленок без снятия с подложки.

Спектральные исследования выполняли на спектрофотометре "Cary 50" ("Varian") при комнатной температуре (растворы помещали в кварцевые кюветы толщиной 1 см), а кинетические параметры – на том же спектрофотометре, определяя изменение оптической плотности на длине волны 365 нм.

Эффективность *транс-цис*-фотоизомеризации оценивали по фотоиндуцированному изменению величины оптической плотности в максимуме полосы поглощения *транс*-изомера при 365 нм после достижения фотостационарного равновесия ($\Delta D_ф$). Эффективность темновой *цис-транс*-изомеризации находили по увеличению значения оптической плотности в максимуме той же полосы за одно и то же время хранения растворов в темноте – 60 мин ($\Delta D_т$).

4,4'-Дийодоазобензол (I)



. В двугорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещали 2.1902 г (10 ммоля) *п*-йоданилина, 3.296 г (6 ммоля) MnO_2 и 50 мл толуола. Реакционную массу кипятили 6 ч, после чего осадок отфильтровывали, растворитель упаривали на роторном испарителе, остаток перекристаллизовали из гептана. Выход 2.33 г (90%). $T_{пл}$ = 241–243°C (по лит. данным [6] $T_{пл}$ = = 242–244°C). ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$; δ, м. д.): 7.89 (д, J = = 8.7 Гц, 4H, H_a); 7.65 (д, J = 8.7 Гц, 4H, H_b). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; δ, м. д): 151.9(C^1), 138.6(C^2), 124.5(C^3), 98.1(C^4).

Найдено, %:	C 33.31;	H 1.90;	N 6.44.
Для $C_{12}H_8J_2N_2$ вычислено, %:	C 33.21;	H 1.86;	N 6.45.

4,4'-*Бис*-(триметилсилилэтинил)азобензол (II). В трехгорлую колбу, емкостью 200 мл, снабженную мешалкой и вводом для аргона, помещали 8.86 г (20.32 ммоля) соединения I, 1.7 мл (48.77 ммоля) триметилсилилацентилена, 160 мл триэтиламина и 160 мл ТГФ. При перемешивании в токе аргона к этой смеси добавляли 0.56 г Ph_3P, 0.45 г палладиевого катализатора и 0.4 г CuI. Затем реакционную смесь нагревали до 40°C и при этой температуре продолжали реакцию в течение 10 ч. После охлаждения реакционной смеси осадок отфильтровали, растворитель упаривали на роторном испарителе. Остаток перекристаллизовали из гексана. Выход 2.33 г (90%). $T_{пл}$ = = 168–170°C. КР (см$^{-1}$): 2111 (C≡C). ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$; δ, м. д.): 7.86 (д, J = 8.6 Гц, 4H,), 7.60 (д, J = = 8.6 Гц, 4H), 0.27 (с, 18H, $SiMe_3$).

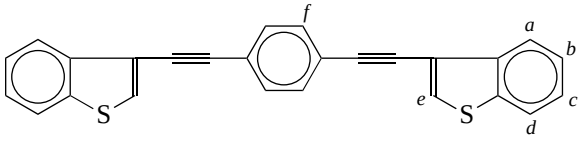
Найдено, %:	C 70.48;	H 6.95;	Si 7.35;	N 7.31.
Для $C_{22}H_{26}Si_2N_2$ вычислено, %:	C 70.54;	H 7.00;	Si 7.50;	N 7.48.

4,4'-Диэтинилазобензол (III). К раствору 4,4'-*бис*-(триметилсилилэтинил)азобензола (II) 3.000 г (8 ммоля) в ТГФ (60 мл) и MeOH (60 мл) добавляли KOH 0.9 г (16 ммоля) в воде (50 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч. Затем после удаления растворителя в вакууме продукт экстрагировали эфиром (100 мл). Раствор эфира дважды промывали дистиллированной водой (100 мл) и сушили сульфатом магния, после чего осадок отфильтровали, а растворитель отгоняли на роторном испарителе. Полученный темно-оранжевый продукт хроматографировали на силикагеле, используя бензол в качестве элюента. Выход 1.1 г (60%). $T_{пл}$ = 183–185°C. КР (см$^{-1}$): 2110 см$^{-1}$ (C≡C), 3259 см$^{-1}$ (C≡CH). ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$; δ, м. д.): 7.88 (д, J = 8.2 Гц, 4H), 7.63 (д, J = 8.2 Гц, 4H), 3.24 (с, 2H, C≡CH). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; δ, м. д.): 152.34 , 133.59

(CH), 125.86, 123.54 (CH), 83.44 (C≡C), 82.98 (C≡CH).

Найдено, %:	C 83.46;	H 4.30;	N 11.98.
Для $C_{16}H_{10}N_2$ вычислено, %:	C 83.46;	H 4.38;	N 12.16.

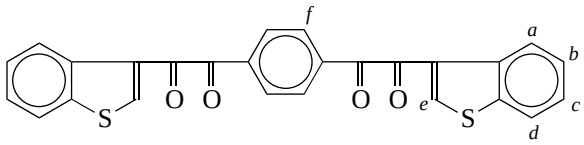
1,4-*Бис*-(2-этинилбензотиофен)бензол (IV).



. К раствору 0.6308 г (5 ммолей) 1,4-диэтинилбензола и 2.1308 г (10 ммолей) бромбензотиофена в 50 мл триэтиламина в токе аргона добавляли 0.035 г (0.05 ммоля) $PdCl_2$ $(Ph_3P)_2$, 0.013 г (0.05 ммоля) Ph_3P, 0.019 г (0.01 ммоля) CuI. Реакционную массу кипятили 10 ч, затем охлаждали до комнатной температуры, образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 10%-ным водным раствором HCl (по 50 мл 2 раза), водой до нейтральной реакции и спиртом. Полученный продукт белого цвета сушили в вакууме, выход 1.8548 (95%). $T_{пл}$ = 197–199°C (из бутанола). КР ($см^{-1}$): 2191 (C≡C). ЯМР ^1H ($CDCl_3$; δ, м. д.): 7.50 (т, J = 7.2 Гц, 2H, H_c), 7.58 (т, J = 7.2 Гц, 2H, H_b), 7.68 (с, 4H, H_f), 7.78 (с, 2H, H_e), 7.95 (д, J = 8.0 Гц, 2H, H_d), 8.13 (д, J = 8.0 Гц, 2H, H_a). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; δ, м. д.): 85.07 (C≡C), 91.62 (C≡C), 118.18, 122.69 (C), 123.07 (C), 123.11 (CH), 124.83 (CH), 125.18 (CH), 130.21 (CH), 131.67 (CH), 131.73 (CH), 138.88 (CH), 139.09 (CH).

Найдено, %:	C 80.01;	H 3.66;	S 16.81.
Для $C_{26}H_{14}S_2$ вычислено %:	C 79.97;	H 3.61;	S 16.42.

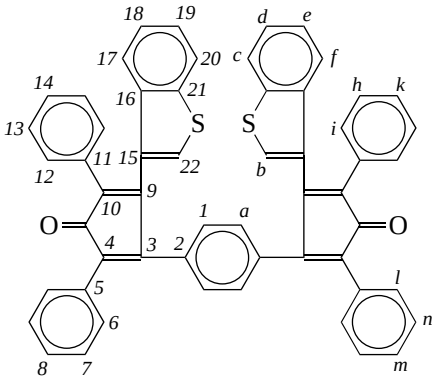
1,4-*Бис*-(2-глиоксалилбензотиофен)бензол (V).



. В трехгорлую колбу загружали 2.3429 г (6 ммоля) 1,4-*бис*-(2-этинилбензотиофен)бензола (IV), 116 мл ацетона, 1.8 мл ледяной уксусной кислоты, 9 мл воды и 3.78 г $KMnO_4$ и кипятили реакционную массу 2–3 ч до исчезновения малиновой окраски. Горячую реакционную смесь отфильтровывали от коричневого осадка, который тщательно промывали горячим ацетоном. Фильтрат и ацетон от промывки объединили и упаривали на роторном испарителе; остаток промывали водой до нейтральной реакции, сушили в вакууме и кристаллизовали из бутанола. Получили тетракетон в виде лимонно-желтого порошка; выход 2.4270 г (89%). $T_{пл}$ = 238–240°C. КР ($см^{-1}$): 1680 (C=O). ЯМР ^1H (ДМФА; δ, м. д.): 7.65 (т, J = 7.1 Гц, 2H, H_c), 7.72 (т, J = 7.1 Гц, 2 H, H_b); 8.28 (д, J = 8.0 Гц, 2H, H_d), 8.36 (с, 4H, H_f); 8.82 (д, J = 8.0 Гц, 2H, H_b), 9.14 (с, 2H, H_e). ЯМР ^{13}C (ДМФА; δ, м. д.): 124.54, 124.70, 128.32, 129.65, 129.87, 130.08, 132.69 (CH), 135.12 (CH), 135.69, 146.59 (CH), 194.46 (CO), 194.54 (CO).

Найдено, %:	C 8.71;	H 3.24;	S 13.83.
Для $C_{26}H_{14}S_2O_4$ вычислено, %:	C 68.71;	H 3.10;	S 14.11.

Синтез бисциклопентадиенона (VIг)



. В трехгорлую колбу емкостью 1000 мл, снабженную мешалкой, холодильником и капельной воронкой, загружали (26 ммоля) *бис*-α-дикетона V и 10.9 г (52 ммоля) 1,3-дифенилацетона в 700 мл абсолютного этанола. Смесь доводили до кипения, после чего добавляли по каплям 1 г KOH в 20 мл абсолютного этанола в течение 1 ч. Реакционную массу охлаждали, выпавший темно-фиолетовый осадок отфильтровывали, промывали холодным метанолом и сушили в вакууме при 80°C в течение 5 ч. Полученный продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, используюя толуол как элюент. Выход (72.2%), $T_{пл}$ = 271–273°C. КР ($см^{-1}$): 1709 (C=O). ЯМР ^1H (ДМФА; δ, м. д.): 7.83 (д, 2H), 7.30–7.00 (м, 28H, Ar–H), 6.74 (с, 4H). ЯМР ^{13}C (ДМФА; δ, м. д.): 199.98 (C=O), 153.39 (C^3), 148.03 (C^9), 139.63 (C^{16}), 136.32 (C^{21}), 133.35 (C^2), 130.66 (C^{11}), 130.22 (C^{15}), 129.93 (CH^6), 129.30 (CH^{12}), 128.93 (C^{10}), 128.70 (CH^{14}), 127.99 (CH^8), 127.93 (CH^7), 127.63 (CH^1), 127.39 (CH^{13}), 126.03

(C^5), 125.28 (C^4), 124.45 (CH^{19}), 123.95 (CH^{18}), 123.77 (CH^{20}), 122.45 ($CH^{22, 17}$).

Найдено, %:	C 83.78;	H 4.27;	S 7.93.
Для $C_{56}H_{34}S_2O_2$ вычислено, %:	C 83.76;	H 4.27;	S 7.99.

Аналогично синтезировали все остальные бисциклопентадиеноны, характеристики которых соответствуют литературным данным [7, 8].

Синтез АФПФ (VIIг). В трехгорлую колбу емкостью 25 мл, снабженную мешалкой, вводом для аргона и обратным холодильником, загружали 0.6908 г (1 ммоль) соединения VIг, 0.2303 г (1 ммоль) 4,4'-диэтинилазобензола, 2.9 мл трихлорбензола. Реакционную смесь перемешивали при 130–140°C в токе аргона в течение 7–9 ч. После охлаждения выливали в 10-кратный избыток метанола. Осадок отфильтровывали, промывали и сушили в вакууме при 120°C в течение 24 ч. Аналогично синтезировали все АФПФ, характеристики которых приведены в таблице.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kumar G.S., Neckers D.C.* // Chem. Rev. 1989. V. 89. P. 1915.
2. *Xie S., Natansohn A., Rochon P.* // Chem. Mat. 1993. V. 5. № 2. P. 403.
3. *Nirmal K., Viswanathan L., Kim Yu., Bian Sh., Williams J., Lin W., Li L., Samuelson L., Kumar J., Tripathy S.* // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. № 8. P. 1941.
4. *Kumar U., Neenan T.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 1. P. 124.
5. *Кештов М.Л., Русанов А.Л., Киреев В.В., Кириллов А.А., Кештова С.В., Ужинов Б.М.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 6. С. 957.
6. *Nourreldin N.A., Bellgrade J.W.* // Synthesis. 1999. V. 6. № 4. P. 939.
7. *Ogliaruso M.A., Romanelli M.G., Becker E.I.* // Chem. Rev. 1965. V. 65. № 2. P. 261.
8. *Русанов А.Л., Кештов М.Л., Кештова С.В., Петровский П.В., Кундина Ю.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 11. С. 1931.

Synthesis and Photophysical Properties of Photochromic Phenyl-Substituted Polyphenylenes with Main-Chain Azobenzene Fragments

M. L. Keshtov[a], O. V. Venidiktova[b], V. A. Barachevskii[b], V. A. Vasnev[a], P. V. Petrovskii[a], and A. R. Khokhlov[a]

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

[b] *Photochemistry Center, Russian Academy of Sciences, ul. Novatorov 7a, Moscow, 119421 Russia*

e-mail: keshtov@ineos.ac.ru

Abstract—New photochromic phenyl-substituted polyphenylenes containing azobenzene fragments in the backbone have been synthesized by the interaction of diacetylenes with bis(cyclopentadienones) via the Diels–Alder reaction. The polymers thus prepared exhibit the photochromic behavior and combine solubility in common organic solvent with high viscosity and thermal characteristics.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 2, с. 296–302

УДК 541.64:547.262

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СУСПЕНЗИЙ ПОРОШКОВ В СПИРТЕ

© 2007 г. Е. Ю. Астахов*, Н. М. Больбит*, Э. Р. Клиншпонт**

**Общество с ограниченной ответственностью "Экспресс-Эко"*
249039 Обнинск Калужской обл., а/я 9086

***Государственный технический университет атомной энергетики*
249020 Обнинск Калужской обл., Студгородок, 1

Поступила в редакцию 31.01.2006 г.
Принята в печать 09.08.2006 г.

С целью создания технологии получения пористых пленок из ПТФЭ методом, аналогичным методу изготовления бумаги, исследованы закономерности поведения суспензий порошков фторопласта-4 в изопропаноле. Установлены корреляции скоростей седиментации, средних размеров частиц порошков со структурой пористых пленок. Найдена линейная связь размеров пор со средними размерами частиц порошков. Показано, что относительная ширина распределения пор практически не зависит от размера частиц порошка.

Широко распространенным методом производства пористых пленок из ПТФЭ является одно- или двуосное растяжение при повышенной температуре (310–320°C) экструдированной пленки из дисперсионного ПТФЭ марки Ф-4Д – продукта эмульсионной полимеризации тетрафторэтилена. В результате растяжения происходит раскрытие внутренней микроволокнистой морфологии полимерных латексных частиц. Меньше внимания было уделено другому представителю ПТФЭ марки Ф-4 – гранулированному продукту суспензионной полимеризации тетрафторэтилена, выгодно отличающегося от Ф-4Д своей чистотой в связи с отсутствием остатков ПАВ. Только в небольших количествах и невысокого качества получают пористые пленки из этой разновидности ПТФЭ путем сострогивания с пористых заготовок, спеченных из порошков Ф-4 [1].

Настоящая работа выполнена в связи с разработкой метода изготовления пористых пленок из порошков Ф-4, который включает стадии приготовления изопропанольной суспензии порошка в диспергаторе-измельчителе, налива суспензии на металлическую сетку, удаления "растворителя" в термовакуумной камере и спекания осадка при 380°C. Анализ патентных и научных публикаций однозначно свидетельствует о том, что таким способом, аналогичным технологии изготовления бумаги, пористые пленки из Ф-4 до сих пор не производились. Поэтому особую ценность представляет установление корреляций между свойствами исходных порошков и их суспензий, с одной стороны, и параметрами пористой структуры пленок на их основе, с другой. Получение данных, способствующих решению этой задачи, является предметом настоящего исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали порошки Ф-4 производства Кирово-Чепецкого химкомбината и Пермского завода "Галоген". Крупные частицы суспензионного полимеризата подвергали размалыванию на специальных заводских мельницах, на выходе которых собирали сравнительно узкие фракции порошков со средними размерами частиц 15–150 мкм.

Распределение частиц по размерам (массовые кривые распределения – **МКР**) определяли методом лазерного светорассеяния на приборе "Analizette 22" фирмы "Fritsch". Измерения проводили в суспензии порошка в этиловом спирте при непрерывном механическом перемешивании. Из унимодальных МКР находили среднемассовый размер частиц $D_w \equiv D_{43}$, равный отношению четвер-

E-mail: astahov@express-eco.ru (Астахов Евгений Юрьевич).

того и третьего моментов кривой, геометрическую ширину (стандартное отклонение $\Sigma = (D_{53} - D_{43}^2)^{1/2}$) и показатель неоднородности Σ/D_w. В случае неунимодальных МКР использовали также значение диаметра частиц D_{med}, соответствующего медиане кривой.

Кинетику процесса седиментации частиц суспензии в изопропаноле измеряли при комнатной температуре сразу после ее приготовления в диспергирующем или перемешивающем аппаратах, заполняя мерный цилиндр объемом 250 мл и визуально фиксируя положение движущейся границы раздела через определенные временные интервалы. Концентрация порошка в суспензии была 15 мас. %, которая наиболее приемлема для надежной регистрации кинетики оседания в суспензиях крупнодисперсных порошков, что позволяет использовать кривые седиментации в качестве контрольного теста при сравнении порошков Ф-4 с сильно различающимися D_w.

Средние размеры пор в спеченных пленках определяли методом водной порометрии, применение которой в данном случае наиболее обосновано в связи с исключительной гидрофобностью ПТФЭ. Методика основана на анализе зависимости потока воды Q от перепада давления на пленке Δp [2]. Из-за гидрофобности полимера гидравлические характеристики пленки имеют нелинейный вид (рис. 1, кривая *1*), так как проникновение воды в поры требует определенного давления p, которое связано с размером пор $r_п$ в соответствии с уравнением Лапласа

$$p = 2\gamma\cos\theta/r_п,$$

где γ и θ – поверхностное натяжение на границе раздела жидкость–воздух и угол смачивания соответственно. В случае воды для ПТФЭ величина $\gamma = 72.88$ мН/м и $\theta = 106°$. По мере увеличения давления поры заполняются водой, характеристика становится линейной, а удельная производительность ($Q/\Delta p$) достигает максимального значения. Анализ гидравлического поведения дает возможность определить долю потока, пропускаемого порами определенного размера, и распределение пор по размерам, если известна структура пор. Мы использовали капиллярную модель,

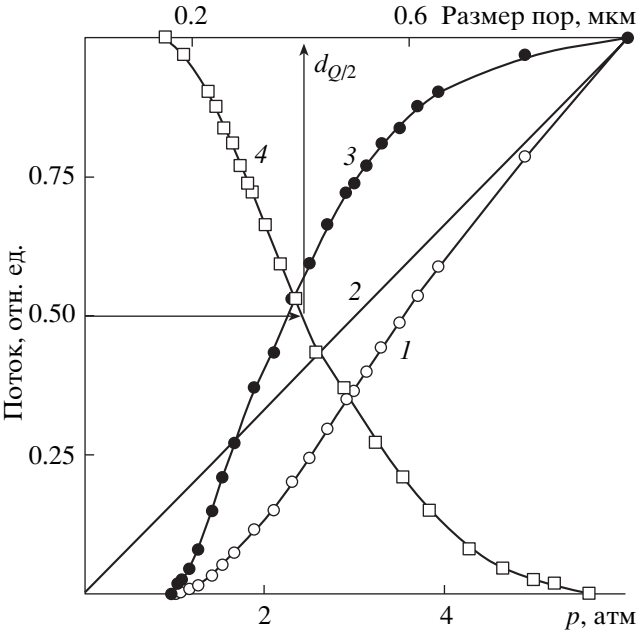


Рис. 1. Зависимость от давления потока воды через пленку (*1*), потока воды через гидрофильную пленку (расчетные данные по производительности по воздуху) (*2*), доли потока через "открытые" поры (*3*) и доли потока от размера пор (*4*).

которая применима для пленок с пористостью более 50% [3].

В качестве меры ширины распределения пор по размерам использовали разность $\Delta d = d_m - d_{Q/2}$, где d_m – максимальный размер пор, вычисленный по уравнению Лапласа с использованием значения давления, при котором наступает протекание, $d_{Q/2}$ – минимальный диаметр заполненных водой пор, когда реализуется производительность, равная половине от максимально возможной ("полупоточный" размер пор) (рис. 1). Так как для заполнения водой всех пор требуется нереально большое давление, максимальную производительность определяли по аэродинамической характеристике и производительности пленки по воздуху с учетом отношения динамических вязкостей воды и воздуха (рис. 1, кривая *2*).

Объемную долю пор Ф рассчитывали, исходя из геометрических размеров вырубленного диска и его массы. Толщина пленок, измеренная микрометрически, составляла 200–300 мкм, а ее неравномерность не превышала 10%. В необходимых случаях результаты измерений нормировали на толщину 300 мкм.

Таблица 1. Параметры распределений порошков по размерам частиц и характерные времена седиментации суспензий с концентрацией 15 мас. %

Образец	D_w, мкм	Σ, мкм	D_w, мкм	Σ, мкм	τ_{20}, мин	τ_{40}, мин	D_w, мкм	Σ, мкм	τ_{20}, мин	τ_{40}, мин
	$П_0$		$П_1$		$С_1$		$П_2$		$С_2$	
ЛП-1	314	212	76	44	19	44	308	21	6	22
ЛП-2	198	142	78	41	22	49	163	100	7.3	23
ЛП-3	93	68	54	34	38	79	68	51	9	29
ЛП-4	46	41	39	28	71	157	43	36	16	59
ЛП-5	56	49	48	36	79	180	52	47	28	76
ЛП-6	105	87	37	28	36	102	38	38	28	75
ЛП-7	46*	67	25	22	64	260	24	21	42	159
ЛП-8	30*	64	34	29	41	102	50	60	13	50
ЛП-9	34*	63	21	18	111	256	19	16	17	69
ЛП-10	41*	76	31*	51	103	235	30*	62	36	137
ЛП-11	56*	77	27	33	122	275	18	20	20	87

Примечание. Σ – стандартное отклонение.
* Кривые распределения неунимодальны; вместо D_w приведены значения, соответствующие медиане кривой D_{med}.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тонко измельченные заводские порошки Ф-4 склонны к конгломерации (“комкованию”) в результате сдавливания при хранении и транспортировке, вследствие чего приходится иметь дело с “лабораторными” порошками, имеющими отличные от заводских МКР. Конгломераты разрушаются во время приготовления изопропанольных суспензий в диспергаторе-измельчителе со статорно-роторной системой рабочего элемента и диспергаторе-смесителе с пропеллерным перемешивающим элементом. При этом в диспергаторе-смесителе иногда происходит дополнительное измельчение, которому особенно подвержены крупнодисперсные фракции ($D > 100$ мкм) порошков (табл. 1, рис. 2). Из суспензий $С_1$ и $С_2$, приготовленных диспергированием “лабораторных” порошков $П_0$ в изопропаноле в аппаратах диспергаторе-измельчителе или диспергаторе-смесителе соответственно, выделяли производные порошки $П_1$ и $П_2$ путем вакуумной сушки осадков. В табл. 1, кроме параметров МКР порошков $П_0$–$П_2$, содержатся также сведения о кинетике осаждения 15%-ных суспензий. Кривые седиментации представлены двумя характерными временами τ_{20} и τ_{40}, за которые граница раздела перемещается на расстояние, составляющее 20 и 40% начальной высоты суспензии в мерном цилиндре (рис. 3). Наиболее полно о деталях дезинтеграции конгломератов порошков можно судить с помощью совместного анализа МКР и кривых седиментации.

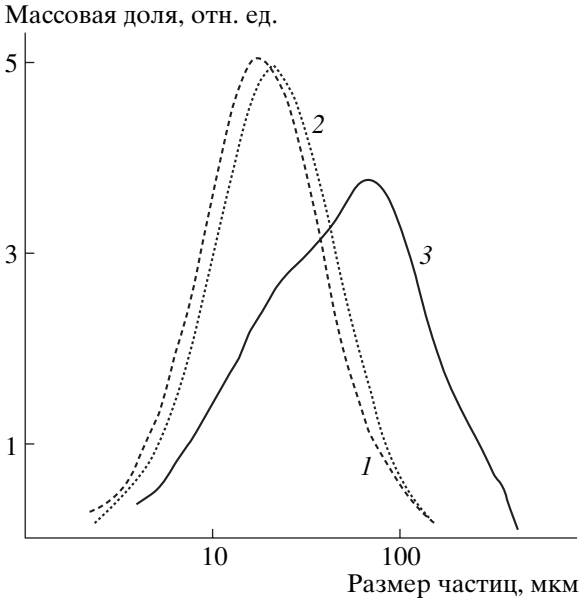


Рис. 2. Кривые распределения частиц по размерам образцов порошка Ф-4 марки ЛП-7, полученных сушкой осадков суспензий $С_1$ (*1*) и $С_2$ (*2*); *3* – “лабораторный” образец.

Приведем типичный пример такого анализа. “Лабораторный” порошок $П_0$ образца ЛП-7 имеет бимодальное МКР (рис. 2, кривая *3*) с хорошо выраженным крупнодисперсным пиком, который

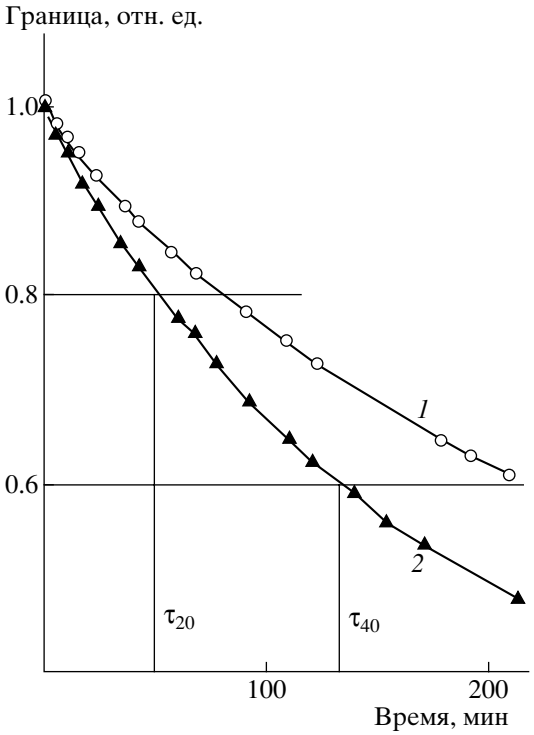


Рис. 3. Кривые седиментации в 15%-ных суспензиях C_1 (*1*) и C_2 (*2*), приготовленных в изопропаноле из "лабораторного" порошка марки ЛП-7 и его производных. Пояснения в тексте.

отсутствует на унимодальных кривых *1* и *2* (рис. 2), относящихся к производным порошкам $П_1$, $П_2$ соответственно. Тот факт, что МКР образцов $П_1$ и $П_2$ практически совпадают (табл. 1), свидетельствует о достижении в данном случае в обоих аппаратах степени измельчения на уровне сравнительно прочных агломератов, которые мы отличаем от более слабых конгломератов частиц. Агломераты частиц порошка Ф-4 состоят из связанных между собой первичных частиц типа "малина" (рис. 4а), дальнейшая диспергация которых возможна только в аппаратах с более интенсивным силовым воздействием. Несмотря на отмеченную близость МКР, седиментация частиц в суспензии C_1 происходит медленнее, чем в суспензии C_2 (ср. τ_{20} и τ_{40} для обеих суспензий), хотя в первом приближении при одинаковых концентрациях суспензий и размерах частиц порошков значения скорости седиментации должны быть близки. Указанное противоречие, присущее в большей или меньшей степени остальным образцам табл. 1, снимается, если предположить, что часть порошка, раздробленная в диспергаторе-измельчителе, с бóльшим выходом агломерирует во время осаждения и сушки, что способствует сближению МКР образцов $П_1$ и $П_2$. Чем интенсивнее происходит измельчение порошка в суспензии, тем более интенсивной агломерацией раздробленных частиц в высыхающем осадке оно сопровождается. По этой причине корректным следует считать сопоставление параметров пористой структуры готовой спеченной пленки с МКР не промышленного порошка, а МКР осадка, сформировавшегося на металлической сетке из той или иной суспензии.

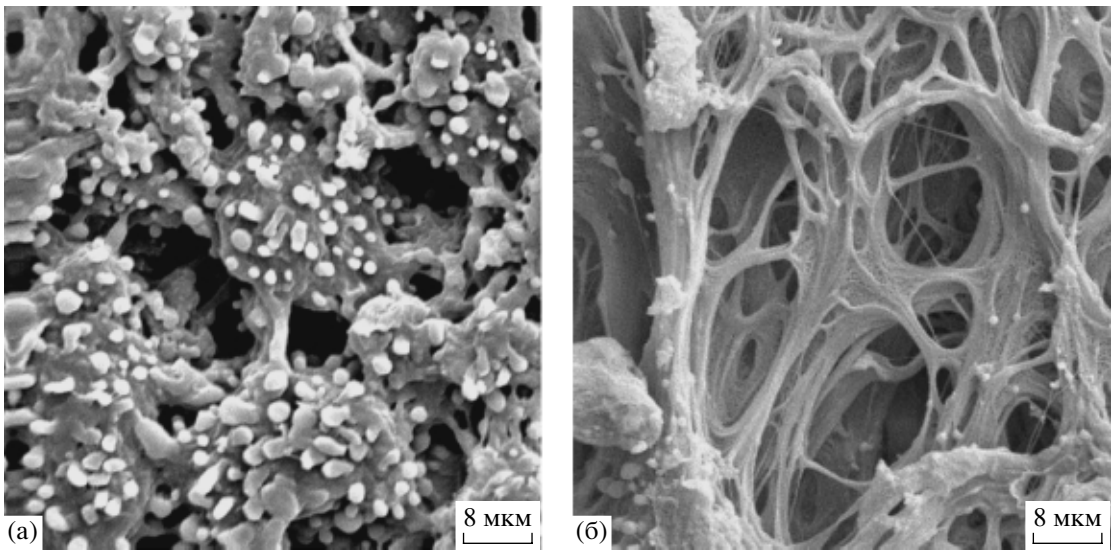


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки пористой пленки из Ф-4 до (а) и после (б) одноосного растяжения.

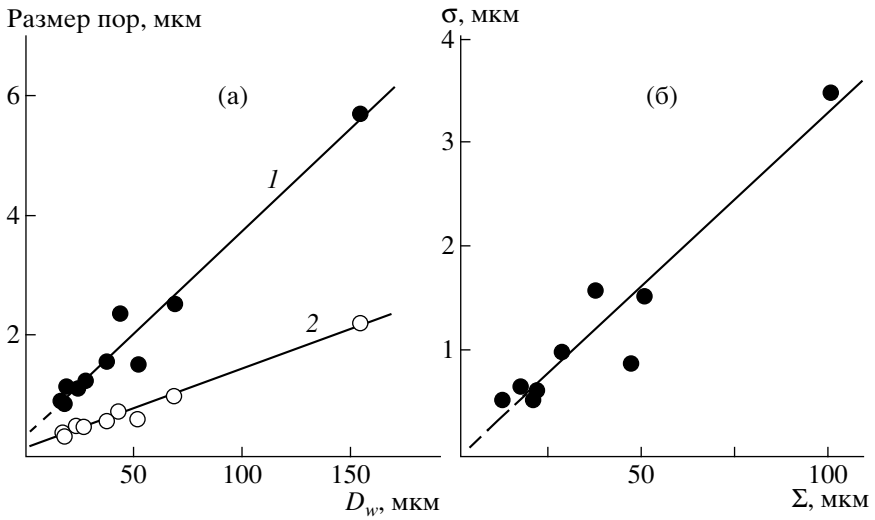


Рис. 5. Зависимости от средних размеров частиц порошка максимального (*1*) и "полупоточного" (*2*) размеров пор пленки (а), а также ширины распределения пор от стандартного отклонения МКР порошка (б).

Такое сравнение сделано на рис 5. С хорошей точностью зависимости средних размеров пор – максимального d_m и "полупоточного" $d_{Q/2}$ от корректно определенного D_w частиц порошка, составляющих осажденный слой при изготовлении пористой пленки, можно представить прямыми линиями (рис. 5а). Еще лучше линейное приближение применимо для взаимосвязи геометрической ширины распределения пор по размерам и стандартного отклонения МКР порошка Ф-4 перед спеканием (рис. 5б). Обращает на себя внимание постоянство относительной ширины распределения пор $(d_m - d_{Q/2})/d_m = 0.6 \pm 0.03$ при изменении d_m пор от 0.9 до 6 мкм (табл. 2). Заметим, что в случае цилиндрических пор, численное распределение которых подчиняется гауссову закону, функция вероятности дается выражением $W_\Gamma(d) \sim (d^2/d^2_{prob})\exp\{-d^2/d^2_{prob}\}$ [4], где d_{prob} – наиболее вероятное значение радиуса поры d, а показатель неоднородности $\sigma/d_w = ((\langle d^2\rangle - \langle d\rangle^2)/\langle d\rangle^2)^{1/2}$ равен 0.42. Если же поры численно распределены согласно Флори [5], то распределение по объему пор $W_\Phi(d) \sim (d^2/d^2_{prob})\exp(-d/d_{prob})$ характеризуется бóльшим показателем неоднородности 0.57, который почти совпадает с найденным нами экспериментальным значением 0.6. Однако статистическая неопределенность параметра $(d_m - d_{Q/2})/d_m$ требует нахождения соответствия между ним и истинным статистическим показателем неоднородности. Это удалось сделать для трех пористых пленок из ЛП-3, ЛП-6 и ЛП-9, значительно различающихся средними размерами пор (табл. 1). Из гидравлических характеристик способом, описанным в методическом разделе, для каждой пленки получали d_m, $d_{Q/2}$, кривые распределения пор по размерам (рис. 6), из которых рассчитывали d_w и σ. Были определены следующие средние по трем пленкам значения $\langle\sigma/d_w\rangle = 0.36 \pm 0.01$, $\langle(d_m - d_{Q/2})/d_m\rangle = 0.55 \pm 0.03$ и их отношение 1.5. Ис-

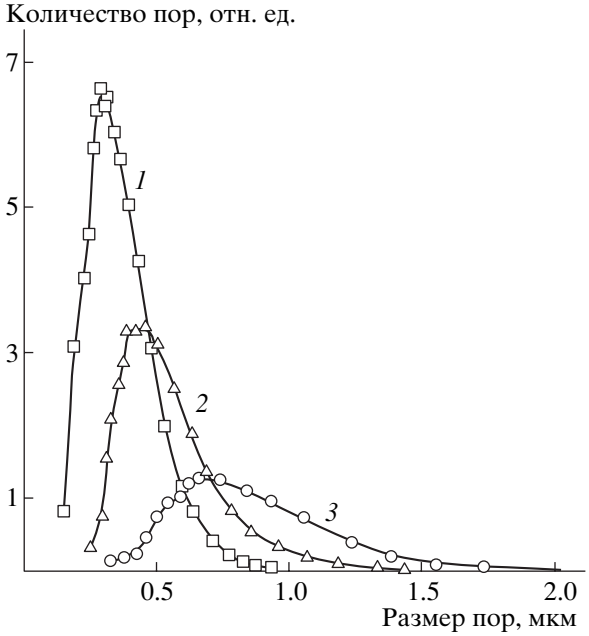


Рис. 6. Распределение пор по размерам для пленок, изготовленных из порошков ЛП-9 (*1*), ЛП-6 (*2*) и ЛП-3 (*3*).

Таблица 2. Зависимость свойств пористых пленок от размеров частиц порошка

Образец	d_w, мкм	d_m, мкм	$(d_m - d_{Q/2})/d_m$	Ф, об. %	Производительность по воде, $м^3/(м^2$ ч атм)
ЛП-2	154	5.7	0.61	55.9	170
ЛП-3	68	2.53	0.6	52.3	84
ЛП-4	42.9	2.86	0.68	53.2	19
ЛП-5	51.5	1.51	0.59	57.4	24
ЛП-6	36.9	1.59	0.62	55.0	17
ЛП-7	23.6	1.14	0.54	51.5	12
ЛП-8	27.2	1.23	0.6	50.3	14
ЛП-9	18.6	1.14	0.59	50	15
ЛП-10	16.7	0.91	0.59	53.3	19
ЛП-11	17.5	0.88	0.61	51.3	15

пользуя этот коэффициент пересчета применительно к экспериментальной средней для всех изученных пленок величине $\langle(d_m - d_{Q/2})/d_m\rangle = 0.6$, получим в результате значение $\langle\sigma/d_w\rangle = 0.4$, близкое к показателю неоднородности узких гауссовых фракций. В то же время аналогичный показатель распределения для изученной серии порошков $\Sigma/D_w = 0.9 \pm 0.15$ (табл. 1) относится к явно более широкому численному распределению, чем случайное. Таким образом, стадии формирования слоя из суспензии порошка и спекания влияют на характеристики пленки, гомогенизируют пористую систему, приближая ее по селективности к мембране.

На макропористую структуру пленки влияют также факторы, связанные со свойствами самих частиц порошка. К ним относятся их несферичность, изрезанность профиля поверхности, податливость, вызванная внутренним микрофибриллярным строением. Наличие последнего в Ф-4Д доказано рентгеновским и электронно-микроскопическим методами в ряде работ [6, 7]. В этом отношении Ф-4 изучен меньше. Мы наблюдали внутреннее микрофибриллярное строение гранул при растяжении пористых пленок из Ф-4 (рис. 4б). Система микропор, присущих частицам порошка, наряду с макропористой составляющей определяет общую пористость Ф. Как следует из табл. 2, зависимость Ф от D_w гранул обладает большой дисперсией, что отражает слабую корреляцию между этими величинами. Расчет по модели монодисперсных сферических частиц дает макропористость ~30 об. %, а МКР частиц только уменьшает эту величину. Для изученных в настоящей работе пленок Ф изменяется в пределах 50–57 об. % (табл. 2). Следовательно, можно сделать вывод, что микропористое строение гранул (рис. 4) предопределяет заметную долю общей пористости.

В этой связи полезно вернуться к нормированию водяного потока через пористую пленку из Ф-4. Отношение динамических вязкостей воды и воздуха при температуре измерения равно 71. Статистическая обработка результатов измерения производительностей по воде и воздуху нескольких десятков различных пористых пленок из Ф-4 позволила установить с хорошим приближением линейный характер зависимости производительности по воздуху сухих пленок от максимальной производительности по воде смоченных в изопропаноле пленок с коэффициентом наклона 97 ± 2. Поскольку отношение производительностей двух текучих веществ обратно пропорционально отношению их динамических вязкостей при прочих равных условиях, превышение на 35% экспериментального коэффициента наклона над расчетным свидетельствует о том, что воздуху доступна значительная фракция пор, недоступная воде из-за малости давлений. По нашему мнению, поры с размером $D \sim 0.1$ мкм и меньше сосредоточены в самих гранулах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Начинкин О.И.* Полимерные микрофильтры. М.: Химия, 1985.
2. *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999.

3. *Чирков Ю.Г., Ростокин В.И.* // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 2. С. 185.

4. *Волькенштейн М.В.* Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959.

5. *Френкель С.Я.* Введение в статистическую теорию полимеризации. М.; Л.: Наука, 1965.

6. *Костромина С.В., Зубов Ю.А., Ширина Н.Г., Томашпольский Ю.Я., Горбачева Л.Б.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. №. 2. С. 149.

7. *Костромина С.В., Зубов Ю.А., Ширина Н.Г., Томашпольский Ю.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. №. 2. С. 445.

Characteristics of Porous Polytetrafluoroethylene Films Prepared from Powder Suspensions in Alcohol

E. Yu. Astakhov[a], N. M. Bol'bit[a], and E. R. Klinshpont[b]

[a] *OOO Ekspress Eko, POB 9086, Obninsk, Kaluga oblast, 249039 Russia*

[b] *State Technical University of Atomic Power Engineering, Studgorodok 1, Obninsk, Kaluga oblast, 249020 Russia*

e-mail: astahov@express-eco.ru

Abstract—With the aim of developing the technology of fabricating porous polytetrafluoroethylene films by the method similar to that applied in papermaking, the behavior of suspensions of polytetrafluoroethylene powders in isopropanol has been studied. Correlations of sedimentation rates and mean sizes of powder particles with the structure of porous films have been established. The linear relationship between the sizes of pores and the mean sizes of powder particles has been found. It has been shown that the relative width of pore size distribution is virtually independent of powder particle sizes.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 2, с. 303–312

УДК 541.64:537.3

ВЛИЯНИЕ АКЦЕПТОРОВ ДЫРОК И ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТ ПОЛИВИНИЛКАРБАЗОЛА[1]

© 2007 г. А. П. Тютнев*, В. С. Саенко*, В. А. Колесников, Е. Д. Пожидаев***

**Московский государственный институт электроники и математики*
109028 Москва, Трехсвятительский пер., 3/12
***Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,*
119991 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 01.06.2006 г.
Принята в печать 18.09.2006 г.

В работе приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований по влиянию акцепторов основных носителей заряда дырок (на примере ароматического гидразона), а также предварительного облучения на электронный транспорт поливинилкарбазола. Показано, что эффекты акцептирования можно удовлетворительно описать в рамках модели многократного захвата и определить при этом параметры переноса неосновных носителей заряда электронов (пусть лишь приближенно). Описание эффектов предварительного облучения требует выхода за пределы данной модели и, в частности, учета радиационной модификации электронной структуры полимера, начиная с доз порядка 100 Гр.

ВВЕДЕНИЕ

В нашей предыдущей работе [1] подробно рассмотрены вопросы электронного транспорта и радиационной генерации носителей заряда в поливинилкарбазоле (**ПВК**), этом модельном для теории неупорядоченных органических сред полимере. Было показано, что транспорт дырок (основных носителей заряда) является дисперсионным как при комнатной, так и повышенной (353 K) температуре, а генерация носителей заряда происходит в соответствии с теорией Онзагера при среднем разделении зарядов в термализующихся ионных парах 6.0 нм.

Однако предварительные результаты по акцептированию дырок и влиянию дозы предварительного облучения на форму кривой переходного тока обнаружили некоторое расхождение с выводами теории мономолекулярного захвата в режиме дисперсионного транспорта [2, 3]. Кроме того, остался нерешенным вопрос о подвижности неосновных носителей заряда – электронов в ПВК.

Цель настоящей работы – получить ответы на поставленные вопросы.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Параметры модели многократного захвата для дырок, основных носителей заряда в ПВК, известны [1]. Пробные значения параметров переноса для электронов выбираем исходя из того факта, что последние являются неосновными носителями заряда (таблица). Таким образом, начальная подвижность электронов $\mu_i = \left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)\mu_0\tau_0\nu_0$ окажется почти в 90 раз меньшей, чем у дырок.

Численные расчеты кривых переходного тока проведены в приближении сильно неравновесного транспорта с использованием формализма τ-функции ($t \geq 0$) [4, 5]:

– приповерхностная импульсная генерация (классический времяпролетный метод – **ВПМ**)

$$j_s(t, h) = \frac{e\sigma_0\mu_0 F_0}{h} \times \left\{1 - \left[1 + \frac{h}{\mu_0\tau(t)F_0}\right]\exp\left(-\frac{h}{\mu_0\tau(t)F_0}\right)\right\}\frac{d\tau(t)}{dt} \quad (1)$$

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32312).

E-mail: aptyutnev@yandex.ru (Тютнев Андрей Павлович).

Параметры ПВК, принятые для проведения численных расчетов

Носитель заряда	Дисперсионный параметр α	Частотный фактор ν_0, $с^{-1}$	Микроскопическая подвижность μ_0, $м^2/В\,с$	Время жизни в квазисвободном состоянии τ_0, с	Начальная подвижность μ_i, $м^2/В\,с$
Дырки	0.6	2×10^6	10^{-5}	4×10^{-11}	3.0×10^{-10}
Электроны	$\frac{0.5}{0.55}$	$\frac{10^5}{2 \times 10^5}$	$\frac{10^{-5}}{10^{-5}}$	$\frac{10^{-11}}{10^{-11}}$	$\frac{3.33 \times 10^{-12}}{7.1 \times 10^{-12}}$

Примечание. В числителе – пробные значения, в знаменателе – экспериментальные.

– однородная импульсная генерация (метод ВПМ-2)

$$j_v(t) = eN_0h\frac{d}{dt}[\lambda^2(t)[\lambda^{-1}(t) + \exp(-\lambda^{-1}(t)) - 1]] \quad (2)$$

Здесь

$$\lambda(t) = \mu_0 F_0 \tau(t)/h$$
$$\text{и} \quad \tau(t) = \tau_0(\nu_0 t)^{\alpha}\alpha^{-1}\gamma^{-1}(\alpha, \nu_0 t) \quad (3)$$

($\gamma(\alpha, x) = \int_0^x x^{\alpha-1}\exp(-x)dx$ – неполная гамма-функция), h – толщина образца, F_0 – напряженность электрического поля, e – элементарный электрический заряд, $\sigma_0 = N_0h$ – поверхностная плотность генерированных зарядов. Предполагается, что облучение проведено в режиме малого сигнала.

Переход к ступенчатой генерации длительностью t_p с объемной скоростью генерации носителей заряда g_0 ($g_0t_p = \sigma_0$) осуществляется стандартным образом, используя ранее приведенные выражения как функцию Грина по времени. Например, для однородной генерации имеем

$$j_v(t) = g_0he[p(t) - p(0)] \quad \text{при} \quad t \le t_p$$
$$j_v(t) = g_0he[p(t) - p(t - t_p)] \quad \text{при} \quad t \ge t_p, \quad (4)$$

где $p(t) = \{\lambda^2(t)[\lambda^{-1}(t) + \exp(-\lambda^{-1}(t)) - 1]\}$.

В присутствии акцептора ход кривой дырочного переходного тока существенно изменяется. Формулы (1)–(4) по-прежнему применимы, однако, τ-функция несколько модифицируется

$$\tau'(t) = [\tau^{-1}(t) + k_a]^{-1} \quad (5)$$

(k_a – константа скорости акцептирования).

Расчетные кривые переходного тока приведены на рис. 1–4. В качестве безразмерной ординаты использовано отношение переходного тока $j(t)$ к току насыщения g_0he.

Время пролета для однородной генерации $\hat{t}_{tr}$ несколько меньше, чем для приповерхностной t_{tr}; для определения времени пролета даже с использованием стандартных графопостроительных программ требуется регистрация тока в пределах пяти порядков по времени, охватывающих время пролета (рис. 1). Также видно, что для более точного нахождения дисперсионного параметра желательно использование умеренно сильных полей (порядка 10^7 В/м) и не очень тонких образцов с толщиной не менее 10 мкм, причем сказанное выше в наибольшей степени относится именно к методу ВПМ-2.

Из сравнения рис. 2 и 3 следует, что действие акцепторов при значениях k_a, соизмеримых с τ_0^{-1}, практически подобно действию сильного электрического поля: в обоих случаях асимптотический спад дырочного тока в области больших времен выглядит как $j \propto t^{-1-\alpha}$ ($t^{-1.60}$ в нашем случае). Естественно, что акцепторами дырок могут выступать и продукты радиолиза (как заряженные, так и нейтральные, например, электроны и свободные радикалы), если речь идет о предварительно облученном полимере.

Но этот вывод теории справедлив только для монополярного транспорта. В действительности по мере снижения дырочного тока роль электронов постепенно возрастает, а с некоторого момента они уже доминируют в переносе электрического тока, и указанный участок кривой переходного тока можно использовать для получения информации о транспортных свойствах электро-

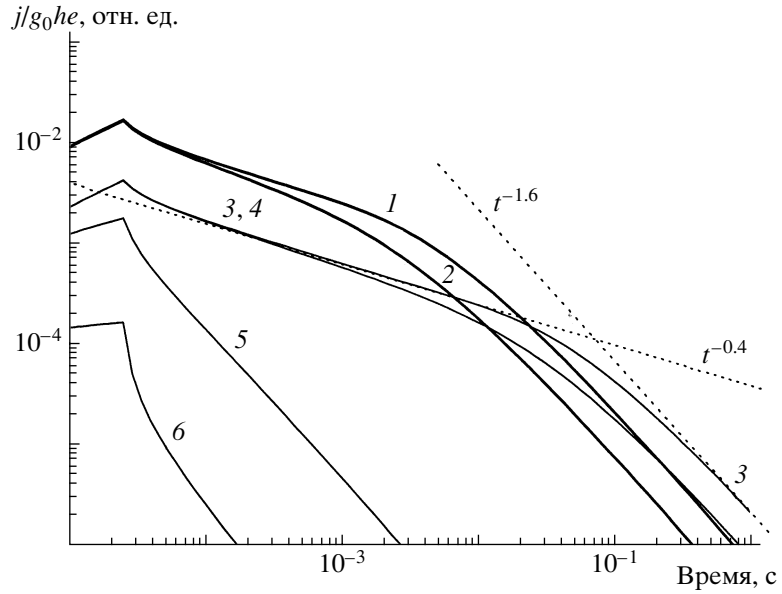


Рис. 1. Расчетные кривые дырочного переходного тока в исходном ПВК (*1–4*) при напряженности электрического поля 8×10^7 (*1, 2*) и 2×10^7 В/м (*3, 4*), измеренные методами ВПМ (*1, 3*) и ВПМ-2 (*2, 4*), а также для допированного ПВК при величине константы скорости акцептирования 2.5×10^9 (*5*) и 2.5×10^{10} $с^{-1}$ (*6*). Электрическое поле 2×10^7 В/м, оба метода регистрации, толщина образца 20 мкм.

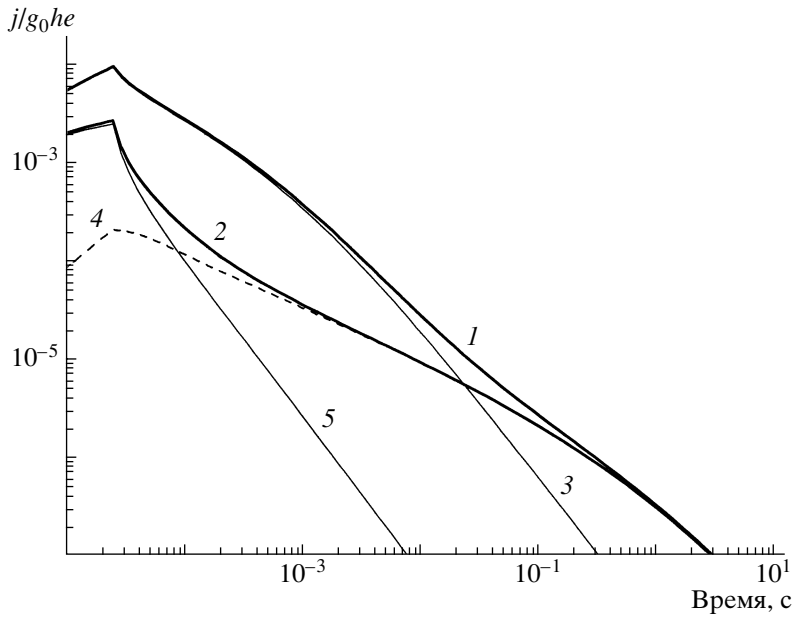


Рис. 2. Расчетные кривые полного (*1, 2*), дырочного (*3, 5*) и электронного (*4*) переходных токов в ПВК с параметрами модели, указанными в таблице. *1, 3, 4* – метод ВПМ-2; *2, 5* – метод ВПМ (толщина слоя возбуждения 1 мкм, электроны тянутся в объем). Отметим, что кривые электронного тока в обоих методах измерения почти совпадают (время пролета электронов заведомо больше 1 с). Электрическое поле 5×10^7 В/м, толщина образца 20 мкм.

нов, в обычных условиях полностью маскируемых основными носителями заряда (рис. 2–4).

Как видно на рис. 3, наиболее благоприятная ситуация реализуется при концентрации акцептора, когда константа акцептирования заключена в интервале значений $0.1\ \tau_0^{-1}$ (кривые *4, 8*) – τ_0^{-1} (кривые *5, 9*). В последнем случае создаются наилучшие условия для выделения участка электрон-

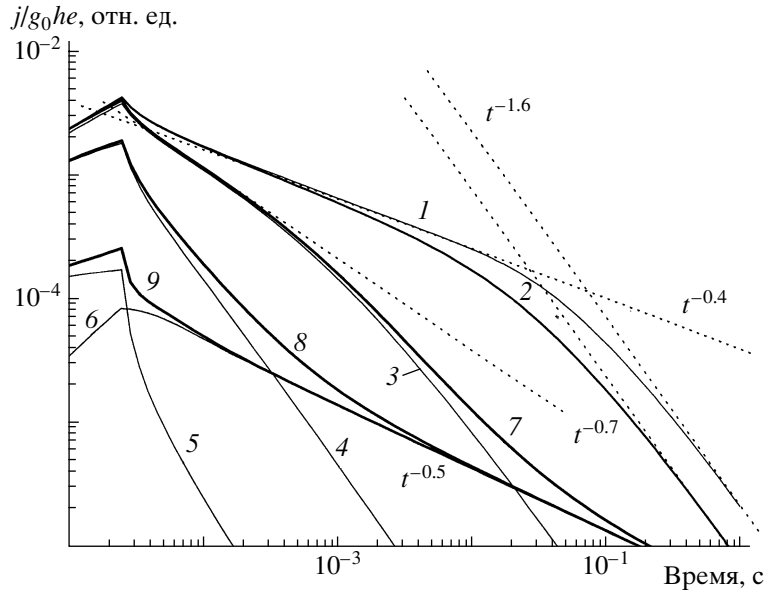


Рис. 3. Расчетные кривые дырочного (*1–5*), электронного (*6*) и суммарного (*7–9*) токов в ПВК с акцептором. Константа скорости захвата дырок 2.5×10^8 (*3, 7*), 2.5×10^9 (*4, 8*) и 2.5×10^{10} $с^{-1}$ (*5, 9*). Электрическое поле 2×10^7 В/м, толщина образца 20 мкм. *1* – метод ВПМ, *2–9* – ВПМ-2. Кривые *1* и *2* относятся к чистому ПВК.

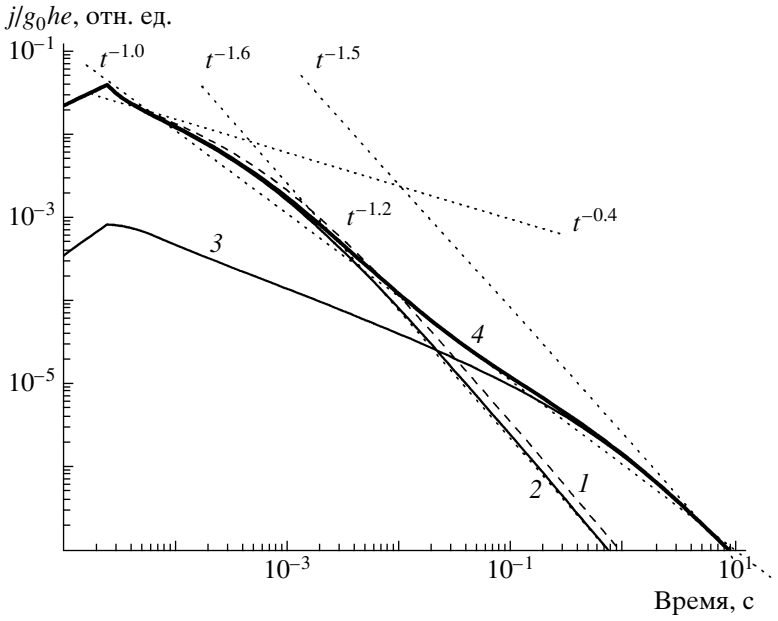


Рис. 4. Расчетные кривые дырочного (*1, 2*), электронного (*3*) и суммарного (*4*) токов в чистом ПВК (*1*) и в ПВК с акцептором дырок, обеспечивающим константу скорости захвата дырок 0.75×10^8 $с^{-1}$ (*2–4*). Электрическое поле 2×10^8 В/м, толщина образца 20 мкм. Все кривые относятся к методу ВПМ-2.

ного тока, доступного для прямого наблюдения, в то время как в первом удается зафиксировать быстрый спад дырочного тока в достаточно широком временном интервале, подтверждая тем самым дисперсионный характер транспорта дырок.

Видно, что метод акцепторов гораздо более эффективен для выделения электронного тока, чем метод времени пролета даже в его наиболее удобном варианте с приповерхностной генерацией носителей заряда (ср. кривую *9* на рис. 3 с кри-

вой *2* на рис. 2). Если в первом случае регистрация электронного тока возможна уже начиная со 100 мкс после окончания импульса, то во втором – только спустя почти 1 мс. В методе ВПМ-2 ситуация еще хуже (рис. 2, кривая *1*). Обращаем внимание на подобие кривых *1* на рис. 2 и *4* на рис. 4 (последняя относится к относительно низкой концентрации акцептора). Согласно данным рис. 4, временной ход кривой *4* в широком временном интервале близок к гиперболе $j \propto t^{-1}$, что в ряде случаев может привести к ошибочному заключению об отсутствии пролета основных носителей заряда при проведении измерений по методу ВПМ-2.

МЕТОДИКА ИСПЫТАНИЙ

Для проведения испытаний использовали электроннолучевую установку ЭЛА-50, позволяющую получать одиночные импульсы ускоренных электронов, включая режим непрерывного облучения. Параметры установки: длительность прямоугольных импульсов излучения от 20 мкс до 1 мс; ток в пучке до 3.0 мА; энергия ускоренных электронов от ~3 до 50 кэВ. Остаточный вакуум в рабочей камере установки, в которой располагается измерительная ячейка с нагревательным блоком, порядка 10^{-2} Па.

Переходной ток в образце полимера под напряжением (до ±1.2 кВ) как в процессе импульсного облучения, так и после его окончания измеряли, как правило, в токовом режиме, когда постоянная времени измерения *RC* была много меньше характерного времени наблюдения. Дозиметрию пучка проводили с помощью цилиндра Фарадея. Диаметр коллиматора непосредственно на входе в измерительную ячейку составлял 2 см.

Измеряемый сигнал регистрировали с помощью современного универсального устройства для ввода и вывода аналоговой и цифровой информации на персональном компьютере. Обработку кривых переходного тока осуществляли с помощью программы Origin. Абсолютная погрешность измерений не превышает 20%.

Для проведения измерений по методу ВПМ-2 использовали электроны с энергией 50 кэВ, в методе ВПМ – 6 кэВ. Длительность импульсов на полувысоте составляла 20 мкс во всех случаях.

В настоящей работе акцептором дырок выбран дифенилгидразон *n*-диэтиламинобензальдегида (**ДЭШ**), обладающий низким потенциалом ионизации в вакууме (~6.8 эВ), заметно меньшим, чем у ПВК (~7.6 эВ). Этот факт очень важен, поскольку позволяет пренебречь термическим освобождением захваченных дырок. Максимальная концентрация добавки 1 мас. % (~2×10^{-2} моль/дм^3) достаточно низка, и перенос дырок по системе молекул добавки можно не учитывать во всех случаях.

Слои полимера толщиной 15–34 мкм наносили методом полива из раствора с последующей сушкой на алюминиевые диски диаметром 37 мм и толщиной ~100 мкм. Верхний электрод получали термическим распылением алюминия в вакууме (диаметр электрода 26 мм). Более подробно методика испытаний описана нами ранее [1, 6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Как и следовало ожидать, в радиационной электропроводности ПВК обнаруживается лишь задержанная составляющая (рис. 5), о чем свидетельствует отсутствие резкого спада тока в момент прекращения облучения (рис. 5, кривые *3–5*). При напряженности электрического поля $F_0 = 2 \times 10^7$ В/м радиационная электропроводность к концу импульса радиации (в расчете на единицу мощности дозы) $K_r = 6 \times 10^{-14}$ Фм$^{-1}$ Гр$^{-1}$. Для мгновенной составляющей величина $K_{гр} \le 3 \times 10^{-15}$ Фм$^{-1}$ Гр$^{-1}$.

Регистрация кривых переходного тока методом ВПМ-2 как в процессе облучения, так и после его окончания полностью согласуется с предположением о реализации в ПВК дисперсионного транспорта ($\alpha = 0.67 \pm 0.02$). Особенно показательна в этом смысле кривая *2*, у которой протяженность участка спада $j \propto t^{-0.33}$ достигает 2.5 порядков. Приведенное значение дисперсионного параметра несколько выше, чем в наших более ранних публикациях (см. работу [2]).

На рис. 6 представлены экспериментальные данные, полученные для импульса излучения с предельно малой дозой за импульс (0.09 Гр). Видно, что метод ВПМ-2 и в данном случае приводит к значению $\alpha = 0.67$ (*2*) в согласии с теоретической кривой *3*. Попутно отметим, что кривая *1*, полученная методом времени пролета, на предпролетном участке имеет структурированную форму, не позволяющую определить значение дисперсионного параметра (более подробно этот вопрос рассмотрен в работе [1]).

Вольтамперная характеристика тока, измеренная спустя 50 мкс после окончания импульса, нели-

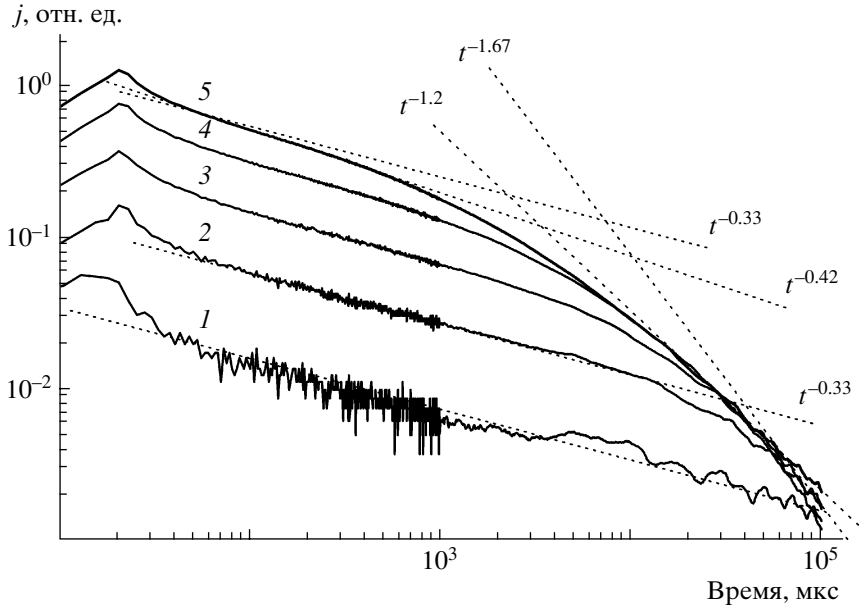


Рис. 5. Экспериментальные кривые, снятые в исходном ПВК методом ВПМ-2 последовательно в электрическом поле 10^7 (*1*), 2×10^7 (*2*), 3×10^7 (*3*), 4×10^7 (*4*) и 5×10^7 В/м (*5*). Доза за импульс 0.9 Гр. Кривая *5* соответствует двум кривым с дозами предварительного облучения 5 и 15 Гр (последняя отличается от первой только изменением наклона послепролетной ветви от –1.67 к –1.2). Наилучшее значение дисперсионного параметра 0.67 ± 0.02 (контрольная кривая *2*). $RC \approx 2$ мкс, толщина образца 21 мкм.

нейна. Коэффициент нелинейности δ ($j \propto F_0^{\delta}$) больше единицы (так, например, $\delta \approx 2.1$ при $F_0 = 2 \times 10^7$ В/м).

В пленках исходного ПВК легко реализуется пролет дырок, причем спад тока на послепролетном участке кривой $j \propto t^{-1.67}$ достигает почти двух порядков величины (рис. 5, кривая *5*), подтверждая тем самым достаточно низкую подвижность электронов. Согласно кривой *1* на рис. 6, дрейфовая подвижность дырок достаточно высока 2.7×10^{-11} м^2/В с, свидетельствуя о высоком качестве приготовленных образцов ПВК.

Влияние акцепторов на электронный транспорт

В присутствии молекул акцептора форма кривых переходного тока в ПВК заметно изменяется и тем сильнее, чем больше концентрация ДЭШ (рис. 7). При наибольшей концентрации акцептора (1 мас. %) переходной ток (кривая *4*) к концу импульса почти в 20 раз ниже, чем в исходном полимере. Отсюда следует, что захват подвижных дырок молекулами акцептора протекает очень эффективно.

В интервале времен 100 мкс–1 мс кривая *4* принимает форму $j \propto t^{-0.45}$. Естественно связать его с дрейфом электронов, так как переносом акцептируемых дырок по молекулам гидразона можно пренебречь. Действительно, уменьшение концентрации акцептора в 10 раз (кривая *3*) сопровождается увеличением тока при $t = 100$ мкс только в 2.5 раза, а к 3 мс эти кривые практически совпадают. Этот факт чрезвычайно показателен. Таким образом, принимаем, что дисперсионный параметр электронов равен ~0.55 (таблица).

Интересное наблюдение состоит в том, что экспериментально обнаруженное снижение тока в момент окончания импульса радиации в ~3.2 раза при увеличении концентрации акцептора в 10 раз (кривые *3* и *4*) несколько меньше ожидаемого (~7.7 раза). Отсюда следует, что пробные параметры переноса электронов несколько занижены. В частности, возможно, что частотный фактор должен быть увеличен в 2–2.5 раза. Однако данный вопрос требует дальнейшего изучения.

Обработка кривой *2*, соответствующей наименьшей концентрации акцептора, более затруднительна, поскольку интервал времени, на котором наблюдается суперпозиция электронного и быстро спадающего дырочного токов, значительно расширяется (рис. 3, кривая *7*).

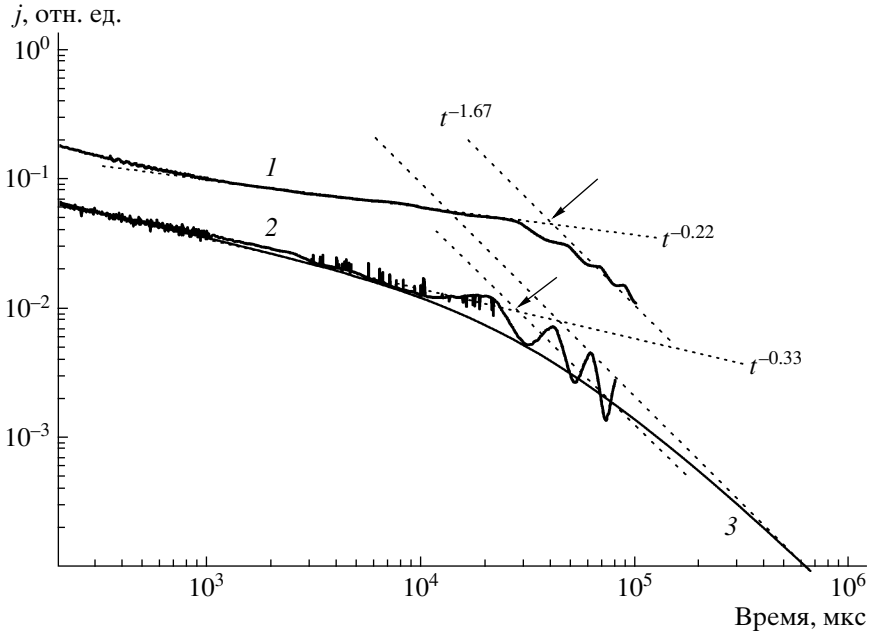


Рис. 6. Кривые переходного тока в исходном образце ПВК, измеренные методом ВПМ (*1*) и ВПМ-2 (*2*) в указанной последовательности. Плотность тока пучка электронов с энергией 6 кэВ 3.1 мкА/см^2 (*1*), в случае кривой *2* доза за импульс рекордно низкая 0.09 Гр. Электрическое поле 2×10^7 В/м, толщина образца 21.5 мкм. Расчетная кривая *3* относится к дырочному току в методе ВПМ-2 для $\alpha = 0.67$. Стрелки обозначают времена пролета 40 (*1*) и 28 мс (*2*). *RC* = 15 мкс.

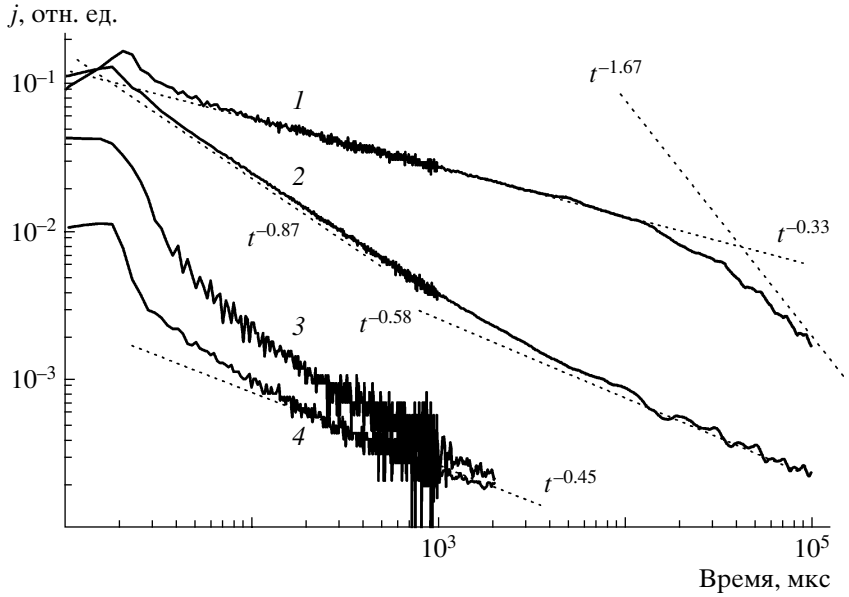


Рис. 7. Экспериментальные кривые переходного тока в исходном ПВК (*1*) и в ПВК с акцептором в концентрации 0.01 (*2*), 0.1 (*3*) и 1 мас. % ДЭШ (*4*). Электрическое поле 2×10^7 В/м, толщина образца 21 мкм, метод измерения ВПМ-2. Все кривые приведены к мощности дозы 4.2×10^4 Гр/с, *RC* = 2 мкс.

Влияние предварительного облучения

Как уже было установлено ранее, ПВК чрезвычайно чувствителен к дозе предварительного облучения. Доза 100 Гр заметно влияет на электронный транспорт этого полимера (рис. 8). Но в отличие от случая акцепторов переходной ток при коротких временах после начала облучения превышает таковой в исходном полимере. Впервые подобный результат описан в нашей статье

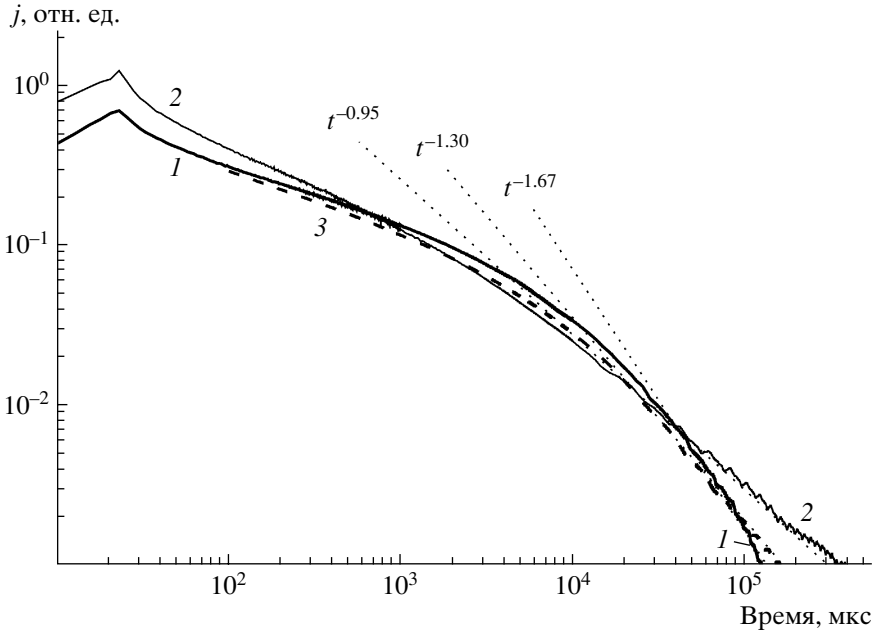


Рис. 8. Экспериментальные кривые переходного тока, снятые методом ВПМ-2 в исходном (*1*), облученном дозой 100 Гр (*2*) ПВК и после пребывания последнего в вакууме в течение 7 суток (*3*). Доза за импульс длительностью 20 мкс равна 0.9 Гр, $RC \approx 2$ мкс, электрическое поле 3.7×10^7 В/м, толщина образца 21.5 мкм. Штриховая кривая *3* начинается с момента времени 100 мкс после прохождения импульса излучения. Асимптотические наклоны кривых относятся к облученному, отожженному и исходному ПВК (слева направо).

[2] и надежно подтвержден в настоящей работе. Точка пересечения кривых для исходного и облученного ПВК соответствует моменту времени 500–700 мкс, после чего ход кривой для облученного полимера существенно замедляется, принимая вид $j \propto t^{-0.95}$, так что говорить о наличии пролета дырок в нем, по всей видимости, уже не приходится. В восстановленном ПВК пролет дырок возобновляется ($j \propto t^{-1.30}$), но требует осторожности при своем описании. На предпролетной ветви обе кривые практически совпадают.

Очень интересно изучение детального хода кривых в облученном и восстановленном ПВК при временах, значительно превышающих 1 с (поиск времяпролетных эффектов). Однако на данном этапе исследований подобная программа не была реализована вследствие низкого уровня полезного сигнала, большой величины шумов и заметного дрейфа нуля.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ПВК как полимерный диэлектрик обладает очень высокой радиационной стойкостью порядка 10^7 Гр, если судить по ухудшению его физико-механических или диэлектрических свойств. Низкий потенциал ионизации карбазолильной группы (~7.6 эВ) приводит к фотопроводимости полимера в ближней УФ-области спектра ($h\nu \geq 4.6$ эВ). Высокие фотоэлектрические свойства ПВК связаны в первую очередь с особенностями энергетического распределения биографических ловушек структурного происхождения, находящими свое выражение в значении дисперсионного параметра $\alpha = 0.67$ при комнатной температуре. Вместе с тем столь большое значение α сильно затрудняет использование для количественного анализа времяпролетных эффектов формализма τ-функции, разработанного применительно к режиму сильно дисперсионного транспорта ($\alpha \leq 0.5$) [4].

На примере ПВК мы сталкиваемся во всем объеме с проблемой радиационного модифицирования электронной структуры фотопроводящих полимеров. Ранее подобное явление наблюдали в полипиромеллитимиде как отечественного, так и зарубежного производства [7]. Тогда оно выражалось в появлении добавочной проводимости у облученного в вакууме полимера, резко возрастающей с дозой и температурой облучения. Времена жизни наведенного эффекта в вакууме достаточно велики (порядка нескольких часов), но при впуске воздуха в испытательную камеру он пропадал в течение нескольких минут (по всей

видимости, за время диффузии кислорода в объем полимера).

Этот эффект в еще более яркой форме был обнаружен нами в работе [8]. Теперь становится очевидным, что поглощение энергии при однородном облучении образца ПВК (метод ВПМ-2) неизбежно сопровождается модификацией электронной структуры полимера тем более глубокой, чем выше доза излучения. По мере набора дозы изменения затрагивают сначала послепролетную ветвь кривой переходного тока, заметно снижая скорость спада тока. Затем происходит ускорение спада тока на допролетной ветви. В результате определение времени пролета становится все менее и менее определенным, сдвигаясь в сторону больших времен. И, наконец, при дозе 100 Гр (и тем более больших [8]) пролет вообще исчезает (рис. 8, кривая *2*). Что совсем удивительно, при коротких временах кривая переходного тока в облученном полимере становится даже большей, чем в исходном. Обсуждаемый эффект сохраняется и после впуска воздуха в испытательную камеру по крайней мере в течение нескольких часов. Полный отжиг достигается прогреванием облученного образца за 2–3 ч при 100–120°C как на воздухе, так и в вакууме.

Естественно, что отмеченные выше факторы (слабо дисперсионный транспорт, радиационное модифицирование полимера) значительно ограничивают возможности теоретической интерпретации полученных результатов. Тем не менее, ряд предварительных выводов уже может быть сделан.

Во-первых, не вызывает сомнений сам факт именно дисперсионного транспорта дырок в ПВК. Несколько неожиданно полученное значение дисперсионного параметра (0.67 ± 0.02), превышающего типичные значения, сообщаемые в литературе (0.5–0.6). Здесь уместно сказать следующее. Ранее нами сообщалось об измерении $\alpha = 0.8$ при 353 K, что несколько противоречило значению $\alpha = 0.6$ при 293 K (ожидаемое по теории значение составляет 0.72). Заметим, что для $\alpha = 0.67$ высокотемпературное значение как раз и составит 0.8. Приведенное выше значение дрейфовой подвижности 2.7×10^{-11} м^2/В с ($h = 21.5$ мкм, $F_0 = 2 \times 10^7$ В/м) даже несколько превышает значения, приведенные в работах [9, 10] $(1.7–2.0) \times \times 10^{-11}$ м^2/В с, и сравнимо с величиной 3.0×10^{-11} м^2/В с, полученной в статье [11].

Во-вторых, метод акцепторов оказался эффективным инструментом для исследования подвижности неосновных носителей заряда в ПВК. Участок кривой *4* на рис. 7 при $t \geq 100$ мкс несомненно относится уже к транспорту собственно электронов. Предварительные значения параметров переноса для электронов приведены в таблице.

Интересно сравнить результаты настоящего исследования с данными работ [12–14], в которых изучено влияние предварительного γ-облучения на дырочный транспорт в полиэпоксиаминаддукте, полиэпоксипропилкарбазоле и поликарбонате, допированном 30 мас. % трифениламина. Интервал доз 10^4–(2×10^6) Гр; облученные образцы перед проведением контрольных измерений методом ВПМ стабилизировали при 70°C в течение 15 мин.

Облучение приводило только к ухудшению транспортных свойств полимеров, причем радиационная стойкость приведенных полимеров возрастает в указанном выше порядке. Авторы указанных работ использовали импульсную (10 нс) инжекцию дырок из генерационного слоя Se, поэтому предпролетная ветвь кривой переходного тока обнаруживала тенденцию к выходу на плато и не позволяла определить значение дисперсионного параметра. Из характера спада тока на послепролетной ветви кривой следует, что его значение в исходных полимерах составляет 0.4. По мере облучения наблюдали снижение дисперсионного параметра и переходного тока в фиксированный момент времени. При дозе 10^5 Гр в первых двух полимерах эффекты пролета полностью исчезают ($\alpha \approx 0$), хотя в последнем даже при дозе 1.7×10^6 Гр форма переходного тока почти не изменяется, в то время как время пролета увеличивается в 2 раза. Повышенная стойкость молекулярно допированного поликарбоната, содержащего 30 мас. % ДЭШ, по сравнению с ПВК уже отмечалась нами [2].

Применение процедуры стабилизации, по-видимому, не позволило авторам цитируемых работ обнаружить комплекс свойств, связанных с радиационной модификацией электронной структуры испытанных полимеров.

В работе [13] изучено влияние акцептора (продукт окисления полиэпоксиаминаддукта типа гидрола Михлера голубого), фотохимически введенного в полимер либо в виде тонкого приповерхностного слоя, либо однородно по объему, на дырочный транспорт в полиэпоксиаминаддукте. В первом случае при инжекции дырок через окисленный слой переходной ток резко уменьшается,

время пролета сдвигается на три порядка в сторону больших времен, и на кривой переходного тока формируется четкое плато. При инжекции дырок с другой стороны образца кривая переходного тока не только повторяет форму кривой исходного полимера, но даже превышает ее. Во втором случае (распределение акцептора в объеме образца однородно) его влияние подобно предварительному облучению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Транспорт дырок, основных носителей заряда в ПВК, слабо неравновесный при значении дисперсионного параметра 0.67 ± 0.02 (293 K). Действие акцепторов дырок можно описать с помощью модели многократного захвата. При концентрации акцептора порядка 0.1 мас. % удается подавить дырочную составляющую тока, начиная со 100 мкс после окончания импульса излучения, и использовать дальнейший ход кривой переходного тока для изучения подвижности неосновных носителей заряда – электронов.

Описание эффектов предварительного облучения требует выхода за пределы данной модели и, в частности, учета радиационной модификации электронной структуры полимера, начиная с доз порядка 100 Гр.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тютнев А.П., Саенко В.С., Колесников В.А., Пожидаев Е.Д.* // Химия высоких энергий. 2006. Т. 40. № 1. С. 8.
2. *Тютнев А.П., Саенко В.С., Смирнов И.А., Пожидаев Е.Д.* // Хим. физика. 2005. Т. 24. № 12. С. 10.
3. *Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 11. С. 1971.
4. *Arkhipov V.I.* // J. Non-Cryst. Solids. 1993. V. 163. № 1. P. 274.
5. *Никитенко В.Р., Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д.* // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 3. С. 92.
6. *Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д.* // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 9. С. 1730.
7. *Тютнев А.П., Саенко В.С., Тихомиров В.С., Пожидаев Е.Д.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 99.
8. *Тютнев А.П., Саенко В.С., Смирнов И.А., Пожидаев Е.Д.* // Химия высоких энергий. 2006. Т. 40. № 5. С. 364.
9. *Gill W.D.* // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 12. P. 5033.
10. *Bos F.C., Guion T., Burland D.M.* // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 17. P. 12633.
11. *Muller-Horsche E., Haarer D., Scher H.* // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. № 3. P. 1273.
12. *Тюрин А.Г., Дубенсков П.И., Журавлева Т.С., Царевский А.В., Ванников А.В.* // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 9. С. 1236.
13. *Тюрин А.Г., Крюков А.Ю., Журавлева Т.С., Ванников А.В., Маркевич Н.Н., Пост М.* // Журн. науч. и прикл. фотографии. 1988. Т. 33. № 6. С. 418.
14. *Тюрин А.Г., Журавлева Т.С., Ванников А.В.* // Химия высоких энергий. 1989. Т. 23. № 5. С. 423.

Effect of Hole Scavenging and Preirradiation on Electron Transport in Polyvinylcarbazole

A. P. Tyutnev[a], V. S. Saenko[a], V. A. Kolesnikov[b], and E. D. Pozhidaev[a]

[a] *Moscow State Institute of Electronics and Mathematics, Trekhsvyatitel' skii per. 3/12, Moscow, 109028 Russia*

[b] *Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia*

e-mail: aptyutnev@yandex.ru

Abstract—The results of experimental and theoretical studies of the effects of hole (majority carrier) scavengers, such as aromatic hydrazone, and preliminary irradiation on electron transport in polyvinylcarbazole are presented. It is shown that the scavenging effects can satisfactorily be described in terms of the multiple trapping model and the transport parameters of electrons—minority charge carriers—can simultaneously be determined (although approximately). The description of preirradiation effects required this model to be extended, in particular, with allowance for radiation-induced alteration in the electronic structure of the polymer, starting from doses on the order of 100 Gy.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 2, с. 313–320

РАСТВОРЫ

УДК 541.64:539.2:536.7

БЛИЖНИЙ ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

© 2007 г. А. К. Дадиванян*, О. В. Ноа**

*Московский государственный областной университет
105005 Москва, ул. Радио, 10а

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

Поступила в редакцию 25.05.2006 г.
Принята в печать 10.08.2006 г.

Концепция ближнего ориентационного порядка применена для расчета термодинамических характеристик растворов полимеров в рамках решеточной модели. Показано, что учет ближнего ориентационного порядка позволяет объяснить отрицательные значения энтропии смешения и существование нижней критической температуры растворения как в растворах полимеров, так и в растворах низкомолекулярных соединений. Установлено, что системы с нижней критической температурой смешения могут существовать уже при небольшом увеличении степени ориентационного порядка в растворах по сравнению со значениями этой величины в компонентах.

Известно, что в растворах полимеров существует корреляция ориентаций полимерных цепей и окружающих их молекул растворителя – ближний ориентационный порядок полимер–растворитель [1–3]. Ориентация молекул растворителя относительно полимерных цепей существенно влияет на оптические [1–5], спектральные [6], электрические [7, 8] и релаксационные [9–12] свойства макромолекул и молекул растворителя, теплоту плавления растворителя в системе полимер–растворитель [13]. Мы попытались выяснить, нельзя ли использовать концепцию ближнего ориентационного порядка для объяснения некоторых особенностей термодинамического поведения растворов полимеров, в частности уменьшение энтропии при растворении ($\Delta S_{см} < 0$), наличие НКТР, которые не объясняются в рамках статистических теорий [14–16]. Хотя в ряде работ были сделаны попытки учета влияния изменения ориентационного порядка полимер–растворитель при образовании раствора на энтропию смешения, в них не рассматривались параметры, характеризующие ориентационный порядок [17, 18].

Существование НКТР теоретически анализировалось с помощью закона соответственных состояний и приведенных величин, таких как приведенное давление, приведенная энтропия и другие, которые не являются молекулярными характеристиками [19, 20].

В нашей работе мы использовали традиционный подход – решеточную модель, введя в нее учет ориентационных состояний полимерных цепей и молекул растворителя.

Для построения корректной модели важно представлять, насколько может быть велик вклад ориентированных молекул растворителя в основные характеристики термодинамического поведения раствора. Для этого необходимо оценить, какая доля растворителя находится в ориентированном состоянии.

Исследование зависимости оптической анизотропии макромолекул от концентрации полимера методами динамического двойного лучепреломления и фотоупругости показывает, что относительно полимерной цепи могут ориентироваться только молекулы растворителя, образующие вокруг нее монослой [5, 21, 22].

Для выяснения того, насколько ориентация молекул растворителя зависит от окружающих молекул, в работе [23] было проведено исследование оптической анизотропии ПВА в смешанных растворителях бензол–циклогексанон, бензол–тетрахлорметан, толуол–тетрахлорметан.

E-mail: olganoah@inbox.ru (Ноа Ольга Викторовна).

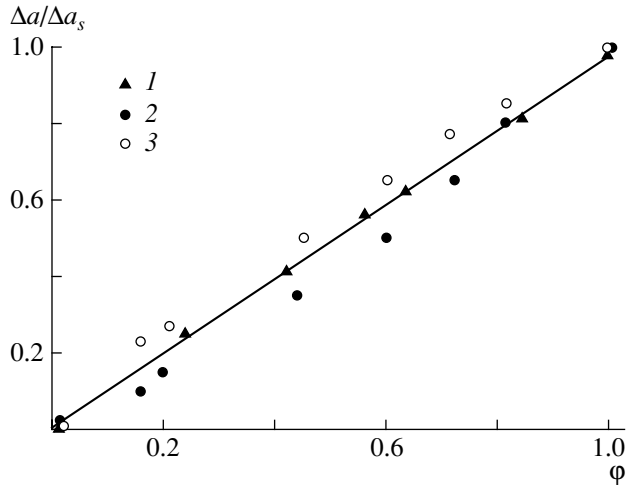


Рис. 1. Зависимость относительного вклада анизотропного растворителя в измеряемую величину сегментной анизотропии ПВА от объемной доли φ анизотропного растворителя для систем толуол–тетрахлорметан (*1*), бензол–тетрахлорметан (*2*) и бензол–циклогексанон (*3*).

Зависимости относительной избыточной сегментной оптической анизотропии ПВА, вносимой анизотропным растворителем, от состава смешанного растворителя, молекулы одного из компонентов которого являются оптически анизотропными (бензол, толуол), а молекулы другого – изотропными (тетрахлорметан) или малоанизотропными (циклогексанон), приведены на рис. 1. Как видно, величина оптической анизотропии ПВА в системе тетрахлорметан–толуол растет прямо пропорционально объемной доле анизотропного растворителя. Линейная зависимость избыточной анизотропии от объемной доли анизотропного растворителя означает, что соседние молекулы не влияют на ориентацию молекул растворителя относительно полимерной цепи.

Небольшие отклонения от линейности, наблюдаемые для систем бензол–тетрахлорметан, бензол–циклогексанон, могут быть объяснены избирательной сорбцией, что подтверждается данными по характеристической вязкости.

Таким образом, взаимодействие полимерной цепи с изолированной молекулой растворителя можно рассматривать, не учитывая влияния окружающего растворителя. Определим теперь распределение ориентаций молекул растворителя. Для этого надо рассчитать энергию взаимодействия молекулы растворителя с полимерной цепью.

В качестве примера была исследована система ПИБ–бензол, для которой характерно наличие двух критических температур растворения – верхней (297 K) и нижней (433 K) [24, 25].

Вычисления проводили методом атом-атомных потенциалов с учетом внутреннего вращения вокруг единичных связей. Рассчитывали энергию взаимодействия между молекулой растворителя и участком полимерной цепи и проводили минимизацию энергии. Ближний порядок макромолекулы в растворе аналогичен ее дальнему порядку в кристаллическом состоянии [26], поэтому рассматривалась спираль 8_5 [27].

Для расчетов брали участок цепи длиной 20 Å. Группы CH, CH_2 и CH_3 заменяли модельными атомами, энергия взаимодействия которых хорошо описывает взаимодействие указанных групп [28]. Такая замена делает зависимость энергии взаимодействия от величин, определяющих взаимное расположение молекул, более гладкой, что значительно облегчает исследование. Энергию взаимодействия молекул представляли в виде суммы энергий взаимодействия между атомами полимера и растворителя, которую рассчитывали по соотношению

$$E_{ij} = A/R_{ij}^{12} + B/R_{ij}^{6}, \qquad (1)$$

где R – расстояние между атомами i и j, $A = 1.15 \times \times 10^{10}$ Дж моль$^{-1}$ Å^{12}, $B = -5.3 \times 10^{6}$ Дж моль$^{-1}$ Å^{6}.

Положение центра масс молекулы бензола относительно углеводородной цепи определяли в цилиндрической системе координат Z, r, α, ось которой совпадает с осью спирали. Взаимная ориентация молекул характеризуется углами Эйлера θ, Φ и ψ. Симметрия молекул позволила менять θ и Φ с шагом 15° в пределах 0°–90° (θ) и –90°…+90° (Φ), α – с шагом 30° в интервале (0°, 360°). Величину ψ считали равной 0° и 30°, значение Z брали равным 10 Å, а исходное значение r – равным 5 Å. Для данных значений θ, Φ, ψ, Z и α находили r, при котором энергия взаимодействия минимальна. Проведение минимизации по r обусловлено тем, что в растворе молекулы плотно упакованы, и мы можем рассмотреть только состояния, соответствующие плотной упаковке.

Вычисления показали существенную зависимость энергии межмолекулярного взаимодействия от углов θ и Ф. Это означает, что вероятность реализации ориентаций с различными значениями указанных углов также сильно различается. Разобьем телесный угол на равные сегменты со сторонами $\Delta\theta = 15°$, $\Delta\Phi = 15°$. Поскольку зависимость E от θ и Ф является монотонной, будем считать, что в каждом из сегментов величина энергии остается постоянной и равной ее значению в центре сегмента. Пользуясь функцией распределения Больцмана и зная величину E, можно определить вероятность ориентации с данными значениями θ_i и Φ_k:

$$W_{ik} = \frac{e^{-\frac{E_{ik}}{kT}} \sin\theta_i \Delta\theta\Delta\Phi}{\sum\limits_{i,k} e^{-\frac{E_{ik}}{kT}} \sin\theta_i \Delta\theta\Delta\Phi} \qquad (2)$$

Значения W_{ik} для температур 297 (ВКТР) и 433 K (НКТР) приведены на рис. 2. Видно, что как при 297 K, так и при 433 K величина W_{ik} сильно зависит от взаимной ориентации молекул растворителя и полимерной цепи, причем вероятность реализации некоторых состояний намного больше вероятности реализации остальных. Можно исключить те ориентации, вероятность которых значительно меньше максимальной. Если считать в исследованной нами системе реализующимися только те состояния, вероятность которых ΔW_{ik} отличается от максимального значения не более чем на порядок, исключенной оказывается половина состояний. При этом суммарная вероятность реализации данных состояний равна 0.1. Если исключить состояния с $\Delta W_{ik} < 0.2(\Delta W_{ik})_{max}$, то исключенными оказываются 3/4 состояний с суммарной вероятностью 0.2. В чистом бензоле, как показали исследования деполяризации рассеяния света и эффекта Керра, при 297 K степень ориентационного порядка выше, чем в его растворах. С повышением температуры ближний ориентационный порядок разрушается, и при температурах, близких к критической, распределение молекул по ориентациям становится хаотическим, т.е. все ориентации равновероятны и реализуются все ориентационные состояния [29, 30].

Таким образом, ориентационный порядок в растворе может быть выше, чем в чистой жидкости, что объясняет наблюдаемое в эксперименте уменьшение энтропии смешения [25, 31].

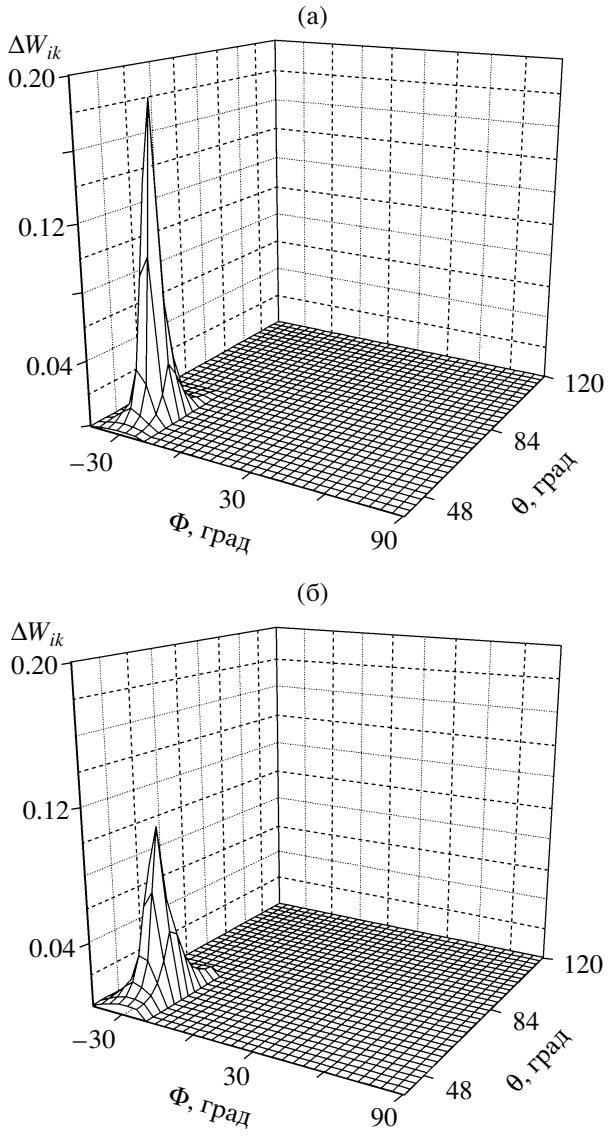


Рис. 2. Зависимость вероятности фиксированной ориентации молекулы растворителя ΔW_{ik} от величин углов θ и Ф для T = 297 (а) и 433 K (б).

Это означает, что при 297 K числа ориентационных состояний в бензоле и в системе ПИБ–бензол могут отличаться незначительно, а при 433 K число ориентационных состояний в чистом бензоле значительно больше, чем в системе ПИБ–бензол.

Определим энтропию смешения при растворении, применяя известный подход Гильдебранда и Флори [32]. В случае малых молекул

$$\Delta S_{см} = -k\left(n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2}\right), \quad (3)$$

где n_1 – число молекул первого компонента, n_2 – число молекул второго компонента, или

$$\Delta S_{см} = -k(n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2) \quad (4)$$

(N_1 – мольная доля первого компонента, N_2 – мольная доля второго компонента).

Рассмотрим, как можно учесть в энтропии смешения вклад, обусловленный изменением ориентационного порядка компонентов при образовании раствора. Пусть взаимная ориентация молекул до смешения характеризуется числами состояний α_1 и α_2, а после смешения – числами β_1 и β_2, где индексы 1 и 2 относятся к первому и второму компоненту соответственно. Тогда число ориентационных состояний до растворения будет равно $\alpha_1^{n_1}\alpha_2^{n_2}$, а после растворения – $\beta_1^{n_1'}\beta_2^{n_2'}$, где n_1' и n_2' – количества молекул компонентов 1 и 2 с числами ориентационных состояний в растворе β_1 и β_2 соответственно. Заметим, что n_1' изменяется от $n_1' = n_2 Z_{02} N_1$ (при $n_1 \gg n_2$) до $n_1' = n_1$, аналогично n_2' изменяется от $n_2' = n_1 Z_{01} N_2$ (при $n_2 \gg n_1$) до $n_2' = n_2$. Здесь Z_{01} и Z_{02} – координационные числа молекул компонентов 1 и 2 соответственно.

Вклад в энтропию смешения, обусловленный изменением ориентационного порядка, определится как

$$\Delta S_{см}^{ор} = k\left(n_1' \ln \frac{\beta_1}{\alpha_1} + n_2' \ln \frac{\beta_2}{\alpha_2}\right) \quad (5)$$

Тогда полная энтропия смешения будет равна:

$$\begin{aligned} \Delta S_{см} &= \Delta S_{см}^{поз} + \Delta S_{см}^{ор} = \\ &= -k(n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2) - k\left(n_1' \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + n_2' \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2}\right) = \\ &= -k\left\{\ln\left[N_1^{n_1}\left(\frac{\alpha_1}{\beta_1}\right)^{n_1'}\right] + \ln\left[N_2^{n_2}\left(\frac{\alpha_2}{\beta_2}\right)^{n_2'}\right]\right\}, \end{aligned} \quad (6)$$

где $\Delta S_{см}^{поз}$ – вклад в энтропию смешения, обусловленный изменением позиционного порядка, $\Delta S_{см}^{ор}$ – вклад в энтропию смешения, обусловленный изменением ориентационного порядка.

Для нахождения условий, при которых энтропия смешения отрицательна, приравняем $\Delta S_{см}$ к нулю. При этом должно выполняться равенство

$$\ln\left[N_1^{n_1}\left(\frac{\alpha_1}{\beta_1}\right)^{n_1'}\right] + \ln\left[N_2^{n_2}\left(\frac{\alpha_2}{\beta_2}\right)^{n_2'}\right] = 0, \quad (7)$$

что приводит к соотношению

$$N_1^{n_1}\left(\frac{\alpha_1}{\beta_1}\right)^{n_1'} N_2^{n_2}\left(\frac{\alpha_2}{\beta_2}\right)^{n_2'} = 1 \quad (8)$$

Свободная энергии $\Delta G_{см}$ равна

$$\Delta G_{см} = \Delta H_{см} - T\Delta S_{см} \quad (9)$$

Поэтому при $N_1^{n_1}\left(\frac{\alpha_1}{\beta_1}\right)^{n_1'} N_2^{n_2}\left(\frac{\alpha_2}{\beta_2}\right)^{n_2'} < 1$ $\Delta S_{см}$ положительна, и система имеет ВКТР, а при $N_1^{n_1}\left(\frac{\alpha_1}{\beta_1}\right)^{n_1'} N_2^{n_2}\left(\frac{\alpha_2}{\beta_2}\right)^{n_2'} > 1$ – отрицательна, и система имеет НКТР.

Для раствора полимера энтропия определится как

$$\begin{aligned} S_{раствора} = -k\Big[&n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + Xn_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + Xn_2} - \\ &- n_2(X-1)\ln \frac{Z-1}{e} - n_1' \ln \beta_1 - n_2' X \ln \beta_2\Big] \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь X – отношение объема макромолекулы к объему молекулы растворителя, Z – координационное число участка макромолекулы (сегмента), имеющего объем, равный объему молекулы растворителя, n_1' – количество молекул растворителя, ориентированных относительно макромолекул, β_1 – число их ориентационных состояний, n_2' – количество сегментов макромолекулы с числом ориентационных состояний β_2.

Энтропия полимера до растворения S^* задается выражением

$$S^* = kn_2\left[\ln X + (X-1)\ln \frac{Z-1}{e} - n_2 X \ln \alpha_2\right], \quad (11)$$

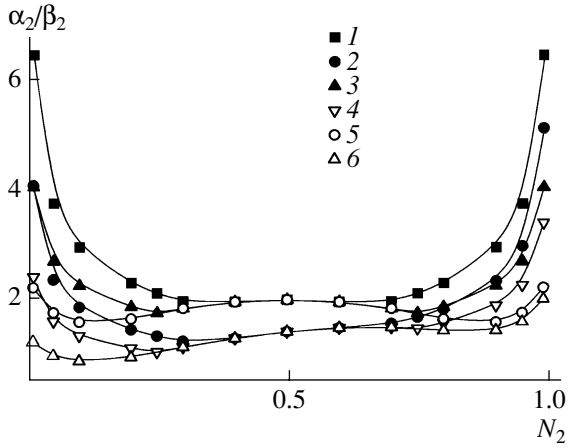


Рис. 3. Зависимости величины α_2/β_2 от массовой доли растворенного вещества N_2 для растворов низкомолекулярных соединений. Z = 2 (*1, 2*), 3 (*3, 4*) и 6 (*5, 6*); $\alpha_1/\beta_1 = \alpha_2/\beta_2$ (*1, 3, 5*) и $2\alpha_2/\beta_2$ (*2, 4, 6*).

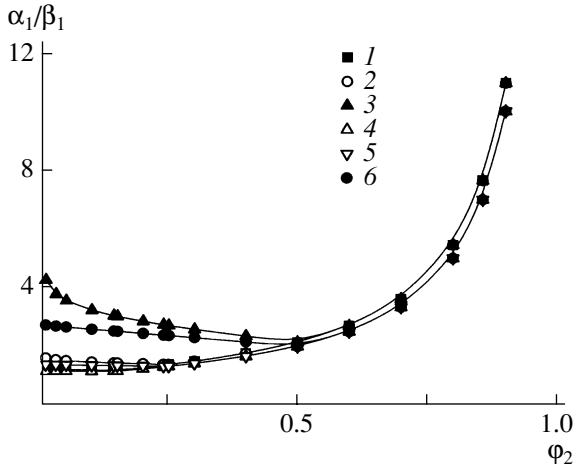


Рис. 4. Зависимости величин α_1/β_1 от объемной доли полимера φ_2. X = 10 (*1–3*) и 300 (*4–6*). Z = = 6 (*1, 4*), 3 (*2, 5*) и 1 (*3, 6*).

а энтропия чистого растворителя – формулой

$$S^0 = kn_1 \ln \alpha_1 \qquad (12)$$

Введем φ_1 и φ_2 – объемные доли растворителя и полимера соответственно:

$$\varphi_1 = \frac{n_1}{n_1 + Xn_2} \quad \text{и} \quad \varphi_2 = \frac{Xn_2}{n_1 + Xn_2}$$

В связи с тем, что взаимодействие полимер–растворитель оказывает влияние на ориентацию только тех молекул, которые находятся в первом монослое вокруг полимерной цепи, при тех значениях φ_1, когда весь растворитель входит в первый монослой, $n_1' = n_1$. При более высоких концентрациях растворителя $n_1' = n_2 X Z_0 \varphi_1$, где Z_0 – число молекул растворителя, приходящихся на участок макромолекулы, имеющий объем, равный объему молекулы растворителя, а XZ_0 – общее число молекул растворителя, заполняющих первый монослой. Обработка данных по нескольким десяткам систем показала, что монослой заполняется при объемной доле полимера 0.1–0.2 [22].

Тогда для энтропии смешения получим выражение

$$\Delta S_{\text{см}} = S_{\text{раствора}} - S^* - S^0 = \\ = -k\left[n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + n_1' \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + n_2' X \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2}\right] \qquad (13)$$

или

$$\Delta S_{\text{см}} = -k \ln \left\{ \varphi_1^{n_1} \left(\frac{\alpha_1}{\beta_1}\right)^{n_1'} \left[\varphi_2^{n_2} \left(\frac{\alpha_2}{\beta_2}\right)^{X n_2'} \right] \right\} \qquad (14)$$

В случае растворения аморфных полимеров, в которых нет массивных боковых групп (ориентационный порядок которых может изменяться при растворении) и не происходят конформационные изменения в основной цепи и в боковых группах, можно пренебречь вкладом ориентации макромолекулярных цепей в энтропию смешения и считать $\alpha_2 = \beta_2$. Тогда

$$\Delta S_{\text{см}} = -k \ln \left[\left(\frac{\alpha_1}{\beta_1}\right)^{n_1'} \varphi_1^{n_1} \varphi_2^{n_2} \right] \qquad (15)$$

Условие $\Delta S_{\text{см}} = 0$ приводит к выражению

$$\left(\frac{\alpha_1}{\beta_1}\right)^{n_1'} \varphi_1^{n_1} \varphi_2^{n_2} = 1 \qquad (16)$$

При значениях $\left(\frac{\alpha_1}{\beta_1}\right)^{n_1'} \varphi_1^{n_1} \varphi_2^{n_2} < 1$ величина $\Delta S_{\text{см}}$ положительна, а при $\left(\frac{\alpha_1}{\beta_1}\right)^{n_1'} \varphi_1^{n_1} \varphi_2^{n_2} > 1$ – отрицательна, т.е., как и для низкомолекулярных соединений, в первом случае растворение происходит при повышении температуры, и система имеет ВКТР, а во втором – при понижении температуры, и система имеет НКТР.

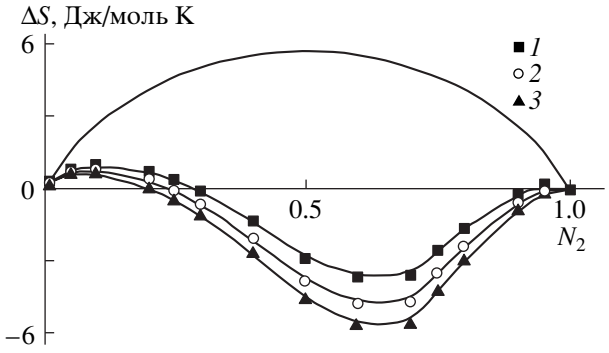


Рис. 5. Зависимость энтропии смешения от массовой доли растворенного низкомолекулярного соединения. $Z_1 = 2$, $Z_2 = 1$; $\alpha_1/\beta_1 = 2$; $\alpha_2/\beta_2 = 4$ (*1*), 5 (*2*) и 6 (*3*); верхняя кривая – без учета ориентации.

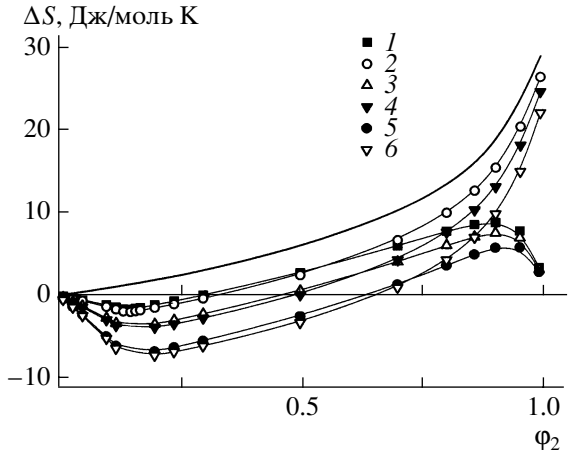


Рис. 6. Зависимость энтропии смешения от объемной доли полимера. $Z = 6$; $\alpha/\beta = 1.5$ (*1, 2*), 2 (*3, 4*) и 3 (*5, 6*); $X = 10$ (*1, 3, 5*) и 300 (*2, 4, 6*); верхняя кривая – без учета ориентации.

Величины α_i/β_i определяют границы областей с ВКТР и НКТР.

Проанализируем, при каких значениях α_i/β_i величина $\Delta S_{см}$ положительна, т.е. система имеет ВКТР, а при каких отрицательна, что дает НКТР.

На рис. 3 и 4 приведены зависимости величин α_i/β_i от N_2 для растворов низкомолекулярных соединений (рис. 3) и от φ_2 для системы ПИБ–бензол (рис. 4), при которых $\Delta S_{см} = 0$. Как видно, системы с отрицательными значениями энтропии смешения (с НКТР) могут существовать при достаточно низких значениях α_i/β_i, т.е. при небольшом превышении степени ориентационного порядка в растворе по сравнению со значением этой величины в компонентах.

Рассмотрим, какие разумные значения можно принять для отношения α_1/β_1. Величина α_1/β_1 для системы ПИБ–бензол, как и для других систем, принимает различные значения с разными вероятностями. Поэтому для величин $\ln\alpha_i$ и $\ln\beta_i$, входящих в уравнения (6) и (13), необходимо брать средние значения, равные

$$\overline{\ln\alpha_i} = \sum_k w_k \ln\alpha_k$$
$$\overline{\ln\beta_i} = \sum_k w_k \ln\beta_k \qquad (17)$$

Если считать, что при 433 K все ориентационные состояния молекул чистого растворителя равновероятны, обработка данных, приведенных на рис. 2, приводит к значению $\overline{\ln\alpha_1} - \overline{\ln\beta_1} \approx 1.9$. Это значение является максимальным, так как любая "организация" молекул бензола приведет к его уменьшению.

На рис. 5 и 6 приведены зависимости энтропии смешения от массовой и объемной доли растворенного вещества при растворении низкомолекулярных соединений и полимеров. Для сравнения там же показаны зависимости $\Delta S_{см} = f(N_2)$ и $\Delta S_{см} = f(\varphi_2)$, полученные без учета ближнего ориентационного порядка. Из рисунков следует, что при учете ориентационного порядка и для низкомолекулярных соединений, и для полимеров в определенной области концентраций энтропия смешения принимает отрицательные значения, тогда как без его учета $\Delta S_{см} > 0$ во всей области концентраций.

Используя зависимость энтальпии смешения от концентрации

$$\Delta H \sim Z\varphi_2 n_1, \qquad (18)$$

мы рассчитали зависимости $T_{см} = \Delta H/\Delta S$ от концентрации и нашли относительные значения НКТР (рис. 7 и 8). Заметим, для того чтобы рассчитать точные значения НКТР и сравнить их с известными из литературы экспериментальными величинами, необходимо знать величину ΔH вблизи критической точки. Поскольку мы не располагали такими данными, расчет НКТР проведен с точностью до константы. Как видно на ри-

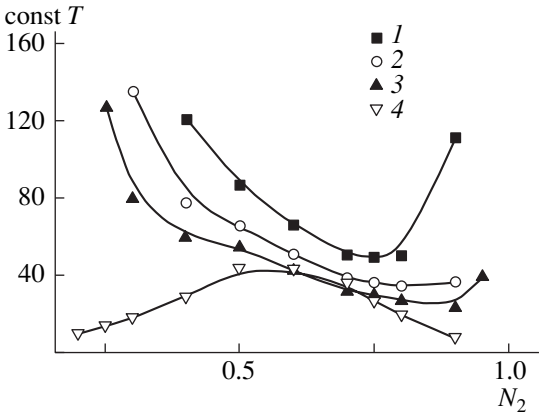


Рис. 7. Зависимость критической температуры растворения от концентрации для низкомолекулярных соединений. $Z_1 = 2$; $Z_2 = 1$; $\alpha_1/\beta_1 = 2$; $\alpha_2/\beta_2 = 4$ (*1*), 5 (*2*) и 6 (*3*); *4* – без учета ориентации.

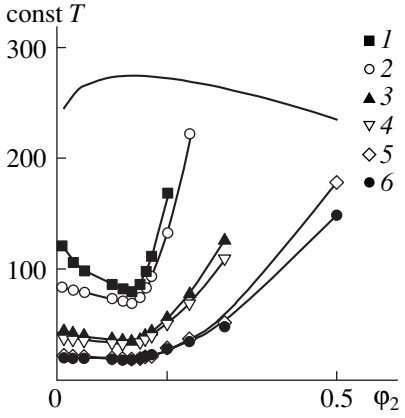


Рис. 8. Зависимость критической температуры растворения от объемной доли полимера. $Z = 6$; $\alpha/\beta = 1.5$ (*1, 2*), 2 (*3, 4*) и 3 (*5, 6*); $X = 10$ (*1, 3, 5*) и 300 (*2, 4, 6*); верхняя кривая – без учета ориентации.

сунках, величины $\Delta S_{см}$ и $T_{кр}$ зависят от молекулярной массы и отношений α_i/β_i и принимают значения, близкие к известным из эксперимента [31].

Таким образом, учет ближнего ориентационного порядка позволяет объяснить отрицательные значения энтропии смешения и существование НКТР как в растворах полимеров, так и в растворах низкомолекулярных соединений. Системы с отрицательными значениями энтропии смешения, т.е. с НКТР, могут существовать уже при небольшом увеличении степени ориентационного порядка в растворах по сравнению со значениями этой величины в компонентах. НКТР смещена в сторону большей концентрации компонента, степень ориентационного порядка в котором при растворении увеличивается больше. При отсутствии конформационных изменений в макромолекулах НКТР находится в области низких концентраций полимера. Нижняя критическая температура растворения уменьшается с ростом α_i/β_i и с ростом молекулярной массы.

Авторы выражают глубокую благодарность Н.А. Платэ, А.А. Литмановичу и Е.А. Литманович за полезное обсуждение и ценные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фрисман Э.В., Дадиванян А.К., Дюжев Г.А.* // Докл. АН СССР. 1963. Т. 153. № 5. С. 1063.
2. *Фрисман Э.В., Дадиванян А.К.* // Открытия. Изобретения. 1987. № 43.
3. *Фрисман Э.В., Дадиванян А.К.* // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 8. С. 1359; А. 1999. Т. 41. № 12. С. 1999.
4. *Frisman E.V., Dadivanian A.K.* // J. Polym. Sci. C. 1967. № 16. P. 1001.
5. *Дадиванян А.К., Ноа О.В.* // Вестн. Московского государственного областного университета. 2004. № 1–2. С. 48.
6. *Dadivanian A.K.* // Polym. Prepr. 1975. Т. 16. № 2. P. 654.
7. *Бурштейн Л.Л., Малиновская В.П., Степанова Т.П.* // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 1. С. 28.
8. *Tsvetkov V.N., Lezov A.V., Andreeva L.N., Tsvetkov N.V.* // Eur. Polym. J. 1990. V. 26. P. 575.
9. *Дадиванян А.К., Джавршян Дж.М., Агасарян В.Ю., Айрапетян Г.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 9. С. 674.
10. *Платэ Н.А., Шибаев В.П., Тальрозе Р.В.* // Успехи химии и технологии полимеров. М.: Химия, 1973. С. 127.
11. *Platé N.A., Shibaev V.P.* // J. Polym. Sci., Macromol. Rev. 1974. V. 8. P. 117.
12. *Platé N.A., Litmanovich A.D., Noah O.V.* Macromolecular Reactions. Chichester; New York; Brisbane; Toronto; Singapore: Wiley 1995.
13. *Дадиванян А.К., Ноа О.В., Киракосян Л.Х.* // Вестн. Московского государственного областного университета. Труды Центра фундаментальных научных исследований. 2004. № 2. С. 23.

14. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.

15. *Семчиков Ю.Д.* Высокомолекулярные соединения. М.: Академия, 2003.

16. *Lechner M.D., Gehrke K., Nordmeier E.H.* Makromolekulare Chemie. Basel; Boston; Berlin: Birkhauser Verlag, 2003.

17. *Munster A.* Die Physik der Hochpolymeren. Berlin; Gottingen; Heidelberg: Springer, 1953. B. 2.

18. *Пригожин И.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.

19. *Prigogine J., Trappenriers N., Mathod V.* // Disc. Faraday Soc. 1953. № 15. P. 93.

20. *Flory P.J., Orwoll R.A., Vrij A.* // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 3507.

21. *Дадиванян А.К., Гарибян В.Х., Саркисян Ж.А., Асланян В.М.* // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 4. С. 745.

22. *Дадиванян А.К., Ноа О.В., Новикович В.М.* // Вестн. Московского педагогического университета. 2002. № 5. С. 144.

23. *Дадиванян А.К., Агранова С.А.* // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 4. С. 1499.

24. *Krigbaum W.R., Flory P.J.* // J. Polym. Sci. 1953. V. 11. № 1. P. 37.

25. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1977.

26. *Птицын О.Б., Шаронов Ю.А.* // Журн. техн. физики. 1957. Т. 27. № 9. С. 2762.

27. *Бирштейн Т.М., Птицын О.Б.* Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964.

28. *Katz L., Levinthal S.* // Ann. Rev. of Biophys. Bioeng. 1972. V. 1. P. 465.

29. *Вукс М.Ф.* Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: ЛГУ, 1977.

30. *Вукс М.Ф.* Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред. Л.: ЛГУ, 1984.

31. *Моравец Г.* Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967.

32. *Flory P.J.* Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell Univ. Press, 1953.

Short-Range Orientational Order and Thermodynamic Properties of Polymer Solutions

A. K. Dadivanyan[a] and O. V. Noa[b]

[a] *Moscow State Regional University, ul. Radio 10a, Moscow, 105005 Russia*

[b] *Faculty of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

e-mail: olganoah@inbox.ru

Abstract—The concept of short-range orientational order was applied to the calculation of thermodynamic characteristics of polymer solutions in terms of the lattice model. It was shown that allowance for short-range order makes it possible to explain negative values of entropy of mixing and the existence of lower critical solution temperature in both polymer solutions and solutions of low-molecular-mass compounds. It was found that systems with lower critical solution temperature can exist even when the degree of orientational order in solutions slightly increases as compared with the corresponding values of this parameter in their components.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 2, с. 321–328

УДК 541.64:537.2:532.73

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ОРИЕНТИРУЮЩЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ РЕЛАКСАЦИЮ СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИЭФИРОВ В РАЗБАВЛЕННОМ РАСТВОРЕ

© 2007 г. Т. П. Степанова*, А. Н. Погребная, В. М. Капралова**, С. С. Скороходов***

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

***Санкт-Петербургский государственный политехнический университет*
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

Поступила в редакцию 27.03.2006 г.
Принята в печать 13.09.2006 г.

Проведено сравнительное исследование релаксации дипольной поляризации в отсутствие и при наложении внешнего ориентирующего электрического поля для линейных сегментированных полиэфиров с альтернирующими в цепи жесткими (оксифумароил-*бис*-4-оксибензоаты) и гибкими (метиленовые $-CH_2-$, этиленоксидные $-CH_2CH_2-O-$ и диметилсилоксановые $-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-$) фрагментами в разбавленных растворах. В полиэфирах, не проявляющих мезоморфных свойств в массе, наблюдаются несколько областей диэлектрического поглощения релаксационного характера. Они связаны с движением различных полярных фрагментов макромолекулы, протекающим по локальному механизму. В растворах полиэфиров, обладающих ЖК-свойствами в массе, наряду с диэлектрическими релаксационными переходами локального типа обнаружена релаксация дипольной поляризации крупномасштабного типа с большими значениями времен релаксации и энергии активации. Этот процесс связан с кооперативным движением мезогенных фрагментов в образованных ими ассоциатах. Во внешнем ориентирующем поле в растворе полиэфиров интенсивность диэлектрического поглощения возрастает, как правило, для всех типов диэлектрических переходов; времена релаксации и энергии активации претерпевают изменения только для крупномасштабных процессов.

ВВЕДЕНИЕ

Целью настоящей работы являлось продолжение изучения термотропных ЖК-полимеров в растворе методом диэлектроспектроскопии и установление влияния внешнего ориентирующего поля на релаксацию дипольной поляризации в макромолекулах различной химической структуры.

В линейных ЖК-полимерах, как и ранее в ЖК-полимерах гребнеобразного строения, была обнаружена множественность процессов релаксации дипольной поляризации [1]. Природу процессов релаксации в этих сложных по химическому строению полимерах устанавливали путем исследования полимеров, специально синтезированных так, что варьировалось химическое строение кинетических фрагментов макромолекул [2–4]. Поскольку мезогенные фрагменты, как правило, содержат полярные группы (“диэлектрические метки”) различной природы, использование внешнего ориентирущего электрического поля E дает дополнительную информацию при идентификации структурных и релаксационных переходов в полимерах. В данной работе проведено сравнительное исследование молекулярной подвижности в линейных сегментированных полиэфирах в отсутствие и в присутствии внешнего поля. Указанные полимеры могут быть рассмотрены как регулярные сополимеры, состоящие из анизодиаметричных фрагментов A, соединенных гибкоцепными спейсерами B:

E-mail: t_stepanova2005@mail.ru (Степанова Тамара Павловна).

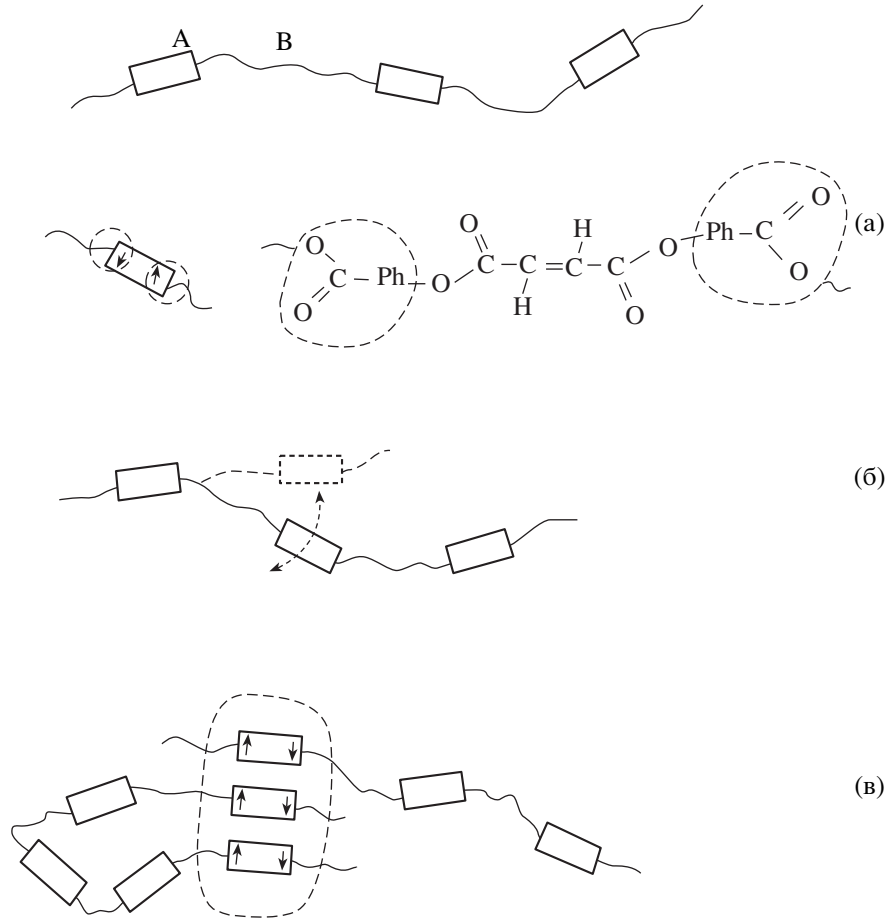
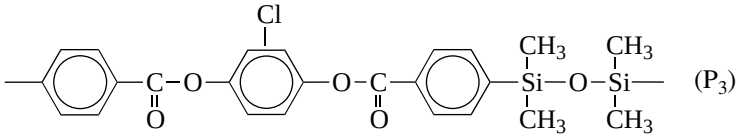
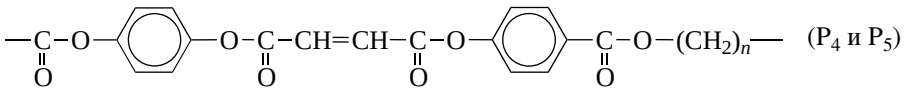


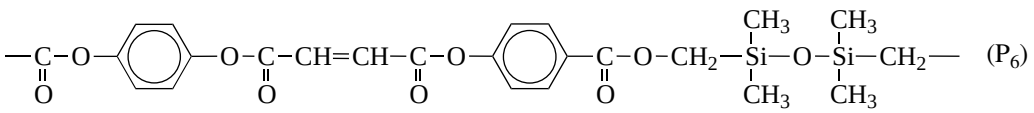
Схема.

Ниже приведена структура мономерного звена линейных сегментированных полиэфиров.





где n = 6 и 10 соответственно),



Апробация метода диэлектрической релаксации полимеров в растворе во внешнем ориентирующем электрическом поле проведена на линейных гибкоцепных полимерах полиметилметакрилате P_1 и поли-*n*-хлорстироле P_2.

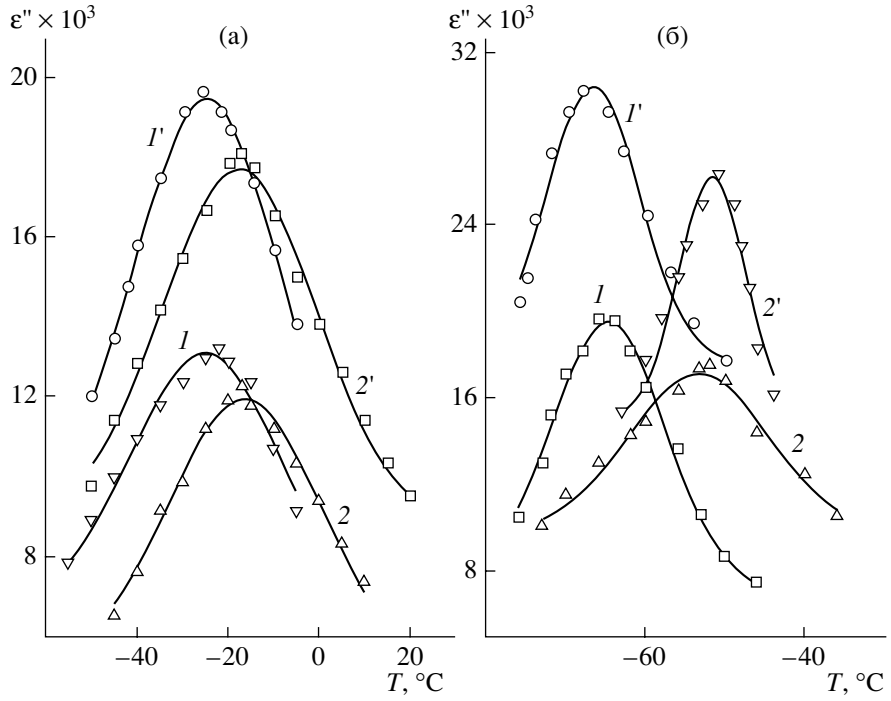


Рис. 1. Температурные зависимости фактора диэлектрических потерь ε" в толуольных растворах P_1 (w_2 = = 3 мас. %) (а) и P_2 (w_2 = 5 мас. %) (б) на частоте 0.15 (*1*, *1'*) и 0.5 МГц (*2*, *2'*); процессы *1'*, *2'* – при $|E|$ = 10 кВ/см.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеры P_1 и P_2 синтезировали методом радикальной анионной полимеризации, они имели $M \sim 10^5$. Синтез полимеров P_3–P_6 описан в работах [5–7]. ММ полимеров P_3–P_6 не превышала 10^5. Полимеры P_4–P_6 обладают ЖК-свойствами в блоке. Раствор полимера помещали во внешнее электрическое поле постоянного тока в течение всего периода измерений диэлектрических параметров. Конденсатор с жидкостью (растворителем или раствором) $C_{изм}$ соединяли последовательно с блокирующим конденсатором $C_{бл}$ в цепь измеряющей аппаратуры стандартным способом [8]. Напряженность внешнего ориентирующего электрического поля в растворе задавали $|E| \sim 10^4$ В/см источником постоянного напряжения ВВС-1, и эта величина на несколько порядков меньше пробивного значения $\sim 10^{8–9}$ В/см для использованных растворителей и растворов. Измерения диэлектрической проницаемости ε' и фактора диэлектрических потерь ε" проводили на частотах 10^3–10^7 Гц с использованием моста TESLA BM-484 и куметра TESLA BM-560 в интервале температур, ограниченном температурой кипения и замерзания растворителя. Ошибка в измерении фактора диэлектрических потерь составляла ±2%.

Времена релаксации дипольной поляризации τ определяли из температурно-частотных зависимостей фактора диэлектрических потерь, согласно соотношению $\tau = 1/(2\pi f_{макс})$; энергию активации – по уравнению Аррениуса $\tau = \tau_0 \exp(U/kT)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние внешнего ориентирующего электрического поля на дипольную релаксацию в модельных полимерах P_1, P_2 и P_3

В качестве иллюстрации на рис. 1 сопоставлены температурные зависимости фактора диэлектрических потерь ε" полимеров P_1 и P_2 при $|E| = 0$ (кривые *1, 2*) и при $|E| \neq 0$ (кривые *1'*, *2'*) в толуольных растворах на двух частотах. Видно, что и для P_1 и для P_2 наблюдается одна область релаксации дипольной поляризации в обеих экспериментальных сериях; на одной и той же частоте температурное положение $\varepsilon''_{макс}$ остается неизменным; значения ε" возрастают, когда раствор находится под действием внешнего поля.

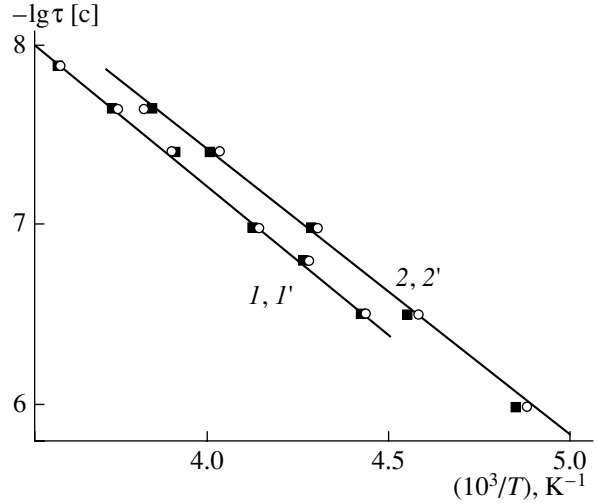


Рис. 2. Температурные зависимости времени релаксации τ в P_1 (*1, 1'*) и P_2 (*2, 2'*) в толуоле (w_2 = 3 и 5 мас. % соответственно). Процессы *1, 2* при $|E|$ = 0 (темные точки) и *1'*, *2'* при $|E|$ = 10 кВ/см (светлые).

Из зависимостей ε''–*T* определены времена релаксации τ, представленные на рис. 2. Для обоих полимеров совокупность времен релаксации τ в отсутствие и при наложении внешнего поля описываются едиными линейными зависимостями $\lg\tau - 1/T$, из которых рассчитывали энергии активации процессов релаксации дипольной поляризации. Полученные параметры τ и *U*, равные 4–5 нс и ~29 кДж/моль, характерны для мелкомасштабных процессов, описываемых гауссовой статистикой макроцепей [9]. Согласно теории [9], процесс релаксации дипольной поляризации, наблюдаемый в P_1 и P_2 обусловлен реориентационным движением полярных боковых редикалов (–$COOCH_3$ и –PhCl) с некоторым участком главной цепи.

На рис. 3а представлены температурно-частотные зависимости ε'' в полимере P_3 при *E* = = 10 кВ/см в сравнении с ранее полученными данными в работе [3]. Видно, что и при наложении поля в этом полимере сохраняются три области диэлектрической релаксации. Как и для случая полимеров P_1 и P_2, при наложении внешнего поля в полимере P_3 температурное положение $\varepsilon''_{макс}$ зависимостей ε''–*T* не изменяется. Времена релаксации диэлектрической поляризации, полученные из зависимостей ε''–*T* при $E \neq 0$ (рис. 3б), удовлетворяют полученным ранее аррениусовым зависимостям $\lg\tau - 1/T$ для этого полимера.

Природу релаксационных процессов следует соотнести с кинетическими фрагментами приведенной выше структурной формулы мономерного звена полимера P_3, который по своей молекулярной структуре аналогичен линейным ЖК-полимерам. Наличие осей внутреннего вращения во фрагменте А предполагает переориентацию полярных группировок: хлор-фениленового радикала ClPh и сложноэфирных групп, сопряженных с периферийными фениленовыми радикалами и атомом кремния –COO–Ph–Si–. Параметры процессов *1* и *1'* – значения τ и *U* составляют 4 нс и 33 кДж/моль и соответственно оказываются близкими к значениям этих параметров для локального процесса, наблюдаемого в P_2. Таким образом, можно полагать, что процесс *1* связан с переориентацией хлор-фениленового радикала PhCl. При $E \neq 0$ (рис. 3а, кривая *2'*) интенсивность процесса *1'* значительно возрастает: $\varepsilon''_{макс}$ увеличивается в ~5 раз. При исходном случайном расположении атома хлора в фениленовом кольце направление дипольного момента групп Cl–Ph (~1.6 Д) приобретает под действием внешнего поля преимущественную ориентацию по направлению поля, и диэлектрическая поляризация раствора возрастает.

Источником процессов *2* и *2'* можно считать подвижность групп O–(C=O)–Ph–Si. Эта молекулярная группировка объемнее и протяженнее, чем радикал (PhCl), и ее подвижность характеризуется большими значениями τ и *U*, которые составляют ~10 нс и 41 кДж/моль соответственно. При $E \neq 0$ величина $\varepsilon''_{макс}$ для процесса *2'* возрастает в наибольшей степени, в ~7 раз. Большие значения $\varepsilon''_{макс}$ процесса *2'* по сравнению с $\varepsilon''_{макс}$ процесса *1'* обусловлены двумя факторами: большими значениями дипольного момента кетонных групп –(C=O)– (2.8 Д) и мольной концентрации в макромолекуле. Форма зависимости ε''–*T* процесса *2'* несимметрична. Это может быть следствием неопределенности положения атома хлора в центральной части фрагмента А и его индукционного влияния на дипольный момент сложноэфирной группы.

Релаксационные процессы *3* и *3'* расположены на температурно-частотных зависимостях ди-

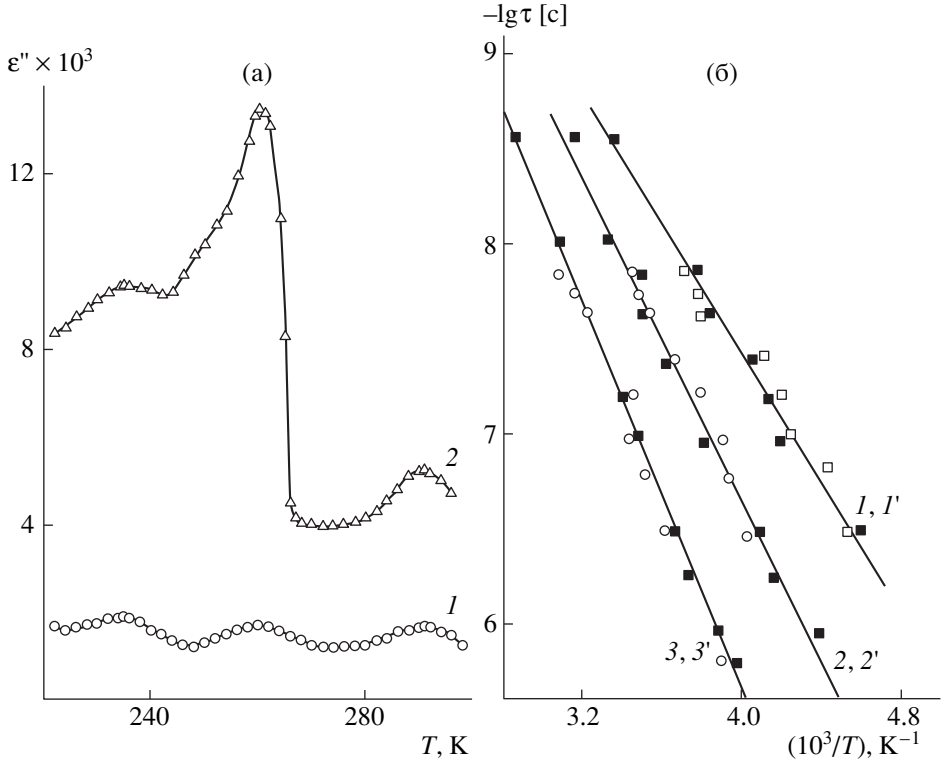


Рис. 3. Температурные зависимости фактора диэлектрических потерь ε" (а) и времени диэлектрической релаксации τ (б) в P_3 в толуоле (w_2 ~ 5 мас. %) при 2.6 МГц. а: при $|E| = 0$ (*1*) и 10 кВ/см (*2*); б: процессы *1.2*, *3* при $|E| = 0$ (темные точки) и процессы *1*', *2*', *3*' при $|E| = 10$ кВ/см (светлые).

электрических потерь при повышенных температурах. Время релаксации процессов *3* и *3*' составляет ~50 нс и значительно превосходит значения времен релаксации процессов *1* и *1*', а также *2* и *2*'. Исследование полимера P_3 с разной ММ показало, что данный процесс не связан с вращением молекулы как целого, поскольку зависимость времени релаксации от ММ не наблюдалась [3, 10]. Времена релаксации $\tau \sim 10^{-8}$ с при энергии активации $U \sim 50$ кДж/моль процессов *3* и *3*' характерны для молекулярного вращения вокруг короткой оси молекул низкомолекулярных ЖК-соединений [11]. Поэтому природу процессов *3* и *3*' в P_3 можно связать с внутрицепным реориентационным движением жесткого фрагмента А как целого[1]. По своей природе процессы *3* и *3*' (внутримакромолекулярная сегментальная подвижность) также должны быть отнесены к мелкомасштабным процессам молекулярной подвижности. На схеме представлены два типа молекулярного движения, возможные в P_3: заторможенное вращение полярных групп во фрагменте А (а) и сегментальная подвижность фрагментов А как целого (б).

Таким образом, приведенные результаты исследования диэлектрической поляризации модельных полимеров P_1, P_2 и P_3, не проявляющих ЖК-свойств в блоке, свидетельствуют о том, что в разбавленных растворах наблюдаются процессы дипольной релаксации, протекающие только по локальному механизму, и их параметры (τ, *U*) остаются неизменными под действием внешнего ориентирующего поля. Влияние поля сказывается на интенсивности дипольной поляризации $\varepsilon''_{макс}$, включающей зависимость от направления дипольного момента кинетических фрагментов макромолекулы, и позволяет с большей определенностью идентифицировать природу релаксационных процессов.

[1] В работе [12] было показано, что при 20°C значение экспериментального и рассчитанного по поворотно-изомерной теории дипольного момента низкомолекулярного вещества А (1,4-*бис*-(фенилкарбонилокси) хлорбензола μ_A и фрагмента А в мономерном звене P_3 ($\mu_{эф}$) равно 2.42 и 2.3 Д соответственно. Это означает, что фактор Кирквуда близок к единице $g = (\mu_{эф})^2/(\mu_A)^2 = 2.3^2/2.42^2 = 0.92$ и указывает на слабо коррелированное реориентационное движение фрагментов А в цепи P_3.

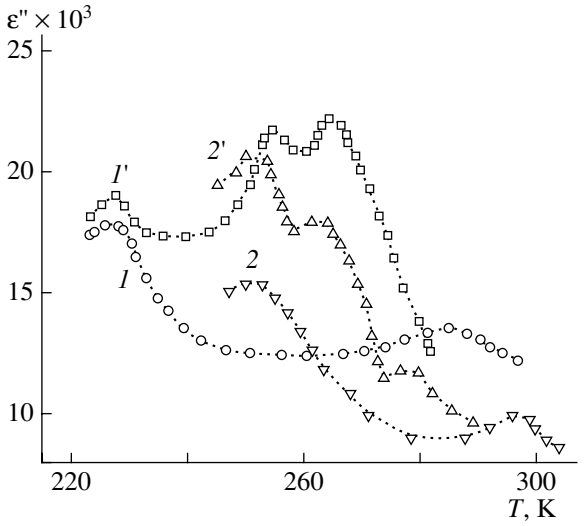


Рис. 4. Температурные зависимости фактора диэлектрических потерь ε'' раствора P_4 в хлороформе (w_2 = 5 мас. %) при 0.5 (*1*, *1*') и 1.5 МГц (*2*, *2*'); процессы *1*', *2*' при $|E|$ = 10 кВ/см.

Влияние внешнего ориентирующего электрического поля на дипольную релаксацию в ЖК-полимерах P_4–P_6

В качестве иллюстрации на рис. 4 для ЖК-полимера P_5 приведены температурно-частотные зависимости ε'' на двух частотах, а на рис. 5 – аррениусовы зависимости времен релаксации для P_6 при $|E|$ = 0 и при 10 кВ/см. Интересно отметить (рис. 4), что на зависимостях *1*, *2* отсутствует средняя область диэлектрической дисперсии, фиксируемая на зависимостях *1*', *2*' при $|E| \neq 0$. Это обусловлено тем, что реориентационное движение центрального фрагмента, с которым связывается вторая область релаксации, является диэлектрически мало активным при $|E| = 0$ из-за компенсации противоположно направленных дипольных моментов групп COO [13]. При $|E| \neq 0$ число полярных *цис*-конформеров центрального фрагмента возрастает, и на зависимостях *1*' и *2*' фиксируется соответствующий процесс релаксации дипольной поляризации.

Для рассматриваемых ЖК-полиэфиров P_4–P_6 зависимости $\lg\tau - 1/T$ линейные и единые для процессов *1, 1*' и *2, 2*' при $|E| = 0$ и при $|E| \neq 0$. Времена релаксации процесса *3* смещаются при $|E| \neq 0$ в область более низких температур (процесс *3*'). Согласно структурным формулам молекул полимеров P_4–P_6, процессы *1* и *1*', наблюдаемые при самых низких температурах, обусловлены подвижностью периферийных эфирных групп. Они наиболее подвижны, поскольку присоединены к кинетически гибким спейсерам [10]. Значения τ и *U* составляют ~14 нс (P_6), 17 нс (P_4, P_5) и ~54 кДж/моль (P_4–P_6) соответственно. Процессы *2* и *2*' имеют большие по сравнению с процессами *1* и *1*' времена релаксации ~42 нс (P_6), 70 нс (P_4, P_5) при 60°C и энергию активации ~66 кДж/моль (P_4–P_6), что указывает на более заторможенное реориентационное движение групп COO, связанных неполярной группой CH=CH в центральной части мезогенного фрагмента. По своим параметрам процессы *1, 1*' и *2, 2*' следует отнести к мелкомасштабным. Наряду с локальными формами движения в полимерах P_4, P_5 и P_6 наблюдается процесс *3*, времена релаксации которого при 60°C по сравнению с процессами *1* и *2* почти

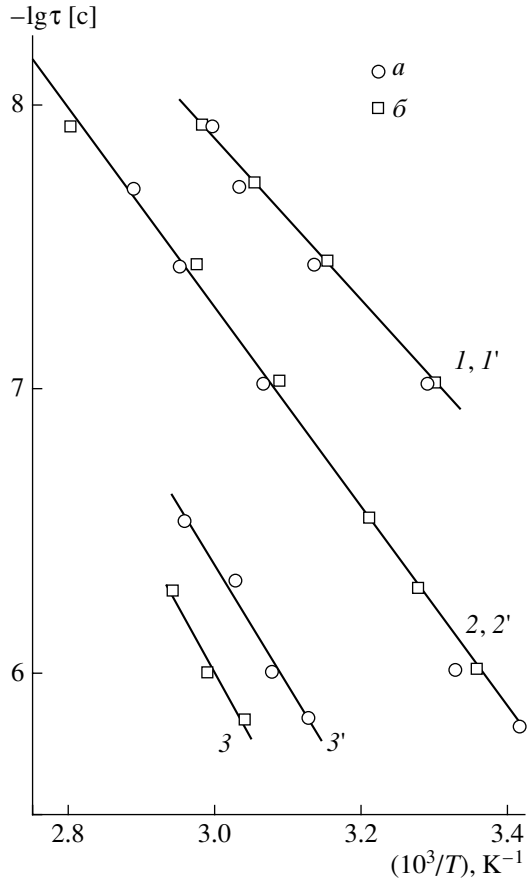


Рис. 5. Температурная зависимость времени релаксации τ в P_6 в толуоле (w_2 = 3 мас. %) для процессов *1*'–*3*' при $|E|$ = 10 кВ/см (а) и *1*–*3* при $|E|$ = 0 (б).

на два порядка выше $\tau \sim 1.5 \times 10^{-6}$ с. В работе [10] также было показано отсутствие влияния ММ полимера на параметры процесса *3*. По данным ЯМР и диэлектроспектроскопии в работах [14, 15] следует, что процесс *3* в этих полимерах обусловлен кооперативной формой реориентационного движения полярных мезогенных фрагментов в их ассоциатах согласно схеме (в).

Как и для ранее изученного циандифенилсодержащего гребнеобразного ЖК-полимера [16], полагаем, что уменьшение времени релаксации крупномасштабного процесса до величин $\tau \sim 4.3 \times \times 10^{-7}$ с (P_6) и 6×10^{-7} с (P_4, P_5) при 60°C в присутствии внешнего поля связано с возрастанием ориентационного упорядочения в ассоциатах мезогенных фрагментов макромолекул. В данном случае ориентационная подвижность перпендикулярных компонентов дипольных моментов сложноэфирных групп во фрагментах А, имеющих меньшие времена релаксации, становится преобладающей.

Приведенные в работе экспериментальные результаты и их анализ показали, что исследование внутреннего вращения и молекулярной подвижности полимеров различной структуры диэлектрическим методом во внешнем ориентирующем электрическом поле дает дополнительную информацию о специфике механизмов молекулярного движения и позволяет надежно идентифицировать природу релаксационных процессов. Влияние внешнего постоянного электрического поля на параметры кооперативного процесса релаксации дипольной поляризации в ЖК-полимерах в растворе в наших работах отмечено впервые.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stepanova T.P., Burshtein L.L.* // Chinese J. Polym. Sci. 1996. V. 14. № 1. P. 1.
2. *Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Никонорова Н.А., Степанова Т.П., Скороходов С.С.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 1. С. 38.
3. *Бурштейн Л.Л., Степанова Т.П., Малиновская В.П., Жуков С.В., Асиновская Д.Н., Скороходов С.С.* // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 8. С. 1387.
4. *Степанова Т.П., Бурштейн Л.Л., Борисова Т.И., Малиновская В.П., Коршун А.М., Скороходов С.С.* // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 10. С. 738.
5. *Bilibin A.Yu., Zuev V.V., Skorokhodov S.S.* // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1985. B. 6. № 9. S. 601.
6. *Зуев В.В., Смирнова Г.С., Тарасова И.Н., Скороходов С.С.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 10. С. 784.
7. *Скороходов С.С., Асиновская Д.Н., Григорьев А.И., Волков А.Я., Лукасов С.В., Савенков А.Д., Жуков С.В.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 3. С. 237.
8. *Kautzsch F.* // Phys. Z. 1928. B. 29. S. 105.
9. *Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е.* Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.
10. *Степанова Т.П., Меркурьева А.А., Асиновская Д.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 12. С. 1961.
11. *Степанова Т.П., Меркурьева А.А., Зуев В.В., Бурштейн Л.Л., Бирштейн Т.М., Скороходов С.С.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 10. С. 31.
12. *Kresse M.* // Fortschritte der Physik. 1982. B. 30. H. 10. S. 507.
13. *Степанова Т.П., Жуков С.В., Зуев В.В., Скороходов С.С.* // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 9. С. 645.
14. *Степанова Т.П., Бурштейн Л.Л., Борисова Т.И., Гасилова Е.Р., Зуев В.В., Скороходов С.С.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 4. С. 606.
15. *Степанова Т.П., Борисова Т.И., Осадчев А.Ю., Скороходов С.С.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 10. С. 1613.
16. *Borisova T.I., Burshtein L.L., Stepanova T.P., Nikonorova N.A.* // Int. J. Polym. Mater. 1993. V. 22 . P. 103.

The Effect of External Orienting Electric Field on Dielectric Relaxation of Segmented Polyesters in Dilute Solution

T. P. Stepanova[a], A. N. Pogrebnaya[b], V. M. Kapralova[b], and S. S. Skorokhodov[a]

[a] *Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

[b] *St. Petersburg State Technical University, ul. Politekhnicheskaya 29, St. Petersburg, 194021 Russia*

e-mail: t_stepanova2005@mail.ru

Abstract—A comparative study of dipole polarization relaxation in the absence and in the presence of external orienting electric field was performed for linear segmented polyesters with alternating rigid (oxyfumaroylbis-4-oxybenzoates) and flexible (methylene $-CH^{2-}$, ethylene oxide $-CH_2CH_2-O-$, and dimethylsiloxane $-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-$) fragments in dilute solutions. Polyesters that do not display mesomorphic properties in the bulk show several regions of dielectric absorption with relaxation character. These regions are associated with the motion via the local mechanism of different polar fragments of the macromolecule. In solutions of polyesters that possess LC properties in the bulk, large-scale dipole polarization relaxation with long relaxation times and high activation energies was revealed along with local dielectric relaxation transitions. This process is associated with the cooperative motion of mesogenic fragments in their associates. In an external orienting electric field, the intensity of dielectric absorption usually increases for all types of dielectric transition; relaxation times and activation energies experience changes only for large-scale processes.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 2, с. 329–335

РАСТВОРЫ

УДК 541.64:539.2:532.73

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ СИНТЕТИЧЕСКИХ НЕИОНОГЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ И ДНК В ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

© 2007 г. Е. В. Ануфриева, М. Г. Краковяк, Т. Н. Некрасова, Р. Ю. Смыслов, О. В. Назарова, Е. Ф. Панарин

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

Поступила в редакцию 15.06.2006 г.
Принята в печать 06.10.2006 г.

Люминесцентным методом наносекундной динамики обнаружено влияние солевых добавок на структурные превращения не содержащих ионогенных групп макромолекул синтетических полимеров и молекул ДНК. При добавлении солей поливалентных металлов в макромолекулах поли-N-*н*-пропилметакриламида наблюдается переход клубок–глобула, в молекулах ДНК – изменения структуры, при которых интеркалированный в ДНК в водном растворе низкомолекулярный органический катион переходит в раствор. Эти изменения проявляются при добавлении ионов поливалентных металлов в количестве один ион Mt^{3+} на десять фосфатных групп ДНК. Так же действуют и соли поликатионов, добавленные в раствор интерполиэлектролитного комплекса ДНК–поликатион.

Изменение межмолекулярных взаимодействий в водно-солевых растворах неионогенных полимеров наиболее детально изучено на примере поли-N-винилкапролактама (**ПВК**) [1]. Влияние солевых добавок на структурообразование в водных растворах биополимеров широко представлено в работах [2]. Обсуждается влияние солевых добавок на структурные переходы в макромолекулах белков, на конформационные особенности ряда других природных полимеров, в том числе ДНК, и на температуру осаждения синтетических полимеров [3].

Задача настоящей работы – установить влияние солевых добавок в водных растворах на внутримолекулярные взаимодействия в неионогенных полимерах в условиях, исключающих осаждение полимеров, а также на внутримолекулярные взаимодействия в свободных молекулах ДНК, и в молекулах ДНК, включенных в интерполиэлектролитные комплексы (**ИПЭК**). Изменение внутримолекулярных взаимодействий в макромолекулах синтетических полимеров влияет на структурную организацию макромолекул и может быть изучено методами наносекундной динамики, которые отражают изменения наносекундных внутримолекулярных контактов, ответственных за структурные переходы в макромолекулах [4].

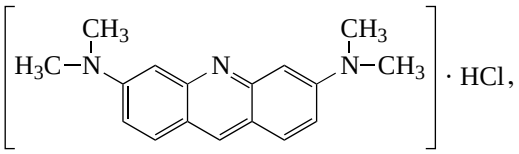
В макромолекулах ДНК изменение внутримолекулярных взаимодействий может влиять в первую очередь на внутримолекулярные контакты между основаниями ДНК, что скажется на контактах с молекулами ДНК низкомолекулярных органических катионов, интеркалированных в ДНК. Явление интеркаляции низкомолекулярных органических катионов в ДНК широко используется при анализе взаимодействия ДНК с поликатионами [5, 6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

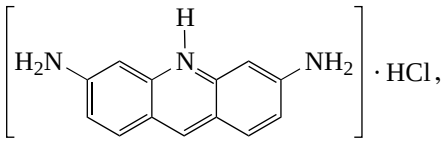
В качестве синтетического полимера использовали поли-N-*н*-пропилметакриламид (**ППМА**). Индикатором внутримолекулярного структурообразования в макромолекулах полимера служило формирование внутримакромолекулярных глобул, которое определяется методом поляризованной люминесценции по изменению времен релаксации для люминесцентно меченого полимера [4], полученного по методике [7]. Концентрация ППМА в растворе 0.05 мг/мл, концентрация ДНК

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

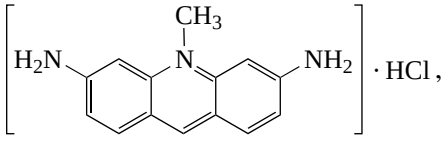
в растворе 0.07 мг/мл. Для формирования интерполиэлектролитного комплекса ДНК–поликатион использовали следующие поликатионы: поли-N,N-диметиламиноэтилметакрилат (**ПДМАЭМ**), сополимеры N,N-диметиламиноэтилметакрилата с N-винилпирролидоном (**ВП**) или N-метакрилоиламиноглюкозой (**МАГ**), сополимеры N-диэтиламиноэтилметакрилата (**ДЭАЭМ**) с МАГ, поливиниламин (таблица). Для сополимеров с небольшим содержанием катионных звеньев (до 20 мол. %) значения ММ рассчитывали из значений характеристической вязкости [η] по формулам для поли-N-метакрилоиламиноглюкозы, а при большом содержании звеньев ДМАЭМ или ДЭАЭМ приведены значения только [η]. Люминесцентно меченый ПДМАЭМ получали по методике [7]. Индикатор внутримолекулярного структурообразования в макромолекулах ДНК – интеркалированный в ДНК низкомолекулярный органический катион, интенсивно люминесцирующий (или не люминесцирующий) и высоко подвижный в воде в отсутствие ДНК и теряющий (или приобретающий) люминесценцию и теряющий подвижность при интеркаляции в ДНК. Об уменьшении подвижности свидетельствует увеличение времен вращательной релаксации катиона от 1 до 96 нс. В качестве таких катионов использовали: акридиновый оранжевый



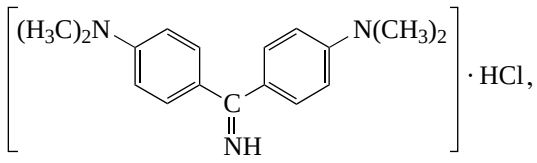
профлавин



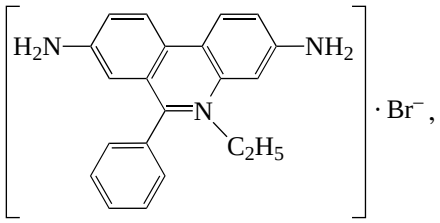
трипафлавин



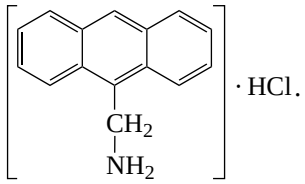
аурамин



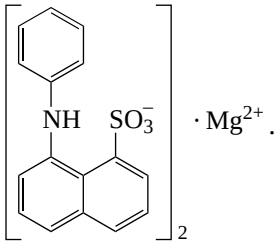
этидий бромид



солянокислый 9-антрилметиламин



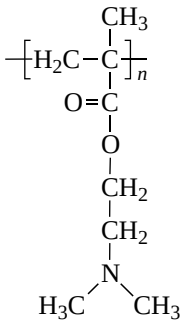
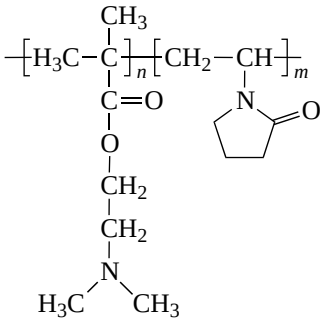
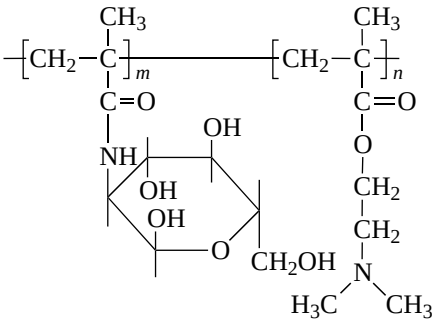
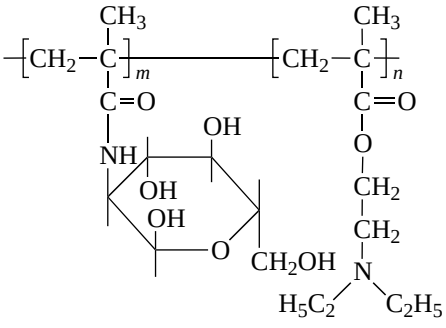
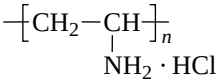
Для взаимодействия с поликатионом ПДМАЭМ в воде брали люминесцирующий в связанном с макромолекулами состоянии анион 8-анилинонафталин-1-сульфонат (**АНС**)



РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При добавлении $AlCl_3$ к водному раствору неионогенного полимера ППМА изменяется время релаксации полимерных цепей τ, что свидетельствует о формировании глобулярной структуры в макромолекулах ППМА. Доказательством формирования глобулярных структур является характер изменения τ (рис. 1), отражающий сначала рост внутримолекулярной заторможенности, а затем появление нового релаксационного процесса с меньшим значением τ. Уменьшение значения τ после роста внутримолекулярной заторможенности обычно указывает на компактизацию макромолекулярного клубка и появление нового ре-

Характеристика исследованных (со)полимеров

(Со)полимер	Структурная формула	[η], дл/г	Растворитель	T, °C	$M_\eta \times 10^{-3}$
Поли-N,N-диметиламиноэтилметакрилат		0.065	1 M нитрат	20 °C	25
		0.2			120
N,N-Диметиламиноэтилметакрилат–N-винилпирролидон m : n = 49 : 51		0.18	0.1 M CH_3COONa	25°C	
N,N-Диметиламиноэтилметакрилат–N-метакрилоиламиноглюкоза			0.1 M Na_2SO_4		
m : n = 93 : 7		0.14		25°C	35
m : n = 82 : 18		0.11			20
m : n = 55 : 45		0.10			
N,N-Диэтиламиноэтилметакрилат–N-метакрилоиламиноглюкоза m : n = 57.5 : 42.5		0.18	ДМФА	25°C	
Поливиниламин гидрохлорид		1.03	0.1 M NaCl	25°C	75

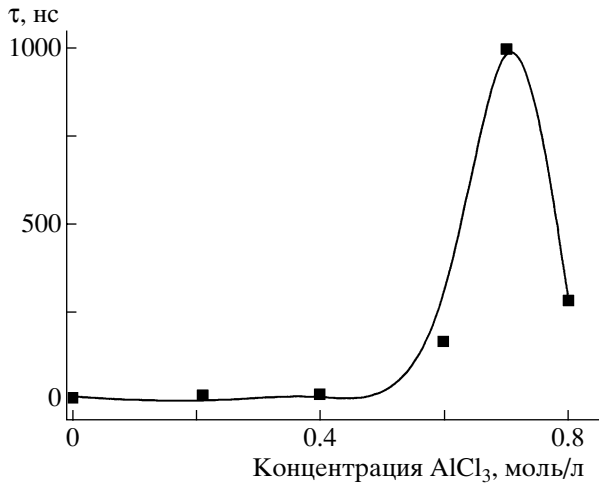


Рис. 1. Зависимость времени релаксации τ, характеризующего наносекундную подвижность макромолекул ППМА с $M = 1.7 \times 10^5$, от содержания $AlCl_3$ в водно-солевом растворе. $c_{пол}$ = = 0.05 мг/мл.

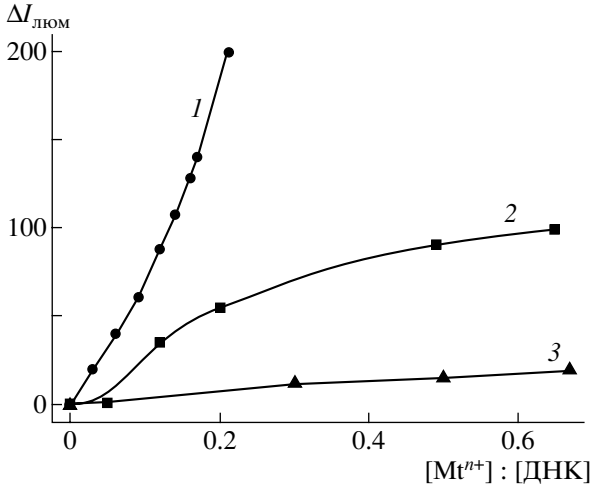


Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции $\Delta I_{люм}$ низкомолекулярного органического катиона антрилметиламина, интеркалированного в ДНК, от содержания иона поливалентного металла Mt^{n+}, отнесенного к содержанию фосфатных групп ДНК, в водном растворе ДНК. *1* – Tb^{3+}, *2* – Ca^{2+}, *3* – Rb^+. $c_{ДНК}$ = = 0.07 мг/мл. $\Delta I_{люм} = I_{набл} - I_{ДНК}$.

лаксационного процесса – подвижности макромолекулы как целого [4, 8, 9]. Действительно, экспериментальное значение τ при содержании $AlCl_3$, равном 0.8 моль/л, совпадает с временем релаксации, характеризующим подвижность глобулы как целого, рассчитанным по формуле

$$\tau_{теор} = k[\eta]M\eta/RT \quad (1)$$

В этом соотношении M – молекулярная масса полимера, T и η – температура и вязкость растворителя. В расчете используются значения характеристической вязкости раствора полимера $[\eta] = 3$–4 см^3/г и $k = 1.2$ как для белковой глобулы, поскольку $[\eta] \sim 1/\tau$ [4], а значения 3–4 см^3/г являются предельными.

При добавлении к раствору ДНК с интеркалированными низкомолекулярными органическими катионами уже такого малого количества соли $AlCl_3$ или $TbCl_3$, при котором содержание ионов Al^{3+} или Tb^{3+} на порядок ниже, чем содержание фосфатных групп ДНК, структура ДНК претерпевает изменения, и низкомолекулярные катионы переходят из ДНК в раствор. Об этом свидетельствует кооперативный рост как интенсивности люминесценции, так и подвижности. Например, в случае солянокислого антрилметиламина и трипафлавина (рис. 2) при изменении содержания в растворе Al^{3+} или Tb^{3+} от 0.05 до 0.2 $[Mt^{3+}]$: [ДНК] интенсивность люминесценции катионов возрастает от 30 до 160 отн. ед., а время вращательной релаксации τ уменьшается от 96 до 1 нс. В работе [10] показано, что именно в этих условиях, т.е. при добавлении ионов поливалентного металла, ДНК компактизуется, на что указывает двукратное уменьшение приведенной вязкости раствора ДНК.

В макромолекулах ДНК структурные изменения, влияющие на ее взаимодействие с интеркалированным низкомолекулярным органическим катионом, происходят при добавлении не только ионов поливалентных металлов, но и поликатиона. Конечно, при введении поликатиона сначала формируется ИПЭК (поликатион–ДНК), но включение ДНК в ИПЭК незначительно влияет на подвижность или люминесценцию интеркалированного в ДНК низкомолекулярного органического катиона (рис. 3). Только при избытке поликатиона после образования ИПЭК наблюдается кооперативный выход из ДНК интеркалированного низкомолекулярного катиона. При этом часть молекул поликатиона, добавленного в раствор после формирования ИПЭК, оказывается свободной, не взаимодействующей с фосфатными группами ДНК.

Формирование ИПЭК и появление в растворе свободного поликатиона определяется по изменению наносекундной подвижности люминесцентно меченого поликатиона, (данные рис. 3 получены для поликатиона ПДМАЭМ). Время релаксации поликатиона τ возрастает от 20 до 70 нс при включении поликатиона в ИПЭК и постепенно уменьшается до значения, отвечающего свободному поликатиону, который обнаруживается в растворе после завершения формирования ИПЭК.

Появление поликатиона, не связанного с ДНК, следует также из того, что поликатион, добавленный к ИПЭК, и поликатион в воде в отсутствие ДНК одинаково взаимодействуют с анионом АНС. Как видно из рис. 3, АНС в обоих случаях имеет одинаковую интенсивность люминесценции, т.е. избыточное количество поликатиона, введенное в раствор ДНК после включения ее в ИПЭК, действительно не связывается с ДНК, а остается свободным и взаимодействует с анионом АНС.

Все наблюдаемые явления – формирование глобулярной структуры в макромолекулах ППМА или структурные изменения ДНК при введении в раствор низкомолекулярных или полимерных ионов могут быть вызваны, вероятно, как и при добавлении солей к раствору ПВК, изменением в структуре воды [1], которые, по-видимому, могут происходить или в объеме всего раствора (в случае неионогенного полимера), или в слое, примыкающем либо к фосфатным группам свободной ДНК (при введении Mt^{3+}), либо к ИПЭК (при появлении свободного поликатиона).

Таким образом, формирование ИПЭК с поликатионом не приводит к вытеснению из ДНК в раствор интеркалированного в ДНК низкомолекулярного органического катиона. Это значит, что выход последнего происходит вследствие появления свободных (избыточных) поликатионов, а не в результате конкуренции поликатиона с низкомолекулярным катионом за взаимодействие с ДНК. Отсюда следует также, что изменение интенсивности люминесценции низкомолекулярного катиона, интеркалированого в ДНК, не может быть индикатором образования ИПЭК. Именно свободный поликатион может влиять на структуру воды и тем самым вызывать те изменения структуры ДНК, которые способствуют выходу в раствор низкомолекулярного органического

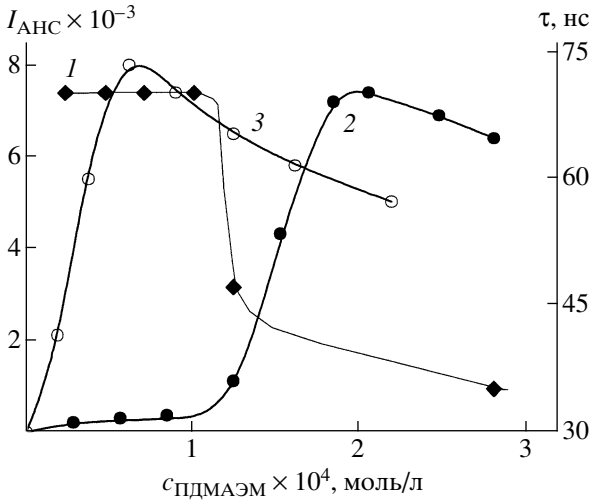


Рис. 3. Зависимость времени релаксации τ макромолекул люминесцентно меченого ПДМАЭМ, от содержания этого полимера в водном растворе в присутствии ДНК (*1*) и зависимость интенсивности люминесценции АНС $I_{АНС}$ от содержания ПДМАЭМ в водном растворе в присутствии (*2*) и в отсутствие ДНК (*3*); $c_{ДНК} = 0.07$ мг/мл. Значение τ в отсутствие ДНК равно 20 нс.

иона. Приведенные данные показывают, что не только неорганические ионы (солевые добавки) могут оказывать влияние на структуру воды и способствовать структурным превращениям макромолекул.

Из проведенного анализа становится понятным, что означают зависимости на рис. 4, на которых по мере добавления свободного поликатиона к раствору ДНК наблюдается переход от плавного изменения интенсивности люминесценции $I_{люм}$ низкомолекулярного катиона, интеркалированного в ДНК, при образовании ИПЭК к кооперативному изменению после образования ИПЭК. Кооперативный выход интеркалированного низкомолекулярного катиона после образования ИПЭК указывает на то, что изменение структуры ДНК, влияющее на интеркалированный в ДНК низкомолекулярный катион, происходит не в процессе формировании ИПЭК, а после его завершения. При этом наблюдается кооперативное увеличение наносекундной подвижности или доли свободных органических катионов, характеризуемой величиной $\theta_{своб}$, и возрастание интенсивности люминесценции (рис. 5). Показано, что эти изменения не зависят от природы низкомолекулярного органического катиона (данные

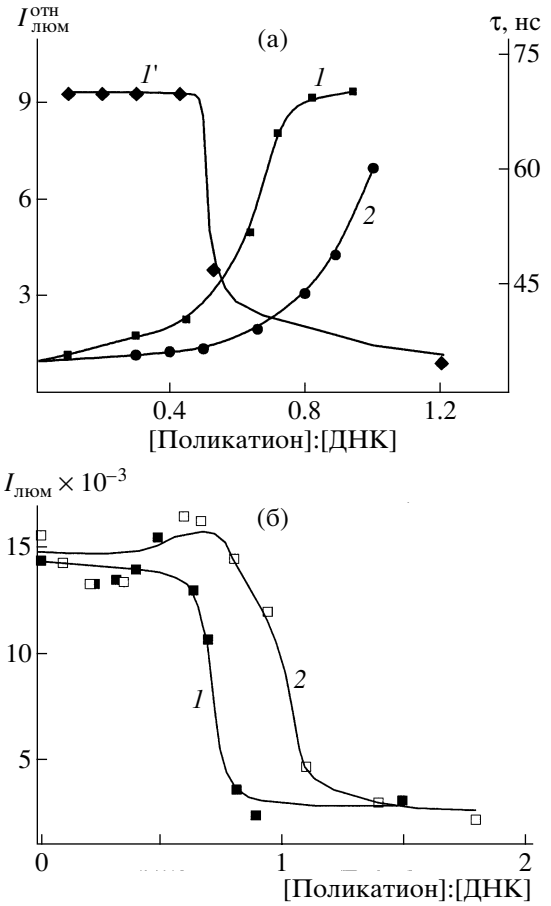


Рис. 4. Интенсивность люминесценции $I_{люм}$ низкомолекулярного органического катиона, интеркалированного в ДНК, в водном растворе ДНК (*1, 2*) и время релаксации макромолекул поликатиона τ (*1'*) в зависимости от содержания поликатиона. *1*, *1'* – ПДМАЭМ, *2* – поливиниламин. а – трипафлавин, б – аурамин.

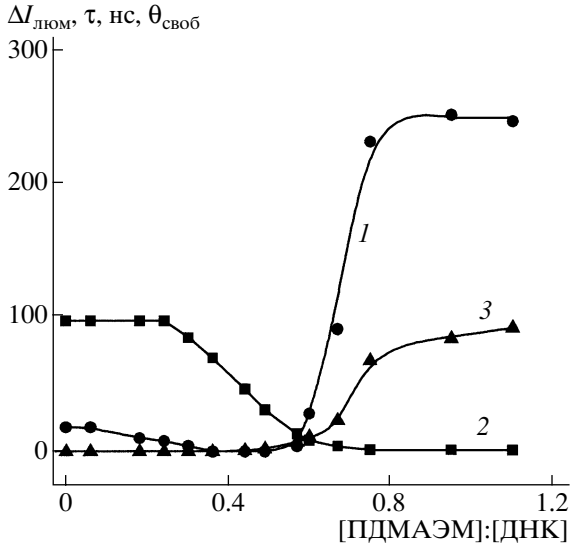


Рис. 5. Интенсивность люминесценции $\Delta I_{люм}$ (*1*), время релаксации τ, характеризующее подвижность ионов трипафлавина (*2*), и доля ионов трипафлавина $\theta_{своб}$, перешедших из ДНК в раствор (*3*), в зависимости от соотношения [ПДМАЭМ] : [ДНК] для ДНК с интеркалированным низкомолекулярным органическим катионом трипафлавином. Значения $\theta_{своб}$ определяли из времен релаксации для свободного $\tau_{своб}$ и связанного $\tau_{связ}$ трипафлавина по соотношению $\theta_{своб}/\tau_{своб} + (1 - \theta_{своб})/\tau_{связ} = 1/\tau_{набл}$.

получены для всех низкомолекулярных катионов, представленных выше, и частично приведены на рис. 6) и определяются только строением поликатиона. В зависимости от химического строения поликатиона вытеснение из ДНК низкомолекулярного катиона происходит при разных значениях отношения $N : P$, где N и P – количество звеньев катиона и оснований ДНК в молях, например, для ПДМАЭМ и поливиниламина при значениях $N : P = 0.25$ и 0.75 соответственно (рис. 4). При частичной замене катионных звеньев неионогенными путем включения незаряженных звеньев сомономера в полимерную цепь указанные величины остаются неизменными. Подобная картина наблюдается при изменении ММ поликатиона. Данные получены для ПДМАЭМ с $M = 2.5 \times 10^4$ и 12×10^4.

Даже небольшое изменение химического строения катионного звена (при переходе от ДМАЭМ к ДЭАЭМ) отражается на значении $N : P$, при котором начинается выход низкомолекулярных органических катионов из ДНК в раствор.

Влияющие на интеркаляцию низкомолекулярных органических катионов в ДНК ионы поливалентных металлов (рис. 2) одновременно вызывают, по данным работы [10], компактизацию ДНК, что позволяет связать структурные изменения ДНК, воздействующие на интеркаляцию низкомолекулярного катиона в системе поликатион–ДНК, с компактизацией ДНК, происходящей лишь после формирования ИПЭК, в результате изменений водного окружения ДНК, обусловленных добавлением свободного поликатиона.

Представленные результаты показывают, что внутримолекулярные взаимодействия в макромолекулах синтетических неионогенных полимеров и в макромолекулах ДНК высоко чувствительны к введению солевых добавок в водные растворы полимеров. Так, для ДНК содержание солей, влияющих на структуру ДНК, оказывается очень

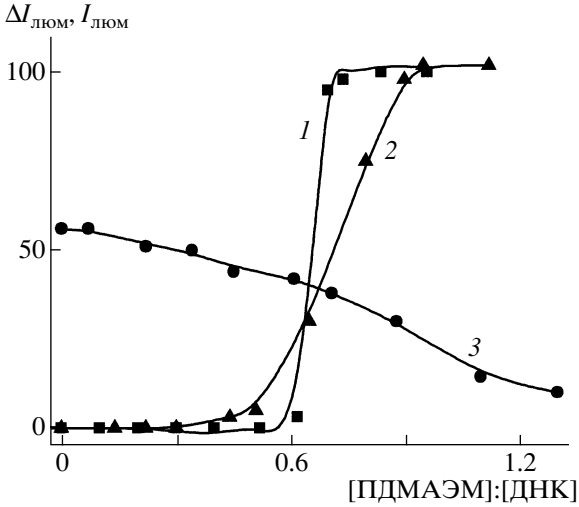


Рис. 6. Зависимости $\Delta I_{люм}$ для ДНК с интеркалированным трипафлавином (*1*) и хлоридом антрилметиламина (*2*), а также $I_{люм}$ для ДНК с этидий бромидом (*3*) в водном растворе от соотношения [ПДМАЭМ] : [ДНК]. $\Delta I_{люм} = I_{набл} - I_0$, где $I_{набл}$ и I_0 – интенсивности люминесценции низкомолекулярного органического катиона при добавлении ПДМАЭМ и в отсутствие ДНК в растворе.

низким – один ион Mt^{3+} на десять фосфатных групп ДНК. Низкой оказывается и концентрация свободного поликатиона, действующего на структуру ДНК в ИПЭК. Она составляет, например, для ПДМАЭМ 0.4–0.8 от мольного содержания ДНК, т.е. $(0.8–1.6) \times 10^{-4}$ моль/л при содержании ДНК, равном 2×10^{-4} моль/л (0.07 мг/мл).

Авторы благодарят И.И. Гаврилову за предоставленный образец поливиниламина гидрохлорида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кирш Ю.Э.* Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998.
2. *Хиппель П., Шлейх Т.* Структура и стабильность биологических макромолекул. М.: Мир, 1973. С. 320.
3. *Zaslavsky B.Ya., Bagirov T.O., Borovskaya A.A., Gulaeva N.D., Miheeva I.M., Mahmudov A.U., Rodnikova M.N.* // Polymer. 1989. V. 30. P. 2103.
4. *Anufrieva E.V., Gotlib Yu.Ya.* // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 40. P. 1.
5. *Arigita C., Zuidam N.J., Crommelin D.J.A., Hennink W.E.* // Pharmaceut. Res. 1999. V. 16. № 10. P. 1534.
6. *Howard K.A., Dash P.R., Read M.L., Ward K., Tomkins L.M., Nazarova O., Ulbrich K., Seymour L.W.* // Biochim. Biophys. Acta. 2000. V. 1475. P. 245.
7. *Ануфриева Е.В., Кирпач А.Б., Краковяк М.Г., Ананьева Т.Д., Лущик В.Б.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 7. С. 1127.
8. *Ануфриева Е.В., Кирпач А.Б., Краковяк М.Г., Лущик В.Б., Soutar J., Swanson L.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 10. С. 1704.
9. *Ануфриева Е.В., Ананьева Т.Д., Краковяк М.Г., Лущик В.Б., Некрасова Т.Н., Смыслов Р.Ю., Шевелева Т.В.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 332.
10. *Касьяненко Н.А.* Автореф. … дис. д-ра физ-мат. наук. СПб.: СПбГУ, 2003.

Structural Transformations in Macromolecules of Synthetic Nonionogenic Polymers and DNA in Salt-Containing Aqueous Solutions

E. V. Anufrieva, M. G. Krakovyak, T. N. Nekrasova, R. Yu. Smyslov, O. V. Nazarova, and E. F. Panarin

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

e-mail: polar@mail.macro.ru

Abstract—The influence of salt additives on structural transformations in macromolecules of synthetic polymers free of ionogenic groups and DNA molecules has been determined with the use of the nanosecond dynamics luminescent method. When polyvalent metal salts are added, a coil–globule transition is observed in macromolecules of poly(N-*n*-propylmethacrylamide), while structural transformations occur in DNA macromolecules in aqueous solutions, which are accompanied by the passage of low-molecular-mass organic cations intercalated into DNA into solution. These transformations make themselves evident when polyvalent metal ions are added in an amount of one Mt^{3+} ion per ten phosphate groups of DNA. The same effect takes place when salts of polycations are added to solutions of DNA–polycation interpolyelectrolyte complexes.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 2, с. 336–346

УДК 541.64:539.199

СВЯЗЬ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИИМИДОВ С КОНФОРМАЦИОННОЙ ЖЕСТКОСТЬЮ ИХ ЦЕПЕЙ[1]

© 2007 г. А. Ю. Алентьев*, И. А. Ронова, Б. В. Щукин**, Ю. П. Ямпольский***

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

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

Поступила в редакцию 28.03.2006 г.
Принята в печать 24.07.2006 г.

Для ряда полиимидов проведены расчеты сегментов Куна методом Монте-Карло в приближении свободного вращения и энергии когезии методом групповых вкладов. Показано, что для изомерных ПИ при близкой энергии межцепных взаимодействий понижение жесткости цепи всегда приводит к уменьшению свободного объема и газопроницаемости. Для ПИ с родственной структурой одновременное (и зачастую разнонаправленное) влияние жесткости цепи и энергии межцепных взаимодействий неоднозначно сказывается на газопроницаемости. При оценке влияния жесткости цепи на транспортные параметры полимеров необходимо учитывать оба фактора. В случае уменьшения жесткости цепей определяющее влияние на транспортные параметры оказывают мелкомасштабные эффекты упаковки и подвижности фрагментов цепей.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение газопроницаемости аморфных стеклообразных полимеров является практически важным направлением в связи с широким применением полимерных мембран в процессах газоразделения. К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по транспортным параметрам полимерных пленок. Так, в базе данных ИНХС РАН [1] представлено более 700 стеклообразных полимеров. Широко исследуется связь химической структуры мономерного звена с транспортными параметрами полимеров, влияние физико-химических свойств макромолекул на транспортные свойства полимерных пленок. Существуют четкие представления о влиянии свойств газов на параметры их переноса в полимерах. В то же время для систем газ–полимер гораздо более сложным объектом для количественного описания свойств является полимерный материал мембран. На сегодняшний день многочисленные экспериментальные данные о влиянии химической структуры полимера на его транспортные и физические свойства удается объяснять в основном эмпирическими закономерностями. Между тем, крайне важна роль отдельных физических параметров, характеризующих аморфные полимеры и их связь с транспортными свойствами.

В работах [2, 3] показано, что от конформационной жесткости полимера зависят такие физические свойства полимера, как температура стеклования T_g, эластичность, модуль упругости и даже огнестойкость. С другой стороны, как сегмент Куна, так и плотность энергии когезии определяются химическим строением звена. Поэтому в настоящей работе поставлена задача проследить зависимость мембранных характеристик полимеров (например, плотность ρ, свободный объем V_f, доля свободного объема *FFV*, коэффициенты проницаемости и диффузии) от величины сегмента Куна и плотности энергии когезии.

В качестве объекта исследования выбраны полиимиды – один из наиболее изученных и в то же время перспективных для мембранного газоразделения классов стеклообразных полимеров. Большое число изученных полиимидов различного химического строения предоставило возмож-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке фонда INTAS (грант 01-172).

E-mail: ron@ineos.ac.ru (Ронова Инга Александровна).

ность выявить влияние конформационной жесткости на примере достаточно представительного набора данных.

Поскольку при охлаждении полимера ниже температуры стеклования T_g полимерная цепь теряет сегментальную подвижность, неравновесный "замороженный" свободный объем, связанный с размером и концентрацией "дырок", должен в значительной степени определяться флуктуационным свободным объемом, присущим полимеру выше T_g. А именно, размеры неравновесных "дырок" в стекле должны коррелировать с размерами флуктуационных "дырок" выше T_g. В свою очередь размер флуктуационных "дырок" должен коррелировать с размерами сегментов, участвующих в движении цепи. Действительно, в работе [4] была продемонстрирована зависимость среднего размера "дырок", определенного методом аннигиляции позитронов [5–7] в различных полимерах от T_g; такие размеры варьировались в весьма широких пределах. При этом убедительно показано, что размер "дырок" и соответственно значения транспортных параметров (коэффициентов проницаемости P и диффузии D) при T_g для гибкоцепных полимеров (каучуков) значительно ниже, чем размер "дырок" и транспортные параметры в жестких стеклах с высокими T_g [4, 8]. С учетом сказанного можно ожидать корреляций коэффициентов проницаемости и диффузии с параметрами конформационной жесткости молекулы, например, с размером сегмента Куна A. В то же время плотность упаковки цепей в плотной части матрицы, т.е. в областях, окружающих элементы свободного объема (так называемые "стенки" [9]), должна зависеть как от жесткости цепей, так и от энергии межцепных взаимодействий. Поэтому корреляцию транспортных параметров с жесткостью цепи удобнее наблюдать для полимеров сходной химической структуры, имеющих близкие по значению энергии межцепных взаимодействий.

Известно, что в изомерных полигетероариленах с различным характером замещения *пара*- и *мета*-фениленовых циклов в основной цепи для *мета*-изомеров по сравнению с *пара*-изомерами обнаруживается более низкий уровень проницаемости и свободного объема, более высокие плотность полимера ρ и селективность газоразделения [10]. Причиной данного эффекта обычно считают вращательную подвижность *пара*-фениленовых колец вокруг оси симметрии, в то время как в асимметричных *мета*-фениленовых заместителях эта степень свободы отсутствует [11, 12]. Известно также [13], что *мета*-замещенные полигетероарилены по сравнению с *пара*-изомерами обладают существенно меньшей конформационной жесткостью цепи. Поскольку в *пара*- и *мета*-изомерах энергия когезии постоянна, такие ряды являются удобными объектами для проверки влияния жесткости цепи на транспортные параметры полимеров.

Таким образом, основная задача, поставленная в настоящей работе, сводится к ответу на вопрос, выполняется ли эта зависимость? В работе сравнивали экспериментальные транспортные параметры полиимидов и рассчитанные по методике, представленной в работах [2, 13], значения статистического сегмента Куна для тех же полимеров.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Мерой конформационной жесткости является величина статистического сегмента Куна

$$A = \lim_{n \to \infty} \left(\frac{\langle R^2 \rangle}{n l_0} \right),$$

где $\langle R^2 \rangle / n l_0$ – отношение среднеквадратичного расстояния между концами цепи, усредненное по всем возможным конформациям, к его контурной длине, n – число звеньев, l_0 – контурная длина повторяющегося звена (не зависящая от конформации макромолекулы сумма отрезков, соединяющих середины виртуальных связей звена). Расчеты сегментов Куна в предположении свободного вращения вокруг виртуальных связей A_{fr} проводили методом Монте-Карло в варианте, описанном в работе [13]. Для всех изученных полимеров была построена и квантово-химическим методом AM1 уточнена геометрия повторяющегося звена. Для сравнения конформационных характеристик полимеров с сильно отличающимися размерами мономерных звеньев использовали характеристическое отношение C_∞, равное отношению сегмента Куна к контурной длине звена:

$$C_\infty = \frac{A_{fr}}{l_0}$$

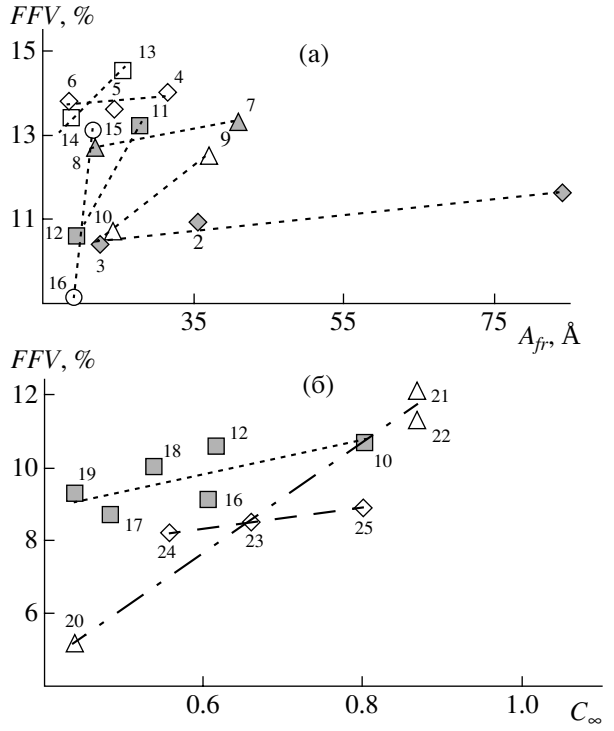


Рис. 1. Зависимость свободного объема от величины сегмента Куна для изомерных ПИ (а) и от характеристического отношения для родственных ПИ (б). Здесь и на рис. 2, 3 и 5 номера точек соответствуют номерам ПИ в таблице.

Энергию когезии E_{coh} определяли по методу Аскадского [14], а плотность энергии когезии *CED* вычисляли из энергии когезии и экспериментальной плотности полимеров ($CED = E_{coh}\rho/M$, где M – молекулярная масса повторяющегося звена).

При построении корреляций с вычисленными конформационными параметрами в работе использованы транспортные характеристики для изомерных ПИ как из Базы данных ИНХС [1], так и экспериментально изученных масс-спектрометрическим методом в работах [15, 16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура ПИ, их физические свойства и конформационные параметры представлены в таблице. Поскольку для всех изомеров выполняется условие постоянства энергии когезии, а при этом плотность изомеров различна, величины *CED* в изомерных рядах различаются. Как видно из таблицы, в триадах полиимидов 1–3 и 4–6, а также в парах изомеров 7–8, 9–10, 11–12, 13–14 и 15–16 с уменьшением жесткости цепи закономерно падает T_g и повышается плотность, а, следовательно, увеличивается *CED* и растет плотность упаковки цепей. Можно отметить закономерное уменьшение *FFV* при переходе от *пара-* к *мета*-изомерам, что иллюстрирует рис. 1а. При этом, поскольку значения контурной длины звеньев в изомерах близки, A_{fr} является удовлетворительной характеристикой жесткости цепи в изомерных рядах. Аналогичную закономерность (уменьшение *FFV* с понижением жесткости цепи) можно наблюдать для неизомерных рядов ПИ (рис. 1б): с одинаковым диамином (10, 12, 16–19), с одинаковым диангидридом (19–22) и в полинафтилимидах (23–25). Но в этом случае из-за больших различий в контурной длине повторяющихся звеньев более корректно использовать в качестве меры жесткости цепи характеристическое отношение C_∞, показывающее, сколько мономерных звеньев укладывается в сегменте Куна. Таким образом, для всех без исключения рассмотренных групп полиимидов с близкой химической структурой повторяющегося звена значения *FFV* возрастают с повышением конформационной жесткости цепи. Однако параметры этих зависимостей и сами наблюдаемые значения *FFV* варьируются в широких пределах и не обнаруживают общей для всех ПИ закономерности.

Из рис. 1 следует, что в тех же группах ПИ должны также систематически изменяться и транспортные параметры. Действительно, уменьшение жесткости цепи приводит к понижению коэффициентов проницаемости. На рис. 2а представлены зависимости коэффициентов проницаемости ряда газов для трех изомеров 1 (*пара-пара*), 2 (*пара-мета*) и 3 (*мета-мета*). Как видно, коэффициенты проницаемости для любых газов понижаются практически линейно с уменьшением величины статистического сегмента Куна. Эта же закономерность прослеживается и для группы изомеров 4–6. Один из примеров таких зависимостей приведен на рис. 2б, из которого следует, что для полимеров 4–6 с большим свободным объемом, по сравнению с полимерами 1–3, наблюдается больший относительный рост проницаемости при увеличении жесткости цепи (наклон прямых). Данное явление можно объяснить малыми различиями *CED* для полимеров 4–6 (таблица) и, следовательно, большим относительным вкладом жесткости в разрыхление упаковки. Для всех пар *пара-* и *мета*-изомеров уменьшение газопроница-

емости с повышением жесткости цепи также очевидно (рис. 2в), причем направление эффекта не зависит от метода измерения, поскольку экспериментальные данные, представленные на этом рисунке, взяты из работ разных авторов. Влияние изменения упаковки в результате варьирования химической структуры мономерного звена, по-видимому, превалирует над влиянием предыстории пленок, по крайней мере для рассматриваемых в настоящей работе полимеров.

Таким образом, известный эффект уменьшения газопроницаемости в изомерах при переходе от *пара*- к *мета*-замещенным фениленовым циклам в основной цепи для всех изомеров может быть объяснен уменьшением жесткости цепи и, следовательно, уплотнением упаковки цепей.

Для различающихся, хотя и родственных структур, таких как ряды экспериментально исследованных в работах [15, 16] ПИ (10, 12, 16–25), закономерности оказываются более сложными.

Для группы ПИ с общим диамином, содержащим гексафторизопропилиденовую группировку $–C(CF_3)_2–$ в основной цепи, и разными диангидридами (10, 12, 16–19) температуры стеклования не коррелируют с другими физическими свойствами (таблица). Доля свободного объема *FFV*, оцененная по методу Бонди, для этого ряда ПИ варьируется в сравнительно узких пределах, но при этом хорошо коррелирует с характеристическим отношением C_∞ (рис. 1б). Понижение плотности энергии когезии *CED* в указанном ряду хорошо соответствует увеличению длины повторяющегося звена (таблица), хотя именно с увеличением длины звена падает относительная концентрация групп CF_3 в звене, теоретически способствующая понижению *CED* [15]. Более того, с увеличением жесткости цепи для данного ряда ПИ плотность энергии когезии в среднем увеличивается (рис. 3, точки *а*). Поскольку изменение жесткости цепи в этом ряду определяется только изменением строения диангидридного фрагмента, по-видимому, для более жестких диангидридных фрагментов предпочтительнее ориентационное взаимодействие фталимидных циклов, приводящее в некоторых случаях к появлению кристалличности [12]. С подобным эффектом может быть связано и увеличение *CED*. Таким образом, в ряду полимеров (10, 12, 16–19) с общим диамином при уменьшении конформационной жесткости цепи

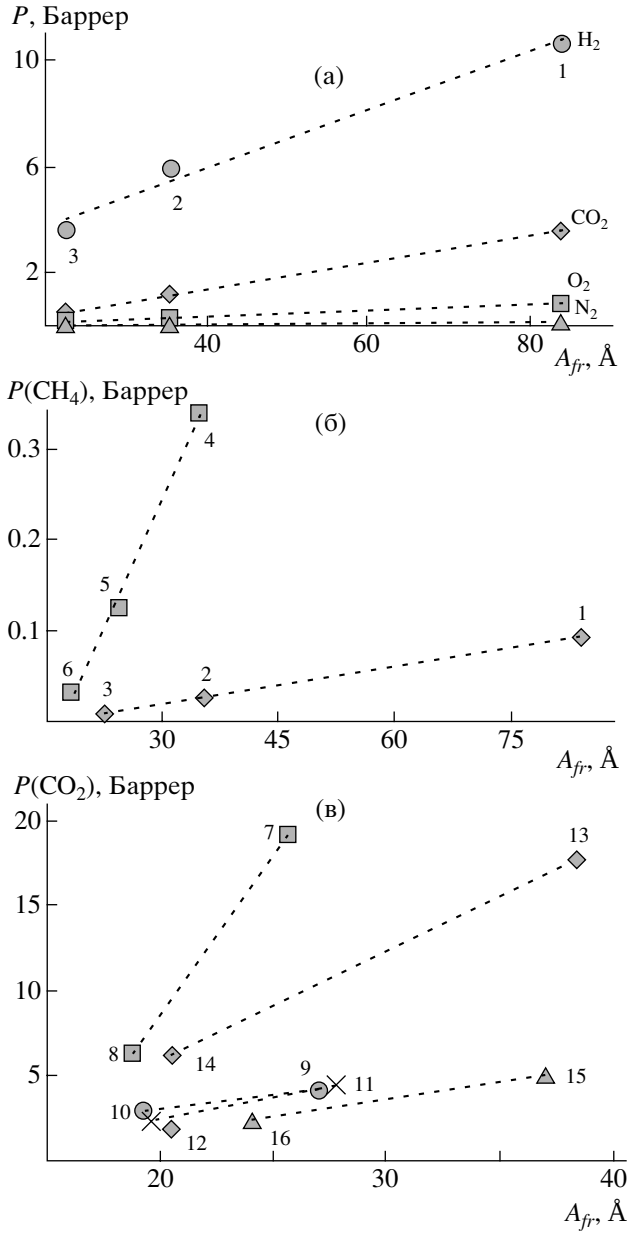


Рис. 2. Зависимость газопроницаемости от конформационной жесткости для изомерных ПИ: а – коэффициенты проницаемости различных газов для изомеров 1–3; б – сравнение коэффициентов проницаемости метана для двух групп изомеров 1–3 и 4–6 с разным уровнем свободного объема; в – коэффициенты проницаемости углекислого газа для пар *пара*- и *мета*-изомеров.

наблюдается понижение как свободного объема, так и (в отличие от рассмотренных выше изомеров) существенные изменения плотности энергии когезии. Противоположно направленные эффекты сложным образом сказываются на транспортных параметрах ПИ (таблица), поэтому четких

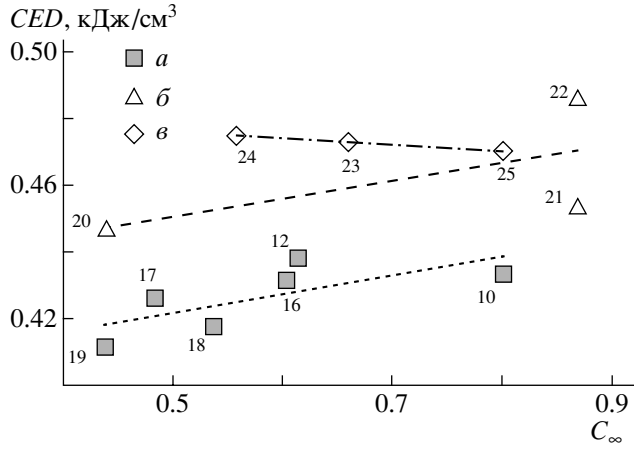


Рис. 3. Связь плотности энергии когезии с конформационной жесткостью для рядов экспериментально исследованных ПИ.

закономерностей изменения проницаемости ни с жесткостью, ни с плотностью энергии когезии в данном ряду найти не удается.

Для группы ПИ с общим диангидридом и разными диаминами (19–22) доля свободного объема *FFV* также хорошо коррелирует с характеристическим отношением C_∞ (рис. 1б). Аналогично ряду ПИ с общим диамином, для ПИ 19–22 с увеличением жесткости цепи плотность энергии когезии в среднем увеличивается (рис. 3, точки *б*). Так как для этой группы ПИ жесткость цепи определяется строением диаминного фрагмента, можно предположить, что введение коротких *мета*-фенилендиаминовых фрагментов в ПИ 21 и ПИ 22 способствует как разрыхлению упаковки, так и усилению межцепных ориентационных взаимодействий. И в данном случае, как и для ряда ПИ с общим диамином, однозначной связи проницаемости с жесткостью или плотностью энергии когезии найти не удается (таблица).

Для группы полинафтилимидов (**ПНФИ**) 23–25 , как и для изомерных ПИ, со снижением жесткости цепи наблюдается уменьшение свободного объема (рис. 1б) и увеличение плотности энергии когезии (рис. 3, точки *в*). ПНФИ более термостабильны, чем ПИ, основным элементом структуры которых являются фталимидные циклы. Однако диангидридные фрагменты ПНФИ содержат неплоские нафтилимидные циклы [20] в отличие от плоских фталимидных. В связи с этим для указанных полимеров ориентационные взаимодействия становятся невозможными, и, значит, как и для изомерных ПИ, все установленные закономерности влияния жесткости на свободный объем, плотность энергии когезии и газопроницаемость выполняются (таблица).

Таким образом, для ПНФИ и изомерных ПИ при близкой энергии межцепных взаимодействий понижение жесткости цепи всегда приводит к увеличению плотности и, следовательно, к возрастанию плотности энергии когезии, уменьшению свободного объема и газопроницаемости. В то же время для ПИ с родственной структурой одновременное (и зачастую разнонаправленное) влияние жесткости цепи и энергии межцепных взаимодействий неоднозначно сказывается на газопроницаемости. Поэтому при оценке влияния жесткости цепи на транспортные параметры полимеров необходимо учитывать оба этих фактора.

Обращает на себя внимание и пока не находит окончательного объяснения факт изменения в довольно широких пределах углов наклона зависимостей для коэффициентов проницаемости, показанных на рис. 1 и 2. Следует отметить, что влияние A_{fr} на коэффициенты проницаемости может быть связано и с ростом свободного объема при увеличении A_{fr} (рис. 1а), и с особенностями упаковки или мелкомасштабной подвижности цепей в "стенках" элементов свободного объема. Разделить влияние этих двух факторов достаточно сложно. Можно лишь отметить, что группы изомерных полимеров, обнаруживающие более резкую зависимость $P(A_{fr})$ (например, полимеры 4–6 по сравнению с полимерами 1–3), характеризуются более высокими значениями свободного объема. С большей системностью и для большего числа объектов это показано на рис. 4. Видно, что чем выше значения *FFV* для *пара*-изомеров (взяты в качестве примера), тем больше угол наклона соответствующих зависимостей $P(A_{fr})$ (рис. 2).

Следует отметить, что относительные изменения газопроницаемости для разных газов, определяющие изменения селективностей газоразделения, весьма неоднозначно зависят от жесткости цепи и плотности энергии когезии (рис. 5). Так, для групп изомеров 1–3, 4–6 и 13–14 селективность растет с уменьшением жесткости цепи (рис. 5а). В то же время для групп изомеров 7–8, 9–10 и 11–12 наблюдается противоположная тенденция: с повышением жесткости цепи увеличивается и селективность (рис. 5а). Аналогичные зависимости наблюдаются и для других пар газов, в том числе и для изомеров 15–16 по паре газов CO_2/CH_4. Для родственных полимеров 10, 12,

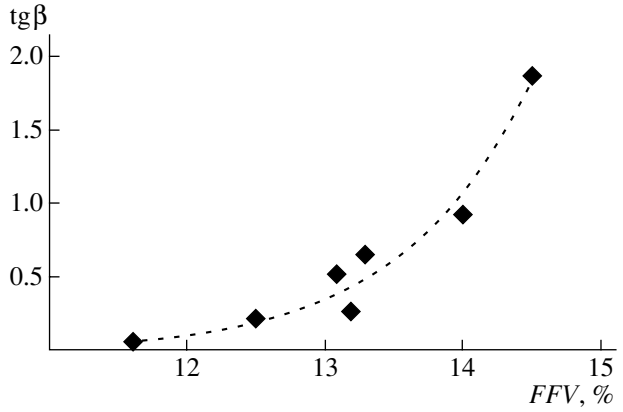


Рис. 4. Зависимость угла наклона β зависимостей $P(CO_2)$–A_{fr}, представленных на рис. 2в, от свободного объема *пара*-изомеров.

16–19 явной зависимости селективности от жесткости не наблюдается (рис. 5б). Зависимости селективности от плотности энергии когезии существенно отличаются как в разных группах изомеров (рис. 5в), так и в родственных полимерах (рис. 5г). При этом вместе с жесткостью цепи для групп изомеров 1–3 и 13–14 селективность, как и следовало ожидать, растет с увеличением плотности энергии когезии (рис. 5в). Однако для изомеров 4–6 селективность не зависит от *CED*, а для групп изомеров 7–8, 9–10 и 11–12, а также и для изомеров 15–16 по паре газов CO_2/CH_4 с увеличением *CED* селективность падает. Схожее падение селективности с ростом *CED* отмечается в целом и для групп родственных полимеров (рис. 5г). Характерно, что понижение селективности с уменьшением жесткости цепи и увеличением плотности энергии когезии наблюдается для ПИ с длинными и гибкими диаминными или диангидридными фрагментами, содержащими "шарнирные" развязки Ph–O–Ph. Для этих полимеров, иногда выделяемых в отдельный класс полиэфиримидов, характерны сравнительно небольшие вариации T_g [1, 12], модуля упругости [12], среднего размера "дырок" (по данным аннигиляции позитронов [4]), а также *FFV* и *CED* (таблица). По-видимому, при уменьшении жесткости цепи и увеличении плотности упаковки цепей селективность газоразделения начинает в большей степени зависеть от строения плотно упакованной части полимерной матрицы, определяемого взаимодействием гибких фрагментов цепей. Таким образом, при понижении жесткости цепей на транспортные параметры начинают оказывать определяющее влияние мелкомасштабные

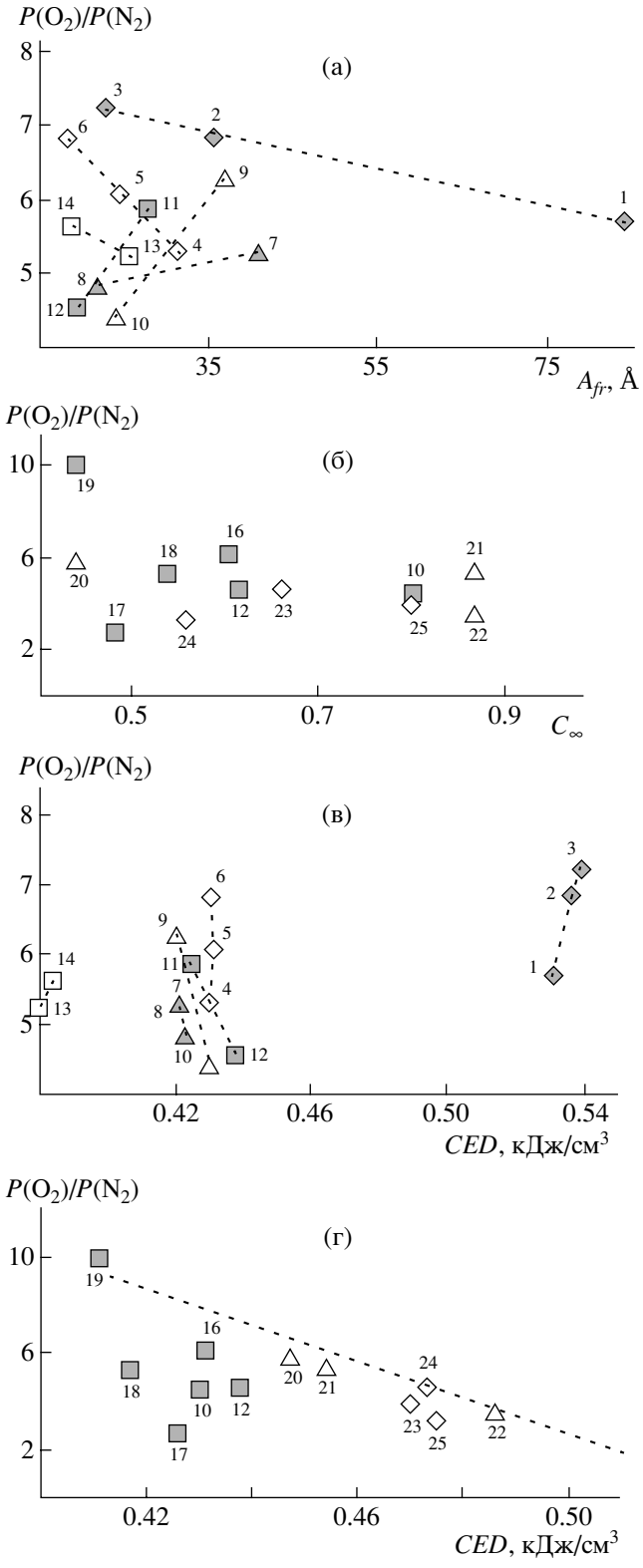


Рис. 5. Зависимость селективности разделения O_2/N_2 от величины сегмента Куна для изомерных ПИ (а), от характеристического отношения для родственных ПИ (б) и от плотности энергии когезии *CED* для изомерных (в) и родственных ПИ (г).

Структурная формула, физические свойства и конформационные параметры исследованных ПИ

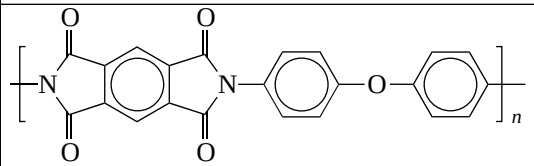
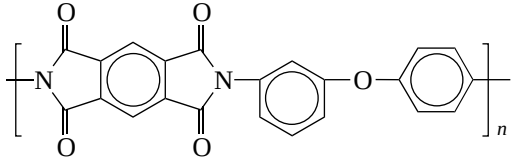
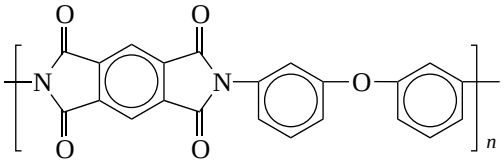
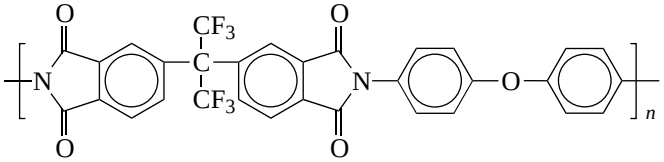
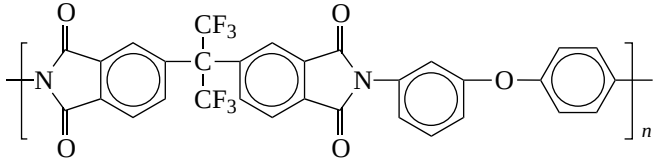
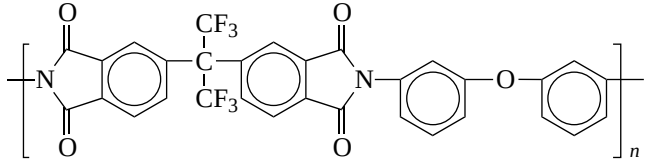
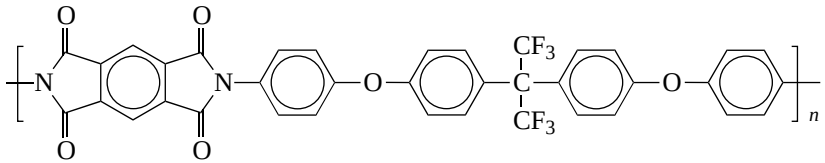
Полимер, №	Структура мономерного звена	T_g, °C	*FFV*, %	*CED*, кДж/см^3	l_0, Å	A_{fr}, Å	C_∞	*P**, Баррер		Литература
								O_2	CO_2	
1		420	11.6	0.531	15.98	83.92	5.25	0.825	3.55	[17]
2		–	10.9	0.536	17.13	35.48	2.07	0.31	1.18	[17]
3		287	10.4	0.539	16.71	22.67	1.57	0.13	0.50	[18]
4		299	14.0	0.430	22.52	31.36	1.53	3.88	16.7	[17]
5		260	13.6	0.431	22.45	24.35	1.09	1.57	6.11	[17]
6		244	13.8	0.430	22.05	18.28	0.828	0.68	2.1	[18]
7		302	13.3	0.421	26.40	40.89	1.55	4.98	17.6	[17]

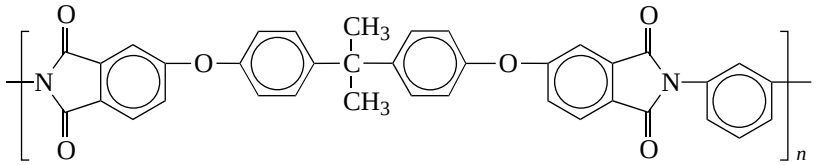
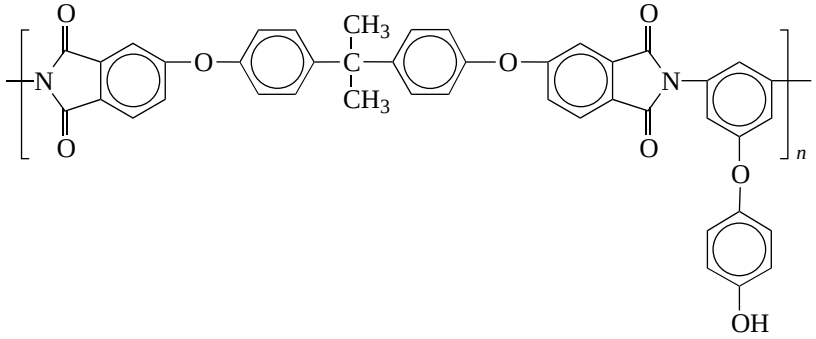
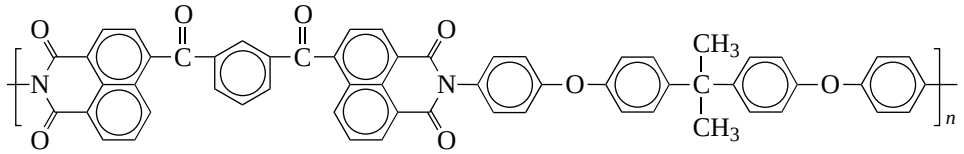
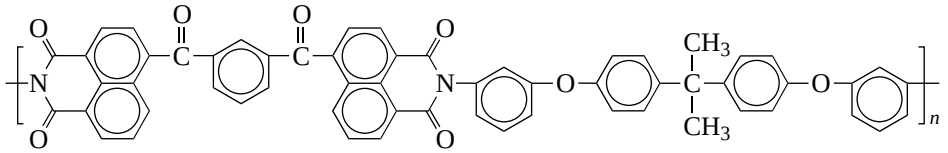
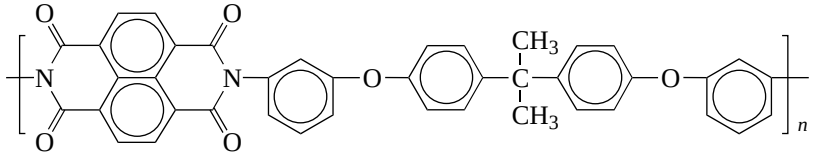
Таблица. Продолжение

Полимер, №	Структура мономерного звена	T_g, °C	*FFV*, %	*CED*, кДж/см^3	l_0, Å	A_{fr}, Å	C_∞	*P**, Баррер		Литература
								O_2	CO_2	
8		235	12.7	0.423	26.69	21.90	0.820	1.4	6.12	[18]
9		244	12.5	0.420	30.97	36.97	1.193	1.54	4.96	[17]
10		220	10.7	0.430	30.08	24.11	0.802	0.875	2.38	[15]
11		232	13.2	0.425	32.27	27.84	0.862	1.14	4.37	[17]
12		220	10.6	0.438	31.88	19.61	0.615	1.03	2.30	[15]
13		243	14.5	0.380	32.20	25.63	0.796	5.13	19.1	[17]

Таблица. Продолжение

Полимер, №	Структура мономерного звена	T_g, °C	*FFV*, %	*CED*, кДж/см^3	l_0, Å	A_{fr}, Å	C_∞	*P**, Баррер		Литература
								O_2	CO_2	
14		224	13.4	0.384	32.02	18.79	0.587	1.35	6.3	[18]
15		233	13.1	0.412	26.91	21.62	0.800	–	4.10	[19]
16		180	9.1	0.431	31.90	19.28	0.604	0.875	2.95	[15]
17		200	8.7	0.426	36.78	17.76	0.483	0.406	0.796	[15]
18		220	10.0	0.417	41.32	22.39	0.537	0.419	1.93	[15]
19		180	9.3	0.411	41.87	18.34	0.438	1.12	5.15	[15]
20		170	5.2	0.447	41.87	18.34	0.438	0.289	1.29	[15]

Таблица. Окончание

Полимер, №	Структура мономерного звена	T_g, °C	*FFV*, %	*CED*, кДж/см^3	l_0, Å	A_{fr}, Å	C_∞	*P**, Баррер		Литература
								O_2	CO_2	
21		215	12.1	0.454	27.00	23.41	0.867	1.13	4.5	[15]
22		223	11.3	0.486	27.00	23.41	0.867	0.495	2.14	[15]
23		270	8.5	0.473	38.10	25.10	0.659	0.965	1.55	[16]
24		250	8.2	0.475	33.23	18.48	0.556	0.399	1.14	[16]
25		290	8.9	0.470	27.00	21.60	0.800	1.05	2.43	[16]

* При 35°C представлены для сравнения по Базе данных [1].

эффекты упаковки и подвижности фрагментов цепей, в то время как "брутто"-характеристики теряют свое решающее значение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. База данных ИНХС РАН "Газоразделительные параметры стеклообразных полимеров". Информрегистр. 1998. № 3585.
2. *Ронова И.А., Ёлшина Л.Б., Василюк А.Н., Русанов А.Л., Булычева Е.Г.* // Изв. РАН. 2002. № 5. С. 757.
3. *Ronova I.A., Pavlova S.S.A.* // High Perform. Polym. 1998. V. 10. № 3. P. 309.
4. *Yampolskii Yu.P., Kamiya Y., Alentiev A.Yu.* // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 76. № 11. P. 1691.
5. *Jean Y.C., Shi H., Dai G.F., Huang C.M., Liu J.* // Mater. Sci. Forum. 1993. V. 175–178. P. 691.
6. *Tao S.J.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 11. P. 5499.
7. *Eldrup M., Lightbody D., Sherwood J.N.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 63 № 1. P. 51.
8. *Srithawatpong R., Peng Z.L., Olson B.G., Jamieson A.M., Simha R., McGervey J.D., Maier T.R., Halasa A.F., Ishida H.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1999. V. 37. № 19. P. 2754.
9. *Alentiev A.Yu., Yampolskii Yu.P.* // J. Membr. Sci. 2002. V. 206. № 1–2. P. 291.
10. *Pixton M.R., Paul D.R.* // Polymeric Gas Separation Membranes / Ed. by Paul D.R., Yampolskii Yu.P. Boca Raton: CRC Press, 1994. P. 83.
11. *Ohya H., Kudryavtsev V.V., Semenova S.I.* // Polyimide Membranes: Applications, Fabrications and Properties. Amsterdam; Tokyo: Gordon and Breach Sci. Publ., 1996. P. 314.
12. *Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р., Мартинкевич А.А., Дроздова Д.А.* // Полиимиды. Синтез, свойства, применение. Минск: Белорусский гос.-техн. ун-т, 2002. С. 304.
13. *Pavlova S.S.A., Ronova I.A., Timofeeva G.I., Dubrovina L.V.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1993. V. 31. № 12. P. 1725.
14. *Аскадский А.А., Кондращенко В.И.* Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999. Т. 1. С. 544.
15. *Алентьев А.Ю., Ямпольский Ю.П., Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю., Казакова Г.В., Комарова Л.Г., Пригожина М.П.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1566.
16. *Булычева Е.Г., Ёлшина Л.Б., Русанов А.Л., Алентьев А.Ю., Ишунина Ю.Г., Ямпольский Ю.П.* // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 11. С. 1860.
17. *Tanaka K., Kita H., Okano M., Okamoto K.* // Polymer. 1992. V. 33. № 3. P. 585.
18. *Stern S.A., Mi Y., Yamamoto H., St.Clair A.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1989. V. 27. № 9. P. 1887.
19. *Matsumoto K., Xu P., Nishikimi T.* // J. Membr. Sci. 1993. V. 81. № 1–2. P. 15.
20. *Ronova I.A., Ponomarev I.I., Kovalevsky A.Yu., Shishkin O.V.* // High Perform. Polym. 1999. V. 11. № 4. P. 355.

Correlation between the Transport Behavior of Polyimides and the Conformational Rigidity of Their Chains

A. Yu. Alentev[a], I. A. Ronova[b], B. V. Shchukin[b], and Yu. P. Yampolskii[a]

[a] *Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

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

e-mail: ron@ineos.ac.ru

Abstract—For a number of polyimides, Kuhn segment lengths have been calculated by the Monte Carlo method under the free-rotation approximation and the energies of cohesion have been estimated by the group-contribution method. It has been shown that, in the case of isomeric polyimides characterized by close energies of interchain interactions, a decrease in the rigidity of chains always leads to reductions in the free volume and gas permeability. For polyimides of allied structures, the simultaneous (and frequently oppositely directed) effects of chain rigidity and the energy of interchain interactions ambiguously influence gas permeability. Both factors should be taken into account when estimating the influence of chain rigidity on the transport characteristics of polymers. Small-scale effects of packing and mobility of chain fragments exert the decisive effect on the transport characteristics of polyimides possessing a decreased mobility of chains.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 2, с. 347–353

ТЕОРИЯ

УДК 541(64+515):539.199:5

РАСЧЕТ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ, СИНТЕЗИРУЕМЫХ МЕТОДОМ "ЖИВОЙ" РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ[1]

© 2007 г. С. А. Курочкин, В. П. Грачев, Г. В. Королев

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

Поступила в редакцию 20.06.2006 г.
Принята в печать 03.08.2006 г.

Проведены численные расчеты кинетической модели синтеза гиперразветвленных полимеров методом "живой" радикальной полимеризации и получены аналитические выражения, позволяющие прогнозировать максимальный выход и такие топологически значимые параметры гиперразветвленных полимеров, как частота разветвления, число "живых" концов, мономерных звеньев и кратных связей на макромолекулу, а также конверсию, при которой наблюдается гелеобразование. Модель базируется на использовании разветвляющего мономера M_m, содержащего $m \geq 2$ полимеризационноспособных связей в молекулах, в сочетании с мономером M_1, способным образовывать лишь линейные цепи.

В настоящее время метод "живой" радикальной полимеризации достаточно широко используется для синтеза гиперразветвленных полимеров (**ГРП**) – особого класса высокомолекулярных соединений, представляющих интерес в качестве высокоэффективных модификаторов в области полимерного материаловедения [1].

Прогнозирование результатов синтеза является важной теоретической задачей, решению которой пока еще уделяется недостаточное внимание исследователей. В настоящее время решена [2] лишь одна из задач – прогнозирование предельно достижимых выходов синтеза ГРП в процессах "живой" радикальной полимеризации путем расчета критической конверсии $C_{кр}$ методом моментов в численном виде с последующим обобщением полученных результатов в виде формул, связывающих величину $C_{кр}$ с кинетическими параметрами.

Величина $C_{кр}$ (гель-точка) является верхней границей существования макромолекул, образующихся в ходе "живой" радикальной полимеризации в виде гиперразветвленных топологических структур. Выше $C_{кр}$ они сшиваются в непрерывную трехмерную сетчатую структуру (гель).

Цель настоящей работы – расчет и соответственно прогнозирование некоторых топологически значимых параметров ГРП, образующихся в процессах "живой" радикальной полимеризации, таких как частота разветвления, число мономерных звеньев, узлов, кратных связей и "живых" концевых звеньев в макромолекулах. При этом для расчетов в качестве исходных данных используются лишь легко контролируемые параметры: исходные концентрации мономеров, агентов "живой" радикальной полимеризации и величина конверсии (C), до которой проводится полимеризация.

ИСХОДНАЯ МОДЕЛЬ

В настоящее время для синтеза ГРП процесс "живой" радикальной полимеризации используется в различных вариантах [1] с участием мономеров сложной химической структуры, специально синтезируемых для этой цели. В данном сообщении рассмотрен простейший вариант, базирующийся на использовании разветвляющего мономера M_m, содержащего $m \geq 2$ полимеризационноспособных кратных связей в молекулах, в сочетании с мономером M_1 ($m = 1$), способным образовывать лишь неразветвленные (линейные) цепи. При этом выбранный сомономер M_1 должен быть близок по реакционной способности к M_m (например, па́ры поливинильный олигоэфир(мет)акрилат M_m + моновинильный (мет)акрилат M_1 или дивинилбензол M_2 + стирол M_1).

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32543).

E-mail: oligo@icp.ac.ru (Курочкин Сергей Александрович).

Рассматривается самый распространенный вариант "живой" радикальной полимеризации – процесс, базирующийся на применении схемы обратимого ингибирования (схема (4)).

Инициирование цепи гомолитическим разложением вещественного инициатора I (органический пероксид), $w_i = k_i[I]$ или w_i – скорость термического самоинициирования мономера, например, стирола:

$$I \xrightarrow{k_i} R_i^{\bullet} \quad (1)$$

$$R_i^{\bullet} + M \xrightarrow{k_i'} R^{\bullet} \quad (2)$$

Рост цепи:

$$R^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} R^{\bullet} \quad (3)$$

Обратимое ингибирование путем временной дезактивации растущей полимерной цепи R акцептором X (нитроксил или органокомплекс металла переменной валентности):

$$RX \underset{k_t'}{\overset{k_d}{\rightleftarrows}} R^{\bullet} + X^{\bullet} \quad (4)$$

Квадратичный обрыв цепи, P – "мертвый" полимер:

$$R^{\bullet} + R^{\bullet} \xrightarrow{k_t} P \quad (5)$$

Здесь буквой M обозначены оба мономера (M_m и M_1) в силу их близкой реакционной способности.

Процесс по схеме (1)–(5) протекает в режиме "живой" радикальной полимеризации при условии, что доля "мертвых" цепей P, накопившихся к концу полимеризационного процесса, пренебрежимо мала по сравнению с долей "живых" цепей RX. Это условие обеспечивается выбором соответствующей комбинации численных значений констант скорости k_d, k_t' и k_t, который в свою очередь определяется природой вещества X, выбранного в качестве агента "живой" радикальной полимеризации [3].

РАСЧЕТНЫЙ АППАРАТ

Число звеньев P_n в макромолекулах ГРП, образующихся по схеме (1)–(5), т.е. средняя длина материальной цепи определяется отношением числа звеньев мономера, вошедших в состав полимера к моменту времени t, к числу макромолекул:

$$P_n = \frac{C[M]_0}{[МОЛ]}, \quad (6)$$

где C – конверсия в момент времени t; $[M]_0$ – начальная концентрация двойных связей мономеров, моль/л; [МОЛ] – концентрация макромолекул, образованных в полимеризационной системе к моменту времени t, моль/л.

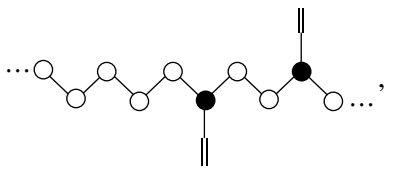
Поскольку в процессах "живой" радикальной полимеризации практически все цепи находятся в виде RX с самого начала полимеризационного процесса и начинают расти одновременно ("мгновенное" инициирование) с одинаковыми скоростями [3], величина [МОЛ] с точностью до очень небольшого вклада "мертвых" цепей равна выбранной исходной концентрации агента X:

$$[МОЛ] \approx [RX]_0 = [X]_0 \quad (7)$$

В результате

$$P_n = \frac{C[M]_0}{[X]_0}$$

Но такая ситуация реализуется, когда в реакционной системе присутствует только моновинильный мономер M_1. Если в систему добавить поливинильный мономер M_m, то это приведет к соединению растущих макромолекул поперечными связями. Рассмотрим ситуацию, когда в системе имеется добавка M_2 ($m = 2$). Схематически фрагмент макромолекулы с "подвешенными" двойными связями выглядит следующим образом:



где светлые кружки – звенья M_1, темные – звенья M_2.

Очевидно, что каждая прореагировавшая "подвешенная" двойная связь будет приводить к объединению (сшиванию) двух макромолекул в одну и соответственно к образованию одного узла У. Следовательно, при условии, что образование больших и малых циклов не учитывается, вместо равенства (7) в данном случае будем иметь

$$[МОЛ] \approx [X]_0 - [У]$$

Концентрация узлов в момент времени t определяется интегралом

$$[У] = \int_0^t k_p[R][M_2']dt \quad (8)$$

Здесь $[M_2']$ – концентрация "подвешенных" двойных связей, моль/л. Реакционную способность "подвешенных" двойных связей полагаем близкой к реакционной способности всех остальных винильных групп в M_2 и M_1, т.е. величина k_p в схеме (1)–(5) имеет одно значение.

Концентрация радикалов R из указанной схемы в стационарном приближении определяется уравнением

$$[R] = \sqrt{w_i/k_t}, \qquad (9)$$

подставляя которое в выражение (8) получим

$$[У] = k_p\sqrt{w_i/k_t}\int_0^t [M_2']dt \qquad (10)$$

Скорость изменения концентрации "подвешенных" двойных связей $[M_2']$ описывается дифференциальным уравнением

$$\frac{d[M_2']}{dt} = 2k_p\sqrt{w_i/k_t}[M_2] - k_p\sqrt{w_i/k_t}[M_2'] \qquad (11)$$

Первое слагаемое в нем отвечает за накопление "подвешенных" двойных связей в результате реакции по одной из двух двойных связей M_2, а второе – за расход "подвешенных" двойных связей в результате реакции роста цепи, приводящей к образованию узла.

Концентрацию M_2 находим, решив дифференциальное уравнение

$$\frac{d[M_2]}{dt} = -2k_p\sqrt{w_i/k_t}[M_2]$$
$$[M_2] = [M_2]_0 e^{-2k_p\sqrt{w_i/k_t}t} \qquad (12)$$

Тогда, учитывая выражение (12) при решении линейного дифференциального уравнения первого порядка (11), получим

$$[M_2'] = 2[M_2]_0 e^{-k_p\sqrt{w_i/k_t}t} - 2[M_2]_0 e^{-2k_p\sqrt{w_i/k_t}t} \qquad (13)$$

Подставляя выражение (13) в формулу (10) находим, что концентрация узлов в момент времени t равна

$$[У] = [M_2]_0(e^{-2k_p\sqrt{w_i/k_t}t} - 2e^{-k_p\sqrt{w_i/k_t}t} + 1) \qquad (14)$$

Чтобы связать время t с конверсией C, решим дифференциальное уравнение, определяющее скорость полимеризации согласно схеме (1)–(5):

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p\sqrt{w_i/k_t}[M]$$

$$\ln\frac{[M]}{[M]_0} = -k_p\sqrt{w_i/k_t}t$$

Так как

$$\frac{[M]}{[M]_0} = 1 - C,$$

время

$$t = -\frac{\ln(1-C)}{k_p\sqrt{w_i/k_t}} \qquad (15)$$

Подставляя выражение (15) в уравнение (14), получаем

$$[У] = C^2[M_2]_0$$

При этом средняя длина цепи разветвленной макромолекулы рассчитывается, как

$$P_n = \frac{C[M]_0}{[X]_0 - C^2[M_2]_0} \qquad (16)$$

Критическая конверсия гелеобразования соответствует моменту, когда концентрация узлов становится равной концентрации введенного X, т.е. когда все цепи сшиты в одну макромолекулу:

$$[X]_0 - C_{кр}^2[M_2]_0 = 0$$

Отсюда

$$C_{кр} = \sqrt{\frac{[X]_0}{[M_2]_0}} \qquad (17)$$

Подобное выражение для $C_{кр}$, отличающееся на коэффициент $\sqrt{2}$ от уравнения (17), ранее было получено в работе [2] с применением иного расчетного аппарата. Причиной тому является использование разных критериев, определяющих момент гелеобразования.

В качестве характеристики разветвленности топологической структуры образующихся полимеров нами предложен параметр – частота разветвления

$$f_b = \frac{N_b}{N},$$

где N_b – количество узловых звеньев в полимере, N – общее количество всех звеньев в полимере.

Фактически этот параметр показывает, какую долю в общем количестве звеньев полимера составляют узловые звенья. Понятие частоты разветвления было введено в качестве альтернативы такому параметру, как степень разветвленности, поскольку интерпретация его неоднозначна [4].

Концентрация узловых звеньев в рассматриваемом нами варианте сополимеризации дивинильного мономера с моновинильным равна удвоенной концентрации узлов:

$$[L_b] = 2[У] = 2C^2[M_2]_0$$

Концентрация всех звеньев, вошедших в состав полимера

$$[L] = C[M]_0$$

Тогда частота разветвления

$$f_b = \frac{2[M_2]_0}{[M]_0}C \qquad (18)$$

Средние количества узлов, "живых" концов и "подвешенных" двойных связей, приходящихся на одну макромолекулу, определяются соответственно уравнениями

$$\frac{[У]}{[МОЛ]} = \frac{1}{\dfrac{[X]_0}{C^2[M_2]_0} - 1} \qquad (19)$$

$$\frac{[X]}{[МОЛ]} = \frac{1}{1 - \dfrac{C^2[M_2]_0}{[X]_0}} = 1 + \frac{[У]}{[МОЛ]} \qquad (20)$$

$$\frac{[M_2']}{[МОЛ]} = \frac{2C - 2C^2}{\dfrac{[X]_0}{[M_2]_0} - C^2} \qquad (21)$$

Большой интерес представляет расчет ММР образующегося при "живой" полимеризации разветвленного полимера, однако на данном этапе такая задача не ставилась.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ СИНТЕЗА

Для двух вариантов синтеза ГРП методом "живой" радикальной полимеризации, наиболее перспективных в аспекте практической реализации [1], проведено прогнозирование результатов в рамках разработанного расчетного аппарата. Первый вариант – сополимеризация дивинилбензола M_2 со стиролом M_1 в присутствии алкоксиамина в качестве агента "живой" радикальной полимеризации RX, образующегося in situ из пероксида бензоила и 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (**ТЕМПО**) X. Второй вариант – сополимеризация диметакрилата триэтиленгликоля M_2 с метилметакрилатом M_1, инициированная *трет*-бутилпероксидом в присутствии в качестве агентов "живой" радикальной полимеризации X так называемых бипи-комплексов двухвалентной меди (производные бипиридина). Поскольку расчетный аппарат прогнозирования оперирует в качестве исходных данных величинами конверсии C, концентрациями разветвляющего мономера M_2 и агента X, очевидно, что при условии близости реакционной способности двойных связей в M_2 и M_1 результаты прогнозирования в обоих случаях будут идентичными. Они приведены на рис. 1–5.

Учитывая, что в стироле предел растворимости пероксида бензоила, который берется в эксперименте в близких к эквимольному количествах с $[ТЕМПО]_0$, ограничен концентрацией ~0.5 моль/л, а для достижения высоких значений $C_{кр}$ требуются большие концентрации $[X]_0$, интервал варьирования концентрации исходной добавки агента "живой" радикальной полимеризации $[X]_0$ составил 0.2–0.4 моль/л. Интервал состава бинарной смеси мономеров, задаваемый параметром $[X]_0 : [M_2]_0 = 0.18–1.28$ при $[M]_0 = [M_1]_0 + 2[M_2]_0 = 9$ моль/л, выбран с учетом возможности широкого варьирования содержания разветвляющего сомономера M_2 при проведении полимеризации в блоке.

Зависимость $P_n(C)$, рассчитанная по уравнению (16), позволяет судить о величине $C_{кр}$ – точке пересечения абсциссы с вертикальными асимптотами (рис. 1). Видно, что с уменьшением содержания разветвляющего мономера M_2 в исходной смеси предельно достижимый выход B гиперразветвленных полимеров возрастает (до 100% при $[X]_0 : [M_2]_0 = 1.28$). При одинаковых концентрациях $[X]_0$ заданная величина длины цепи P_n достигается при тем меньших конверсиях, чем больше содержание разветвляющего сомономера в реакционной смеси (так, например, при $[X]_0 = 0.2$ моль/л конверсия, при которой значение $P_n = 50$ звеньев, снижается с 0.7 при $[X]_0 : [M_2]_0 = 1.28$ до 0.52 при

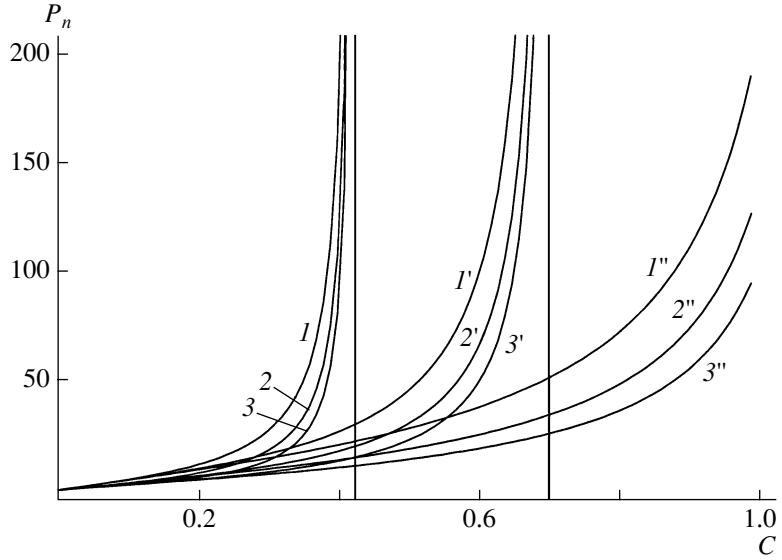


Рис. 1. Зависимость числа мономерных звеньев в макромолекулах ГРП от конверсии при разной концентраци исходной добавки агента X и мономера M_2. $[M]_0$ = 9 моль/л. Расчет по уравнению (16). Здесь и на рис. 2–5 $[X]_0$ = 0.2 (*1*, *1'*, *1"*), 0.3 (*2*, *2'*, *2"*) и 0.4 моль/л (*3*, *3'*, *3"*); $[X]_0 : [M_2]_0$ = 0.18 (*1–3*), 0.5 (*1'–3'*), 1.28 (*1"–3"*).

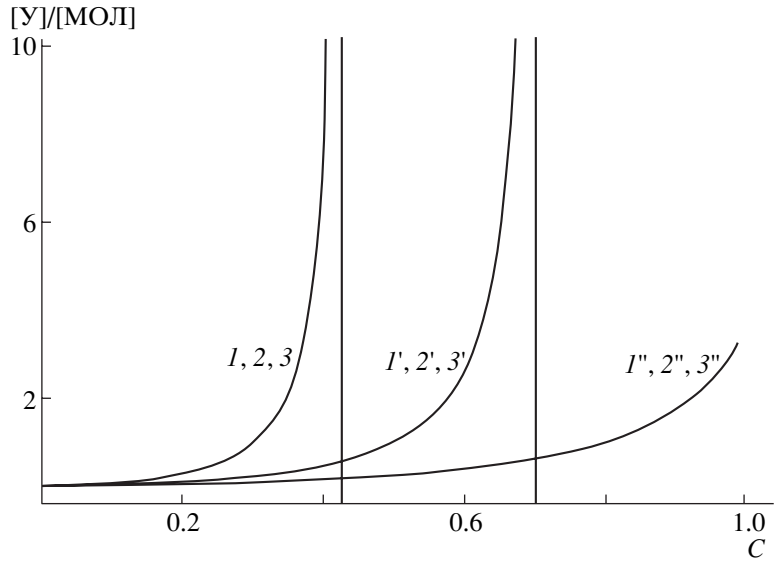


Рис. 2. Зависимость числа центров разветвления (узлов) в макромолекулах ГРП от конверсии при разной концентрации исходной добавки агента X и мономера M_2. Расчет по уравнению (19).

$[X]_0 : [M_2]_0$ = 0.5 и до 0.35 при $[X]_0 : [M_2]_0$ = 0.18). В свою очередь при одинаковых параметрах $[X]_0/[M_2]_0$ длина цепи P_n при определенной конверсии будет уменьшаться с ростом концентрации исходной добавки агента "живой" радикальной полимеризации. Здесь следует также отметить, что приближение к критической конверсии будет тем стремительней, чем меньше ее величина.

Данные рис. 2 свидетельствуют о том, что в синтезируемых макромолекулах ГРП может содержаться максимум 8–10 узлов разветвления при B = 40–70% и ~4 узла при $B \longrightarrow$ 100%. Сопоставление с рис. 1 указывает, что чем выше B, тем при больших величинах P_n достигается этот максимум (для $B \approx$ 40% при P_n = 100–150 звеньев, а для $B \approx$ 70% – при $P_n >$ 150 звеньев).

Из рис. 3 следует, что максимальное число непрореагировавших ("подвешенных") двойных связей M_2' в синтезируемых макромолекулах ГРП будет уменьшаться с ростом B от 20–25 при $B \longrightarrow$ 40% до 10–15 при $B \longrightarrow$ 70%. При $B \longrightarrow$ 100% их содержание практически равно нулю.

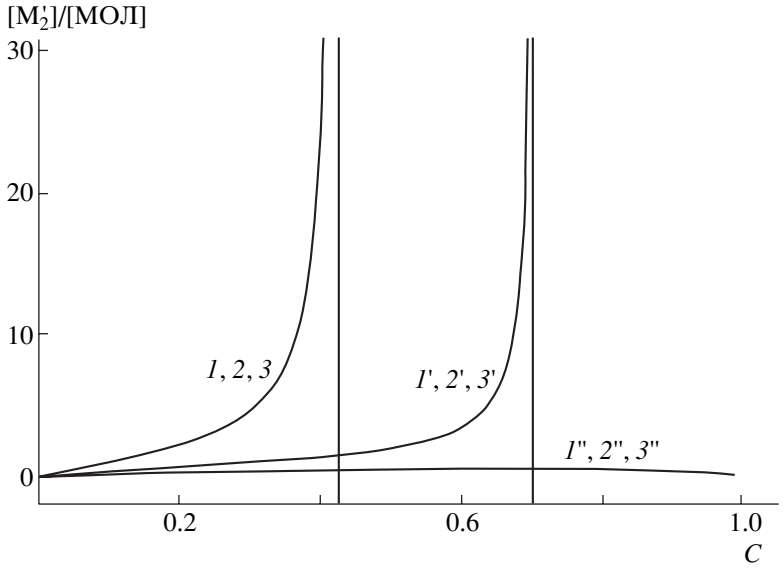


Рис. 3. Зависимость числа "подвешенных" двойных связей в макромолекулах ГРП от конверсии при разной концентрации исходной добавки агента X и мономера M_2. Расчет по уравнению (21).

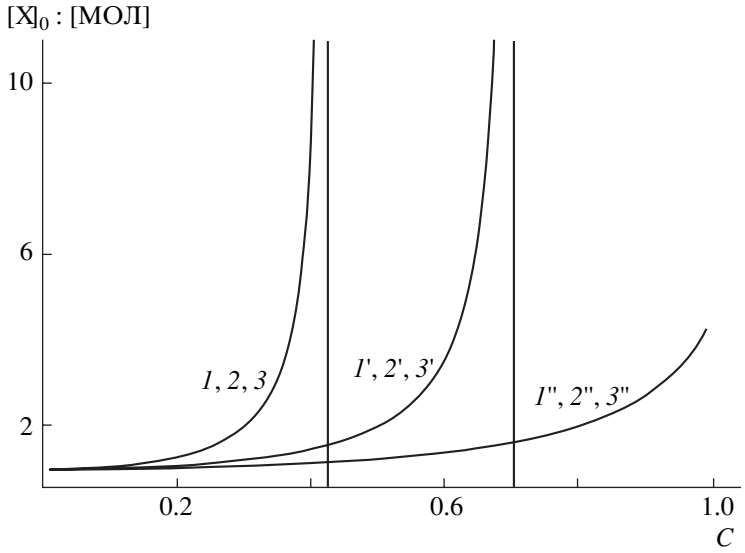


Рис. 4. Зависимость числа "живых" концов цепей в макромолекулах ГРП от конверсии при разной концентрации исходной добавки агента X и мономера M_2. Расчет по уравнению (20).

Максимальное число "живых" концов цепей на макромолекулу, судя по рис. 4, также определяется только параметром $[X]_0/[M_2]_0$ и достигает величин 10–15 для B = 40–70% и не более 4 для $B \longrightarrow 100\%$.

Параметр f_b, характеризующий частоту разветвления, в рассматриваемом нами варианте синтеза ГРП по схеме (1)–(5) показывает (рис. 5), что наиболее разветвленной структурой обладают макромолекулы, образующиеся в условиях, соответствующих наименьшим значениям критической конверсии гелеобразования. Так, при $[RX]_0 = 0.4$ моль/л (кривые *3*, *3'*, *3"*) значение f_b при максимально возможной конверсии увеличивается от 0.07 при $C_{кр} > 1$ до 0.12 при $C_{кр} = 0.7$ и до 0.21 при $C_{кр} = 0.42$. В свою очередь увеличение концентрации агента "живой" полимеризации при одинаковом отношении $[X]_0/[M_2]_0$ (пропорциональном $C_{кр}$) также приводит к повышению величины f_b (см. кривые *1, 2* и *3* на рис. 5).

Следовательно, синтез ГРП методом "живой" радикальной полимеризации необходимо осуществлять при как можно бóльших концентраци-

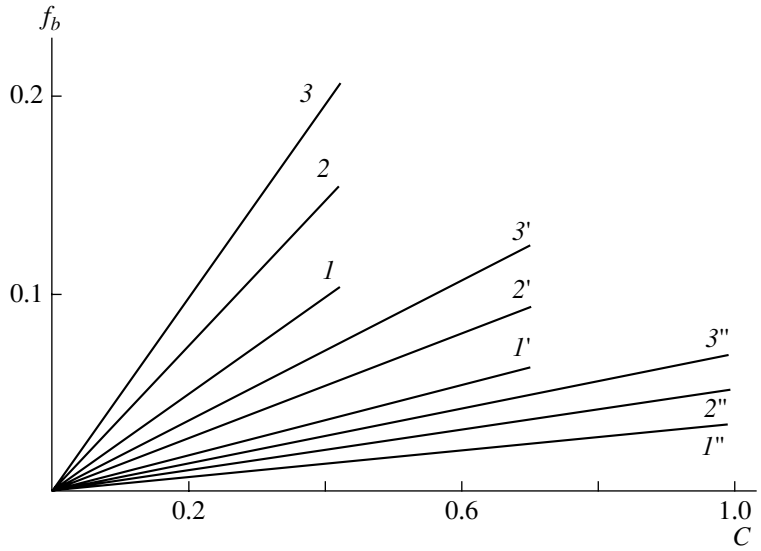


Рис. 5. Зависимость частоты разветвления макромолекул ГРП от конверсии при разной концентрации исходной добавки агента X и мономера M_2. Расчет по уравнению (18).

ях агента "живой" полимеризации. Концентрацию же разветвляющего сомономера M_m следует выбирать с таким расчетом, чтобы с одной стороны полимерный продукт получался с наибольшим выходом (уменьшение концентрации M_m, а следовательно, увеличение $C_{кр}$), а с другой, чтобы параметр f_b образующихся макромолекул имел наибольшее значение (увеличение концентрации M_m), при котором они уже обладают тем или иным уникальным свойством ГРП.

Таким образом, пользуясь данными рис. 1–5, рассчитанными по формулам (16), (18)–(21), можно заранее спрогнозировать результаты синтеза ГРП для варианта "живой" радикальной полимеризации, описываемого широко распространенной схемой (1)–(5), а также степень риска проведения синтеза до конверсий, близких к $C_{кр}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Королев Г.В., Бубнова М.Л.* Гиперразветвленные полимеры – новый мощный стимул дальнейшего развития области трехмерной полимеризации и революция в полимерном материаловедении. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2006.

2. *Королев Г.В., Иржак Т.Ф., Иржак В.И.* // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 2. С. 58.

3. *Королев Г.В., Марченко А.А.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.

4. *Beginn U., Drohmann C., Möller M.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 14. P. 4112.

Calculation of Topological Parameters of Hyperbranched Macromolecules Synthesized via Living Radical Polymerization

S. A. Kurochkin, V. P. Grachev, and G. V. Korolev

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

Abstract—Numerical calculations of the kinetic model of synthesis of hyperbranched polymers in the living radical polymerization mode were performed and analytical expressions were obtained that make it possible to predict the maximum yield of hyperbranched polymers and their topological parameters, such as the branching frequency and the number of living ends, monomer units, and multiple bonds per macromolecule, as well as the degree of conversion at the gel point. The model is based on the use of a branching monomer M_m that contains $m \geq 2$ polymerizable bonds in its molecule in combination with a monomer M_1 capable of forming linear chains only.

Высокомолекулярные соединения
Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 2, с. 354–358

УДК 541.64:536.7:547.458.82

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ДЕФОРМИРУЕМЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ ГИДРОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ[1]

© 2007 г. Е. В. Русинова, С. А. Вшивков, М. С. Алексеева

Уральский государственный университет
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 20.12.2005 г.
Принята в печать 25.07.2006 г.

Методами точек помутнения и поляризационной микроскопии с помощью поляризационно-фотоэлектрической установки и модифицированного пластовискозиметра изучены фазовые переходы и фазовое состояние системы гидроксипропилцеллюлоза–ДМАА в статических условиях и в сдвиговом поле. Деформирование растворов приводит к изменению структуры растворов и повышению температур возникновения ЖК-фазы, что обусловлено дополнительной ориентацией макромолекул по направлению течения. С увеличением ММ полимера способность его макромолекул к ориентации в сдвиговом поле уменьшается. Влияние деформирования на фазовые переходы в растворах гидроксипропилцеллюлозы носит экстремальный характер.

При эксплуатации и переработке полимерные системы подвергаются различным механическим воздействиям (деформациям сдвига, растяжения, сжатия и т.д.). Так, направленное механическое воздействие является основным способом ориентирования полимеров с целью улучшения их механических свойств. Молекулярная ориентация, реализующаяся при деформации растворов или расплавов, зафиксированная фазовым переходом, открыла возможность получения высокопрочных материалов [1]. Особое значение для этих целей представляют полимерные ЖК-системы. Благодаря способности макромолекул легко ориентироваться во внешних полях, они широко используются для получения высокомодульных волокон путем переработки ЖК-растворов [1, 2]. Для регулирования этих процессов необходимо знание фазовых диаграмм перерабатываемых систем как в статических условиях, так и в условиях деформирования. Среди ЖК-систем особое место занимают растворы производных целлюлозы [2, 3]. Однако, несмотря на многочисленные исследования [3], полного представления о виде их фазовых диаграмм нет. Отдельные фрагменты диаграмм получены для систем, не возмущенных внешним воздействием, хотя известно, что механическое и электромагнитное поля влияют на структуру и температуру фазового перехода жидких кристаллов [1, 2]. Данные о фазовых диаграммах ЖК-систем в условиях деформирования отсутствуют. Цель настоящей работы – изучение фазовых ЖК-переходов и фазового состояния системы гидроксипропилцеллюлозы (**ГПЦ**)–ДМАА в статических и динамических условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали образцы ГПЦ марки “Klucel” со степенью замещения, равное трем, и $M_w = 9.5 \times \times 10^4$ (ГПЦ-1) и 1.16×10^6 (ГПЦ-2). В качестве

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32888 и 05-08-17948).

E-mail: elena.rusinova@usu.ru (Русинова Елена Витальевна).

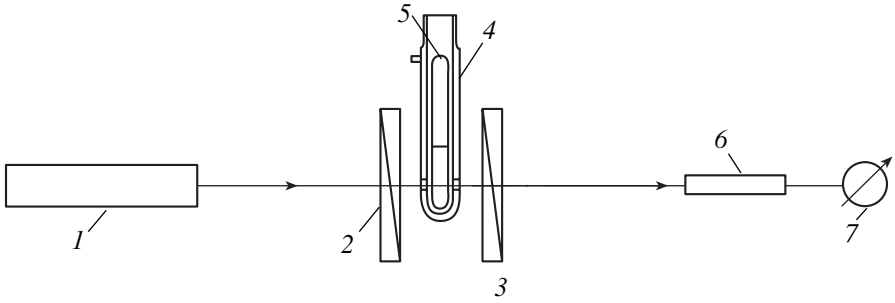


Рис. 1. Схема поляризационно-фотоэлектрической установки: *1* – гелий-неоновый лазер, *2* – поляризатор, *3* – анализатор, *4* – термостатирующая рубашка, *5* – запаянная ампула с раствором, *6* – фотодиод, *7* – микроамперметр.

растворителя использовали ДМАА квалификации х. ч. О чистоте растворителя судили по показателю преломления [4], величину которого определяли с помощью рефрактометра ИРФ-22. Растворы полимеров готовили в запаянных ампулах в течение нескольких недель при 360 K.

Температуру фазового перехода находили методом точек помутнения (метод Алексеева) [5], согласно которому за температуру перехода принимали температуру начала появления опалесценции раствора. Скорость охлаждения растворов составляла 12 град/ч. Наблюдаемое помутнение было обратимым. Фазовое состояние растворов изучали при помощи поляризационных микроскопов “Polam-112” и “Olympus BX 51”.

При определении типа фазового перехода в растворах использовали поляризационно-фотоэлектрическую установку (рис. 1). В зазор между скрещенными поляроидами (поляризатором и анализатором) помещали запаянную ампулу с прозрачным при повышенной температуре раствором полимера; температуру понижали с помощью термостатирующей рубашки. Через поляроиды перпендикулярно ампуле с раствором (толщина слоя раствора ~5 мм) пропускали луч света от гелий-неонового лазера ЛГН-105. Когда раствор был прозрачен (изотропен), интенсивность прошедшего света была равна нулю. При помутнении системы, вызванном охлаждением, наблюдали увеличение интенсивности светопропускания, фиксируемого с помощью фотосопротивления. Это свидетельствовало об анизотропном характере образующейся фазы, т.е. о фазовом ЖК-переходе.

Определение температур фазового перехода в динамических условиях проводили с помощью модифицированного ротационного пластовискозиметра ПВР-2. В зазор ~0.3 мм между стеклянными ротором и статором помещали изотропный при повышенной температуре раствор полимера. Задавали постоянную скорость сдвига и охлаждали рабочий узел со скоростью 12 град/ч с помощью термостатирующей рубашки. За температуру фазового перехода принимали температуру начала появления опалесценции раствора. Наблюдаемое явление помутнения было обратимым.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены результаты исследования фазовых переходов в системе ГПЦ–ДМАА. По-

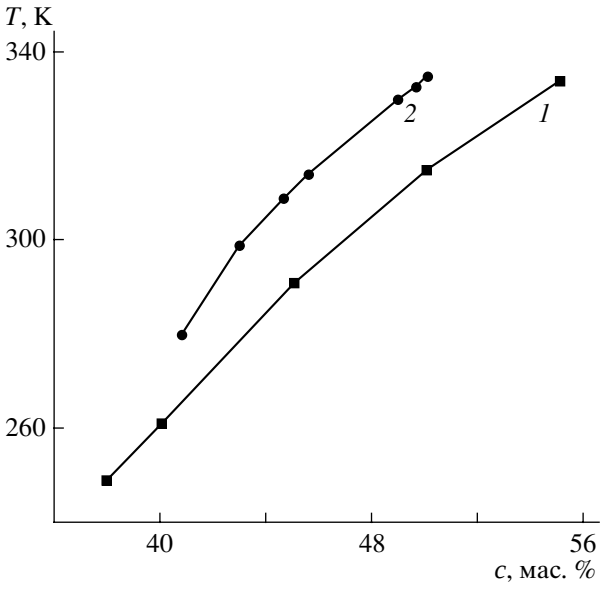


Рис. 2. Пограничные кривые систем ГПЦ-1–ДМАА (*1*) и ГПЦ-2–ДМАА (*2*).

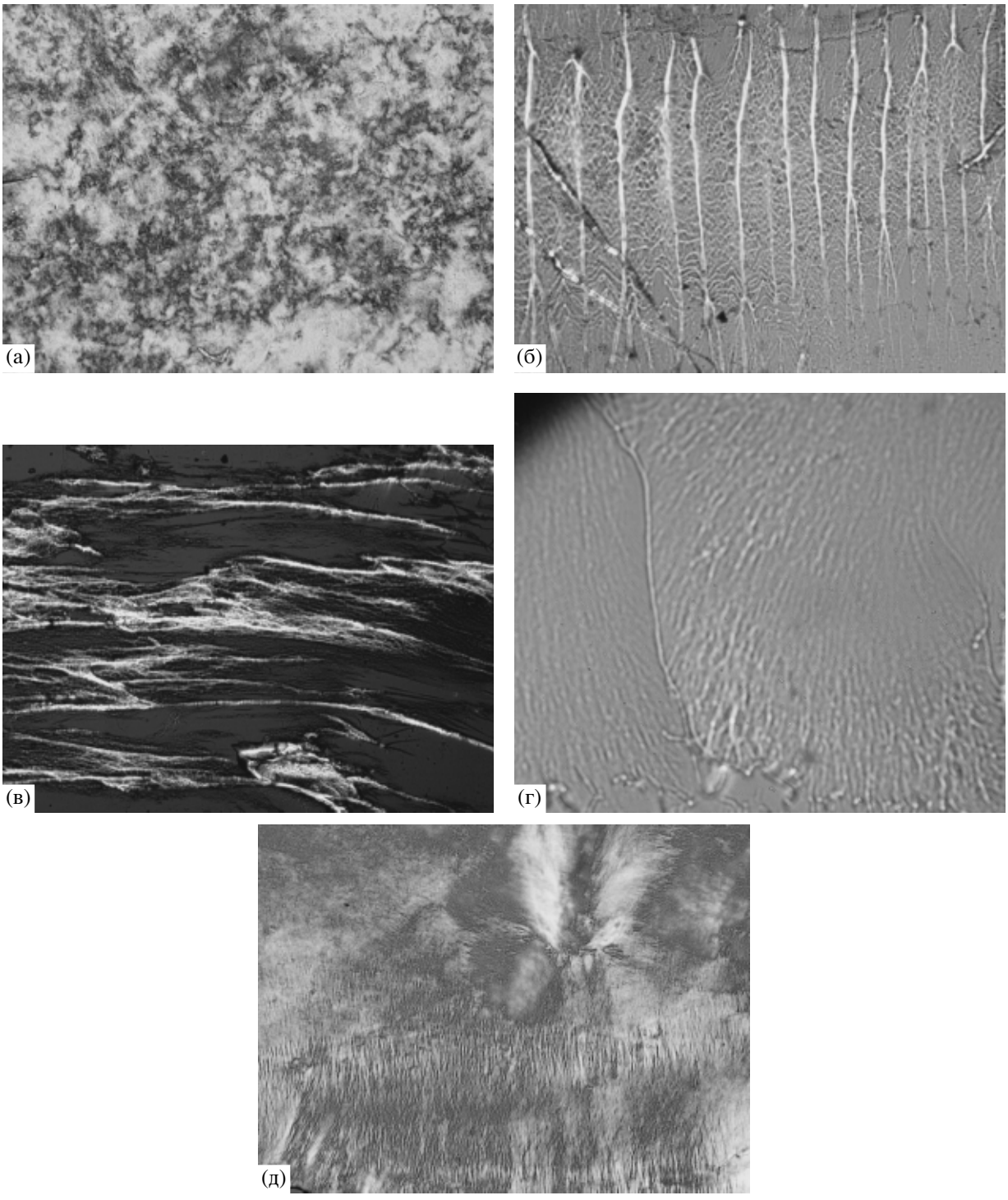


Рис. 3. Микрофотографии растворов ГПЦ-2 в ДМАА до (а) и после (б–д) деформирования. c = 45.5 (а, б), 48.9 (в), 50.5 (г) и 42.9% (д); $\dot{\gamma}$ = 12 (б–г) и 60 $с^{-1}$ (д). Увеличение 60 (а–в) и 250 (г, д).

граничные кривые, отделяющие область изотропных растворов от области сосуществования изотропной и анизотропной фаз, удовлетворительно согласуются с фазовой диаграммой этой системы, описанной в работе [3]. Согласно литературным данным [3], в растворах ГПЦ в ДМАА образуются жидкие кристаллы холестерического типа, о чем свидетельствует также радужная окраска концентрированных растворов в неполяризованном свете.

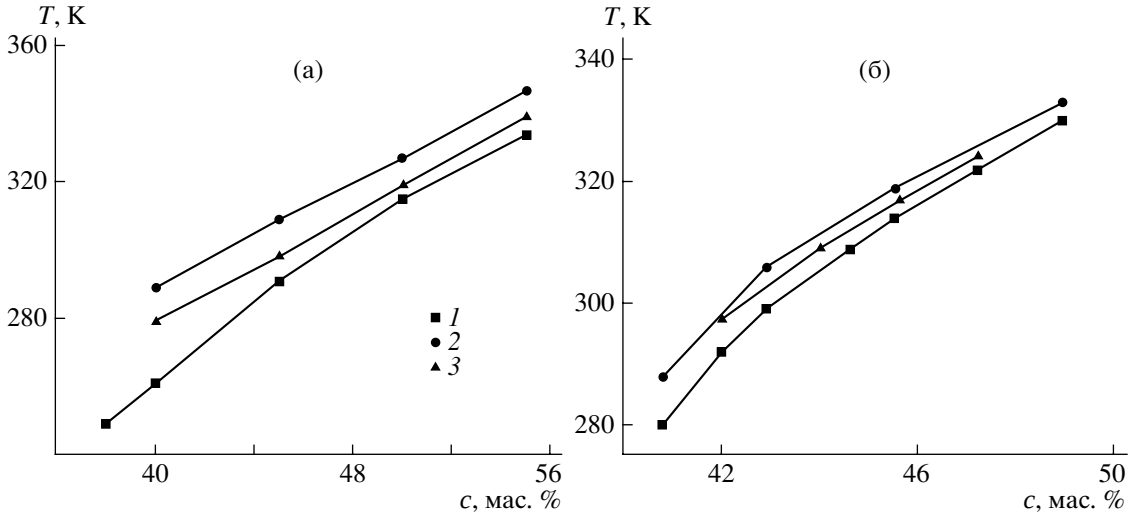


Рис. 4. Пограничные кривые систем ГПЦ-1–ДМАА (а) и ГПЦ-2–ДМАА (б), определенные при скорости сдвига 0 (*1*), 12 (*2*) и 60 $с^{-1}$ (*3*).

С увеличением ММ полимера пограничная кривая, отвечающая возникновению анизотропной ЖК-фазы в растворах, смещается в область меньших концентраций. Это согласуется с существующими теоретическими положениями [3]. Так, согласно Флори [6], критическая концентрация полимера φ_2^*, выше которой наблюдается возникновение ЖК-порядка, связано с асимметрией макромолекул x следующим соотношением: $\varphi_2^* = \frac{8}{x}\left(1 - \frac{2}{x}\right)$, где x – отношение длины макромолекулы к ее диаметру. С повышением ММ полимера степень анизометрии макромолекулы возрастает, в результате чего уменьшается φ_2^*.

На рис. 3а представлена микрофотография раствора ГПЦ-2 в ДМАА (поляроиды скрещены). Окраска свидетельствует об анизотропном фазовом состоянии системы. На рис. 4 даны пограничные кривые системы ГПЦ–ДМАА, определенные при разных скоростях сдвига. Механическое воздействие приводит к повышению температуры образования ЖК-фазы, что обусловлено дополнительной ориентацией макромолекул ГПЦ по направлению течения. Наиболее явно это следует из рис. 5: зависимость ΔT (ΔT – разность между температурами фазового перехода в динамических и статических условиях) от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ описывается кривой с максимумом. Аналогичное явление обнаружено для ряда систем полимер–полимер и полимер–растворитель с кристаллическим разделением фаз [5]. Такой характер зависимости связывают с протеканием в растворах двух противоположно направленных процессов: ориентации макромолекул по направлению течения, что способствует фазовому переходу, и разрушению зародышей новой фазы механическим полем, что препятствует фазовому переходу. В изученном диапазоне скоростей сдвига в растворах ГПЦ преобладают процессы ори-

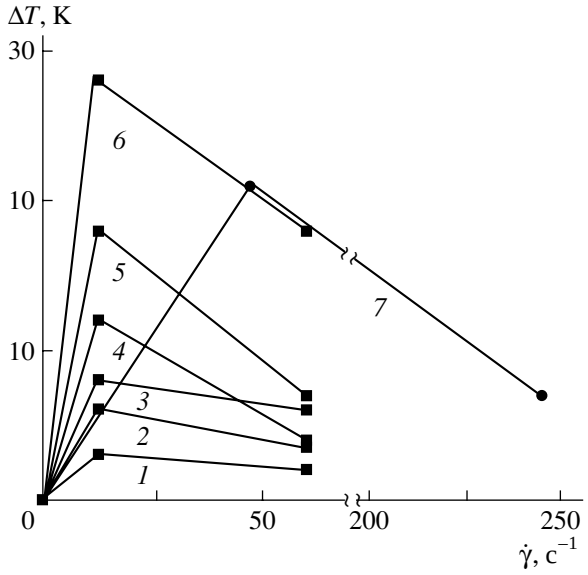


Рис. 5. Зависимость ΔT от скорости сдвига для растворов ГПЦ-2 (*1–3*) и ГПЦ-1(*4–6*) в ДМАА, а также ПЭ ($M = 2.3 \times 10^5$) в *п*-ксилоле (7). c = 48.9 (*1*), 44.6 (*2*), 40.8 (*3*), 50.0 (*4*), 45.0 (*5*), 40.0% (*6, 7*).

ентации макромолекул; это проявляется в повышении (по сравнению со статическими условиями) температуры образования ЖК-фазы. На рис. 5 для сравнения приведены данные для системы с кристаллическим разделением фаз ПЭ–*n*-ксилол [7]. Видно, что ориентационные процессы (увеличение ΔT) для ЖК-перехода наблюдается при более низкой скорости сдвига.

Из рис. 5 следует также, что с увеличением концентрации полимера в растворах уменьшается величина ΔT. Аналогичное явление обнаружено для ряда полимерных систем с аморфным и кристаллическим разделением фаз [5] и связано, по-видимому, с ростом вязкости и плотности флуктуационной сетки зацеплений, препятствующей протеканию ориентационных процессов.

Повышение молекулярной массы ГПЦ также приводит к уменьшению величины ΔT. Это обусловлено тем, что большим по размерам молекулам труднее ориентироваться по направлению течения, чем малым. Аналогичное явление при ориентации макромолекул в магнитном поле было обнаружено в работе [8].

На рис. 3б–3д приведены микрофотографии растворов ГПЦ после деформирования. Обнаружено появление "полосатых" структур, свидетельствующее об образовании доменов [2]. Таким образом, деформирование растворов ГПЦ вызывает дополнительную ориентацию макромолекул, что и приводит к росту температуры фазового перехода.

Авторы выражают благодарность В.Г. Куличихину (ИНХС РАН) за предоставление образцов гидроксипропилцеллюлозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. Малкина А.Я., Папкова С.П. М.: Химия, 1980.
2. *Папков С.П., Куличихин В.Г.* Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
3. *Куличихин В.Г., Голова Л.К.* // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
4. *Иоффе Б.В.* Рефрактометрические методы в химии. Л.: Химия, 1974.
5. *Вшивков С.А., Русинова Е.В.* Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2001.
6. *Flory P.J.* // Proc. Roy. Soc. London. A. 1956. V. 234. № 1. P. 73.
7. *Вшивков С.А., Русинова Е.В., Зарудко И.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 8. С. 1419.
8. *Кольцов А.И., Капралова В.М., Рот Х., Хачатуров А.С., Шабсельс Б.М.* // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 10. С. 1765.

Phase Transitions in Liquid Crystalline Solutions of Hydroxypropyl Cellulose under Deformation

E. V. Rusinova, S. A. Vshivkov, and M. S. Alekseeva

Ural State University,
pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia
e-mail: elena.rusinova@usu.ru

Abstract—Phase transitions and the physical state of the hydroxypropyl cellulose–dimethylacetamide system under static conditions and in a shear field were studied by the cloud-point and polarized optical microscopy techniques using a polarization-photoelectric setup and a modified plasticorder. The deformation of solutions leads to a change in their structure and elevation of liquid-crystalline phase formation temperatures, a result that is due to the additional orientation of macromolecules in the flow direction. The ability of macromolecules to be oriented in a shear field decreases with an increase in the molecular mass of the polymer. The influence of deformation on phase transitions in hydroxypropyl cellulose solutions is nonmonotonic in character.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 2, с. 359–364

УДК 541(64+135)

НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ГИДРАТАЦИИ СИЛЬНООСНОВНЫХ АНИОНИТОВ[1]

© 2007 г. В. М. Зеленковский, Т. В. Безъязычная, В. С. Солдатов

Государственное научное учреждение "Институт физико-органической химии" Национальной академии наук Беларуси

220072 Минск, ул. Сурганова, 13

Поступила в редакцию 04.05.2006 г.
Принята в печать 14.08.2006 г.

Проведены неэмпирические квантово-химические расчеты гидратации изолированных и соседних функциональных групп сильноосновных анионитов с использованием метода молекулярных фрагментов. В качестве противоионов рассмотрены ионы OH^-, F^-, Cl^-, Br^- и I^-. Показано, что Cl^-, Br^- и I^- прочно связываются с функциональной группой. Гидратация функциональной группы во всех случаях приводит к удалению анионов от катиона на расстояние, заметно превышающее сумму их ионных радиусов. Данный эффект проявляется уже в случае присоединения двух молекул воды. При взаимодействии соседних функциональных групп заметного изменения взаимного расположения ионов не происходит.

В соответствии с современными представлениями гидратация является одним из основных факторов, определяющих селективность и другие закономерности ионообменных процессов. Ранее мы проводили квантово-химическое моделирование процессов гидратации функциональных групп сульфополистирольных и карбоксильных катионитов [1, 2]. Иониты моделировали с помощью молекулярных фрагментов, включающих одно или несколько мономерных звеньев. В качестве ионов, компенсирующих заряд функциональной группы, были выбраны H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+. В системы включали от 0 до 20 молекул воды. В результате расчетов установлено взаимное расположение ионов и молекул воды на различных стадиях гидратации, оценено состояние гидратной воды (т.е. найдено количество молекул воды, связанных с противоионом и функциональной группой, по отдельности или вместе, а также связанных только с другими молекулами воды). Полученная информация позволила установить возможные механизмы ступенчатой гидратации и природу различий в селективности исследованных катионитов.

Структуры сильноосновных анионитов, полученные в результате компьютерного моделирования методами молекулярной механики, и характер зависимостей свойство–состав для данных ионитов показывают, что в них преобладают изолированные функциональные группы и обменные центры, имеющие только одного ближайшего соседа [3, 4]. В настоящей работе по методике, описанной ранее [1, 2], проведены неэмпирические квантово-химические расчеты гидратации молекулярных моделей изолированных и соседних функциональных групп сильноосновных анионитов (триметил-*n*-этилбензиламмоний или его димер). В качестве противоионов взяты OH^-, F^-, Cl^-, Br^- и I^-, модели включали от 0 до 30 молекул воды.

Для расчетов использовали программный пакет GAMESS [5], базисный набор MINI [6]. В процессе расчетов проводили полную оптимизацию всех геометрических параметров до достижения минимумов полных электронных энергий. Методы создания начальных структур для оптимизации геометрии описаны в работе [1].

Проанализируем взаимное расположение ионов и молекул воды для изолированных функциональных групп на различных стадиях гидратации. Результаты расчетов гидратных структур для изолированной функциональной группы чет-

[1] Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект X05-256).

E-mail: soldatov@ifoch.bas-net.by (Солдатов Владимир Сергеевич).

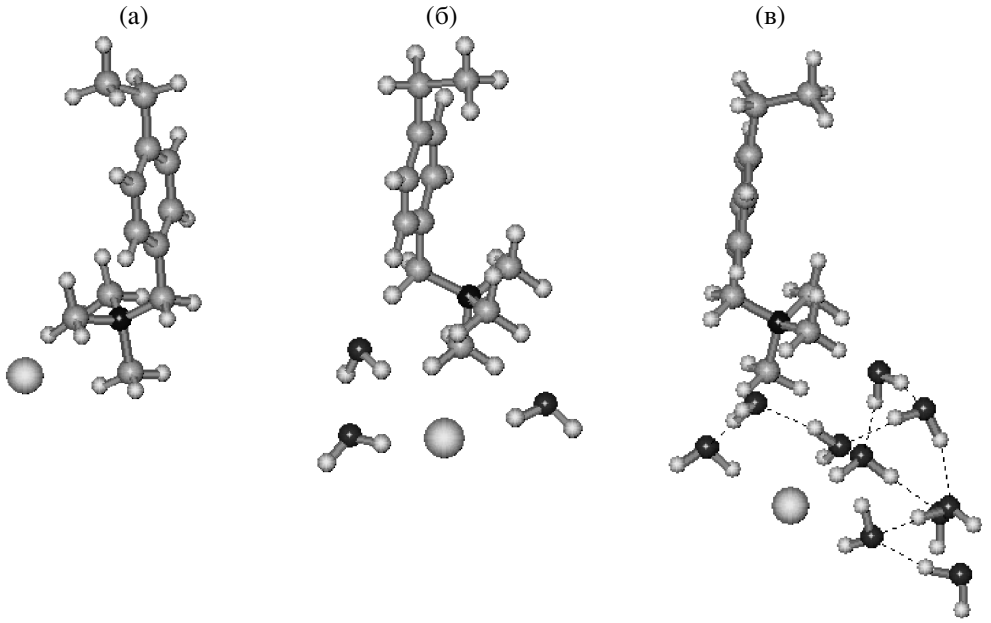


Рис. 1. Структура изолированной функциональной группы сильноосновного анионита с Cl^- в качестве противоиона. а – безводная, б – гидратированная тремя молекулами воды, в – гидратированная десятью молекулами воды.

вертичного аммониевого основания показаны на рис. 1. Квантово-химическое моделирование позволяет получить сведения о координатах всех атомов, зарядах на атомах, порядках связей между ними. Следует отметить, что подробный анализ этих данных неэффективен без сопоставления с многочисленными экспериментальными данными и является нереальным в рамках статьи, поэтому далее мы рассматриваем только некоторые основные закономерности, следующие из результатов расчетов.

В табл. 1 приведены расстояния от аниона до атома азота функциональной группы. Видно, что в безводном состоянии ионы Cl^-, Br^-, I^- расположены на гораздо более близких расстояниях от атома азота, чем в кристаллах солей триметиламмония. Это указывает на сильное связывание аниона функциональной группой (гидратная структура для Cl^- приведена на рис. 1а). В то же время расчеты показали, что безводных солей OH^- и F^- не существует. Если в системе находится менее трех молекул воды (OH^-) или менее двух (F^-), четвертичное аммониевое основание разрушается с превращением в третичное. Уравнение такой реакции с участием OH^- может быть записано в виде

$$RCH_2N(CH_3)_3^+ + OH^- = RCH_2N(CH_3)_2 + CH_3OH$$

Возможно также образование этилена и этанола. Этим могут объясняться затруднения, возникаю-

Таблица 1. Расстояния от противоиона до атома азота функциональной группы

Противоион	$R_I + R_N$, нм	Число молекул воды						
		0	1	2	3	5	7	10
OH	–	–	–		0.398	0.502	0.517	0.579
F	–	–	–	0.349	0.377	0.378	0.496	0.576
Cl	0.434	0.368	0.379	0.379	0.403	0.462	0.523	0.518
Br	0.439	0.383	0.413	0.469	0.442	0.458	0.526	0.534
I	0.457	0.419	0.442	0.464	0.471	0.487	0.548	0.557

Примечание. Расстояния A^-–N определены из рентгеноспектрального анализа кристаллов $N(CH_3)_3A$ [7].

Таблица 2. Распределение молекул воды в гидратных структурах четвертичных аммониевых анионитов

Анион	n	Количество молекул воды						
		1	2	3	4	5	7	10
OH^-	n_I			0	1	1	3	2
	n_R			0	0	1	3	4
	n_{RI}			3	2	2	0	1
	n_W			0	1	1	1	3
F^-	n_I		0	0	0	1	1	2
	n_R		0	0	1	1	1	2
	n_{RI}		2	3	3	2	3	1
	n_W		0	0	0	1	2	5
Cl^-	n_I	0	0	0	0	0	3	3
	n_R	0	0	1	1	2	1	2
	n_{RI}	1	2	2	2	3	2	1
	n_W	0	0	0	1	1	1	4
Br^-	n_I	1	0	1	1	0	3	3
	n_R	0	0	0	1	1	1	2
	n_{RI}	0	2	2	2	2	2	1
	n_W	0	0	0	0	2	1	4
I^-	n_I	0	0	1	0	0	3	3
	n_R	0	0	0	1	2	2	1
	n_{RI}	1	2	2	3	2	2	2
	n_W	0	0	0	0	1	1	4

щие при сушке ионитов в гидроксильной форме [8, 9].

Гидратация функциональной группы во всех случаях приводит к удалению анионов от катиона на расстояние, заметно превышающее сумму их ионных радиусов. Данный эффект проявляется уже в случае присоединения двух молекул воды. Из рис. 1б видно, что молекулы воды располагаются ближе к функциональной группе, чем анион. Высказанное ранее предположение о соединении двух гидрофобных ионов $RCH_2N(CH_3)_3^+$ и An^- ($An^- = Cl^-, Br^-, I^-$), обусловливающем высокую селективность анионного обмена [10], противоречит результатам квантово-химических расчетов. По этим данным гидрофобный эффект проявляется в образовании полости в структуре воды и в увеличении расстояния между большими анионами и ближайшими молекулами воды. Образование ионных пар, окруженных молекулами воды, является энергетически невыгодным.

Как показано ранее в [1, 2], все молекулы воды в гидратной структуре можно разделить на четыре группы по типу взаимодействия с ионами: связанные только с катионом (n_I); связанные только с функциональной группой (n_R); связанные одновременно с катионом и функциональной группой (n_{RI}); молекулы воды, не связанные с ионами, а связанные только с другими молекулами воды (n_W). Разумеется, что молекулы воды, связанные по первым трем типам, могут также взаимодействовать с молекулами воды, принадлежащими к четвертому типу.

Результаты анализа состояния гидратной воды, приведенные в табл. 2, позволяют получить информацию о механизмах ступенчатой гидратации анионов. Например, в случае иона хлора первая и вторая молекулы воды присоединяются так, чтобы одновременно взаимодействовать с ионом и функциональной группой. Следующие три молекулы воды последовательно связываются с ионом, функциональной группой и гидратной водой. Далее еще две молекулы гидратируют ион,

Таблица 3. Вероятности распределения воды между двумя соседними функциональными группами

H_2O на группу	RSO_3^-				$RCOO^-$				$RN(CH_3)_3^+$			
	Li^+		Na^+		Li^+		Na^+		Cl^-		Br^-	
	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б
1	1/1	1.00	1/1	1.00	1/1	1.00	0/2	0.94	1/1	1.00	1/1	1.00
							1/1	0.06				
2	1/3	1.00	1/3	1.00	2/2	0.96	2/2	0.98	1/3	1.00	2/2	1.00
					1/3	0.04	1/3	0.01				
							0/4	0.01				
3	3/3	1.00	3/3	1.00	3/3	1.00	2/4	0.78	3/3	0.99	2/4	1.00
							3/3	0.22	1/5	0.01		
4	3/5	1.00	4/4	0.78	2/6	0.96	4/4	1.00	3/5	1.00	3/5	1.00
			3/5	0.22	3/5	0.04						
5	5/5	0.97	3/7	0.83	4/6	0.56	4/6	0.97	5/5	0.98	5/5	0.98
	3/7	0.03	5/5	0.17	2/8	0.44	5/5	0.03	4/6	0.02	4/6	0.02
6	5/7	1.00	5/7	1.00	6/6	1.00	6/6	1.00	6/6	0.82	6/6	1.00
									3/9	0.18		
7	7/7	1.00	7/7	1.00	6/8	1.00	6/8	1.00	5/9	0.96	7/7	1.00
									6/8	0.04		

Примечание. а – распределение молекул воды между двумя соседними взаимодействующими функциональными группами, б – вероятность реализации данного распределения.

а следующие уже не вступают во взаимодействие с ионами и взаимодействуют только с гидратной водой. Отметим, что механизмы гидратации ионов хлора, брома и йода подобны, но не тождественны, что, несомненно, связано с различными ионными радиусами и соответственно геометрическими особенностями взаимодействий в системе вода–ион–функциональная группа. Кроме того, как видно из таблицы, в процессе гидратации возможно перераспределение гидратной воды, т.е. при присоединении очередной молекулы воды уже имеющаяся молекула переходит, например, от взаимодействия с ионом к взаимодействию еще и с функциональной группой. Это может приводить к разной вероятности реализации гидратов, содержащих различное количество молекул воды. В реальных ионообменных системах молекулы воды разделяются между функциональными группами исходя из энергетической выгодности образования конкретных гидратных структур. Поэтому не все гидратные структуры реализуются. Чтобы оценить вероятность возникновения различных гидратных структур, необходимо рассчитать представительные фрагменты, включающие до десяти функциональных групп, что требует огромных компьютерных ресурсов и в настоящее время нереально. Однако можно оценить распределение молекул воды между невзаимодействующими изолированными функциональными группами из сумм полных энергий соответствующих гидратных структур с использованием распределения Больцмана. Такие данные представлены в табл. 3. Видно, что для разных противоионов наиболее вероятные гидратные структуры различаются и должны отдельно рассматриваться для каждой конкретной ситуации. Например, в случае Cl^- при четырех молекулах воды (по две на функциональную группу, как указано в первом столбце таблицы) одна функциональная группа будет гидратироваться одной молекулой воды, а другая – тремя. В случае Br^- наиболее вероятным является взаимодействие каждой функциональной группы с двумя молекулами воды.

Далее проанализируем результаты расчетов соседних функциональных групп, которые проводили для систем, включающих Cl^- в качестве противоиона и десять молекул воды на каждую

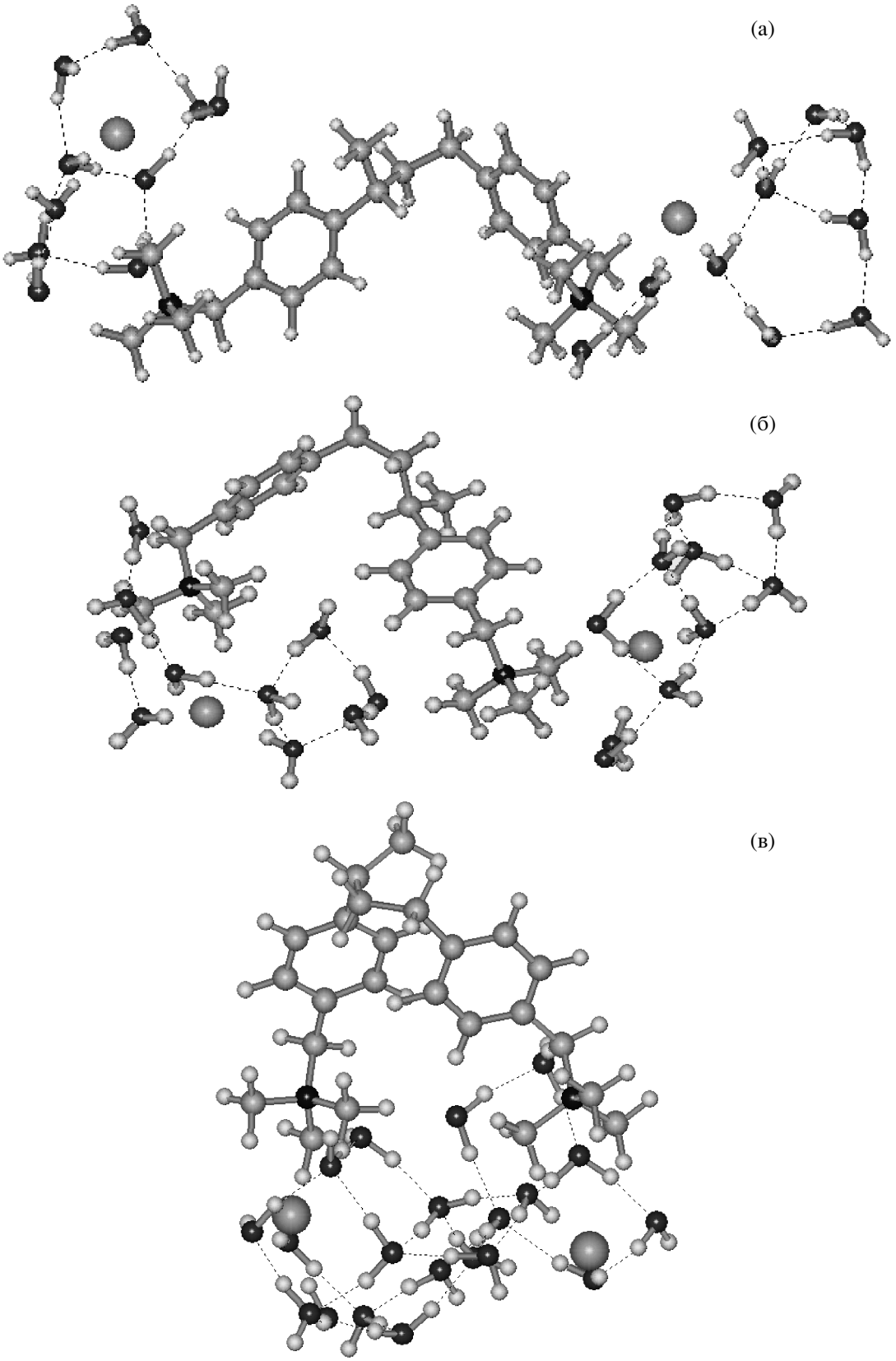


Рис. 2. Гидратные структуры, образованные соседними функциональными группами сильноосновных анионитов с ионами Cl^- в качестве противоиона.

функциональную группу. По результатам расчетов можно выделить три наиболее типичные гидратные структуры, приведенные на рис. 2. Возможность их образования определяется начальным расположением функциональных групп. При этом заметную роль играет торсионный угол между бензольным кольцом и аммониевым радикалом. В безводных структурах вращение вокруг данного угла происходит практически безбарьерно. В структурах 2а и 2б взаимное расположение ионов и молекул воды аналогично изолированной функциональной группе. Для структуры 2в характерно взаимодействие между всеми молекулами воды, что способствует уменьшению взаимодействия между ионами и молекулами воды и как бы уменьшает эффективное число молекул воды для каждого из ионов. Это приводит к уменьшению расстояний между ионом и функциональной группой до 0.45 нм, что для изолированной функциональной группы соответствует гидратации пятью молекулами воды.

Высокая симметрия и большие пространственные размеры четвертичного аммониевого основания, а также отсутствие угловой направленности связей анион–вода приводят к наличию достаточно большого числа практически равновероятных гидратных структур, отличающихся взаимным расположением ионов и атомов относительно бензольного кольца, что не характерно для катионитов. Это может облегчить реализацию структур переходных состояний процессов ионного обмена в анионитах. Например, второй анион может абсолютно свободно взаимодействовать с функциональной группой без существенных изменений предыдущей гидратной структуры, тогда как в карбоксильных катионитах для процесса ионного обмена необходим разрыв сильной связи между катионом и атомом кислорода карбоксильной группы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Soldatov V.S., Zelenkovskii V.M., Bezyazychnaya T.V.* // Ion Excange Technology for Today and Tomorrow (Proc. IEX'04) / Ed. by Cox M. London, 2004. P. 365.
2. *Зеленковский В.М., Безъязычная Т.В., Солдатов В.С.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 10. С. 1759.
3. *Солдатов В.С., Безъязычная Т.В., Гоголинский В.И., Зеленковский В.М., Пушкарчук А.Л.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 6. С. 1080.
4. *Soldatov V.S., Zelenkovskii V.M., Bezyazychnaya T.V.* // React. Funct. Polymers. 2003. V. 54. № 1–3. P. 63.
5. *Schmidt W.W., Baldridge K.K., Boatz J.A.* // J. Comp. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
6. *Huzinaga S., Andzelm J., Klobukowski M.* Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. Amsterdam: Elsevier, 1984.
7. *Eisenman G.* // Mass Transfer and Kinetics of Ion Exchange / Ed. by Liberty L., Helferich F. Martinus Nijhoff Publishers. Lancaster: The Hague, 1983. P. 121.
8. *Новицкая Л.В., Сосинович З.И., Солдатов В.С.* // Коллоид. журн. 1974. Т. 36. № 5. С. 990.
9. *Новицкая Л.В., Сосинович З.И., Солдатов В.С.* // Коллоид. журн. 1975. Т. 37. № 6. С. 1186.
10. *Reichenberg D.* // Ion Exchange / Ed. by Marinsky J. A. New York: Marcel Dekker, 1966. V. 1. Ch. 3. P. 227.

Hydration of Strongly Basic Anionites: Ab Initio Calculations

V. M. Zelenkovskii, T. V. Bez'yazychnaya, and V. S. Soldatov

State Research Institution, Institute of Physicoorganic Chemistry, Belarussian Academy of Sciences, ul. Surganova 13, Minsk, 220072 Belarus

e-mail: soldatov@ifoch.bas-net.by

Abstract—For the hydration of isolated and adjacent functional groups of strongly basic anionites, ab initio quantum-chemical calculations have been performed via the molecular fragment method. As counterions, OH^-, F^-, Cl^-, Br^-, and I^- ions have been tested. It has been shown that Cl^-, Br^-, and I^- ions are strongly bonded to the functional groups. The hydration of the functional groups in all cases leads to the removal of anions from a cation at a distance that is markedly larger than the sum of their ionic radii. This effect makes itself evident even in the case of addition of two water molecules. During interaction of adjacent functional groups, no appreciable change in the mutual arrangement of ions takes place.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 2, с. 365–370

УДК 541.64:536.4:547.551

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИДИФЕНИЛАМИНА, СИНТЕЗИРОВАННОГО ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ДИФЕНИЛАМИНА

© 2007 г. С. Ж. Озкан, Г. П. Карпачева, А. В. Орлов, М. А. Дзюбина

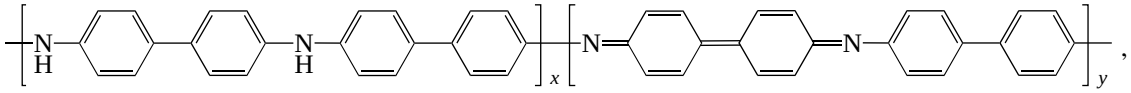
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 11.05.2006 г.
Принята в печать 28.09.2006 г.

Исследована термическая стабильность полидифениламина, синтезированного химической окислительной полимеризацией дифениламина. Установлено, что основные процессы термической деструкции полидифениламина начинаются при 600–650°C, а термоокислительной деструкции – при 450°C. Показано, что в ходе термического окисления допированного полидифениламина происходит удаление допанта, и при дальнейшем повышении температуры он ведет себя подобно нейтральному полимеру.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее нами установлено, что процесс роста цепи полидифениламина протекает по типу C–C-присоединения, а не N–C, как в случае анилина [1]. В результате формируется полимер дифениламина, в структуре которого фрагменты из двух сочлененных в *пара*-положении фенильных колец чередуются с аминогруппами:



где $x \gg y$.

Представлялось целесообразным выяснить, как влияет на термическую стабильность полимера введение в полианилиновую цепь дополнительного ароматического фрагмента.

В настоящей работе представлены результаты исследования термического поведения химически синтезированного полидифениламина в допированной и дедопированной (нейтральной) формах по сравнению с полианилином и поли-*п*-фениленом. Рассмотрено влияние способа получения полидифениламина на его термическое поведение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики подготовки реагентов и методы синтеза полимеров дифениламина в растворе серной кислоты, смеси H_2SO_4–*трет*-бутанол и в межфазных условиях описаны в работе [2].

Термический анализ нефракционированных полимеров дифениламина в допированной и дедопированной формах осуществляли на дериватографе ОД-102 фирмы МОМ (Венгрия) в динамическом режиме нагревания в интервале 20–400 и 20–800°C на воздухе и в токе аргона. Навеска полимеров 100 мг, скорость нагревания 2.5 и 5 град/мин, ток аргона 50 мл/мин. В качестве эталона использовали прокаленный оксид алюминия. Анализ образцов проводили в платиновой кювете.

Калориметрические исследования полидифениламина выполняли на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы "Mettler" марки TA-4000 с нагревательной ячейкой DSC-30 в интервале от комнатной температуры до 300°C при

E-mail: ozkan@ips.ac.ru (Озкан Света Жирасланновна).

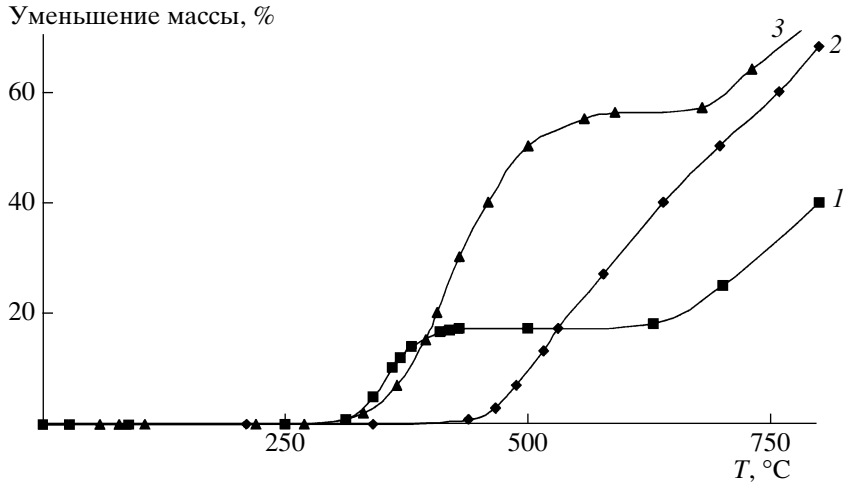


Рис. 1. Температурная зависимость уменьшения массы полимеров дифениламина в нейтральной форме при нагревании до 800°C со скоростью 5 град/мин в токе аргона (*1, 3*) и на воздухе (*2*). Полидифениламин получен межфазной полимеризацией (*1, 2*) и полимеризацией в смеси H_2SO_4–*трет*-бутанол (*3*).

скорости изменения температуры 20 град/мин в атмосфере аргона.

Рентгеновские исследования полидифениламина проводили при комнатной температуре на компьютеризированном дифрактометре ДРОН-2 (CuK_α-излучение, $\lambda = 0.154$ нм) с модернизированной коллимацией. Данные обрабатывали с помощью программного обеспечения, разработанного в МГУ им. М.В. Ломоносова.

ИК-спектры образцов полидифениламина снимали в области 4000–400 $см^{-1}$ на спектрофотометре "Specord M-82" и обрабатывали по программе "Soft-Spectra". Образцы готовили в виде таблеток, прессованных с KBr.

Анализ образцов методом ЭСХА выполняли в двухкамерном приборе XSAM-800 производства "Kratos Analytical Ltd". В качестве возбуждающего излучения использовали характеристическую линию MgK_α ($h\nu = 1253.6$ эВ). Прибор калибровали при помощи стандартных образцов по линиям Au 4f (84.0 эВ), Ag 3d (368.3 эВ), Cu 2p (932.7 эВ) и CuLMM (918.7 эВ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термическая стабильность нефракционированного полидифениламина, полученного в растворе в серной кислоте, в смеси H_2SO_4–*трет*-бутанол и в межфазном процессе [2] исследована методами ТГА и ДСК.

На рис. 1 показана температурная зависимость уменьшения массы полимеров дифениламина в нейтральной форме при нагревании до 800°C в токе аргона и на воздухе. Как видно, в аргоне кривая потери массы (кривая *1*) имеет ступенчатый характер. Следует отметить, что температура начала уменьшения массы полимера в аргоне на 100°C ниже, чем при нагревании на воздухе (кривая *2*). Независимо от способа получения полидифениламина характер кривых потери массы и температуры начала разложения и интенсивной деструкции полимера не меняются. Отличие заключается в величине ступени первоначальной потери массы. У полимера, синтезированного межфазной полимеризацией, она составляет ~15% (кривая *1*), а для полидифениламина, полученного в смеси H_2SO_4–*трет*-бутанол, ~55% (кривая *3*). Это обусловлено различным содержанием низкомолекулярных олигомеров в полимерах, синтезированных разными способами. Из приведенных в таблице данных следует, что содержание низкомолекулярных продуктов наименьшее в межфазно полученном полимере, а наибольшее в полимерах, синтезированных в смеси H_2SO_4–*трет*-бутанол. В инертной среде в температурном интервале 300–400°C происходит испарение низкомолекулярных олигомеров дифениламина, после чего наблюдается некоторая стабилизация, сопровождающаяся частичной сшивкой полимера. Основные процессы термической деструкции полидифениламина начинаются при 600–650°C. Это на 50–100°C выше, чем для

Зависимость выхода и содержания низкомолекулярной фракции в полимере от метода получения полидифениламина

Метод получения полидифениламина [2, 4]	Выход*, %	Содержание низкомолекулярной фракции, %
Межфазная полимеризация в HCl	68.0/62.0	6.0
Полимеризация в смеси H_2SO_4–*трет*-бутанол	72.8/45.4	27.4
Полимеризация в растворе в серной кислоте	48.0/40.3	7.7

* В числителе – до экстракции метанолом, в знаменателе – после.

поли-*n*-фенилена, у которого интенсивное разложение с разрывом связей C–C между фенильными кольцами начинается при 520–550°C [3].

При проведении термодеструкции на воздухе масса образца не изменяется вплоть до 400°C. Сравнительный анализ ИК-спектров исходного полимера [2, 4] и полимера, прогретого при 400°C на воздухе (рис. 2), показал, что в процессе нагревания уменьшается количество концевых фенильных групп (750, 695 $см^{-1}$), понижается интенсивность полос, относящихся к колебаниям связи C=N и C=O (1647 и 1695 $см^{-1}$), что свидетельствует о переходе хиноидных звеньев в бензоидные.

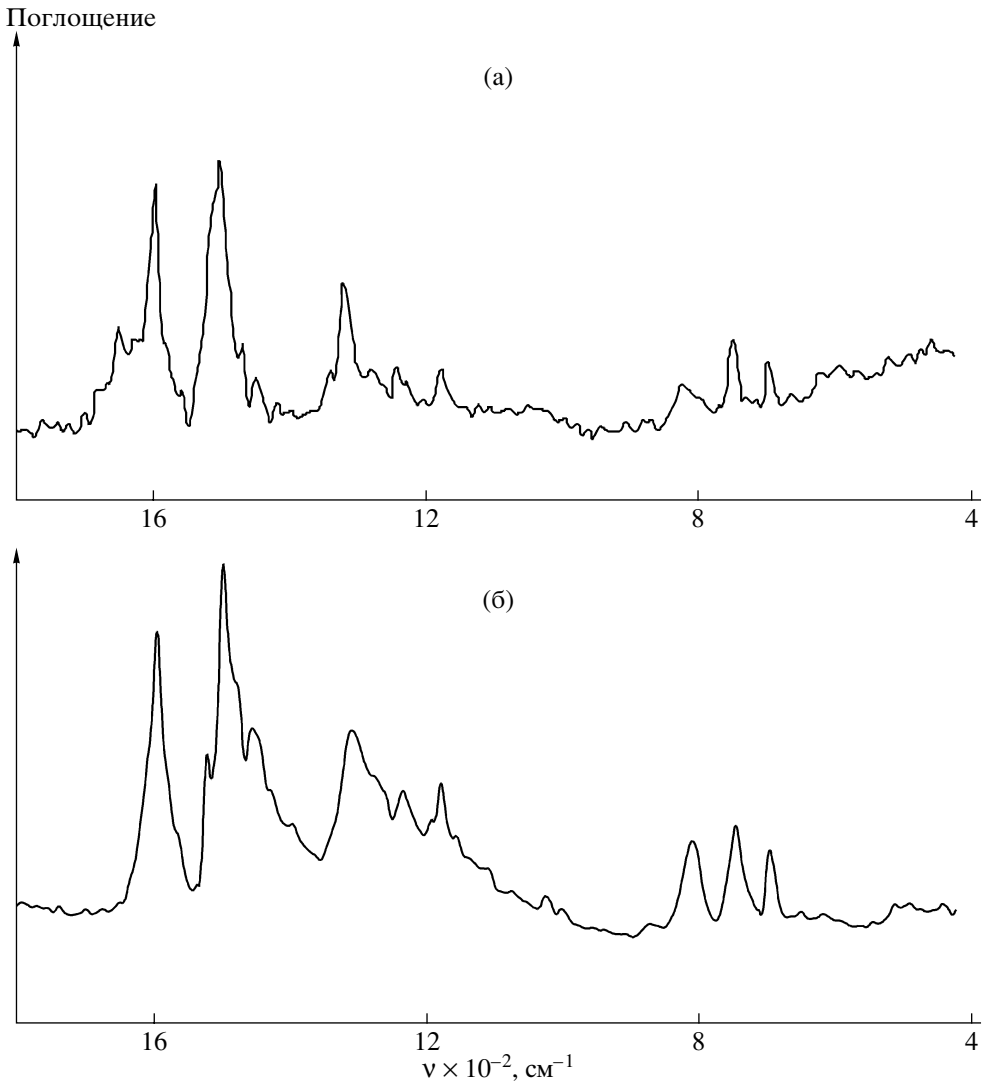


Рис. 2. ИК-спектры полидифениламина, полученного в смеси H_2SO_4–*трет*-бутанол, до (а) и после нагревания на воздухе до 400°C со скоростью 5 град/мин (б).

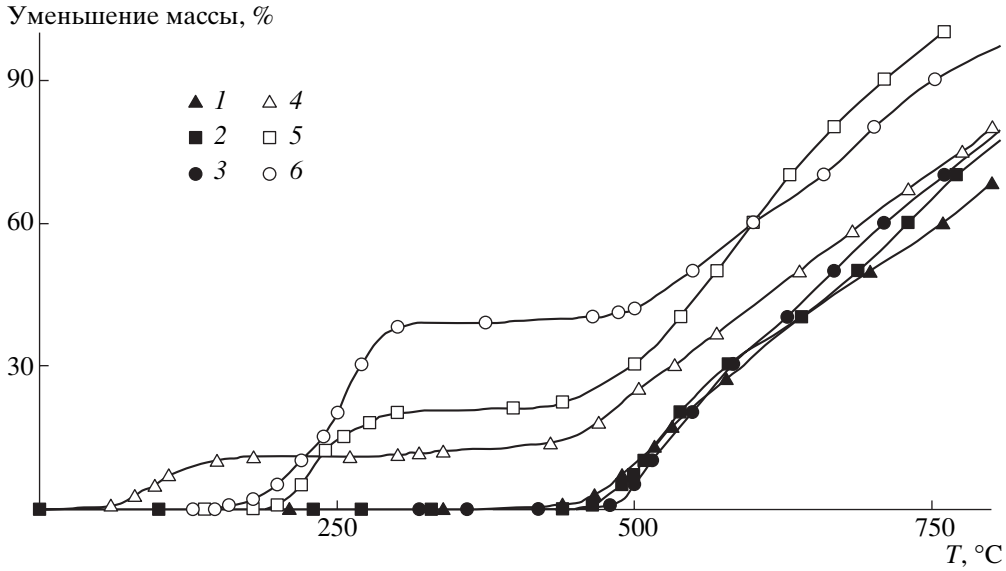


Рис. 3. Температурная зависимость уменьшения массы полимеров дифениламина в нейтральной (*1–3*) и допированной (*4–6*) формах при нагревании на воздухе до 800°C со скоростью 5 град/мин. Полидифениламин получен межфазной полимеризацией (*1, 4*), полимеризацией в смеси H_2SO_4–*трет*-бутанол (*2, 5*) и полимеризацией в растворе в серной кислоте (*3, 6*).

Можно предположить, что при повышении температуры до 400°C в полидифениламине идет процесс дополимеризации низкомолекулярных олигомеров, индуцируемый кислородом воздуха, подобно тому, как это происходит при окислительной олигомеризации анилина под действием кислорода при повышенных температурах [5, 6]. При этом наблюдается рост ММ полидифениламина и резкое уменьшение содержания низкомолекулярной фракции. Это приводит к уменьшению интенсивности полос поглощения концевых групп в ИК-спектрах. А процесс реароматизации полимерных структур указывает на дополнительные реакции сшивки [7], которые, видимо, начинают интенсивно протекать при температурах около 400°C.

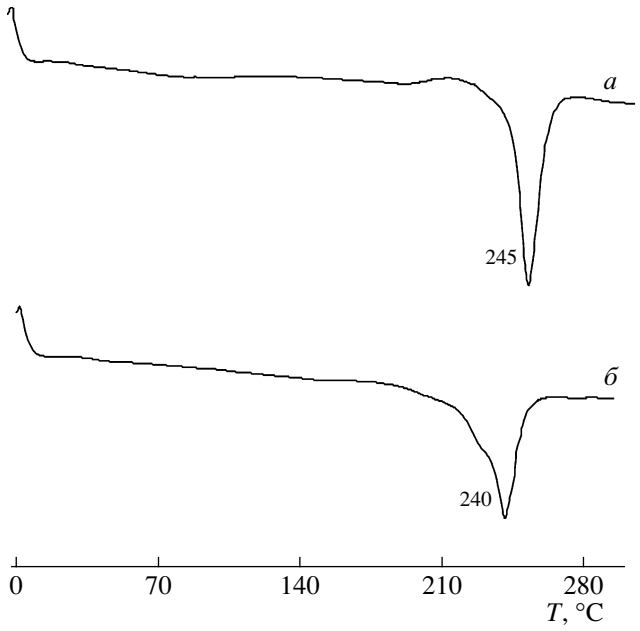


Рис. 4. ДСК-термограмма нейтрального полидифениламина, полученного межфазной полимеризацией, при нагревании в токе аргона до 300°C со скоростью 20.0 град/мин. *а* – первое нагревание, *б* – второе.

Процессы термоокислительной деструкции начинаются при 450°C. При этом способ получения полидифениламина практически не влияет на температуру разложения полимера на воздухе (рис. 3). При 700°C полидифениламин в нейтральной форме теряет половину первоначальной массы. Для полианилина 50%-ная потеря массы наблюдается при 450°C [8–11].

На рис. 4 представлены результаты исследования методом ДСК полидифениламина в нейтральной форме, синтезированного межфазной окислительной полимеризацией, при нагревании в среде аргона до 300°C. На ДСК-термограмме полидифениламина имеется эндотермический пик при 245°C (кривая *а*). В рассматриваемом случае эндотермический пик не может быть связан с разложением полимера [8, 9, 12], поскольку в указанной области температур на интегральных кривых ТГА не происходит потери массы (рис. 3а).

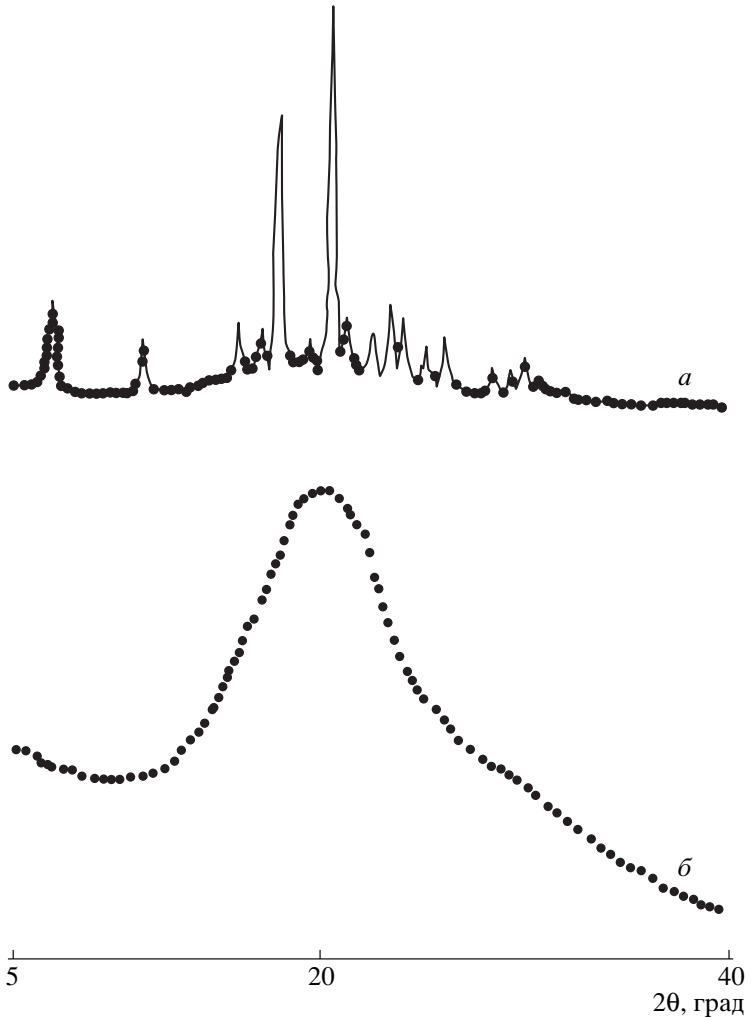


Рис. 5. Рентгенограмма полидифениламина в нейтральной форме до (*а*) и после экстракции (*б*).

Обычно эндотермические пики на ДСК-термограммах полимеров могут быть обусловлены процессами плавления [13] или сшивки [14–16]. Сохранение эндотермического пика при повторном нагревании на ДСК-термограмме нейтрального полидифениламина, полученного межфазной полимеризацией (кривая *б*), исключает сшивку полимера при 245°С. Наблюдаемый при этой температуре эндотермический пик, по-видимому, следует отнести к плавлению низкомолекулярных кристаллических олигомеров, содержащихся в нефракционированном полимере. Это подтверждается данными рентгеноструктурного анализа, приведенными на рис. 5 (кривая *а*). Очищенный от низкомолекулярных олигомеров полидифениламин является аморфным полимером (кривая *б*).

Результаты исследования температурной зависимости уменьшения массы полимеров дифениламина в допированной форме при нагревании до 800°С на воздухе представлены также на рис. 3. Потеря массы при низких температурах в допированном полидифениламине связана с удалением допанта. В межфазно полученном полидифениламине удаление допанта происходит при температуре около 100–120°С. Известно, что в допированном соляной кислотой полианилине допант начинает испаряться при 100°С [17, 18]. Отсутствие потери массы при этой температуре в нейтральном полидифениламине (кривая *1*) подтверждает факт удаления ионов допанта в данной области температур. А наблюдаемая из-за удаления допанта потеря массы в допированном полидифениламине (11%) соответствует, по данным ЭСХА, уровню допирования указанного полимера (Cl^- : N = 0.11) [2, 4]. При дальнейшей термической обработке полидифениламин ведет себя подобно нейтральному полимеру.

В полидифениламине, полученном при полимеризации в смеси H_2SO_4–*трет*-бутанол и в 5 М H_2SO_4, удаление допанта происходит при температурах выше 200°C. Такое поведение характерно и для полианилина, допированного серной кислотой, в котором допант начинает испаряться при 220°C [12, 19–21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наличие в структуре полидифениламина двух сочлененных фенильных колец обусловливает высокую термическую стабильность полимера. По своим термическим характеристикам полидифениламин значительно превосходит полианилин, а по температуре начала разложения в инертной атмосфере и поли-*n*-фенилен. Известно, что поли-*n*-фенилены стабильны до 450°C на воздухе и до 550°C в инертной среде [3], а деструкция полианилина начинается при температуре около 300°C [8–11]. Присутствие в структуре полидифениламина активных функциональных групп, способных к дальнейшим превращениям, наряду с ценными электрофизическими характеристиками [4], делает его весьма перспективным в качестве компонента связующих в термостойких композиционных материалах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Орлов А.В., Озкан С.Ж., Карпачева Г.П.* // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 1. С. 134.
2. *Орлов А.В., Озкан С.Ж., Бондаренко Г.Н., Карпачева Г.П.* // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 1. С. 126.
3. *Бюллер К.-У.* Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984.
4. *Озкан С.Ж.* Дис. … канд. хим. наук. М.: ИНХС РАН, 2006.
5. *Willstatter R., Dorogi S.* // Chem. Ber. 1909. V. 42. № 9–11. P. 2147.
6. *Паринии В.П., Казакова З.С., Берлин А.А.* // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 12. С. 1870.
7. *Scherr E.M., MacDiarmid A.G., Manohar S.K, Masters J.G., Sun Y., Tang X., Druy M.A., Glatkowski P.J., Cajipe V.B., Fischer J.E., Cromack K.R., Jozefowicz M.E., Ginder J.M., McCall R.P., Epstein A.J.* // Synth. Met. 1991. V. 41. № 1–2. P. 735.
8. *Ding L., Wang X., Gregory R.V.* // Synth. Met. 1999. V. 104. № 2. P. 73.
9. *Wang X.-H., Geng Y.-H., Wang L.-X., Jing X.-B., Wang F.-S.* // Synth. Met. 1995. V. 69. № 1–3. P. 263.
10. *Yue J., Epstein A.J., Zhong Z., Gallagher P.K., MacDiarmid A.G.* // Synth. Met. 1991. V. 41. № 1–2. P. 765.
11. *Kulkarni V.G., Campbell L.D., Mathew W.R.* // Synth. Met. 1989. V. 30. № 3. P. 321.
12. *Wen T.-Ch., Chen J.-B., Gopalan A.* // Mater. Lett. 2002. V. 57. № 2. P. 280.
13. *LaCroix J.-C., Diaz A.F.* // J. Electrochem. Soc. 1988. № 6. P. 1457.
14. *Chen S., Lin L.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 4. P. 1239.
15. *Chen S., Lee H.* // Macromolecules. 1993. V. 28. № 23. P. 3254.
16. *Wei Y., Jang G.-W., Hsueh K.F., Scherr E.M., MacDiarmid A.G.,Epstein A.J.* // Polymer. 1992. V. 33. № 2. P. 314.
17. *Boyle A., Penneau J.F., Genies E., Riekel C.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1992. V. 30. № 1. P. 265.
18. *Wei Y., Hsueh K.F.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1989. V. 27. № 13. P. 4351.
19. *Amano K., Ishikawa H., Kobayashi A., Satoh M., Hasegawa E.* // Synth. Met. 1994. V. 62. № 3. P. 229.
20. *Wang X.-H., Geng Y.-H., Wang L.-X., Jing X.-B., Wang F.-S.* // Synth. Met. 1995. V. 69. № 1–3. P. 265.
21. *Chandrakanthi N., Careem M.A.* // Polym. Bull. 2000. V. 44. № 1. P. 101.

Thermal Stability of Polydiphenylamine Synthesized through Oxidative Polymerization of Diphenylamine

S. Zh. Ozkan, G. P. Karpacheva, A. V. Orlov, and M. A. Dzyubina

Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

e-mail: ozkan@ips.ac.ru

Abstract—The thermal stability of polydiphenylamine synthesized through the oxidative polymerization of diphenylamine has been studied. It has been established that the main processes of thermal and thermooxidative degradation of polydiphenylamine begin at 600–650 and 450°C, respectively. It has been shown that, in the course of thermal oxidation of the doped polydiphenylamine, the elimination of a dopant first takes place. With a further increase in temperature, the behavior of this material becomes similar to that of the neutral polymer.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 2, с. 371–376

УДК 541.64:536.7:547.995.1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА В ОБЛАСТИ ОТ $T \longrightarrow 0$ ДО 350 K[1]

© 2007 г. А. Е. Мочалова*, Л. В. Никищенкова, Н. Н. Смирнова**, Л. А. Смирнова***

**Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

***Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского*
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

Поступила в редакцию 11.05.2006 г.
Принята в печать 27.07.2006 г.

Методом адиабатической вакуумной калориметрии изучена температурная зависимость теплоемкости, температуры и энтальпии физических превращений гидрогелей на основе сополимера акриламида с хитозаном и N,N-метилен-*бис*-акриламида в качестве сшивающего агента и на основе смеси гомополимеров поливинилпирролидона с хитозаном и глутаровым альдегидом в качестве сшивающего агента, а также обезвоженных гидрогелей в области 85–350 K с погрешностью около 0.2%, определены температуры и энтальпии плавления свободной воды в гидрогелях. На основе полученных экспериментальных данных рассчитаны термодинамические функции $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T) - S^\circ(0)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области температур от $T \longrightarrow 0$ до 350 K. Калориметрически определено соотношение свободной и связанной воды в изученных гидрогелях.

История применения гидрогелей в медицине, сельском хозяйстве, технике насчитывает несколько десятилетий. Гидрогели представляют собой полимерные сшитые структуры, содержащие большое количество воды (до 2 кг на 1 г сухого полимера) [1]. Обычно их получают полимеризацией водорастворимых ненасыщенных соединений (винилпирролидона (**ВП**), акриламида, акриловой и метакриловой кислот) в присутствии бифункционального сшивающего агента (глутарового альдегида, N,N-метилен-*бис*-акриламида и т.д.) [2–4]. Проблема создания биосовместимых гидрогелей с заданным комплексом свойств в настоящее время весьма актуальна. Особый интерес представляют материалы природного происхождения (лигнин, хитозан и другие), обладающие высокой реакционной способностью, биодеградируемостью и отсутствием токсичности. Гидрогели на их основе могут быть использованы в качестве транспортных форм лекарственных препаратов различного назначения, ранозаживляющих покрытий, имплантируемых протезов [5, 6]. В связи с этим изучение их pH и термочувствительности, физико-механических характеристик (модуля упругости, оптической прозрачности, напряжения на изгиб) является важной задачей. Вода, поглощенная гидрогелями, существенно влияет на их свойства. В составе гидрогеля выделяют "свободную" и "связанную" воду. "Свободная" вода не ассоциирована с молекулами полимера в гидрогелях и замерзает при обычной для воды температуре, "связанная" адсорбирована на полимерной матрице [7]. От того, как и в каком количестве вода "связана", зависят транспортные и механические свойства гелевых мембран. Одним из наиболее информативных методов исследования состояния воды в гидрогелях является изучение их термодинамических свойств [8].

Цель настоящей работы – калориметрическое изучение температурных зависимостей теплоемкости, температур и энтальпий физических превращений гидрогелей на основе хитозана с ПВП или ПАА и их полимерных составляющих; расчет по полученным экспериментальным данным количества связанной воды на условный моль полимерных систем и термодинамических функций

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32363).

E-mail: smirnova@ichem.unn.runnet.ru (Смирнова Наталья Николаевна).

гидрогелей $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T) - S^\circ(0)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области от $T \longrightarrow 0$ до 350 K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы

В работе использовали хитозан (акционерное общество "Биопрогресс", Московская обл.) с $M = 8.7 \times 10^4$ и степенью деацетилирования 0.8 без дополнительной очистки. Массовая доля минеральных веществ в хитозане не превышала 0.6%, влаги – 6%, нерастворимых веществ – 0.1%. ПВП получали радикальной полимеризацией ВП (содержание основного вещества по данным хроматографического анализа 98.9%) в растворе изопропилового спирта с инициатором ДАК (5×10^{-3} моль/л, 333 K), продукт высаждали гексаном. ПВП и хитозан сушили в вакуумном шкафу до постоянной массы.

ММ хитозана и ПВП определяли вискозиметрическим методом на вискозиметре Уббелоде. Расчет проводили по формуле $[\eta] = kM^\alpha$, где для хитозана при 21°C в смеси 0.33 N CH_3COOH и 0.3 N NaCl $k = 3.41 \times 10^{-3}$, $\alpha = 1.02$ [9]; для ПВП при 24°C в воде $k = 1.4 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.7$ [10].

Использовали акриламид, перекристаллизованный из бензола (содержание основного вещества 99.5%), персульфат аммония, N,N-метилен-*бис*-акриламид и глутаровый альдегид квалификации х.ч.

Полимерные гидрогели получали сополимеризацией акриламида в уксуснокислых растворах хитозана ([акриламид] : [звено глюкозамина] = 3, где концентрация соединений выражена в моль/л) в присутствии сшивающего агента N,N-метилен-*бис*-акриламида (2.6×10^{-3} моль/л) с использованием в качестве инициатора полимеризации персульфата аммония при 323 K в течение 3 ч и прогреванием при 333 K в течение 1 ч (гидрогель хитозан–ПАА).

Гидрогели на основе хитозана и поливинилпирролидона получали нагреванием водного раствора (pH 4.5) смеси этих полимеров ([ВП] : [звено глюкозамина] = 0.45) в присутствии сшивающего агента – глутарового альдегида (7.5×10^{-3} моль/л) при 313 K в течение 6 ч (гидрогель хитозан–ПВП).

Образец гидрогеля хитозан–ПВП (**Г I**) содержал 94.63 мас. % H_2O, 0.69 мас. % ПВП, 2.3 мас. % хитозана, 2.3 мас. % янтарной кислоты и 0.08 мас. % глутарового альдегида. Образец гидрогеля хитозан–ПАА (**Г II**) содержал 91.81 мас. % H_2O, 3.83 мас. % акриламида, 1.44 мас. % уксусной кислоты, 2.88 мас. % хитозана и 0.038 мас. % N,N-метилен-*бис*-акриламида. В расчете на условный моль в Г I содержится 99.26 мол.% воды, 0.26 мол.% звеньев глюкозамина, 0.12 мол.% звеньев ПВП, 0.36 мол.% янтарной кислоты и 0.014 мол.% глутарового альдегида; в Г II – 98.17 мол.% воды, 0.46 мол.% уксусной кислоты, 0.33 мол.% звеньев глюкозамина, 1.037 мол.% звеньев ПАА и 0.0048 мол.% N,N-метилен-*бис*-акриламида. Массу "условного моля" гидрогелей вычисляли способом, описанным в работе [11].

Ранее проведенные калориметрические измерения [12] показали, что в композициях ПВП–хитозан в широком интервале соотношения компонентов отсутствуют специфические взаимодействия между гомополимерами ($\Delta H_{см} = 0$), а поскольку при растворении $\Delta S_{см} > 0$, то $\Delta G_{см} < 0$, т.е. образуется истинный раствор двух полимеров. Это согласуется с данными ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа, которые показывают сохранение индивидуальной структуры упаковки хитозана и ПВП в пленках на основе их смеси. На основании приведенных данных полагаем, что гидрогель образуется по типу взаимопроникающей сетки, когда трехмерный каркас формируется путем сшивания цепей хитозана глутаровым альдегидом, а молекулы ПВП "растворены" в нем.

Исследованные гидрогели представляли собой прозрачные, каучукоподобные материалы, обладающие упругими свойствами.

Обезвоженные (сухие) образцы I и II получали высушиванием соответственно Г I и Г II до постоянной массы при 373 K.

Аппаратура и методика измерений

Измерение теплоемкости, температур и энтальпий плавления воды в гидрогелях в области 80–350 K проводили на теплофизической установке БКТ-3 – полностью автоматизированном адиабатическом вакуумном калориметре. Конструкция калориметра и методика работы описа-

ны ранее [13, 14]. Надежность работы калориметра проверяли измерением теплоемкости меди особой чистоты марки ОСЧ 11-4, эталонных синтетического корунда и бензойной кислоты марки К-2, приготовленных в метрологических учреждениях Госстандарта РФ. Из анализа полученных результатов следует, что погрешность измерения C_p° при гелиевых температурах составляла около ±2%; при повышении температуры до 40 K она уменьшалась до ±0.5% и при $T > 40$ K равна ~0.2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Теплоемкость

Массы образцов Г I, Г II, I, II, помещенных в калориметрическую ампулу, составляли 0.7067, 0.3089, 0.3030 и 0.3344 г соответственно. Для гидрогеля Г I в шести сериях измерений получено 187 экспериментальных значений C_p° в области 80–350 K, для гидрогеля Г II в четырех сериях – 110 в диапазоне 84–350 K, для образца I в пяти сериях – 135 в интервале 83–345 K, для образца II в шести сериях – 128 в области 83–355 K. Теплоемкость образцов I, II во всех опытах составляла ~65% от суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом. Экспериментальные значения теплоемкости C_p° усредняли с помощью степенных и полулогарифмических полиномов так, чтобы среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений C_p° от сглаженной кривой $C_p^\circ = f(T)$ не превышало указанной погрешности измерений теплоемкости. В интервале 80–350 K оно составляло 0.1%.

Экспериментальные значения C_p° вместе с усредняющими кривыми $C_p^\circ = f(T)$ приведены на рис. 1 для образцов Г I, I и II. Соответствующая температурная зависимость теплоемкости Г II аналогична приведенной на рис. 1а.

Термодинамические параметры плавления

Плавление гидрогелей, связанное с плавлением свободной закристаллизованной воды в гидрогелях, происходило в следующих интервалах температуры: 259–273.1 K и 262–273.1 K для образцов гидрогелей Г I и Г II соответственно. За температуру плавления принимали температуру,

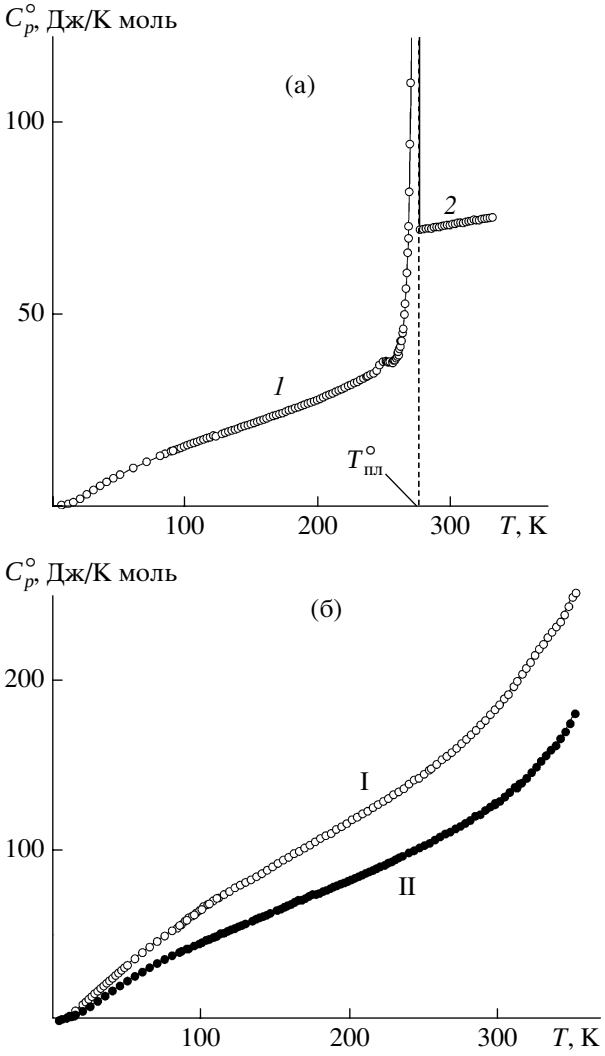


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости гидрогеля Г I (а) и стеклообразных обезвоженных гидрогелей I и II (б).

при которой наблюдалось максимальное значение кажущейся теплоемкости в интервале плавления. Получили $T_{пл}^\circ$ (Г I) = 272.7 ± 0.3 K, $T_{пл}^\circ$ (Г II) = = 273.1 ± 0.3 K. Энтальпии плавления измерены методом непрерывного ввода энергии [15, 16] в трех опытах для обоих исследуемых гидрогелей. Для образца Г I получено $\Delta H_{пл}^\circ$ = 5.927, 5.919, 5.917 кДж/моль; для Г II – 5.154, 5.177, 5.197 кДж/моль. Все значения $\Delta H_{пл}^\circ$ приведены в расчете на 1 моль воды в составе соответствующего гидрогеля.

Согласно работам [17, 18], отношение мольной энтальпии плавления воды в гидрогеле к мольной энтальпии плавления чистой воды дает долю свободной воды и соответственно позволя-

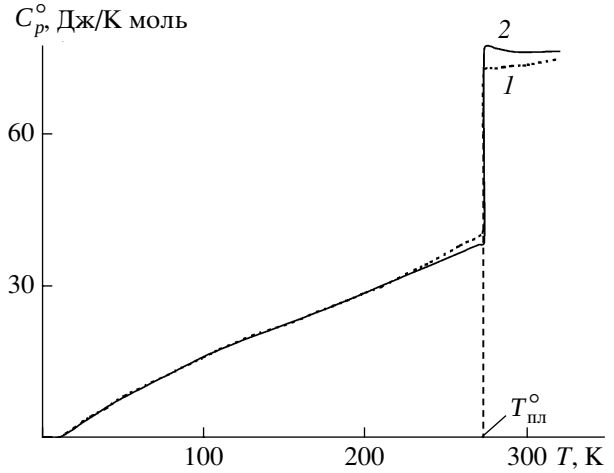


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости: гидрогеля Г I (0.9946 молей H_2O, 0.074 сухого остатка) (*1*) и аддитивных смесей аналогичного состава (*2*).

ет рассчитать долю связанной воды – адсорбированной на макромолекулах рассматриваемых сополимеров. Для ясности приведем пример расчета энтальпии плавления воды $\Delta H_{пл}^\circ$, полученной в третьем опыте по определению свободной воды в гидрогеле Г I. Образец этого гидрогеля содержал 95 мас. % воды (0.993 моля). Некоторая часть воды связана с сополимером и она не кристаллизуется. Измеренную энтальпию плавления закристаллизованной воды отнесли к значению, полученному для всего количества H_2O в гидрогеле Г I (0.993 моля), а затем пересчитали полученное значение на 1 моль воды с тем, чтобы сравнить его с мольной энтальпией плавления чистой воды. В данном конкретном случае получили 5.917 кДж/моль для плавления воды в гидрогеле Г I и 6.01 ± 0.01 кДж/моль плавления чистой воды. Видно, что для гидрогеля энтальпия плавления H_2O на 0.093 кДж/моль меньше. Это, по-видимому, объясняется наличием в Г I воды, связанной с сополимером. Аналогичные расчеты выполнены для каждого измерения энтальпий плавления обоих гидрогелей.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость образцов I и II в интервале 80–280 K монотонно увеличивается с повышением температуры (рис. 1б). Наблюдающееся при T = 280–340 K более резкое возрастание теплоемкости I и II связано с началом расстекловывания. Характер температурной зависимости теплоемкости Г I и Г II одинаков: их теплоемкость плавно увеличивается с повышением температуры в области от 80 до 260 K, последующий резкий ее рост и разрыв графика C_p°–T в интервале 260–273 K связан с плавлением свободной воды; при $T > T_{пл}^\circ$ также не выявлено каких-либо особенностей: происходит лишь незначительное увеличение теплоемкости с ростом температуры для гидрогелей Г I и Г II. Однако на кривой зависимости C_p° – $f(T)$ для гидрогеля Г I (рис. 1а) наблюдается аномальное изменение теплоемкости в области 245–255 K, которое, по-видимому, связано с расстекловыванием компонентов, входящих в состав гидрогеля. Это явление, скорее всего, объясняется тем, что наличие в геле большого количества растворителя существенно понижает температуру стеклования полимеров, что обусловлено влиянием растворителя на сегментальную подвижность [18].

Представлялось интересным сравнить теплоемкость гидрогелей Г I и Г II с соответствующими ее значениями, рассчитанными по аддитивной схеме, исходя из C_p° чистой воды, а также образцов I и II соответственно. Результаты сравнения представлены на рис. 2. Видно, что при $T < 200$ K измеренная и вычисленная теплоемкость практически совпадают, в интервале от 200 K до $T_{пл}^\circ$ величина C_p° гидрогелей больше, чем аддитивной смеси, что, вероятно, обусловлено эффектом предплавления в образцах гидрогелей. При этом различие достигает 3% при $T_{пл}^\circ$. При $T > T_{пл}^\circ$, напротив, теплоемкость аддитивной смеси превышает теплоемкость гидрогеля, и разница достигает 6%. Наблюдаемый эффект, по-видимому, связан с наличием в составе гидрогеля связанной воды, теплоемкость которой близка к C_p° воды в кристаллическом состоянии и, вероятно, намного меньше, чем теплоемкость свободной жидкой воды, которая учитывалась при расчете теплоемкости аддитивной смеси.

Таблица 1. Термодинамические характеристики плавления закристаллизованной воды в изученных гидрогелях в расчете на 1 моль воды

Вещество	Состав "условного моля" гидрогеля, моли					$T^\circ_{пл}$, K	$\Delta H^\circ_{пл}$, кДж/моль	$\Delta S^\circ_{пл}$, Дж/K моль
	H_2O	ПВП	хитозан	янтарная кислота	глутаровый альдегид			
Г I (95 мас. % H_2O)	0.9926	1.2×10^{-3}	2.6×10^{-3}	3.6×10^{-3}	0.1×10^{-3}	272.7 ± 0.3	5.92 ± 0.02	21.7 ± 0.1
	H_2O	Акриламид	Хитозан	Уксусная кислота	N,N-метилен-*бис*-акриламид			
Г II (96 мас. % H_2O)	0.9817	1.04×10^{-2}	3.3×10^{-3}	4.6×10^{-3}	0.05×10^{-3}	273.1 ± 0.3	5.38 ± 0.02	19.7 ± 0.1
Вода [19]	1.0	–	–	–	–	273.16 ± 0.01	6.01 ± 0.01	22.0 ± 0.1

Термодинамика плавления

Результаты экспериментальных измерений характеристик плавления и их обработки представлены в табл. 1. Как видно, различие $T^\circ_{пл}$ воды в гидрогелях Г I и Г II, содержание H_2O в которых отличается лишь на 1 мас. %, составляет 0.4 ± 0.2 K. Указанное значение $T^\circ_{пл}$ для Г I меньше по сравнению с $T^\circ_{пл}$ чистой воды. Понижение $T^\circ_{пл}$ льда в гидрогеле может быть обусловлено, с одной стороны, криоскопическим эффектом из-за присутствия в гидрогеле сополимеров, а с другой – наличием некоторого давления на плавящуюся систему вследствие их взаимодействия с H_2O. Последнее, по-видимому, обусловлено образованием армирующей сетки сополимера с адсорбированной H_2O, разделяющей весь объем гидрогеля на отдельные блоки, внутри которых содержится либо жидкая вода, либо кристаллы льда в зависимости от температуры. Согласно уравнению Клапейрона $dT_{пл}/dp = T_{пл}(\Delta V_{пл}/\Delta H_{пл})$ [17], указанное давление приводит к снижению $T_{пл}$, поскольку для процесса плавления льда $\Delta V_{пл} < 0$, а $\Delta H_{пл} > 0$, при этом $p > p^0$ (стандартное давление) температура плавления понижается.

Мольные энтальпии плавления льда в гидрогелях убывают от Г I к Г II, что, вероятно, связано с повышением количества адсорбированной ("связанной") сополимером хитозан–ПАА воды. В том же порядке изменяются и энтропии плавления.

Сопоставление результатов измерений энтальпии плавления закристаллизованной воды с мольной энтальпией плавления чистой воды позволяет сделать заключение о наличии воды, "связанной" с полимером. Расчеты показывают, что в гидрогеле хитозан–ПВП ее количество составляет 2 мас. %, а в хитозан–ПАА – 11 мас. %. Такое различие в содержании "связанной" воды, по-видимому, объясняется особенностями структуры рассматриваемых гидрогелей. В случае гидрогеля хитозан–ПВП возможна более плотная упаковка макромолекул в результате механического переплетения линейных цепей ПВП и трехмерной сетки хитозана, сшитого глутаровым альдегидом. В случае гидрогеля хитозан–ПАА, образованного цепями привитых сополимеров хитозана с акриламидом, сшитых N,N-метилен-*бис*-акриламидом, образуется более рыхлая полимерная сетка. Привитые цепи ПАА препятствуют плотной упаковке макромолекул, выступая в качестве "распорок" между ними, и доля сольватированных цепей становится выше.

Таблица 2. Стандартные термодинамические функции гидрогеля ГI и ГII, обезвоженных гидрогелей I и II (в стеклообразном состоянии) при 298.15 K (на "условный моль")

T, K	C°_p, Дж/K моль	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(0)$, Дж/K моль	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль
Г I	73.55	6.945	44.69	6.379
Г II	72.94	7.253	44.56	6.033
I	183.1	26.54	172.9	25.00
II	127.0	18.64	119.9	17.09

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

В табл. 2 приведены стандартные термодинамические функции образцов Г I, Г II, I и II. Для расчета термодинамических функций температурные зависимости теплоемкости экстраполировали от температур начала измерения до гелиевых температур по методу Кели–Паркса. При расчете теплоемкости в качестве стандартных веществ были приняты вода, ПВП и ПАА в случае гидрогеля, образцов I и II соответственно. Здесь же представлены стандартные термодинамические функции для $T = 298.15$ K. Расчет энтальпий $H°(T) - H°(0)$ и энтропий $S°(T) - S°(0)$ выполнен численным интегрированием зависимостей $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ [16], функция Гиббса вычислена по значениям энтальпии и энтропии при соответствующих температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Филиппова О.Е.* // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 12. С. 2328.
2. *Kumbar S.G., Kulkarni A.R., Aminabhavi T.M.* // J. Microencapsulation. 2002. V. 19. № 2. P. 173.
3. *Kousaku O., Hideki T., Hiroyuki Y., Ronbunshu K.* // Jpn. J. Polym. Sci. and Technol. 1999. V. 56. № 10. P. 583.
4. *Tanaka Y., Ping Gong J., Osada Y.* // Prog. Polym. Sci. 2005. V. 30. № 1. P. 1.
5. *Berger J., Reist M., Mayer J.M., Felt O., Peppas N.A., Gurny R.* // Eur. J. Pharmaceutics Biopharmaceutics. 2004. V. 57. № 1. P. 19.
6. *Лопатин В.В., Аскадский А.А., Перегудов А.С., Берестнев В.А., Шехтер А.Б.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 12. С. 2079.
7. *Hoffman A.S.* // Adv. Drug Delivery Rev. 2002. V. 43. № 1. P. 3.
8. Вода в полимерах/Под ред. Роуленда С. М.: Мир, 1984.
9. *Погодина Н.В., Павлов Г.М., Бушин С.В., Мельников А.В., Лысенков Е.Б., Нудьга Л.А., Маршева В.Н., Марченко Г.Н., Цветков В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 232.
10. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1.
11. *Смирнова Н.Н., Лебедев Б.В., Коригодский А.Р., Санина Н.Н., Киреев В.В.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1552.
12. *Woo L.J., Yeon K.S., Soo K.S., Moo L.Y., Hyun L.K., Seon K.* // J. Appl. Polym. Sci. 1999.V. 73. № 1. P. 113.
13. *Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф.* // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.
14. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.* // J. Chem. Termodyn. 1997. V. 29. P. 623.
15. *Александров Ю.И.* Точная криометрия органических веществ. Л.: Химия, 1975.
16. *Lebedev B.V.* // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.
17. *Зарудаева С.С., Рабинович И.Б., Хлюстова Т.Б.* // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по термодинамике органических соединений. Горький, 1976. С. 82.
18. *Абрамова Л.И., Байдуков Т.А., Гаспарян Э.П.* Полиакриламид. М.: Химия, 1992.
19. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под. ред. Глушко В.П. М.: Наука, 1978. Т. 1.

Thermodynamic Properties of Chitosan-Based Hydrogels in the Range from $T \longrightarrow 0$ to 350 K

A. E. Mochalova[a], L. V. Nikishchenkova[b], N. N. Smirnova[b], and L. A. Smirnova[a]

[a] *Lobachevskii State University, pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia*

[b] *Research Institute of Chemistry, Lobachevskii State University, pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia*

e-mail: smirnova@ichem.unn.runnet.ru

Abstract—The temperature dependence of heat capacity, temperature, and enthalpy of physical transformations of hydrogels based on the copolymer of acrylamide and chitosan with N,N-methylene-bis(acrylamide) as a crosslinking agent, hydrogels based on the mixture of poly(vinylpyrrolidone) and chitosan with glutaric aldehyde as the crosslinking agent, and dehydrated hydrogels in the range 85–350 K with an error of about 0.2% has been studied with the use of adiabatic vacuum calorimetry. The temperatures and enthalpies of melting of free water in hydrogels have been determined. From the experimental data obtained, the thermodynamic functions $C_p^\circ(T)$, $H°(T) - H°(0)$, $S°(T) - S°(0)$, and $G°(T) - H°(0)$ have been calculated for the temperature range from $T \longrightarrow 0$ to 350 K. The ratio of free and bound water in the hydrogels under study has been determined by calorimetry.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 2, с. 377–380

УДК 541.64:539.2

НОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ CdS НАНОКОМПОЗИТЫ, ОБРАЗУЮЩИЕ ХИРАЛЬНУЮ НЕМАТИЧЕСКУЮ ФАЗУ[1]

© 2007 г. Е. Б. Барматов*, Д. А. Пебалк, М. В. Барматова*****

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

***LG Chem Ltd
123610 Москва, Краснопресненская наб., 12*

****Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5*

Поступила в редакцию 17.05.2006 г.
Принята в печать 03.08.2006 г.

Разработан подход к созданию жидкокристаллических полимерных нанокомпозитов, в которых соединяются уникальные свойства полимерных холестериков и квантовых точек CdS.

В последние годы в физикохимии полимеров развивается новое направление, связанное с получением и исследованием интересного класса гибридных полимерных материалов – полимерных ЖК-нанокомпозитов. В литературе имеется несколько публикаций, посвященных получению термотропных полимерных ЖК-материалов, содержащих наночастицы серебра [1–3], CdSe [4] или CdS [5]. Для ряда нанокомпозитов, различающихся химической природой мезогенных групп, установлены основные закономерности влияния наночастиц на характер упорядочения и температурный интервал стабильности мезофазы, диэлектрические и иные свойства композитов. Главным фактором, определяющим фазовое поведение нанокомпозитов, является взаимодействие полярных групп полимера с поверхностью наночастицы по механизму физической (силы Ван-дер-Ваальса, дипольные взаимодействия, слабые водородные связи) или химической адсорбции.

К настоящему времени детально изучены ЖК-нанокомпозиты, образующие ЖК-фазы двух видов – нематические [1–3, 5] и смектические [4, 5], а также описаны их основные физические характеристики (проводимость, диэлектрические свойства и поведение в магнитном поле [3]). В то же время имеется существенный академический и практический интерес к созданию оптически активных нанокомпозитов, образующих хиральную нематическую *N**-фазу. В первую очередь это связано с необычными оптическими характеристиками полимерных холестериков, которым свойственно селективное отражение циркулярно-поляризованного света и гигантская оптическая активность, а также с возможностью сохранения надмолекулярной спиральной организации в полимерной матрице при охлаждении ниже температуры стеклования. С другой стороны, нанокомпозиты обладают уникальным комплексом оптических, в том числе нелинейно-оптических, и полупроводниковых свойств. Следовательно, получение нового класса композиционных материалов, объединяющих свойства полимерных холестериков и наночастиц представляет существенный интерес. Хиральные полимерные нанокомпозиты могут найти применение как активные среды для создания принципиально новых оптических элементов, включая светоизлучающие полупроводниковые диоды, органические лазеры, высокоэффективные светофильтры и т.д.

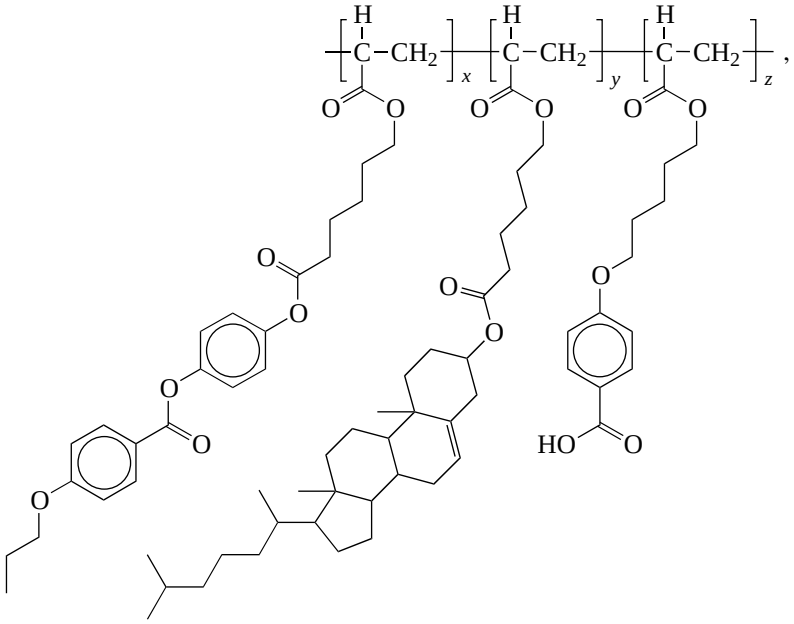
В настоящей работе мы ставили перед собой задачу получения полимерных ЖК-нанокомпозитов, в которых надмолекулярная геликоидальная структура холестериков формируется в присутствии полупроводниковых наночастиц CdS, а также исследование особенностей их фазового поведения и структуры.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32464).

E-mail: ebarmatov@moscow.oilfield.slb.com (Барматов Евгений Борисович).

Для синтеза ЖК-нанокомпозитов П-CdS(f)[2] использовали предложенный в наших предыдущих публикациях [5] подход, включающий три стадии. Первая стадия заключается в синтезе тройного функционализованного ЖК-полимера П, образующего хиральную нематическую фазу [6]. Это достигается введением в состав сополимера нематогенных звеньев (60 мол. %), а также оптически-активных групп холестерола (10 мол. %), ответственных за образование N^*-фазы. Кроме того, полимер содержит функциональные карбоксильные группы (30 мол. %), способные к участию в обменных реакциях с заменой протона на ионы металлов. Полученный таким образом функционализованный ЖК-сополимер П на второй стадии применяли для синтеза ЖК-иономеров путем обменной реакции групп COOH с ацетатом кадмия [6, 7]. Заключительный этап синтеза нанокомпозитов состоит в проведении реакции между металлосодержащими группами иономера П-Cd(f)[3] и газообразным сероводородом [5], в результате чего в полимерной матрице формируются наночастицы CdS.

Химическая структура функционализованного ЖК-сополимера П представлена ниже.



где x = 60 мол. %, y = 10 мол. %, z = 30 мол. %. Его молекулярно-массовые характеристики следующие: M_w = 9800, M_w/M_n = 1.4. Полимер П образует холестерическую мезофазу с температурой просветления, равной 102°C, а его синтез описан в работе [6].

На образование наночастиц CdS сферической формы указывают данные просвечивающей электронной микроскопии. Размеры кристаллитов, рассчитанные по ширине дифракционного пика 2θ = 44.1° с учетом поправки на уширение линий по формуле Дебая–Шерера, составили 3–5 нм. Размер наночастиц CdS практически не зависит от состава композитов и не изменяется в ходе термообработки композита при 100–110°C, что соответствует области изотропного расплава. Стабилизация размеров наночастиц является результатом физической адсорбции макромолекул полимера на поверхности наночастиц CdS [4, 5] и образования "защитной" органической оболочки, которая препятствует их дальнейшей агломерации.

Все синтезированные иономеры и нанокомпозиты образуют хиральную нематическую фазу. Это подтверждается исследованием их оптических свойств, а также данными ДСК и рентгеновского анализа. Холестерическая фаза имеет типичную текстуру в виде маслянистых бороздок, а на спектрах пропускания тонких пленок регистрируются пики селективного отражения света в ближней ИК-области (рис. 1). Теплота плавления

[2]В обозначении композита f – содержание наночастиц CdS, мол. %.

[3]В обозначении иономера f – содержание ионов кадмия, мол. %.

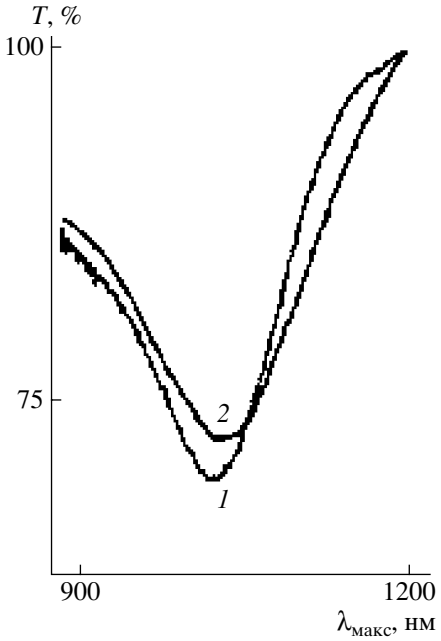


Рис. 1. Спектры пропускания ЖК-иономера П-Cd(2) (*1*) и нанокомпозита П-CdS(2) (*2*).

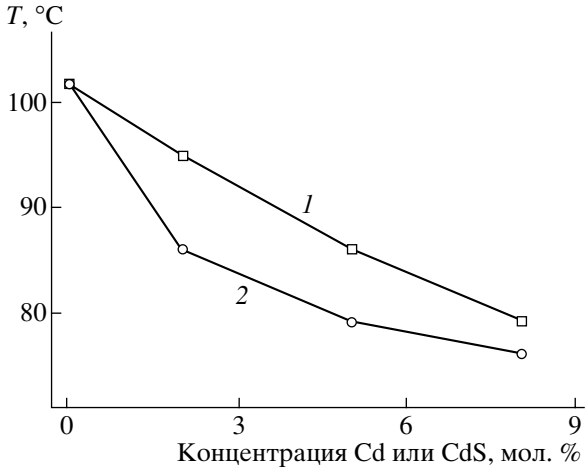


Рис. 2. Влияние концентрации ионов Cd (II) и наночастиц CdS на температуры просветления хиральной нематической фазы иономеров П-Cd (*1*) и нанокомпозитов П-CdS (*2*).

*N**-фазы, согласно данным ДСК, находится в интервале 1.1–1.4 Дж/г, а температура стеклования ЖК-нанокомпозитов и ЖК-иономеров составляет 15–20°C.

Видно, что увеличение содержания ионов кадмия сопровождается уменьшением температуры просветления ЖК-иономера (рис. 2). Обнаруженный характер влияния ионов переходных металлов на фазовое поведение иономеров хорошо согласуется с результатами, полученными в серии наших предыдущих работ [7]. Основная причина сокращения температурного интервала мезофазы заключается в фиксации невыгодных конформаций макромолекул вследствие ионной сшивки полимерных цепей, способности атомов переходных металлов к координационному связыванию с мезогенными группами сополимера, а также образования устойчивых ионных агрегатов (мультиплетов).

Увеличение содержания наночастиц приводит к еще большему понижению температуры просветления. При этом для нанокомпозитов температура просветления оказывается более низкой, чем для ЖК-иономеров П-Cd одинакового состава. Эти данные являются дополнительным указанием на взаимодействие ЖК-полимера П с поверхностью наночастиц. По-видимому, в результате подобного взаимодействия происходит фиксация конформаций макромолекул, не благоприятных для упорядочения мезогенных групп, формирующих ЖК-фазу, что вызывает сокращение температурного интервала ЖК-фазы нанокомпозитов.

Рассмотрим более детально оптические характеристики *N**-фазы исходного сополимера П, иономеров и нанокомпозитов. Характерный вид спектра пропускания ЖК-иономера П-Cd (2) и нанокомпозита П-CdS (2) представлен на рис. 1. Отметим, что спектры были получены “на просвет”, и минимум пропускания соответствует максимуму селективного отражения циркулярно-поляризованного света с длиной волны $\lambda_{макс}$. Полуширина спектра для всех исследованных соединений составляет 80–100 нм, что характерно для полимерных холестериков. На рис. 3 приведены зависимости максимума длины селективного отражения от температуры для ЖК-сополимера П, иономера П-Cd(2) и нанокомпозита П-CdS(2). Для ЖК-сополимера П понижение температуры сопровождается сдвигом $\lambda_{макс}$ в коротковолновую область спектра (на 45 нм), что свидетельствует о незначительной закрутке холестерической спирали. Подобное поведение типично для хиральных нематиков и вызвано увеличением параметра порядка с уменьшением температуры.

Рассмотрение оптических свойств ЖК-иономеров показывает, что при введении ионов кобальта в функционализованный ЖК-сополимер изменяются его оптические свойства. ЖК-иономеры являются монохромными – длина волны селективного отражения света $\lambda_{макс}$ практически не зависит от температуры. Согласно выводам работы [6], это является следствием уникального надмолекулярного строения иономеров. Холестериче-

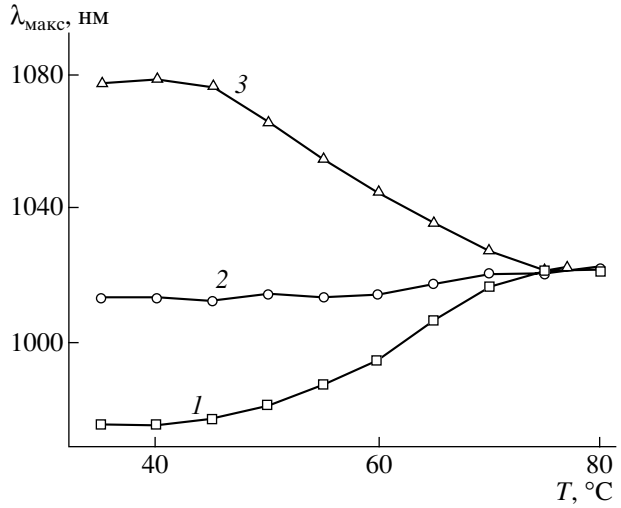


Рис. 3. Температурная зависимость $\lambda_{макс}$ для ЖК-сополимера П (*1*), иономера П-Cd (*2*) и нанокомпозита П-CdS(2) (*3*).

ская спираль в иономерах зафиксирована физической сеткой, образованной с участием ионных агрегатов, которая по степени фиксации полимерных цепей в узлах сетки не уступает ковалентной (химической) сшивке. Поэтому изменение температуры не может существенно влиять на геликоидальную организацию холестериков.

Для хиральных ЖК-нанокомпозитов П-Cd понижение температуры приводит к раскрутке холестерической спирали, что проявляется в заметном росте $\lambda_{макс}$. Данная закономерность могла бы быть объяснена появлением флуктуаций смектического порядка при приближении к переходу *N*–SmA*. Однако, согласно структурным данным, ЖК-нанокомпозиты образуют только *N**-фазу. Следовательно, обнаруженный рост $\lambda_{макс}$ вызван другими причинами, анализ которых составляет предмет нашей дальнейшей работы.

Характерная особенность квантовых частиц – возникновение полосы люминесценции под действием оптического облучения. Исследование спектров люминесценции ЖК-нанокомпозитов П-CdS показало, что при длине волны возбуждения 420 нм максимум эмиссии составляет 530 ± 5 нм и не зависит от состава нанокомпозитов.

Таким образом, в настоящей работе разработан подход к созданию нового класса функциональных полимерных материалов, в которых соединяются уникальные свойства полимерных холестериков и квантовых точек CdS. Это открывает широкие возможности использования полимерных нанокомпозитов для создания полупроводниковых светоиспускающих диодов, органических лазеров и светофильтров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Barmatov E.B., Pebalk D.A., Barmatova M.V.* // Langmuir. 2004. V. 20. № 25. P. 10868.
2. *Барматов Е.Б., Медведев А.С., Пебалк Д.А., Барматова М.В., Никонорова Н.А., Зезин С.Б., Шибаев В.П.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 7. С. 1045.
3. *Barmatov E.B., Pebalk D.A., Barmatova M.V.* // Liq. Cryst. 2006. V. 23. № 9. P. 1059.
4. *Шандрюк Г.А., Ребров А.В., Васильев Р.Б., Дорофеев С.Г., Мерекалов А.С., Гаськов А.М., Тальрозе Р.В.* // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 10. С. 1879.
5. *Медведев А.С.* Дипломная работа. М.: МГУ, 2005.
6. *Barmatov E.B., Barmatova M.V., Moon Bong-Seok, Park Jae-Geun* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 15. P. 5490.
7. *Пебалк Д.А., Барматов Е.Б., Шибаев В.П.* // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 610.

New Polymer Liquid-Crystalline CdS Nanocomposites Forming a Chiral Nematic Phase

E. B. Barmatov[a], D. A. Pebalk[b], and M. V. Barmatova[c]

[a] *Faculty of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

[b] *LG Chem Ltd., Krasnopresnenskaya nab. 12, Moscow, 123610 Russia*

[c] *Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Division, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Lavrent'eva 5, Novosibirsk, 630090 Novosibirsk, Russia*

e-mail: ebarmatov@moscow.oilfield.slb.com

Abstract—A new approach has been developed for the design of liquid-crystalline polymer nanocomposites combining the unique properties of polymer cholesterics and quantum points of CdS.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 2, с. 381–384

УДК 541(64+515)

ПСЕВДОЖИВОЕ РАВНОВЕСИЕ С УЧАСТИЕМ РАДИКАЛОВ РОСТА И МАКРОНИТРОКСИЛОВ РАЗНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ[1]

© 2007 г. М. Ю. Заремский, О. В. Борисова, А. В. Плуталова, В. Б. Голубев

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

Поступила в редакцию 04.07.2006 г.
Принята в печать 08.09.2006 г.

Впервые определены важнейшие константы псевдоживого процесса с участием полиметилакрилатного радикала роста и ПС-макронитроксила на основе 2-метил-2-нитрозопропана: значения константы равновесия между растущими и "спящими" цепями, а также констант скорости рекомбинации акрилатного радикала с ПС-макронитроксилом и распада образующегося аддукта свидетельствуют о том, что полимеризация метилакрилата под действием указанных макронитроксилов может быть эффективным методом синтеза блок-сополимеров.

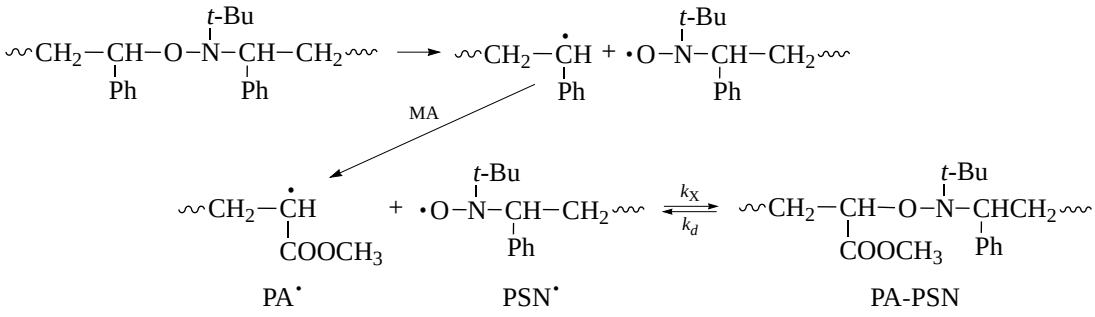
Использование макронитроксилов, т.е. нитроксилов, содержащих полимерный заместитель и образующихся in situ при полимеризации в присутствии спиновых ловушек (нитронов и нитрозосоединений) – одно из новых направлений в области контролируемой полимеризации в условиях обратимого ингибирования. Все исследования в области определения количественных характеристик данных процессов касались только гомополимеризации стирола, т.е такого процесса, в котором реагируют радикал роста и макронитроксил одной полимерной природы – полистирольной (работа [1] и ссылки в ней). В настоящей работе мы, используя ранее разработанные оригинальные подходы [1], впервые определили важнейшие константы псевдоживого процесса с участием радикала роста и макронитроксила различной полимерной природы. На примере полимеризации метилакрилата (**МА**) в присутствии ПС-макронитроксилов найдены значения константы псевдоживого равновесия, а также констант скорости обратимой рекомбинации ПМА-радикала роста с ПС-макронитроксилом и распада образующегося аддукта.

Для определения указанных характеристик мы исследовали полимеризацию МА, инициированную "живым" полистиролом[2], полученным в присутствии 2-метил-2-нитрозопропана. Данный ПС представляет собой макроинициатор, распадающийся при нагревании (120°C) на активный полистирольный радикал и макронитроксил PSN$^{\bullet}$ с полистирольным заместителем. Активный ПС-радикал инициирует полимеризацию МА с образованием акрилатного радикала роста PA$^{\bullet}$; в то время как макронитроксил PSN$^{\bullet}$ не претерпевает изменений, а лишь обратимо рекомбинирует с макронитроксилом с образованием "спящего" аддукта PA-PSN:

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-33069).

E-mail: zaremski@mail.ru (Заремский Михаил Юрьевич).

[2] В работе использовали образцы ПС с $M_n = 11 \times 10^3$. Оценка по экстраполяции M_n полистирола на нулевую конверсию (т.е. на величину, относящуюся собственно к M_n макронитроксила) показывает, что эта величина равна $\sim 5 \times 10^3$.



(1)

Степень проявления псевдоживого механизма и скорость полимеризации акрилата зависят от константы равновесия диссоциации на радикалы аддукта PA-PSN (константы псевдоживого равновесия $K = k_d/k_X$).

Значение K определяли по закону действующих масс. Для этого равновесную концентрацию макронитроксила измеряли непосредственно с помощью ЭПР. Равновесную концентрацию радикалов роста находили из кинетических данных, полученных методом калориметрии; расчет проводили по формуле $w/[M] = k_p[PA^\bullet]$, где $w/[M]$ – приведенная скорость полимеризации, $k_p = 10000$ л/моль с. Концентрацию "спящих" аддуктов полагали равной исходной концентрации аддукта.

Равновесные концентрации радикалов и значения K, найденные для двух систем в стационарной области, приведены в таблице. Видно, что полимеризация происходит на фоне относительно мало меняющейся концентрации свободного нитроксила $[PSN^\bullet] \sim 10^{-5}$–$10^{-4}$ моль/л. Равновесие между ПС-нитроксилом и акрилатным радикалом роста имеет такой же порядок величины $K \sim 10^{-11}$, что и в хорошо изученной псевдоживой системе между 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксилом (**ТЕМПО**) и ПС-радикалом [2], следовательно, полимеризация МА под действием ПС-нитроксилов – это типичный псевдоживой процесс, протекающий в условиях обратимого ингибирования.

Константу скорости обратимого обрыва k_X в данной системе, т.е. константу рекомбинации ПС-макронитроксила с акрилатным макрорадикалом, можно определить методом линеаризации распределения макромолекул по длине цепи ($P(M)$) [3]:

$$\ln P(M) = A - (k_X[PSN^\bullet]/k_p[M])(M/m_{зв}) = A - (1/L)(M/m_{зв}), \quad (2)$$

Равновесные концентрации радикалов роста и макронитроксила и значения K при полимеризации МА ($T = 120$°C)

Концентрация "живого" ПС, ммоль/л	Время, мин	$[PSN^\bullet] \times 10^5$, моль/л	$[PA^\bullet] \times 10^9$, моль/л	$K \times 10^{11}$, моль/л	$\langle K \rangle \times 10^{11}$, моль/л
3	120	4.8	2.0	3.2	2.3 ± 0.7
	180	5.2	1.5	2.6	
	240	5.1	1.2	2.0	
	300	7.0	1.1	2.6	
	360	4.0	1.0	1.3	
6	60	4.5	3.6	2.7	2.8 ± 0.6
	120	5.8	2.2	2.1	
	180	8.2	1.8	2.5	
	240	9.9	1.5	2.0	
	300	18	1.3	2.6	
	360	15	1.2	3.0	

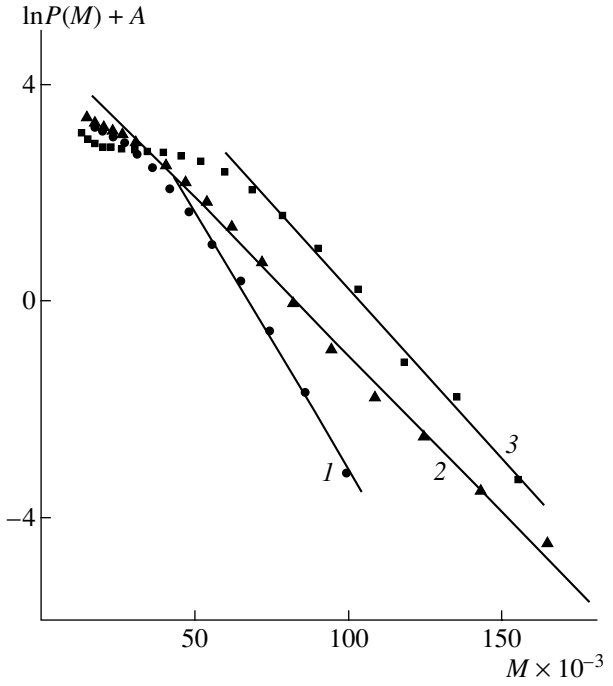


Рис. 1. Кривые распределения макромолекул по длине цепи в координатах уравнения (*2*). Полимер получен в системе МА–5 ммоль/л "живого" ПС при 120°C и конверсии 6 (*1*), 15 (*2*) и 30% (*3*).

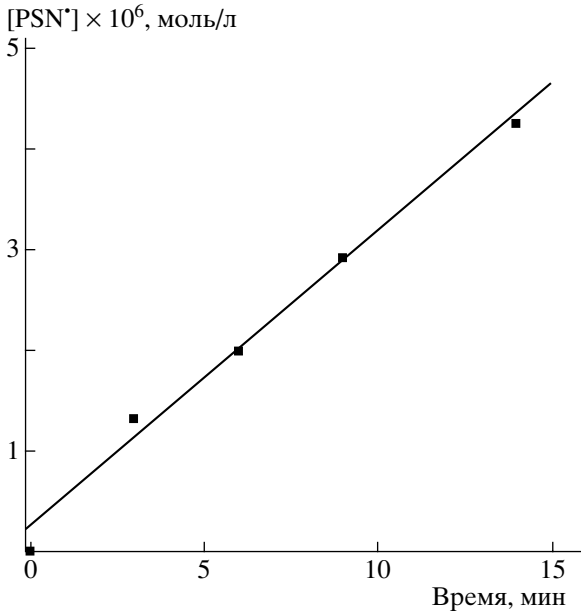


Рис. 2. Зависимость концентрации выделившегося макронитроксила от продолжительности нагревания системы аддукт PA-PSN–хинон в бензольном растворе: [хинон] : [аддукт] = 100, T = 120°C.

где [M] – концентрация мономера, M – молекулярная масса продукта, $m_{зв}$ – эффективная молекулярная масса звена, L – величина ступеньки, на которую прирастает цепь блок-сополимера за время "пробуждения".

Как видно из рис. 1, высокомолекулярные ветви ln$P(M)$ для полимеров, выделенных при конверсии 6, 15 и 30%, хорошо спрямляются в координатах уравнения (2). Найденное на линейных участках ln$P(M)$ значение k_X составляет $(3.7 \pm 1.2) \times 10^6$ л/моль с. Сопоставление этого значения с аналогичным для реакции того же ПС-макронитроксила с ПС-радикалом роста (k_X = $= (2.0 \pm 0.8) \times 10^6$ [3]) показывает, что рекомбинация макронитроксила с ПМА-радикалом происходит несколько быстрее, чем с ПС-радикалом, как и следовало ожидать исходя из активности радикалов.

Зная константу равновесия псевдоживого процесса и константу скорости взаимодействия радикалов PA$^{\bullet}$ и PSN$^{\bullet}$, легко оценить константу скорости распада аддукта PA-PSN: $k_d = K k_X = 9 \times 10^{-5}$ с$^{-1}$.

Чтобы проверить эту важную величину, определяющую активность аддукта PA-PSN как макроинициатора, мы нашли ее также экспериментально с помощью метода конкурентного ингибирования [4]. Скорость распада измеряли при помощи ЭПР, анализируя скорость выделения макронитроксила при нагревании бензольного раствора аддукта в присутствии избытка бензохинона. Кинетическая кривая распада одного из полученных аддуктов приведена на рис. 2. Угол наклона кривой отвечает значению $k_d = (5 \pm 0.5) \times$ $\times 10^{-5}$ с$^{-1}$. Таким образом, определенные совершенно разными способами значения k_d совпали с точностью до коэффициента, равного двум, что свидетельствует о достаточно высокой степени достоверности найденных значений константы равновесия, констант скорости распада и обратимого обрыва.

Из полученных величин следует, что разработанный нами ранее метод контролируемого синтеза полимеров с использованием макронитроксилов может быть успешно применен для контролируемого синтеза блок-сополимеров стирола с акрилатами. Лабильность равновесия между ПС-макронитроксилом и акрилатным радикалом ро-

ста, с одной стороны, и их "спящим" аддуктом, с другой, такова, что период полураспада "спящих" аддуктов блок-сополимера PA-PSN равен 2–3 ч, а величина ступеньки L составляет 120–200 звеньев. Иными словами, по ходу реакции должен реализоваться ступенчатый рост цепи блок-сополимера, и продукт должен непрерывно обогащаться звеньями акрилата.

Авторы выражают благодарность Е.С. Гариной за хроматографический анализ полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Голубев В.Б., Заремский М.Ю., Орлова А.П., Оленин А.В.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 3. С. 491.
2. *Заремский М.Ю., Голубев В.Б.* // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1689.
3. *Заремский М.Ю.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 3. С. 404.
4. *Королев Г.В., Березин М.П., Бакова Г.М., Кочнева И.С.* // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 12. С. 2190.

Pseudoliving Equilibrium Involving Propagating Radicals and Macronitroxides of Various Chemical Natures

M. Yu. Zaremski, O. V. Borisova, A. V. Plutalova, and V. B. Golubev

Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia
e-mail: zaremski@mail.ru

Abstract—The most important constants of the pseudoliving process involving a poly(methacrylate) propagating radical and a polystyrene macronitroxide based on 2-methyl-2-nitrosopropane have been first determined. These are the constant of equilibrium between propagating and dormant chains and the rate constants of recombination of an acrylate radical with the polystyrene macronitroxide and of decomposition of the resulting adduct. The values obtained demonstrate that the polymerization of methyl acrylate mediated by the above-mentioned macronitroxides may be an efficient method for the synthesis of block copolymers.

Сдано в набор 09.10.2006 г. Подписано к печати 19.12.2006 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Цифровая печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 6.4 тыс. Уч.-изд. л. 24.1 Бум. л. 12.0
Тираж 244 экз. Зак. 2050

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, 2007, том 49, № 3, с. 389–396

СИНТЕЗ, ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+127):547(538.141+245)

ГЕТЕРОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

© 2007 г. И. А. Грицкова*, В. С. Папков, И. Г. Крашенинникова***, А. М. Евтушенко*****

**Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова*
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

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

****Московский государственный университет технологий и управления*
109004 Москва, ул. Земляной вал, 73

Поступила в редакцию 10.07.2006 г.
Принята в печать 10.10.2006 г.

Исследована гетерофазная полимеризация стирола в присутствии в качестве ПАВ кремнийорганических соединений, отличающихся друг от друга растворимостью в водной и стирольной фазах и поверхностной активностью на границе раздела фаз. Показано, что устойчивость полимерных суспензий, полученных в присутствии нерастворимых в воде кремнийорганических соединений, значительно выше, чем в присутствии растворимых в органической и водных фазах кремнийорганических ПАВ. В первом случае образуются суспензии с более узким распределением частиц по размерам. Исследована стабильность полимерных микросфер, полученных при различных объемных соотношениях мономер : вода. Установлено, что увеличение концентрации мономера выше 25 об. % приводит к потере устойчивости системы.

Гетерофазная (эмульсионная и суспензионная) полимеризация является основным методом синтеза полимерных микросфер с узким распределением частиц по размерам, которые широко используют в биотехнологии в качестве носителей биолигандов [1–3]. Высокие требования, предъявляемые к этим частицам, а именно, определенный диаметр, устойчивость в слабых растворах электролитов на всех этапах получения тест-систем с сохранением узкого распределения по диаметрам, отсутствие остаточного мономера и содержание функциональных групп на поверхности, предопределяют выбор условий их синтеза [4].

В качестве ПАВ желательно использовать вещества, не растворимые в воде, но образующие прямые эмульсии, чтобы формирование частиц происходило по одному механизму – только из микрокапель мономера [5].

Для этой цели в настоящей работе предложены кремнийорганические вещества различного строения, которые не совместимы с образующимся полимером и могут принимать участие в формировании прочного межфазного адсорбционного слоя на поверхности ПМЧ уже при низких конверсиях мономера.

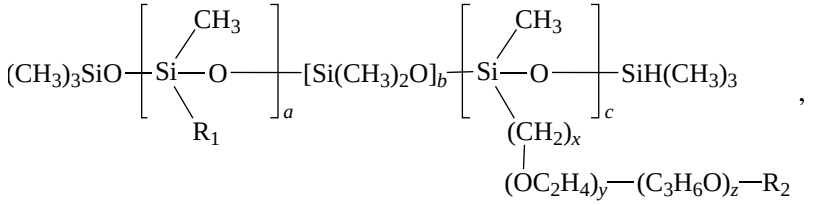
E-mail: krosha 20051@yandex.ru (Крашенникова Ирина Геннадьевна).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол квалификации ч., стабилизированный гидрохиноном, очищали от стабилизатора 10%-ным раствором щелочи, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, осушали прокаленным хлоридом кальция и дважды переконденсировали в вакууме. Мономер имел $T_{кип}$ = = 145°C, d_4^{20} = 0.909 г/см^3, n_D^{20} = 1.5462. Инициатор – персульфат калия, х.ч.

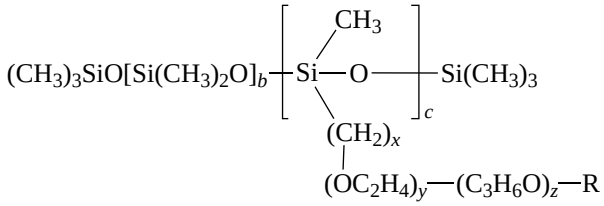
Использовали следующие поверхностно-активные вещества.

Полиоксиалкиленорганосилоксановый блоксополимер 1 (**ПОС-1**) общей формулы



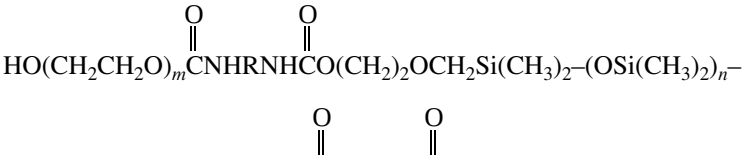
(R_1 и R_2 = C_{12}–C_{18}, a = 9–10, b = 7–8, c = 5–7, x = 8–10, y = 15–17, z = 17–19).

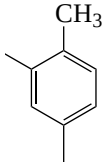
Полиоксиалкиленорганосилоксановый блоксополимер 2 (**ПОС-2**) с M_w = 12.6 × 10^3, $K_в/K_м$ = = 0.65 общей формулы



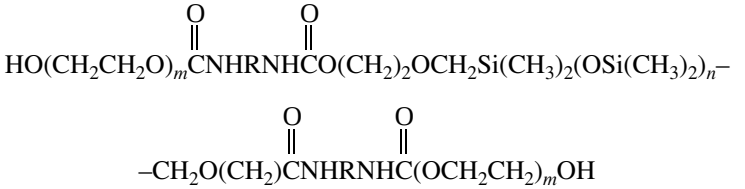
(R = C_{12}–C_{18}, b = 7–8, c = 5, x = 8–10, y = 15–17, z = 17–19) имел M_w = 10.6 × 10^3, отношение растворимости ПАВ в воде и мономере $K_в/K_м$ = 0.23.

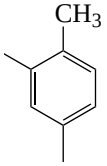
Трехблочный полиэтиленоксидсилоксануретановый сополимер 1 (**ПЭСУ-1**) с M_w = 3.3 × 10^3, $K_в/K_м$ = 5.82 общей формулы



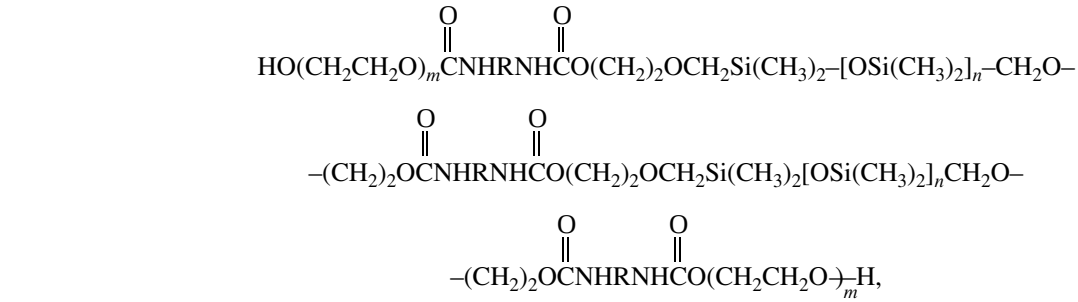
где n = 5, m = 27, R =  .

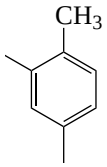
Трехблочный полиэтиленоксидсилоксануретановый сополимер 2 (**ПЭСУ-2**) с M_w = 3.2 × 10^3, $K_в/K_м$ = 0.42 общей формулы



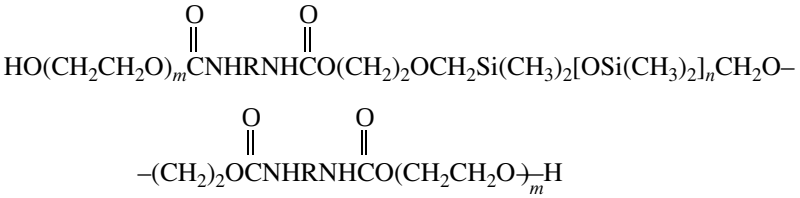
Здесь $n = 21$, $m = 13$, R =  .

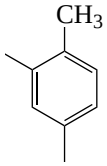
Полиэтиленоксидсилоксануретановый сополимер (**ПЭСУ-3**) с $M_w = 4.7 \times 10^3$, $K_в/K_м = 0.1$ общей формулы



где $n = 21$, $m = 7$, R =  .

Полиэтиленоксидсилоксануретановый сополимер (**ПЭСУ-4**) с $M_w = 2.8 \times 10^3$, $K_в/K_м = 0.01$ общей формулы



Здесь $n = 21$, $m = 7$, R =  .

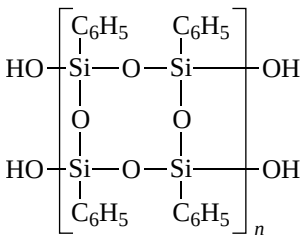
Полиметилсилоксановая жидкость ПМС-300 общей формулы

где $n = 82$–130, промышленный продукт квалификации х.ч.

α,ω-Дигидроксиполидиметилсилоксаны (**ГПДС**) общей формулы

в которой $n = 270$ (ГПДС-1), $M_w = 2.0 \times 10^4$, $K_в/K_м = 10^{-5}$; $n = 4$–6 (ГПДС-2), $M_w = 380$, $K_в/K_м = 10^{-5}$ и $n = 2$–8 (ГПДС-3), $M_w = 560$, $K_в/K_м = 10^{-5}$.

Циклический олигофенилсилсесквиоксан (**ОФС**) с $M_w = 15.5 \times 10^2$, $K_в/K_м = 8.8 \times 10^{-3}$ общей формулы



$n = 3, 4$.

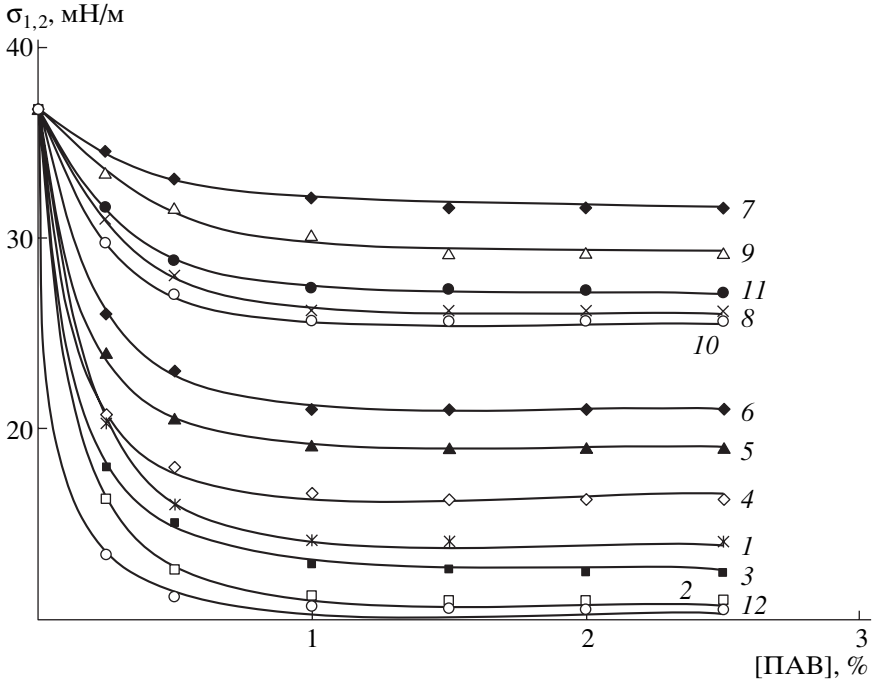
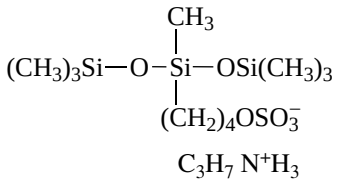


Рис. 1. Изотермы межфазного натяжения $\sigma_{1,2}$ на границе стирольный раствор ПАВ–вода: *1* – ПОС-1, *2* – ПОС-2, *3* – ПЭСУ-1, *4* – ПЭСУ-2, *5* – ПЭСУ-3, *6* – ПЭСУ-4, *7* – ПМС-300, *8* – ГПДС-1, *9* – ГПДС-2, *10* – ГПДС-3, *11* – ОФС, *12* – СГЭСЭ.

Алкиламмониевая соль силоксангексилсульфоэфира (**СГЭСЭ**) квалификации х.ч. общей формулы



Скорость гетерофазной полимеризации измеряли дилатометрически, межфазное натяжение определяли методом сталагмометрии, диаметр латексных частиц характеризовали методом лазерной спектроскопии, ММ полистирола определяли методом ГПХ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования были начаты с изучения коллоидно-химических свойств ПАВ, необходимых для выбора условий проведения полимеризации.

Все кремнийорганические ПАВ, за исключением ПСЭУ-1, лучше растворимы в стироле, чем в воде, что отличает их от обычно используемых в эмульсионной и суспензионной полимеризации ПАВ.

Изотермы межфазного натяжения исследуемых ПАВ представлены на рис. 1. Видно, что некоторые кремнийорганические ПАВ (ПОС-1, ПОС-2, ПЭСУ-1, ПЭСУ-2, СГЭСЭ) понижают межфазное натяжение $\sigma_{1,2}$ до значений, близких к наблюдаемым на границе стирол–водный раствор ионогенных и неионных эмульгаторов. ОФС, ПМС-300, ГПДС обладают более слабыми поверхностно-активными свойствами на исследуемой границе и понижают межфазное натяжение до значений, характерных для растворов типичных стабилизаторов, таких как поливиниловый спирт, желатина (25 мН/м).

По изотермам межфазного натяжения были рассчитаны максимальная адсорбция ПАВ Γ_{max} и поверхностная активность ПАВ *G*. Наибольшие значения Γ_{max} имеют ПОС-2 (38.5×10^{-6} моль/м^2) и ПОС-1 (37.6×10^{-6} моль/м^2).

В статических условиях (без перемешивания) на границе раздела при осторожном наслаивании стирола на водную фазу и при введении растворимых в воде и в стироле ПАВ в ту фазу, где они ме-

нее растворимы, наблюдалось образование микроэмульсии.

Традиционный подход к выбору ПАВ для проведения гетерофазной полимеризации гидрофобных мономеров не позволяет рекомендовать практически все эти вещества для стабилизации частиц суспензии из-за их невысоких поверхностно-активных свойств. Однако, учитывая их возможное участие в формировании прочного межфазного адсорбционного слоя на поверхности ПМЧ, была проведена полимеризация стирола в условиях, обычно используемых для синтеза полимерных суспензий.

На рис. 2а приведены кинетические кривые конверсия–время, полученные при разных объемных соотношениях мономер : водная фаза при использовании в качестве стабилизатора ПОС-1. Видно, что при всех объемных соотношениях мономер : вода полимеризация протекает с небольшим индукционным периодом и постоянной скоростью до конверсии мономера ~80–96% за 8–9 ч.

Но с увеличением объемного соотношения мономер : водная фаза из-за понижения числа частиц уменьшается скорость полимеризации и понижается их устойчивость в процессе синтеза. Уже при конверсии мономера 20–25% и объемном соотношении мономер : водная фаза, равном 1 : 6, 1 : 4, 1 : 2, образуется коагулюм. Гистограммы распределения частиц полимерных суспензий по размерам, полученных в присутствии ПОС-1, приведены на рис. 3.

Кривые конверсия–время в присутствии ПОС-2 приведены на рис. 2б. Отличие ПОС-2 от ПОС-1 состоит в том, что ПОС-2 более гидрофобен из-за наличия в молекуле алкильного радикала R_1. Видно, что при объемном соотношении мономер : водная фаза = 1 : 9 и 1 : 6 полимеризация протекает с небольшим индукционным периодом, как и в присутствии ПОС-1, и постоянной скоростью до конверсии мономера 93–98% за 7 ч. С увеличением содержания мономера при объемном соотношении фаз 1 : 4 и 1 : 2 скорость полимеризации понижается, и через 7 ч конверсия мономера составляет только 55–62%. С увеличением содержания мономера уменьшается устойчивость частиц в процессе синтеза, и при объемном соотношении мономер : водная фаза = = 1 : 4 и 1 : 2 уже при конверсии мономера 30–35% наблюдалось образование коагулюма.

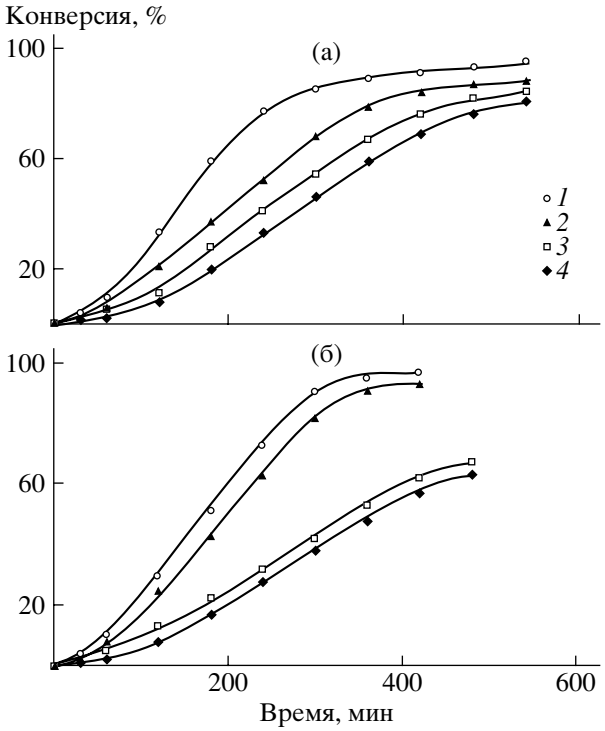


Рис. 2. Зависимость конверсии мономера от времени полимеризации при [ПОС-1] = 1% (а) и [ПОС-2] = 1% (б). $[K_2S_2O_8]$ = 1 мас. % в расчете на стирол. T = 70°C, объемное соотношение фаз мономер : вода 1 : 9 (*1*), 1 : 6 (*2*); 1 : 4 (*3*) и 1 : 2 (*4*).

При объемном соотношении мономер : водная фаза, равном 1 : 4 и 1 : 2, получено широкое распределение частиц по размерам, диаметр частиц изменяется в диапазоне 0.2–1.2 мкм (рис. 3д, 3е).

Данные по полимеризации стирола в присутствии еще более гидрофобного ОФС в качестве стабилизатора представлены на рис. 4. При полимеризации стирола в присутствии ОФС характер кривой конверсия–время был такой же, как и при стабилизации частиц суспензии ПОС-1 и ПОС-2. Конверсия мономера 82–100% достигалась за 7–9 ч при объемном соотношении мономер : водная фаза 1 : 9, 1 : 6 и 1 : 4. С увеличением содержания мономера скорость полимеризации тоже уменьшалась и понижалась устойчивость частиц в процессе синтеза. При объемном соотношении фаз, равном 1 : 2, происходило образование коагулюма при конверсии мономера 25–30%.

Характеристики полимерных дисперсий, полученных при объемном соотношении мономер : водная фаза, равном 1 : 9, 1 : 6, 1 : 4 и 1 : 2, представлены в табл. 1. Видно, что наиболее устойчи-

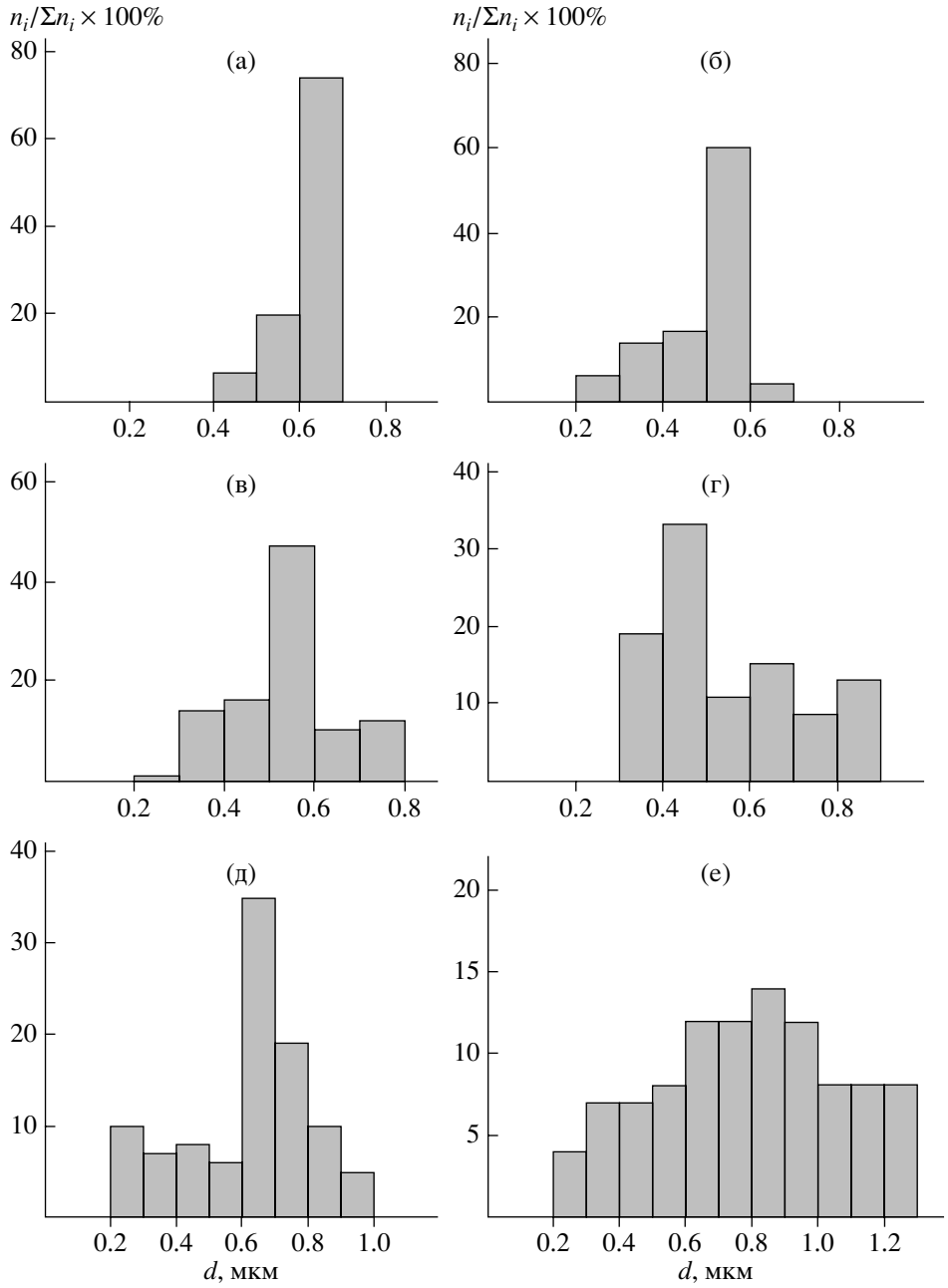


Рис. 3. Гистограммы распределения частиц полимерных суспензий по размерам, полученных в присутствии ПОС-1 (а–г) и ПОС-2 (д, е). Объемное соотношение фаз 1 : 9 (а), 1 : 6 (б), 1 : 4 (в, д) и 1 : 2 (г, е).

вые суспензии в процессе синтеза образуются при использовании в качестве стабилизатора ОФС. Реакционная система не содержит коагулюма в отличие от суспензий, полученных в присутствии ПОС-1 и ПОС-2.

Кривые конверсия–время для полимеризации стирола в присутствии ПЭСУ-3, ПЭСУ-4, ПМС-300 и ГПДС отличаются друг от друга длиной стационарного участка, соответствующей постоянной скорости полимеризации. До практически полной конверсии полимеризация протекает за 8–9 ч. Свойства полимерных суспензий приведены в табл. 2. С увеличением концентрации ПАВ и уменьшением его растворимости в воде распределение частиц по размерам становится у́же, а диаметр частиц – меньше.

В присутствии алкиламмониевой соли СГЭСЭ в качестве ПАВ полимеризация стирола протека-

Таблица 1. Характеристики полимерных суспензий, полученных в присутствии кремнийорганических ПАВ

ПАВ	Объемное соотношение фаз стирол : вода	Средний диаметр частиц D_n, мкм	Полидисперсность	Скорость полимеризации $w_n \times 10^3$, моль/л с	$M_w \times 10^{-5}$	Содержание коагулюма в суспензии, %
ОФС	1 : 9	0.4	1.05	3.6	3.2	–
	1 : 4	0.5	1.10	2.7	5.3	–
ПОС-1	1 : 9	0.6	1.1	4.7	5.3	12
	1 : 4	0.7	1.8	4.3	6.2	22
ПОС-2	1 : 9	0.6	1.11	3.7	3.0	7
	1 : 4	0.65	1.3	2.9	4.7	15
ПЭСУ-1	1 : 9	0.4	1.1	4.3	1.6	16
	1 : 4	0.6	1.3	3.9	2.2	30
ПЭСУ-2	1 : 9	0.4	1.02	3.1	3.2	Следы
	1 : 4	0.5	1.05	2.6	4.1	17

Таблица 2. Характеристики полимерных суспензий, полученных в присутствии кремнийорганических веществ

Стабилизатор	Объемное соотношение фаз стирол : вода	[ПАВ], мас. % в расчете на стирол	Содержание коагулюма, %	$M_w \times 10^{-5}$	Скорость полимеризации, %/мин	Средний диаметр частиц D_n, мкм	Коэффициент полидисперсности
ГПДС-1	1 : 4	1	7	3.56	0.35	0.76	1.13
	1 : 9	1	Следы	1.91	0.40	0.44	1.23
	1 : 9	3	–	1.35	0.44	0.33	1.04
ГПДС-2	1 : 4	1	7	2.82	0.26	0.67	1.11
	1 : 9	1	Следы	2.65	0.39	0.42	1.06
	1 : 9	3	–	2.18	0.61	0.44	1.02
ПМС-300	1 : 4	1	12	2.49	0.50	0.53	1.03
	1 : 9	1	8	2.25	0.50	0.31	1.04
	1 : 9	8	–	2.06	0.50	0.31	1.03
ГПДС-3	1 : 4	1	6	3.71	0.48	0.50	1.05
	1 : 9	1	Следы	3.45	0.67	0.42	1.02
	1 : 9	2	–	3.23	0.67	0.33	1.01
ПЭСУ-3	1 : 4	1	14	2.29	0.44	0.50	1.39
	1 : 9	1	Следы	2.20	0.46	0.39	1.09
	1 : 9	2	–	2.15	0.47	0.32	1.05
ПЭСУ-4	1 : 4	1	17	2.59	0.40	0.72	1.04
	1 : 9	1	Следы	2.40	0.40	0.47	1.05
	1 : 9	8	–	2.07	0.45	0.32	1.01
СГЭСЭ	1 : 9	1	–	5.0	1.2	0.46	1.05

ет со скоростью, типичной для эмульсионной полимеризации, размер частиц полимерной суспензии равен 0.2 мкм.

Полученные в присутствии кремнийорганических стабилизаторов частицы имеют сферическую форму. Средний диаметр частиц составляет 0.4–0.7 мкм, их распределение по диаметрам значительно у́же по сравнению с распределением частиц по диаметрам суспензий, получаемых в присутствии ПВС или желатины.

Значения ММ полистирола, полученного в присутствии кремнийорганических ПАВ, близки и находятся в диапазоне значений ММ, обычно наблюдаемых при суспензионной полимеризации

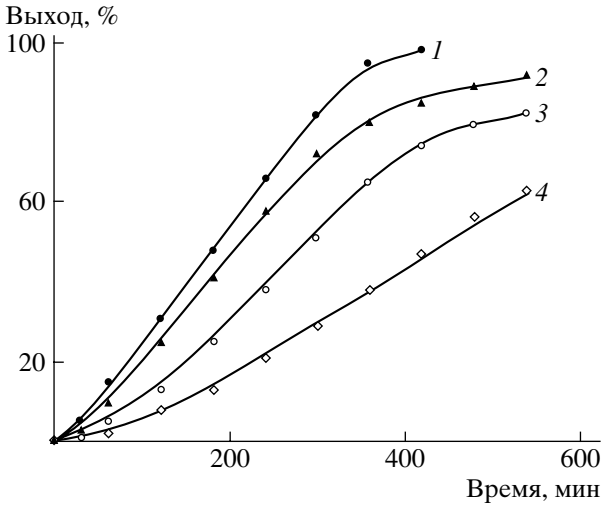


Рис. 4. Зависимость выхода полимера от времени полимеризации при [ОФС] = 1%, $[K_2S_2O_8]$ = 1 мас. % в расчете на стирол. T = = 80°C, объемное соотношение стирол : вода 1 : 9 (*1*), 1 : 6 (*2*), 1 : 4 (*3*) и 1 : 2 (*4*).

в присутствии традиционных ПАВ (ПВС, желатина) – $(200–600) \times 10^3$.

На примере полимеризации стирола в присутствии не растворимого в воде кремнийорганического ПАВ (ОФС) показано, что средний размер полимерных микросфер не изменяется в ходе полимеризации и составляет 0.4–0.5 мкм. С повышением концентрации $K_2S_2O_8$ скорость полимеризации возрастает пропорционально степени 0.5, и устойчивость полимерных суспензий увеличивается.

Полученные результаты позволяют предположить, что в присутствии кремнийорганических соединений полимеризация протекает в ПМЧ, образованных из микрокапель мономера. Кинетические закономерности полимеризации аналогичны наблюдаемым при полимеризации стирола в присутствии ионогенных ПАВ. Для синтеза полимерных суспензий с узким распределением частиц по диаметрам целесообразно использовать кремнийорганические ПАВ, не растворимые в воде.

Авторы выражают благодарность В.В. Северному и А.А. Жданову за предоставление образцов кремнийорганических ПАВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Черкасов В.Р., Чалых Ф.Е.* // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 2. С. 178.

2. *Грицкова И.А., Крашенинникова И.Г., Аль-Хаварин Д.И., Нусс П.В., Дорохова Е.А., Гжива Никсиньска И.* // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. № 2. С. 182.

3. *Прокопов Н.И.* Дис. … д-ра хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1999.

4. *Grickowa I.A., Gizywa E., Ligocki M., Kraseninnikowa I.G.* // Polymery. 1991. № 11–12. P. 418.

5. *Крашенинникова И.Г.* Дис. … канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1991.

Heterophase Polymerization of Styrene in the Presence of Organosilicon Compounds of Various Natures

I. A. Gritskova[a], V. S. Papkov[b], I. G. Krasheninnikova[c], and A. M. Evtushenko[c]

[a] *Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology, pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia*

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

[c] *Moscow State University of Technologies and Management, ul. Zemlyanoi val 73, Moscow, 109004 Russia*

e-mail: krosha20051@yandex.ru

Abstract—The heterophase polymerization of styrene has been carried out in the presence of surfactants—organosilicon compounds with different solubilities in aqueous and styrene phases and surface activities at the interface. It has been demonstrated that the stability of polymer suspensions prepared with water-insoluble organosilicon compounds is much higher than that in the presence of organosilicon surfactants soluble in organic and aqueous phases. In the former case, suspensions with narrower particle-size distributions are produced. The stability of polymer microspheres prepared at various monomer-to-water volume ratios has been tested. An increase in the monomer concentration above 25 vol % leads to the loss of system stability.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 3, с. 397–404

УДК 541(64+515):542.952

КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ИНИЦИИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ ВАРЬИРУЕМОГО СОСТАВА[1]

© 2007 г. Г. В. Королев, М. Л. Бубнова, Л. И. Махонина

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

Поступила в редакцию 13.07.2006 г.
Принята в печать 18.10.2006 г.

Ингибиторным методом с использованием 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила в качестве вещества – счетчика свободных радикалов измерены константы скорости инициирования при 60°C ряда виниловых мономеров (стирол, бутилакрилат, винилацетат, метил-, бутил- и лаурилметакрилаты) и их смесей с дивинильным (сеткообразующим) мономером – диметакрилатом триэтиленгликоля при варьировании мольного соотношения компонентов бинарной смеси от 0 до 100%. Получены данные о вязкости при разной температуре и энергии активации вязкого течения исследуемых мономеров. Установлена связь между константами скорости инициирования и вязкостью среды, используемая для трактовки механизма выхода радикалов из клетки в модели Франка–Рабиновича с учетом эффектов, обусловленных образованием межмолекулярных ассоциатов в исследуемых системах.

Наиболее распространенными вещественными инициаторами I радикальной полимеризации являются соединения (пероксиды, азодинитрилы и другие), способные генерировать реакционноспособные свободные радикалы R_i путем гомолитического разложения по схеме

$$I \xrightarrow{k_d} [\dot{R}_i + \dot{R}_i] \xrightarrow{k_i} \dot{R}_i + \dot{R}_i \quad (1)$$

$$\hookrightarrow \text{продукты нерадикального типа} \quad (1')$$

Здесь в квадратных скобках – радикальная пара в первый момент после разрыва ковалентной связи в молекуле I, когда оба $\dot{R}_i$ еще не успели продиффундировать друг от друга на "безопасное" расстояние, резко снижающее вероятность протекания побочной реакции (1') типа обратной рекомбинации $\dot{R}_i$, диспропорционирования и т.д. Из-за наличия побочного процесса (1') величина реальной константы скорости инициирования k_i всегда меньше величины константы скорости генерирования радикалов k_d и отношение $k_i/2k_d = f$, называемое эффективностью инициирования, соответственно всегда меньше единицы (следует отметить, что k_i относится к превращению комплекса $[\dot{R}_i + \dot{R}_i]$, а не к бимолекулярной реакции $\dot{R}_i + \dot{R}_i$, и поэтому имеет ту же размерность мономолекулярной константы скорости, что и k_d).

Расчеты по известной теории Франка–Рабиновича, базирующейся на так называемой "клеточной модели", позволяют для случая типичных маловязких жидкостей оценить величину f как близкую к 0.5. Относительно немногочисленные экспериментальные измерения f дают интервал $0.5 \le f \le 0.8$, что можно считать достаточно хорошим согласием с оценкой по теории Франка–Рабиновича. При этом теория предсказывает уменьшение величины f с ростом вязкости реакционной среды. Другие параметры, определяющие структурно-физические (и соответственно диффузионные) свойства жидких сред, в существующих на сегодняшний день подходах не рассматриваются.

Радикальная полимеризация (и сополимеризация) является в настоящее время объектом повышенного интереса для математического моделирования как с целью выявления и углубленного

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Московской области (код проекта 04-03-97253-р2004наукоград_а).

E-mail: bml@icp.ac.ru (Бубнова Мария Львовна).

изучения детального механизма (особенно применительно к вариантам "живой" радикальной полимеризации), так и с целью технологического применения для разработки рациональных режимов работы промышленных реакторов и для создания управляющих программ. Проблема математического моделирования привела к необходимости уточнения численных значений констант скорости элементарных стадий процессов радикальной полимеризации. Особенно это относится к величинам k_i, литературные данные о которых чрезвычайно малочисленны и ненадежны.

Цель настоящего исследования – прямое экспериментальное измерение численных значений k_i для систематического набора мономеров с вязкостью, изменяющейся в достаточно широких пределах, и для бинарных смесей этих мономеров различного состава. Следует особо отметить, что для бинарных смесей мономеров, типичных для радикальной сополимеризации, данные о k_i в литературе вообще отсутствуют. Инициатором был выбран ДАК, у которого величина k_d, судя по литературным данным, практически не зависит от природы растворителя, так что влияние реакционной среды на k_i в этом случае связано с f. Величину k_i определяли ингибиторным методом с использованием стабильного иминоксильного радикала $\dot{X}$ – 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (**ТЕМПО**) в качестве вещества-счетчика активных свободных радикалов $\dot{R}_i$ и $\dot{R}_M$ (последние образуются в результате присоединения $\dot{R}_i$ к молекулам мономеров M по реакции $\dot{R}_i + M \longrightarrow \dot{R}_M$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили диметакрилат триэтиленгликоля (**ТГМ-3**), алкилметакрилаты с различной длиной алкильного заместителя ($-CH_3$ – метилметакрилат (**ММА**), $-C_4H_9$ – бутилметакрилат (**БМА**), $-C_{12}H_{25}$ – лаурилметакрилат (**ЛМА**)), бутилакрилат (**БА**), винилацетат (**ВА**) и стирол, а также бинарные смеси каждого из мономеров с ТГМ-3 мольного состава: 0.25, 0.50 и 0.75.

ММА и БМА ("Aldrich"), БА ("Lancaster"), стирол и ВА (Россия) очищали по известным методикам [1], мономеры перегоняли непосредственно перед экспериментом. В случае стирола дополнительно проводили преполимеризацию в токе аргона при 80°C с последующей переморозкой нужного количества мономера на вакуумной установке. ТГМ-3 ("Aldrich", 95%) и ЛМА ("Aldrich", 96%) использовали без дополнительной очистки. ДАК предварительно перекристаллизовывали из насыщенных растворов в этаноле, бензоле и ацетоне. Полимеризацию осуществляли при [ДАК] = = 0.02 моль/л. Использовавшийся в качестве ингибитора ТЕМПО очищали возгонкой.

Кинетику гомо- и сополимеризации исследовали методом прецизионной изотермической калориметрии (установка ДАК-1-1 типа Кальве) при 60°C. Реакционную смесь заливали в стеклянные ампулы, вакуумировали до давления не выше 1 Па, несколько раз замораживая в жидком азоте и размораживая. Затем ампулы отпаивали, помещали в ячейку микрокалориметра и регистрировали кинетику тепловыделения в непрерывном режиме.

Кинематическую вязкость мономеров η находили методом капиллярной вискозиметрии по времени истечения известного объема жидкости через капиллярную трубку с помощью стеклянного вискозиметра ВПЖ-2 в интервале 20–60°C. Время истечения – не менее 140 с, температуру измеряли с точностью до 0.1°C.

Величину k_i определяли из данных по кинетике полимеризации в присутствии добавок $\dot{X}$ на самых ранних стадиях превращения (при конверсии $C < 1\%$) по величине периода индукции τ. Величина τ, зависящая от $[\dot{X}]$ (см. ниже), в условиях полного линейного обрыва цепей, т.е. когда все свободные радикалы инактивируются исключительно по реакции

$$\dot{R} + \dot{X} \xrightarrow{k_x} RX \qquad (2)$$

($\dot{R}$ – обобщенное обозначение R_i и R_M), связана со скоростью инициирования w_i очевидным выражением

$$\mu[\dot{X}] = \int_0^{\tau} w_i dt \qquad (3)$$

Здесь μ – стехиометрический коэффициент вещества-счетчика (ингибитора), т.е. число активных свободных радикалов, дезактивируемых в акте (2); очевидно, что для стабильных свободных радикалов $\dot{X}$ величина $\mu = 1$. Условием полного линейного обрыва цепей, т.е. дезактивации $\dot{R}$ исключительно по реакции (2), служит согласно теории цепных неразветвленных реакций неравенство

$$\sqrt{w_i k_t} \ll k_x[\dot{X}], \tag{4}$$

где k_t – константа скорости квадратичной гибели $\dot{R}$ по реакции

$$\dot{R} + \dot{R} \xrightarrow{k_t} \text{гибель}$$

Экспериментально достаточно точное выполнение условия (4) проявляется как троекратное снижение скорости w_x полимеризации в присутствии ингибитора по сравнению со скоростью w_0 неингибированной полимеризации в тех же условиях. Иными словами, критерием полного линейного обрыва может служить соотношение

$$w_x/w_0 \le 0.3, \tag{4'}$$

которое легко отслеживается экспериментально. Интегрирование уравнения (3) с учетом известного закона расходования инициатора по реакции (1)

$$w_i = k_i[I]_0 e^{-k_d t} \tag{5}$$

приводит к выражению

$$\tau = -(k_d)^{-1} \ln\left[1 - \frac{\mu[\dot{X}]_0 k_d}{2[I]_0 k_i}\right] \tag{6}$$

При условии

$$\tau < 0.1(k_d)^{-1} \tag{7}$$

уравнение (6) с погрешностью меньше 5% аппроксимируется формулой

$$\tau = \frac{\mu[\dot{X}]_0}{[I]_0 k_i},$$

откуда

$$k_i = \frac{\mu[\dot{X}]_0}{[I]_0 \tau}, \tag{8}$$

очень удобной для определения k_i по экспериментально измеряемым величинам τ. При этом необходимо лишь строго соблюдать условие (7), т.е. использовать достаточно низкие исходные концентрации $\dot{X}$, но при этом не выходящие за пределы, обеспечивающие выполнение соотношения (4).

Независимым путем определения k_i может служить линеаризованный закон нарастания скорости в условиях полного линейного обрыва цепей:

$$(w/[M])^{-1} = \frac{\mu k_x[\dot{X}]_0}{k_p k_i [I]_0} - \frac{k_x}{k_p} t, \tag{9}$$

легко получающийся из общеизвестного выражения теории цепных неразветвленных реакций

$$w = \frac{k_p[M] w_i}{\mu k_x[\dot{X}]}, \tag{10}$$

если условия выбраны таким образом, что величина w_i на данном отрезке времени сохраняет постоянное значение. Тогда текущая концентрация $[\dot{X}]$ в любой момент времени определяется формулой

$$[\dot{X}] = [\dot{X}]_0 - w_i t = [\dot{X}]_0 - k_i[I]_0 t, \tag{11}$$

подстановка которой в уравнение (10) дает выражение (9).

Отрезок времени $t_1 \le t \le t_2$, в течение которого правомерно применение уравнения (9), ограничен со стороны малых времен величиной t_1, начиная с которой регистрируются достоверные величины $w/[M]$, и со стороны больших времен величиной t_2, после которой перестает выполняться критериальное условие (4'). При этом $t_1 < \tau$ и t_2 соизмеримо или несколько превышает регистрируемую визуально величину периода индукции. Существование ограничения t_1 связано с тем, что при $t \ll \tau$ полимеризация протекает в режиме очень коротких цепей (единицы звеньев). Это искажает результаты измерения $w/[M]$ из-за высокого

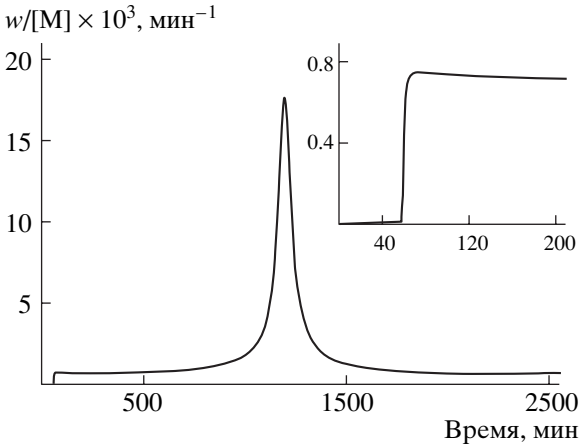


Рис. 1. Типичная кинетическая кривая в координатах приведенная скорость (w/[M])–время для определения периода индукции на примере гомополимеризации стирола. [ДАК] = 2×10^{-2} моль/л, T = 60°C.

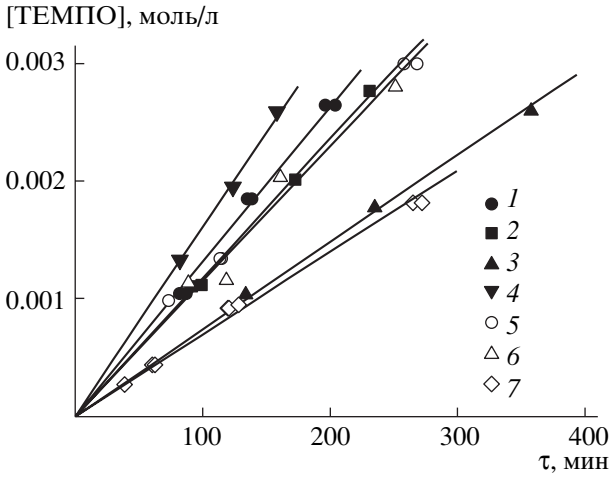


Рис. 2. Типичные зависимости периода индукции τ от [$\dot{X}$] для ММА (*1*), БМА (*2*), ЛМА (*3*), стирола (*4*), ВА (*5*), БА (*6*), ТГМ-3 (*7*). [ДАК] = 2×10^{-2} моль/л, T = 60°C.

вклада концов цепей. В нашем случае, когда w/[M] определяется калориметрическим методом, вклад концов проявляется как дополнительная (относительно теплоты образования межзвенных связей) теплота взаимодействия концевых свободных валентностей по реакции (2). Поэтому измеренные величины w/[M] оказываются завышенными до тех пор, пока расход $\dot{X}$ не приведет к увеличению длины кинетических цепей до значений $\nu > 20$ звеньев при $t \geq t_1$, т.е. t_1 – это момент времени, отвечающий условию $\nu = 20$ звеньев, при котором, как показали соответствующие оценки дополнительного вклада за счет теплоты реакции (2), искажение w/[M] не превышает 5%.

На рис. 1 представлена типичная кинетическая кривая, предназначенная для определения τ (и соответственно величин w_i и k_i по формуле (8)) и для спрямления в координатах уравнения (9) с последующим расчетом w_i (и $k_i = w_i/[I]_0$), на рис. 2 – типичные данные по зависимости τ от [$\dot{X}$], позволяющие контролировать соблюдение уравнения (8). При использовании формулы (9) дополнительно получается ценная информация о величине k_x/k_p, которая в настоящем сообщении не приводится.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Усредненные величины k_i, рассчитанные двумя способами, по формулам (8) и (9), представлены на рис. 3.

Следует отметить, что полученный впервые массив точных численных значений k_i для типичных и технологически значимых виниловых мономеров и их бинарных смесей, содержащийся в табл. 1 и на рис. 3, представляет ценность в качестве базовых данных для математического моделирования соответствующих процессов радикальной полимеризации и сополимеризации. Кроме того, он оказался источником новых нетривиальных закономерностей, касающихся структурно-физических особенностей жидких сред, контролирующих вероятность выхода радикалов инициатора из клетки Франка–Рабиновича. Обнаружить их удалось путем сопоставления вяз-

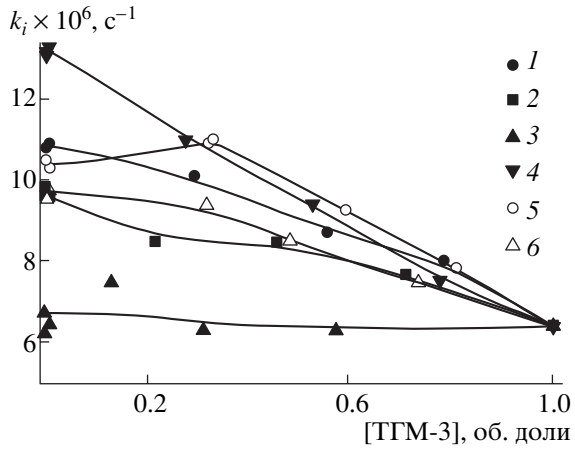


Рис. 3. Зависимость k_i от состава исходной смеси ТГМ-3 с ММА (*1*), БМА (*2*), ЛМА (*3*), стирола (*4*), ВА (*5*) и БА (*6*). Инициатор ДАК, T = 60°C.

Таблица 1. Температурная зависимость вязкости мономеров, энергия активации вязкого течения E_η и константы скорости инициирования k_i при 60°C

Мономер	$\eta_{эксп}(\eta_{лит})$, сСт					$\eta = \eta_0 \exp(E_\eta/RT)$		$k_i^* \times 10^6$, $с^{-1}$	$k_i \times 10^6$, $с^{-1}$
	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	η_0, сСт	E_η, кДж/моль		
ВА	0.449 (0.45 [2])	0.413	0.378	0.353	0.336	0.0368	6.3	9.78	10.5
ММА	0.609 (0.678 [2])		0.495		0.412	0.0235	7.9	10.9	10.8
Стирол	0.834 (0.842 [2])	0.743	0.657	0.596	0.541	0.0224	8.8	13.4	13.2
БА	0.949 (0.991 [2])	0.840	0.733	0.655	0.593	0.0182	9.6	9.55	9.8
БМА	1.05 (~1.2 [2])	0.913	0.811	0.722	0.648	0.0188	9.8	9.82	9.59
ЛМА	5.33 (~5.7 [2])	4.18	3.37	2.76	2.30	0.0047	17.2	6.2	6.7
ТГМ-3	8.77 (10–30 [3])	6.42	4.79	3.77	2.99	0.0011	21.8	6.4	6.4

Примечание. В скобках приведены значения вязкости из известных литературных источников.
* Определены из наклона прямых, представленных на рис. 2 (усреднение по нескольким концентрациям ТЕМПО).

кости η исходных мономерных и сомономерных (бинарных) систем с численными значениями k_i. В тривиальном случае с ростом η величины k_i, согласно клеточной теории, уменьшаются.

Поскольку данные о величинах η при 60°C для мономеров, фигурирующих в настоящем сообщении, не удалось найти в литературе, были проведены соответствующие экспериментальные измерения, результаты которых для пяти температур (20, 30, 40, 50 и 60°C) представлены в табл. 1. Из температурной зависимости η найдены соответствующие значения энергии активации E_η вязкого течения, также являющиеся важными характеристическими параметрами жидких реакционных сред. Следует отметить, что уравнение Аррениуса $\eta = \eta_0 \exp(-E_\eta/RT)$ во всех случаях в выбранном интервале температур 20–60°C выполнялось с очень высокой точностью. Сопоставление с известными литературными данными удалось провести лишь при 20°C. При этом для всех мономеров наблюдалось хорошее совпадение с литературными значениями.

На рис. 4 представлена зависимость k_i от вязкости мономеров. Величины k_i определены усреднением по нескольким концентрациям ТЕМПО.

В случае низкомолекулярных жидких сред принято считать, что вязкость однозначно определяет коэффициент диффузии, и, следовательно, величина k_i должна падать с ростом вязкости. Однако из рис. 4 видно, что данные для ВА и стирола выпадают из общей зависимости, которой следуют остальные мономеры: в случае ВА величина k_i оказалась заниженной, а в случае стирола, наоборот, завышенной. Это дает основание полагать, что в определенных случаях вероятность выхода R_i из клетки Франка–Рабиновича контролируется не только вязкостью реакционной среды, но и структурно-физическими особенностями последней, связанными с особенностями межмолекулярных взаимодействий.

Прежде чем переходить к обсуждению перечисленных особенностей, следует определиться с самим понятием вязкости как фактора, контролирующего выход R_i из клетки. В этом аспекте существуют грубо приближенные понятия “макровязкость” и “микровязкость”, различающиеся масштабом элементарных носителей: например, макромолекул или их фрагментов (сегментов) в случае макровязкости и обычных малых молекул в случае микровязкости. Считается, что примени-

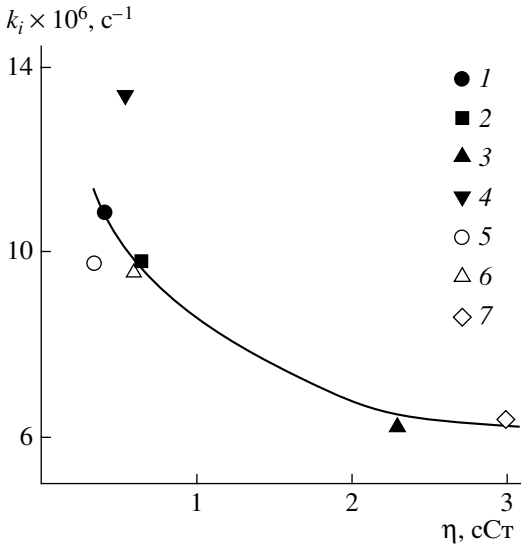


Рис. 4. Зависимость k_i от вязкости ММА (*1*), БМА (*2*), ЛМА (*3*), стирола (*4*), ВА (*5*), БА (*6*) и ТГМ-3 (*7*). Инициатор ДАК, T = 60°C.

Таблица 2. Расчетные времена жизни ассоциативных связей $\tau_ф$ и равновесные степени ассоциации ν/ν_0 при 60°C для различных мономеров

Мономер	$\tau_ф$, с	ν_0, моль/см^3	ν/ν_0	
			$k_{01} = 10^9$ с$^{-1}$	$k_{01} = 10^8$ с$^{-1}$
ВА	2.6×10^{-7}	0.0108	0.987	0.958
ММА	1.2×10^{-6}	0.00931	0.993	0.979
Стирол	2.7×10^{-6}	0.0087	0.995	0.985
БА	1.9×10^{-5}	0.00708	0.998	0.994
БМА	1.1×10^{-4}	0.00629	0.999	0.997
ЛМА	(1.6×10^{-4})–18.6*	0.00343	0.999–0.9999*	0.997–0.9999*
ТГМ-3	(1.1×10^{-4})–11383*	0.00764–0.00382*	0.999–1.0*	0.997–1.0*

Примечание. Первая цифра в строчках, помеченных звездочкой, – перемещение в жидкой фазе возможно за счет разрыва одной из двух наиболее сильных ассоциативных связей: $-C_nH_{2n+1}$ или –COOR; вторая – только за счет разрыва всех ассоциативных связей молекулы.

тельно к клетке контролирующим фактором является микровязкость и что капиллярная вискозиметрия в случае низкомолекулярных жидкостей, таких как использованные нами, позволяет измерять именно микровязкость. Ниже приводится критический анализ этих представлений, базирующийся на расчетах времен жизни $\tau_ф$ лабильных межмолекулярных (физических, отсюда индекс "ф") связей, определяющих структурно-физические особенности жидкого состояния, такие например, как концентрация, размер и тип ассоциатов.

Лабильные ассоциаты, образующиеся в жидкостях за счет межмолекулярных взаимодействий, влияют на их свойства только при условии, что время жизни ассоциативных связей $\tau_ф$ превышает время наблюдения $t_н$, т.е. при условии

$$\tau_ф > t_н \qquad (12)$$

Величина $\tau_ф$ оценивается по известному соотношению

$$\tau_ф = (\tau_ф)_0 \exp(E_ф/RT), \qquad (13)$$

где $(\tau_ф)_0$ – обратная частота атомных (в данном случае молекулярных) колебаний, равная ~10^{-12} с, $E_ф$ – энергия ММВ-связей, обычно рассчитываемая по инкрементам атомных групп, определяемых из данных по теплоте испарения систематически подобранных рядов соответствующих веществ [4]. Для исследованных нами мономеров инкременты $E_ф$ атомных групп, вносящих существенный вклад в энергию ассоциативных связей, согласно данным [4], имеют следующие значения (в кДж/моль): 18.4 (–COOR), 31.8 ($-C_6H_5$), 6.27 ($-CH_3$), 18.81 ($-C_4H_9$), 52.25 ($-C_{12}H_{25}$), 6.27 (–O–), 2.92 (–C=C–), и соответственно величины $\tau_ф$ для рассматриваемых мономеров имеют численные значения, приведенные в табл. 2.

Величина $t_н$ применительно к процессам, протекающим в клетке, равна характерному времени t_x внутриклеточной гибели R_i в результате рекомбинации или диспропорционирования (индекс "х" обозначает химический процесс). Оценка t_x приводит к значению, лежащему в интервале 10^{-10}–10^{-7} с в зависимости от выбранной расчетной модели. Сравнение t_x с величинами $\tau_ф$, представленными в табл. 2, приводит к выводу, что во всех случаях соблюдается соотношение (12); следовательно, применительно к процессу выхода R_i из клетки необходимо рассматривать обсуждаемые мономеры как ассоциативно структурированные среды, тем более, что расчеты равновесной степени ассоциации ν/ν_0, выполненные в соответствии с теорией, разработанной ранее [5], по соотношению

$$\nu/\nu_0 = (1+\gamma) - \sqrt{(1+\gamma)^2 - 1}$$

($\gamma = \dfrac{k_{02}\exp[-E_ф/RT]}{4k_{01}\nu_0}$, k_{02} – частота колебаний атомных групп, близкая по величине к 10^{12} с$^{-1}$, k_{01} – частота парных встреч), приводят к значениям $\nu/\nu_0 > 0.98$ (табл. 2). Иными словами, во всех случаях равновесие ассоциация $\rightleftharpoons$ диссоциация ММВ-связей сдвинуто практически на 100% в сторону ассоциации, и в жидкости отсутствуют

свободные (не связанные) молекулы (здесь ν – равновесная концентрация связанных молекул, ν_0 – концентрация молекул в исходном мономере).

Величина $t_н$ применительно к вискозиметрии оценена на основе следующих соображений. Элементарным актом вязкого течения является смещение мономолекулярного слоя на расстояние, равное его толщине с учетом ван-дер-ваальсова диаметра молекул, т.е. на расстояние $S_э \simeq 1$ нм в направлении струи истечения. Линейная скорость истечения v при наших вискозиметрических измерениях в зависимости от вязкости мономеров составляла $(0.3–2.0) \times 10^{-2}$ см/с, что соответствует характерным временам $t_э$ элементарного акта (отождествляемым в данном случае с $t_н$), равным $t_э = S_э/v = (0.5–3) \times 10^{-5}$ с $\equiv t_н$. Сравнивая полученные таким образом значения $t_н$ с временами жизни ассоциатообразующих связей $\tau_ф$, приведенными в табл. 2, видно, что в данном случае соотношение (12) не выполняется; следовательно, в процессе вязкого течения исследованные нами жидкости ведут себя как неассоциированные, поскольку за время элементарного смещения $t_н \equiv t_э = (0.5–3) \times 10^{-5}$ с ассоциативные связи успевают многократно перестроиться в процессах диссоциация $\rightleftharpoons$ ассоциация. В случае сравнительно больших молекул ($CH_2{=}CR_1COOC_nH_{2n+1}$ и ТГМ-3), имеющих по две и более атомных групп – носителей центров сильных ММВ, расчет $\tau_ф$ осложняется изменением механизма их трансляционной диффузии: в случае малых молекул (ВА, ММА, стирол) для осуществления элементарного акта трансляции необходим разрыв ММВ-связи (а она единственная). Поэтому использование величин (при расчетах $\tau_ф$ по формуле (13)) $E_ф$, полученных из данных по теплотам испарения, вполне обоснованно; в случае больших молекул с двумя центрами сильных ММВ акт трансляции происходит не обязательно только при одновременном разрыве обеих ММВ-связей (что отвечает суммированию их энергий, $E_ф = E_{ф1} + E_{ф2}$ и соответственно определяет верхний предел величины $\tau_ф$), но также и путем поочередной трансляции отдельных частей большой молекулы при неодновременном и, следовательно, значительно более вероятном разрыве каждой из двух ММВ-связей (что отвечает нижнему пределу величины $\tau_ф$, рассчитываемому с использованием значений $E_{ф1}$ или $E_{ф2}$ вместо суммарной $E_ф$).

Из сказанного выше следует, что обычно наблюдаемая корреляция величин k_i и микровязкости, измеряемой вискозиметрически, по Стоксу или другими аналогичными методами, в определенных случаях может быть нарушена из-за структурно-физических особенностей жидкого состояния, связанных с образованием ассоциатов.

Далее рассмотрим ассоциативные структуры применительно к проблеме выхода инициирующих радикалов из клетки. В этом случае $t_н \equiv t_х = 10^{-10}–10^{-7}$ с и, как видно из табл. 2, соотношение (1) выполняется. Иначе говоря, процесс выхода из клетки во всех случаях протекает (в отличие от вязкого течения) в ассоциативно-структурированных средах. Рассмотрим имеющиеся литературные данные [6–8], касающиеся ассоциатов конкретных типов и их влияния на вероятность выхода R_i из клетки, определяющую численное значение k_i. Ассоциация в мономерных средах изучена на примере алкил(мет)акрилатов $CH_2CRCOOC_nH_{2n+1}$ (R = H или CH_3, n = 1, 4, 9 и 12) методами компьютерного моделирования [7, 8] (в вариантах молекулярной механики и молекулярной динамики) и кинетического тестирования [9–12]. Установлено, что начиная с n = 9 мономеры образуют двуслойные ассоциаты цилиндрической формы с внутренним слоем вдоль оси цилиндра, состоящим из сложноэфирных групп, соединенных друг с другом за счет диполь-дипольного взаимодействия, и с внешним слоем (оболочкой) из алкильных групп. При этом (что очень важно) любые “гостевые” молекулы, содержащие центры ММВ типа диполей, способны внедряться в такой ассоциат. С уменьшением n ассоциаты становятся более рыхлыми и менее локализованными. Поскольку в молекуле ДАК содержатся центры ММВ дипольного типа, есть основания полагать, что в случае ММА, БМА, БА и ЛМА практически весь инициатор (так как степень ассоциации близка к 100%, табл. 2) оказывается внедренным в ассоциаты и, значит, величины k_i отражают внутриассоциативную плотность молекулярной упаковки. Если предположить, что и в случае ВА образуются аналогичные ассоциаты и при этом достаточно плотно упакованные (из-за повышенной объемной концентрации сложноэфирных групп и более симметричной формы молекул), то это может служить объяснением заниженного значения k_i (рис. 4).

В случае стирола наиболее вероятной формой ассоциатов являются стопки бензольных колец, нанизанных на ось, проходящую через их центры, и копланарно ориентированных относительно

друг друга, поскольку именно в этой ситуации реализуется максимальный уровень энергии ММВ-связей за счет обменных взаимодействий. Экспериментально такие стопки были обнаружены в бензоле методом РСА [13]. Поскольку стирол резко отличается от ДАК по полярности, вероятность внедрения молекул инициатора в ассоциаты чрезвычайно мала, и генерация R_i протекает практически целиком в более рыхлых межассоциативных пространствах. Отсюда завышенное численное значение k_i (рис. 4).

В заключение следует отметить, что полученный в настоящей работе массив данных о k_i, с одной стороны, может служить в качестве базового для разработки уточненных компьютерных моделей радикальной полимеризации и сополимеризации наиболее практически значимых мономеров, с другой – в качестве набора объектов исследования, пригодного для выявления нетривиальных экспериментальных фактов и их интерпретации в аспекте развития представлений Франка–Рабиновича о механизме выхода радикалов инициатора из клетки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М.* // Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / Под ред. Николаева А.Ф. Л.: Химия, 1972.
2. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 332, 336, 369; Т. 3. С. 62; Т. 4. С. 438.
3. *Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М.* Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. С. 22.
4. *Абрамзон А.А.* Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение. Л.: Химия, 1981. С. 18.
5. *Королев Г.В., Могилевич М.М., Голиков И.В.* Сетчатые полиакрилаты: микрогетерогенные структуры, физические свойства, деформационно-прочностные свойства. М.: Химия, 1995.
6. *Королев Г.В., Могилевич М.М., Ильин А.А.* Ассоциация жидких органических соединений: влияние на физические свойства и полимеризационные процессы. М.: Мир, 2002.
7. *Королев Г.В., Ильин А.А., Соловьев М.Е., Могилевич М.М., Евплонова Е.С.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 10. С. 1822.
8. *Королев Г.В., Ильин А.А., Соловьев М.Е., Срыбный А.В., Могилевич М.М., Евплонова Е.С.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 11. С. 1947.
9. *Королев Г.В., Перепелицина Е.О.* // Докл. РАН. 2000. Т. 371. № 4. С. 488.
10. *Королев Г.В., Перепелицина Е.О.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 5. С. 774.
11. *Королев Г.В., Бойчук И.Н., Ильин А.А., Могилевич М.М.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 4. С. 713.
12. *Королев Г.В., Ильин А.А., Могилевич М.М., Грачев В.П., Перепелицина Е.О., Евплонова Е.С.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 6. С. 883.
13. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.

Free-Radical Copolymerization of Binary Mixtures of Vinyl Monomers of Various Compositions: Initiation Rate Constants

G. V. Korolev, M. L. Bubnova, and L. I. Makhonina

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

e-mail: bml@icp.ac.ru

Abstract—For a number of vinyl monomers (styrene, butyl acrylate, vinyl acetate, and methyl-, butyl-, and lauryl methacrylates) and their mixtures with a divinyl (network-forming) monomer—triethylene glycol dimethacrylate—with the molar ratio of binary mixture components varying from 0 to 100%, initiation rate constants have been measured through the inhibition method with the use of 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy as a counter of free radicals. Viscosities at various temperatures and activation energies for the viscous flow of the monomers under study have been estimated. The relationship between the initiation rate constants and the medium viscosity has been established. On the basis of this relationship, the mechanism for the exit of radicals from the cage has been interpreted within the framework of the Franck–Rabinowitch model with allowance made for effects associated with formation of intermolecular associates in the systems under study.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 3, с. 405–412

УДК 541.64:547.476

СИНТЕЗ МАКРОМОНОМЕРА НА ОСНОВЕ ε-КАПРОЛАКТОНА И 2-ГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА[1]

© 2007 г. Б. А. Комаров, Э. А. Джавадян, Г. А. Эстрина, Б. А. Розенберг

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

Поступила в редакцию 26.06.2006 г.
Принята в печать 11.09.2006 г.

Изучен механизм образования макромономера на основе ε-капролактона и 2-гидроксиэтилметакрилата под действием дибутилдилаурината олова. Найдены молекулярно-массовые характеристики и распределение по типам функциональности полученного макромономера. Установлено, что с увеличением концентрации метакрилатного компонента возрастает вклад побочных реакций, связанных с его анионной полимеризацией. Показана возможность получения макромономеров с капролактонной природой основной цепи и концевыми метакрилатной и гидроксильной группами. Предложен способ очистки продуктов полимеризации от низкомолекулярных примесей – диметакрилатов и диолов.

ε-Капролактон (**КЛ**) полимеризуется под действием производных лантанидов и дибутилдихлорида олова в присутствии добавок спиртов [1–3]. По данным авторов, полимеризация протекает путем координационного внедрения молекулы КЛ по связи Sn–O, в которой атом кислорода принадлежит молекуле спирта. Раскрытие лактонного цикла происходит по ацил-кислородной связи с образованием концевых гидроксильной и сложноэфирной групп. Молекулярная масса полимера линейно возрастает с увеличением конверсии мономера, а максимальное ее значение определяется концентрацией израсходованного спирта. Роль спирта в данном случае состоит в сокатализе каждого элементарного акта присоединения молекулы КЛ к растущему центру полимеризации. Вместе с тем реакция раскрытия лактонного цикла под действием инициаторов координационной полимеризации не протекает в отсутствие добавок спирта, следов влаги или других гидроксилсодержащих примесей [3]. Для этого в качестве источника спиртовых групп нами был использован 2-гидроксиэтилметакрилат (**ГЭМА**). Цель настоящей работы – получение макромономера на основе КЛ и ГЭМА с полиэфирной структурой основной цепи и концевыми функциональными группами. Учитывая, однако, тот факт, что ГЭМА полимеризуется под действием инициаторов анионной полимеризации [4–7], можно было ожидать, что в выбранных нами условиях синтеза макромономера под действием дибутилдилаурината олова (**ДБДЛО**) будет иметь место параллельное протекание анионной полимеризации ГЭМА. Поэтому основное внимание в работе было обращено на изучение структуры образующихся продуктов. Следует отметить также, что в продаже имеется продукт, предлагаемый фирмой "Aldrich" как эквимольный продукт конденсации КЛ и ГЭМА, что, как оказалось, не соответствует действительности (см. ниже).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

КЛ (99%, "Aldrich") перегоняли в вакууме (~0.4 мм рт. ст.) над гидридом кальция при 74°C, предварительно удаляли перекиси метабисульфитом натрия и обезвоживали мелкодисперсным гидридом кальция в течение 12–14 ч. Катализатор ДБДЛО (95%, "Aldrich") использовали без очистки. Тетрагидрофуран (99.9%, "Aldrich") сушили кипячением над металлическим калием и перегоняли. Метиловый спирт марки квалификации ч.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32674) и Отделения химии наук о материалах РАН (проект 06-12-131/060603-540).

E-mail: komarov@icp.ac.ru (Комаров Борис Александрович).

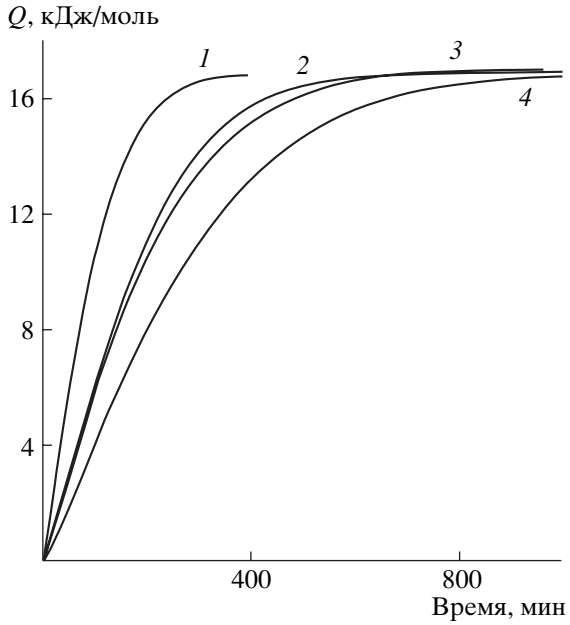


Рис. 1. Кинетические кривые тепловыделения в процессе полимеризации КЛ в присутствии добавок ГЭМА под действием 0.06 моль/л ДБДЛО при 90°С и соотношении [КЛ] : [ГЭМА] = 5.2 (*1*), 7.4 (*2*), 10.5 (*3*) и 21 (*4*).

абсолютизировали кипячением и перегонкой над метилатом магния. Диэтиловый эфир (стабилизированный, для наркоза, ФС 42-3643-98) промывали дистиллированной водой 3 раза, высушивали гидроокисью натрия, металлическим натрием и перегоняли в токе аргона.

ГЭМА (Федеральное государственное унитарное предприятие "Научно-исследовательский институт", г. Дзержинск) перед употреблением подвергали дополнительной очистке путем вакуумной разгонки с сухим бензолом (40 мас. %) в присутствии 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (**ТЕМПО**). Данный ингибитор (99%, "Aldrich") использовали в количестве 0.02–0.04 мас. %. После перегонки ГЭМА анализировали на жидкостном хроматографе фирмы "Waters" с двумя детекторами – рефрактомером и УФ-спектрофотометром на колонке Диасфер 110 С18 (250 × 4) мм. Использовали элюэнт, пропускающий в диапазоне длины волн 195–400 нм, смесь метанола с водой в соотношении 40 : 60 для анализа основного продукта и 70 : 30 для анализа наличия диметакрилатов. Было установлено, что после дополнительной очистки, описанной выше, ГЭМА содержит 99.5% основного продукта, 0.2% этиленгликоля, 0.12% монометакрилового эфира диэтиленгликоля и 0.18% неидентифицированной примеси при полном отсутствии диметакрилата этиленгликоля.

Полимеризацию КЛ с добавками ГЭМА проводили в запаянных стеклянных ампулах при 60–90°С в течение 6–12 ч (в зависимости от соотношения [КЛ] : [ГЭМА]) в блоке или в растворе ТГФ (~50 мас. %). Смешение исходных компонентов (КЛ, ГЭМА, ТЕМПО ~ 0.04 мас. %, ДБДЛО ~ ~ 0.06 моль/л) осуществляли в конической колбе в токе аргона при ~20°С при интенсивном перемешивании в течение 5–7 мин. Затем реакционную смесь переносили в стеклянные ампулы, запаивали и помещали в калориметр и в термошкаф. Реакцию вели до полного прекращения выделения тепла с контролем по кинетической кривой (рис. 1). После охлаждения ампулы вскрывали и содержимое при блочной полимеризации растворяли в равном объеме ТГФ. Нейтрализацию активных центров реакционной массы и осаждение полимера из раствора проводили путем медленного (по каплям) прибавления реакционного раствора в ТГФ из делительной воронки в четырехпятикратный объем водного раствора соляной кислоты (0.4 моль/л) с последующей выдержкой при интенсивном перемешивании в течение ~30 мин. Высажденный полимер фильтровали, промывали и сушили в вакууме. При этом удаляли фракции олигодиолов ГЭМА (**ДО**). Выход продукта реакции в расчете от загрузки КЛ и ГЭМА равен ~90%.

С целью удаления оставшихся низкомолекулярных побочных продуктов проводили дополнительную очистку промывкой 20-кратным избытком дистиллированной воды, двукратным избытком сухого метилового спирта и трехкратным избытком сухого диэтилового эфира. Далее продукт сушили при $T \le 80$°С в вакууме (0.004 мм рт. ст.). После дополнительной очистки выход макромономера не превышал 73%.

ММР и ММ продуктов реакции анализировали на хроматографе фирмы "Waters" методом ЭЖХ на колонке Separon C18 (250 × 4) мм с использованием в качестве элюэнта оптически чистых ТГФ и 1,4-диоксана ("Aldrich", HPLC-grade). Скорость элюирования 0.3 мл/мин при температуре колонки 35°С. Для расчетов ММ применяли универсальную калибровку с использованием ван-дер-ваальсовых объемов аддуктов КЛ и ГЭМА [8].

Характеристика продуктов полимеризации КЛ под действием ДБДЛО (0.06 моль/л) при 90°C в присутствии добавок ГЭМА

[КЛ] : [ГЭМА]	$M_{расчет}$	M_n (ЭЖХ)	Доля ГЭМА в продукте	$T_{пл}$, °C	$-\Delta H_{пл}$, Дж/г
5.2	720	1140	0.6	42	53
10.5	1300	1700	0.7	48	99
21.0	2500	3200	0.8	55	107

Молекулярные характеристики рассчитывали с помощью программы Миллениум-2.

РТФ концевых групп продукта реакции изучали методом хроматографии в критических условиях [9]. С этой целью использовали колонку Silasorb (250 × 4) мм, а в качестве элюэнта – смесь растворителей МЭК–гептан в соотношении 60 : 40 и элюировании со скоростью 0.7 мл/мин при 60°C. В этих условиях на рефрактометре (РФ-хроматограммы) фиксировали отдельными пиками макромономер с концевыми группами (двойная связь и гидроксильная группа) и побочные продукты олигомеризации ГЭМА–диметакрилат (**ДМА**) и ДО. С помощью УФ-детектора идентифицировали двойные связи при длине волны 210 нм.

Для кинетических исследований полимеризации применяли изотермический калориметр марки ДАК-1-1А, снабженный программным обеспечением.

Фазовые переходы макромономера исследовали с помощью дифференциального сканирующего калориметра марки “Mettler Toledo ДСК 821e”.

Концентрацию концевых гидроксильных групп в макромономере определяли изоцианатным методом, описанным в работе [10], а содержание метакрилатных групп – бромид-броматным методом [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные кинетические кривые полимеризации КЛ с добавками ГЭМА под действием ДБДЛО представлены на рис. 1 и 2. Реакция протекает без индукционного периода и замедляется по мере исчерпания мономера. Как видно, с увеличением отношения [КЛ] : [ГЭМА] и уменьшением температуры скорость полимеризации падает, соответственно время достижения предельной конверсии растет. Мольное тепловыделение равно 17.4 ± 0.6 кДж/моль (рис. 1) и практически соответствует теоретическому значению 18.6 кДж/моль [12].

Среднечисленная молекулярная масса макромономеров зависит от концентрации спирта – ГЭМА (рис. 3, таблица). При условии расходования молекул ГЭМА только в реакции инициирования роста цепи величина $M_{расчет}$ может быть получена по формуле

$$M_{расчет} = 114([КЛ] : [ГЭМА]) + 130$$

После очистки макромономеров от низкомолекулярных фракций экспериментально определяемая величина M_n при всех исследованных отношениях, как видно из таблицы, меньше рассчитанной. Это означает, что в зарождении цепей ГЭМА участвует частично. Оставшаяся его часть может превращаться по механизму анионной полимеризации, в результате которой образуются только низкомолекулярные олигомеры – ДМА и ДО [6, 7].

Наличие низкомолекулярных фракций в продуктах реакции наглядно демонстрируется ДСК-исследованием. С увеличением количества ГЭМА уменьшаются температура и теплота плавления (таблица) и растет доля низкомолекулярных веществ (рис. 4).

Исследование РТФ образующихся макромолекул позволило обнаружить и количественно оценить концентрацию ДМА в продуктах полимеризации (рис. 5). Оказалось, что после нейтрализации, промывки водой и сушки в вакууме продукт содержит 85% макромономера (монометакрилата), 6% ДМА и 9% неидентифицированного продукта. ДО, по-видимому, полностью удаляются водой и на РТФ-хроматограмме не проявляются.

После дополнительной обработки из продукта реакции удаляется фракция ДМА и макромономер имеет экспериментальное значение $M_n = 3.6 \times 10^3$ и более узкое ММР, равное 1.5 по сравнению с неочищенным (4.9) (рис. 6). Существенно, что со-

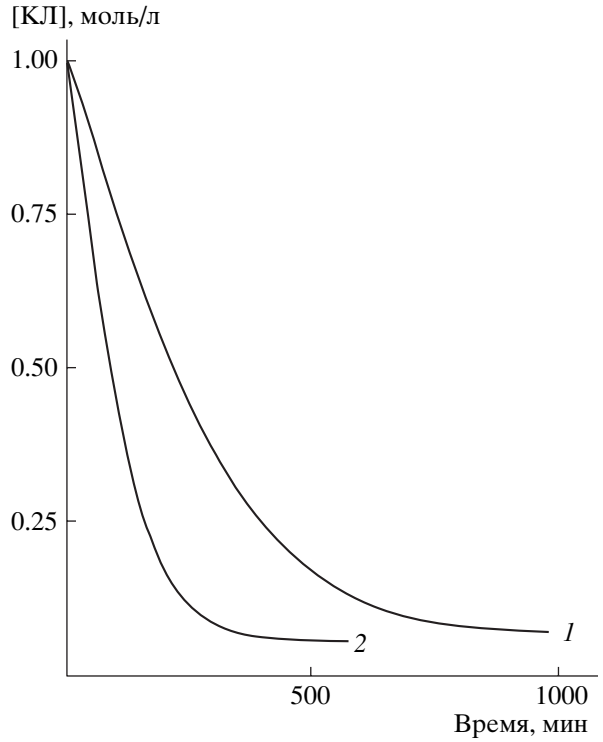


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации КЛ в присутствии добавки ГЭМА (КЛ : ГЭМА = = 21) под действием 0.06 моль/л ДБДЛО при 60 (*1*) и 90°С (*2*).

держание связей С=С (4.29×10^{-4}) и гидроксильных групп (4.2×10^{-4}) в макромономере после дополнительной его очистки становится практически одинаковым. Рассчитанная величина $M_{выч}$ в предположении наличия в цепи одной связи С=С и одной группы ОН равна 2400. Эти данные подтверждаются результатом дополнительного эксперимента по раскрытию связей С=С по радикальному механизму. Очищенный макромономер (0.382 г) полимеризовали под действием перекиси бензоила (2 мас.%) при 80°С в среде толуола. В процессе реакции выделилось 8.0 Дж тепла. Известно, что мольная теплота раскрытия связей С=С для метакрилатов равна 54.3 ± 2.0 кДж/моль [13]. Вычисленное значение $M_{выч}$ по количеству выделенного тепла при условии наличия одной связи С=С в цепи макромономера равно 2500 ± ± 100, что практически соответствует величине ММ, найденной по содержанию концевых групп. Повышенное экспериментальное значение M_n по сравнению с $M_{выч}$, по-видимому, связано с наличием в продуктах полимеризации безфункциональных высокомолекулярных макромолекул (предположительно циклов).

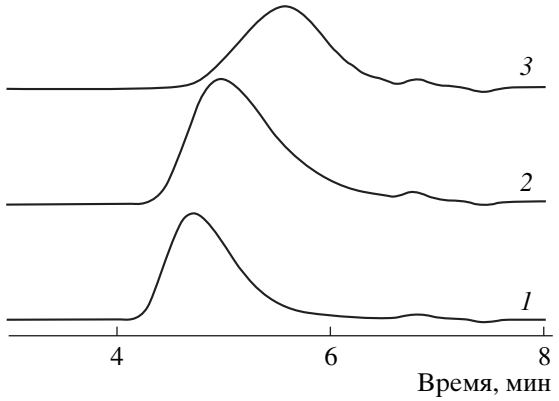


Рис. 3. ЭЖХ-хроматограммы макромономеров, полученных под действием 0.06 моль/л ДБДЛО, при 90°С и отношении [КЛ] : [ГЭМА] = 21 (*1*), 10.5 (*2*), 5.2 (*3*).

Наблюдается прямолинейная зависимость скорости реакции от концентрации ГЭМА в логарифмических координатах (рис. 7), тангенс угла наклона которой равен единице, что подтверждает первый порядок реакции по спирту. Порядок реакции по ходу процесса также близок к единице (рис. 8). Незначительное отклонение от прямолинейной зависимости в исследуемом температурном диапазоне обусловлено наличием побочной реакции превращения ГЭМА, приводящей к уменьшению в реакционной среде содержания спирта [6, 7] по ходу процесса.

Специальная проверка показала, что в отсутствие ГЭМА полимеризация КЛ под действием

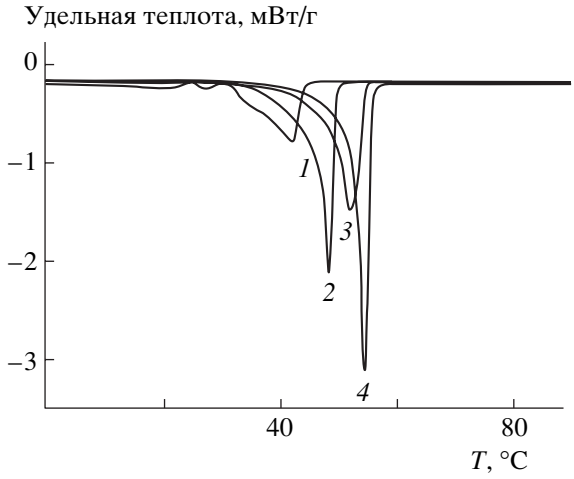
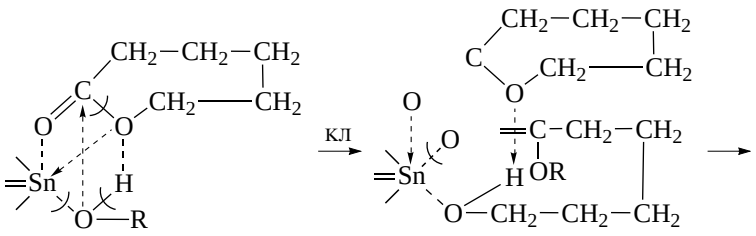


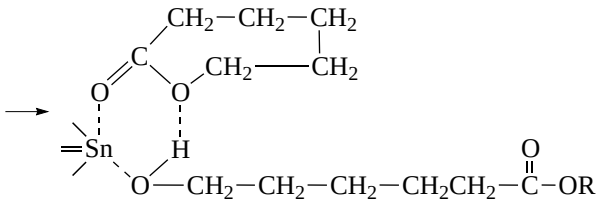
Рис. 4. ДСК-кривые макромономеров, полученных под действием 0.06 моль/л ДБДЛО при 90°С и отношении [КЛ] : [ГЭМА] = 5.2 (*1*), 10.5 (*2*), 15 (*3*), 21 (*4*).

ДБДЛО практически не протекает. В сравнимых условиях ГЭМА способен к превращению под действием ДБДЛО, причем кинетическая кривая имеет S-образный характер (рис. 9). Оценка показала, что эффективная константа скорости превращения ГЭМА в начальное время в ~10 раз меньше эффективной константы скорости полимеризации КЛ в присутствии ГЭМА под действием ДБДЛО. Это означает, что в начальный момент времени полимеризации КЛ можно пренебречь вкладом побочных реакций превращения ГЭМА в исследуемой тройной системе.

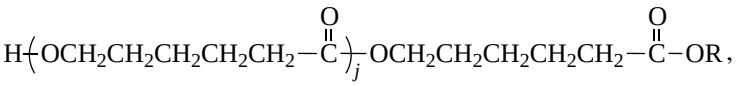
Полученные данные позволяют сделать определенное заключение о механизме процесса. Координационное число олова равно шести, поэтому в смеси КЛ, ДБДЛО и ГЭМА могут образовываться комплексы трех типов, из которых активным в инициировании полимеризации КЛ может быть только тот, который состоит из трех различных молекул. При этом образуется шестичленный цикл переходного состояния (цикл I), в котором одновременно с разрывом ацил-кислородной связи в молекуле КЛ, отщеплением протона от гидроксильной группы молекулы ГЭМА и разрывом связи между атомом олова и спиртовым кислородом быстро происходит перегруппировка с переносом алкоксигруппы к углероду сложноэфирной связи в молекуле КЛ и эфирного кислорода КЛ к атому олова по схеме перекрестной изомеризации. В результате образуется новый девятичленный цикл (цикл II), быстро перестраивающийся в присутствии новой молекулы КЛ в шестичленный цикл, аналогичный исходному (цикл III). По существу этот и последующие акты представляют собой стадию роста капролактонной цепи, концевыми группами которой являются сложноэфирная и гидроксильная группы (цикл IV).



I **II**



III



IV

где –R = $-CH_2CH_2O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH_2$, $\rangle Sn$ = ДБДЛО.

Схематически стадии процесса полимеризации КЛ под действием ДБДЛО в присутствии добавок ГЭМА можно представить так:

$$[kt] + [R_1OH] \overset{K_1}{\rightleftarrows} [(kt)(R_1OH)]$$

$$[M] + [kt] \overset{K_1'}{\rightleftarrows} [(M)(kt)]$$

$$[M] + [(kt)(R_1OH)] \overset{K_2}{\rightleftarrows} [(M)(kt)(R_1OH)]$$

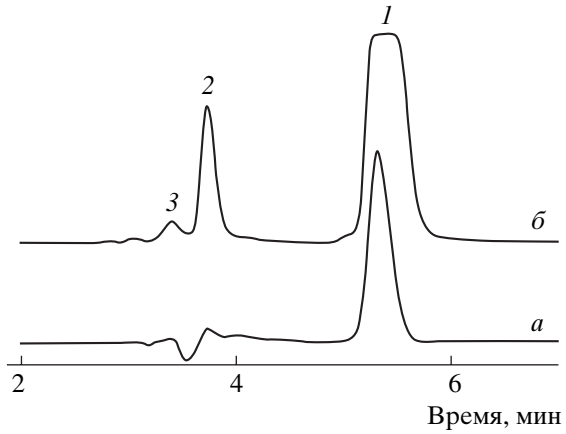


Рис. 5. РТФ-хроматограммы продукта реакции, промытого от ДО и содержащего олигокапролактонгидроксиметакрилат (*1*), ДМА (*2*) и неидентифицированную примесь (*3*). *а* – рефрактометрическое, *б* – УФ-детектирование ($\lambda = 210$ нм).

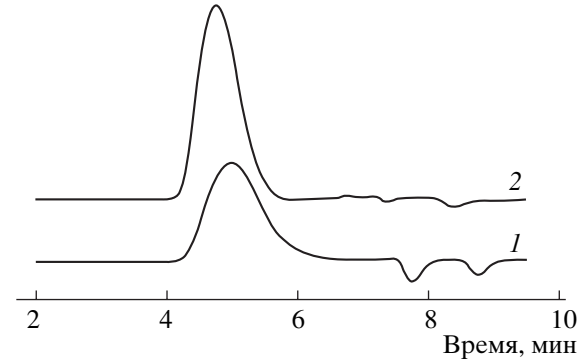


Рис. 6. ЭЖХ-хроматограммы макромономера, полученного полимеризацией КЛ при отношении [КЛ] : [ГЭМА] = 19.6 под действием 0.133 моль/л ДБДЛО при 90°С после нейтрализации и промывки водой (*1*), после дополнительной обработки метанолом, диэтиловым эфиром и сушки в вакууме (≤0.004 мм рт. ст.) при $T \le 80$°С (*2*).

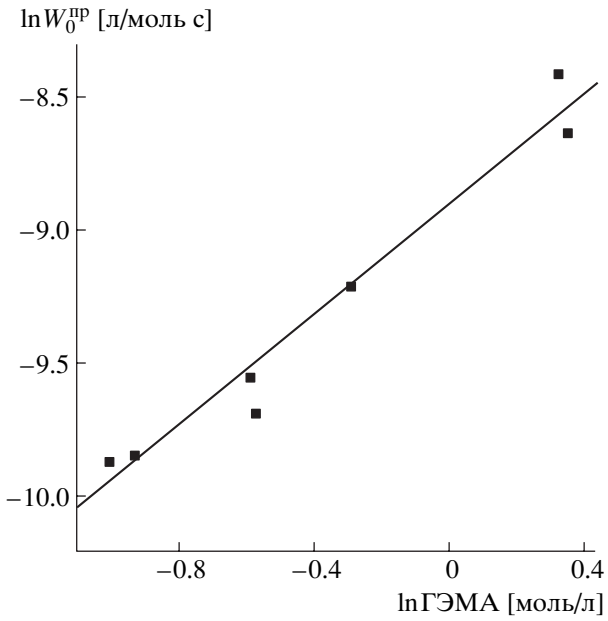


Рис. 7. Зависимость приведенной скорости полимеризации КЛ от концентрации ГЭМА под действием 0.06 моль/л ДБДЛО при 90°С в логарифмических координатах.

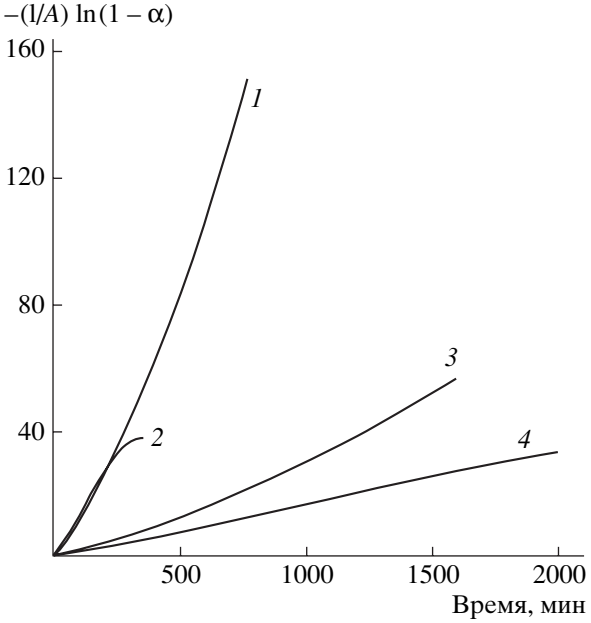


Рис. 8. Кинетические кривые полимеризации КЛ под действием ДБДЛО в присутствии добавки ГЭМА при 90 (*1*, *2*), 70 (*3*) и 60°С (*4*) в координатах уравнения $-(1/A)\ln(1 - \alpha) = k_{эф}t$, где $A = [ДБДЛО]_0[ГЭМА]_0$. Отношение КЛ : ГЭМА = 21 (*1*, *4*), 5.2 (*2*) и 10.5 (*3*).

$$[R_1OH] + [(M)(kt)] \underset{}{\overset{K_2'}{\rightleftharpoons}} [(M)(kt)(R_1OH)]$$

$$[(M)(kt)(R_1OH)] \xrightarrow{k_p} [(kt)(R_2OH)]$$

$$[M] + [(kt)(R_2OH)] \underset{}{\overset{K_2}{\rightleftharpoons}} [(M)(kt)(R_2OH)]$$

$$[(M)(kt)(R_2OH)] \xrightarrow{k_p} [(kt)(R_3OH)]$$

$$[(M)(kt)(R_jOH)] \xrightarrow{k_p} [(kt)(R_{j+1}OH)],$$

где kt = ДБДЛО, M = КЛ, R_1OH – $CH_2{=}C(CH_3)C(O)OCH_2CH_2OH$, $R_{2,3,(j+1)}OH$ – $CH_2{=}C(CH_3)C(O)OCH_2CH_2O{-}\{{-}C(O)(CH_2)_5O{-}\}_{2,3,(j+1)}$.

Дифференциальное уравнение расхода мономера при условии $K_1 > 10k_p$; $K_2 > 10k_p$; $K_1 \approx K_1'$ и $K_2 \approx K_2'$ выглядит следующим образом:

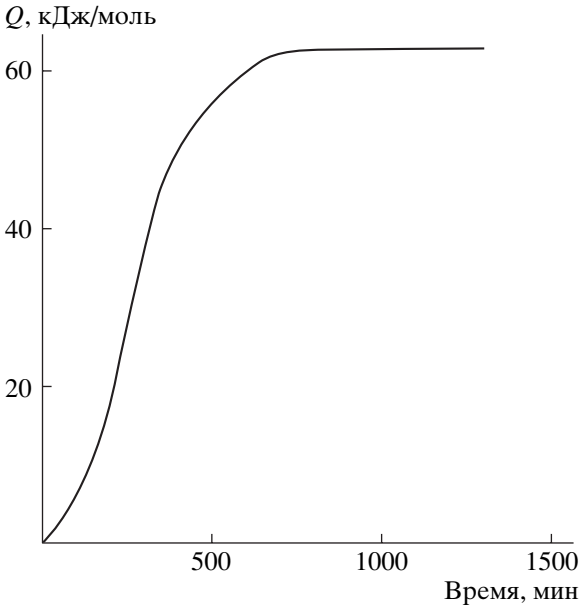


Рис. 9. Кинетическая кривая превращения ГЭМА (7.9 моль/л) под действием ДБДЛО (0.069 моль/л) при 90°C. Мольная теплота превращения ГЭМА равна 60.7 кДж/моль, индукционный период составляет 137 мин.

$$d\alpha/dt = k_{эф}(1 - \alpha)[kt][R_jOH]$$

Здесь $k_{эф} = k_pK_1K_2$, степень превращения мономера $\alpha = ([M]_0 - [M]) : [M]_0$.

Кинетические исследования позволили определить эффективную константу скорости реакции полимеризации КЛ и представить ее в виде аррениусовской зависимости

$$k_{эф} = 7 \times 10^2 \exp(-11.4/RT)$$

В заключение отметим, что производимый товарный аддукт КЛ с ГЭМА при эквимольном соотношении реагентов (“Aldrich”, Caprolactone 2-(methacryloyloxy)ethyl ester) состоит в основном из смеси эквимольного аддукта, олигомеров и продукта, не содержащего связь C=C (рис. 10). Можно предположить, что последний представляет собой 14-членный цикл (рис. 10, пик *1*) димерного ГЭМА [7]. В данном случае избыточное количество КЛ расходуется на образование олигомеров. Вместе с тем формируется 14-членный цикл и эквимольного аддукта КЛ, и ГЭМА. При этом может образоваться столько ДМА и(или) циклического димера ГЭМА, сколько расходовалось КЛ (рис. 10, пики *3* и *4*). Результаты анализа товарного продукта и данные представленной работы в целом показали, что олигомеры КЛ, синтезированные в присутствии добавок ГЭМА при различном их соотношении (включая соотношение КЛ : ГЭМА = 1 : 1), в чистом виде могут быть получены при условии удаления низкомолекулярных веществ и контроля состава продуктов реакции.

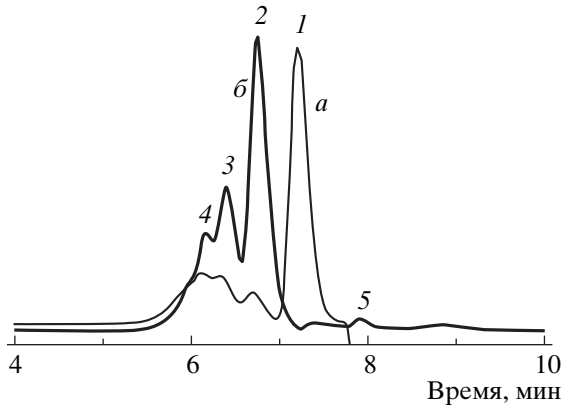


Рис. 10. ЭЖХ-хроматограммы товарного эквимольного аддукта КЛ и ГЭМА (“Aldrich”). *1* – циклический продукт, не содержащий связь C=C; *2* – эквимольный аддукт КЛ и ГЭМА, *3* и *4* – олигомеры со связями C=C и двумя (*3*) и тремя молекулами КЛ (*4*); *5* – КЛ. *а* – рефрактометрическое, *б* – УФ-детектирование.

Авторы выражают благодарность Н.Ф. Суркову, Г.С. Заспинок, Р.Д. Маловой, В.В. Комратовой и Я.И. Эстрину за помощь в эксперименте и полезную дискуссию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *George J., Mikio M.* // Mater. Sci. Eng. 2000. V. 13. № 1–2. P. 91.
2. *Cretu A., Gattin R., Brachais L., Barbier-Baudry D.* // Polym. Degrad. Stab. 2004. V. 83. № 3. P. 399.
3. *Deshayes G., Mercier F.A., Degee P., Verbruggen J., Biesemans M., Willem R., Dubois P.* // Chem. Eur. J. 2003. V. 9. P. 4275.
4. *Rozenberg B.A.* // Designed Monomers and Polymers. 2004. V. 7. P. 135.
5. *Розенберг Б.А., Бойко Л.М., Богданова Л.М., Джавадян Э.А., Комаров Б.А., Кущ П.П., Эстрина Г.А.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1429.
6. *Розенберг Б.А., Бойко Г.Н., Гурьева Л.Л., Джавадян Э.А., Комаров Б.А., Эстрина Г.А.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 3. С. 405.

7. *Розенберг Б.А., Комаров Б.А., Зуев М.Б., Ткачук А.И., Гурьева Л.Л., Эстрина Г.А.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 2. С. 206.

8. *Кузаев А.И.* // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1146.

9. *Эстрина Г.А., Комаров Б.А., Эстрин Я.И., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 207.

10. *Гафурова М.П., Лодыгина В.П., Григорьева В.А., Черный Г.И., Комратова В.В., Батурин С.М.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 858.

11. Методы анализа акрилатов и метакрилатов. Практическое руководство. М.: Химия, 1972.

12. *Эстрина Г.А., Каратеев А.М., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2132.

13. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 2. С. 185.

Synthesis of a Macromonomer Based on ε-Caprolactone and 2-Hydroxyethyl Methacrylate

B. A. Komarov, E. A. Dzhavadyan, G. A. Estrina, and B. A. Rozenberg

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

e-mail: komarov@icp.ac.ru

Abstract—A mechanism treating formation of the macromonomer based on ε-caprolactone and 2-hydroxyethyl methacrylate under the effect of dibutyltin dilaurate has been investigated. The molecular-mass characteristics and the functional-type distribution of the macromonomer have been determined. It has been established that, as the concentration of the methacrylic component is increased, the contribution of side reactions related to its anionic polymerization rises. It has been shown that macromonomers with caprolactone backbones and terminal methacrylic and hydroxyl groups may be obtained. A method has been proposed for the purification of polymerization products from low-molecular-mass impurities, such as dimethacrylates and diols.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 3, с. 413–420

УДК 541.64:537.3

СИНТЕЗ И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ[1]

© 2007 г. Я. С. Выгодский*, О. А. Мельник*, А. С. Шаплов*, Е. И. Лозинская*, И. А. Малышкина, Н. Д. Гаврилова****

**Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук*
119991 Москва, ул. Вавилова, 28
***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет*
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 06.07.2006 г.
Принята в печать 07.10.2006 г.

Осуществлен синтез четырех виниловых мономеров, содержащих ковалентно связанный катион этилимидазолия и различные анионы: Br^-, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(CN)_2N^-$, $CF_3SO_3^-$. Свободнорадикальной полимеризацией солей 1-винил-3-этилимидазолия в массе и в среде молекулярных и ионных растворителей получены высокомолекулярные полимеры (M_w до 1.84×10^6) со строением ионных жидкостей. Оценены термо- и теплостойкость синтезированных полимерных солей и показано, что их термические характеристики существенно зависят от природы аниона. Температура стеклования полимеров находится в области 19–235°C. Исследована ионная проводимость полимерных солей и их композиций с индивидуальными ионными жидкостями в диапазоне частот 50–10^6 Гц. Установлено, что наибольшей проводимостью 1.5×10^{-5} См/см обладает полимер с анионом $(CN)_2N^-$.

Необходимость создания новых электропроводящих полимерных материалов обусловлена интенсивным развитием современных технологий, созданием разнообразных портативных устройств, работа которых связана с использованием безопасных, компактных и долго работающих источников тока. Традиционно полимерный электролит – полимерная матрица, заполненная раствором соли в полярном растворителе. Температурный интервал работы таких композитных материалов недостаточно широк. Это связано с летучестью, горючестью и взрывоопасностью используемых органических растворителей. Применение ионных жидкостей (растворителей нового класса) позволяет преодолеть технологические сложности и повысить экологическую безопасность. Первые полимерные электролиты на основе ионных жидкостей представляли собой композиции из предварительно полученного полимера и жидкой органической соли [1, 2]. Позднее Watanabe [3, 4], Forsyth и другие [5, 6] предложили новый подход к получению электропроводящих гелей, заключающийся в использовании ионных жидкостей в качестве как реакционной среды для радикальной полимеризации виниловых мономеров, так и электролитов. В настоящее время ионная проводимость известных композиционных материалов вне зависимости от способа их формирования (механическая смесь или полимеризация in situ) составляет 10^{-6}–10^{-3} См/см.

За последние 5 лет синтезированы "полимерные ионные жидкости" с катионами имидазолия, пиридиния, аммония, в которых фрагмент ионной жидкости ковалентно связан с полимерной цепью [7–12]. Электропроводность таких полимерных солей не превышает 4×10^{-4} См/см. Обычно их получают радикальной полимеризацией соответствующих виниловых мономеров в среде органических растворителей (этиловый спирт, тетрахлорэтан, хлороформ), но при этом образуются лишь низкомолекулярные продукты. В разнообразных по строению имидазолиевых ионных жид-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-08073 офи-а).

E-mail: yasvyg@ineos.ac.ru (Выгодский Яков Семенович).

костях ранее нами были получены высокомолекулярные полимеризационные (ПММА [13], ПАН [14]) и поликонденсационные полимеры (полиимиды, полиамиды и другие полигетероарилены [15–17]). Цель настоящего исследования – разработка электропроводящих полимеров на основе полимерных ионных жидкостей или их композитов с индивидуальными ионными жидкостями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Алкилбромиды (“Aldrich”) и N-метилимидазол (“Acros Organics”, 99%) перегоняли перед использованием в аргоне над CaH_2. 1-Винилимидазол, ММА (“Aldrich”, 99%) и АН (“Aldrich”, 99%) перегоняли при пониженном давлении. Имидазол (“Merck”, 99%), трифторметилсульфонат серебра (“Aldrich”, 99%), *бис*-(трифторметилсульфонил)имид лития (“Fluka”, 99%), нитрат серебра (“Fluka”, 99%), дицианамид натрия (“Acros Organics”, 97%) использовали без дополнительной очистки. ДАК (“Aldrich”, 98%) очищали перекристаллизацией из метанола.

Синтез ионных мономеров

Синтез 1-винил-3-этилимидазолий бромида $(ViEtIm)^+Br^-$. Для получения этого мономера был разработан метод синтеза, основанный на реакции кватернизации 1-винилимидазола. Метод отличается от других, описанных в литературе [18–20], мягкими условиями реакции, приводящими к образованию чистого бесцветного кристаллического продукта.

В круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, холодильником и хлоркальциевой трубкой, в аргоне загружали 24.1 мл (0.265 моля) 1-винилимидазола и 35 мл сухого метанола. Реакционную смесь при перемешивании охлаждали до 0–5°C на ледяной бане. Через 30 мин очень медленно добавляли избыток этилбромида (40 мл, 0.531 моля) и перемешивали 24 ч при 0–5°C. Затем температуру постепенно повышали до 20°C, до 40°C и до 55°C каждый раз за 24 ч. После завершения реакции алкилирования метанол и избыток этилбромида удаляли при пониженном давлении при 55°C. Осадок (вязкую жидкость) выдерживали в высоком вакууме при 55°C до тех пор, пока он полностью не закристаллизуется. $T_{пл}$ = 116.5°C. Выход 52.8 г (98%).

Найдено, %:	C 40.82;	H 5.45;	N 13.91;	Br 39.81.
Для $C_7H_{11}N_2Br$				
вычислено, %:	C 41.43;	H 5.42;	N 13.80;	Br 39.36.

ИК-спектр (KBr), $см^{-1}$: 3432 (ср), 3132 (сл), 3061 (с), 2991 (с), 2925 (с), 2852 (сл), 1661 (с), 1582 (с), 1546 (с), 1460 (ср), 1376 (ср), 1331 (ср), 1304 (ср), 1259 (ср), 1186 (с), 1170 (с), 980 (сл), 928 (сл), 857(ср), 784 (ср), 619 (ср), 597 (сл).

Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, 400 МГц, δ_H, м.д.): 1.58 (т, 3H, $NCH_2\underline{CH_3}$, $J_{H,H}$ = 7.3 Гц), 4.43 (м, 2H, $N\underline{CH_2}CH_3$, $J_{H,H}$ = 7.3 Гц), 5.36 (м, 1H, $NCH=\underline{CH_2}$, H^A), 6.00 (м, 1H, $NCH=\underline{CH_2}$, H^B), 7.38 (м, 1H, $N\underline{CH}=CH_2$, $J_{H,H}$ = 8.7 Гц), 7.74 (с, 1H, H5 (Im)), 7.92 (с, 1H, H4 (Im)), 10.77 (с, 1H, H2 (Im)).

Синтез 1-винил-3-этилимидазолий дицианамида $(ViEtIm)^+(CN)_2N^-$. Мономер получали по известным методикам синтеза дицианамидных ионных жидкостей [21, 22]. Избыток дицианамида серебра (8.38 г, 0.048 моля), свежеприготовленного из водного раствора дицианамида натрия и нитрата серебра, добавляли к водному раствору 1-винил-3-этилимидазолий бромида (8.0 г, 0.039 моля) и нагревали до 40°C при перемешивании 1 ч. Твердый осадок (бромид серебра и избыток дицианамида серебра) отфильтровывали, из фильтрата на роторном испарителе отгоняли воду. Продукт (светло-желтая жидкость) сушили в вакууме над P_2O_5 при 55°C. Выход 7.1 г (96%).

Найдено, %:	C 56.98;	H 5.68;	N 37.17.
Для $C_9H_{11}N_5$			
вычислено, %:	C 57.13;	H 5.86;	N 37.01.

ИК-спектр (KBr), $см^{-1}$: 3436 (ср), 3139 (сл), 3095 (сл), 3061 (сл), 3018 (сл), 2990 (ср), 2234 (сл, –CN), 2195 (ср, –CN), 2134 (с, –CN), 1655 (сл), 1573 (сл), 1552 (сл), 1466 (ср), 1449 (ср), 1372 (ср), 1311 (с), 1171 (с), 958 (сл), 914 (сл), 847 (ср), 754 (сл), 648 (сл), 599 (сл), 524 (сл).

Спектр ЯМР ^1H (ДМСО-d_6, 400 МГц, δ_H, м.д.): 1.46 (т, 3H, $NCH_2\underline{CH_3}$, $J_{H,H}$ = 7.5 Гц), 4.22 (м, 2H, $N\underline{CH_2}CH_3$, $J_{H,H}$ = 7.2 Гц), 5.39 (м, 1H, $NCH=\underline{CH_2}$, H^A), 5.91 (м, 1H, $NCH=\underline{CH_2}$, H^B), 7.25 (м, 1H, $N\underline{CH}=CH_2$, $J_{H,H}$ = 8.8 Гц), 7.89 (с, 1H, H5 (Im)), 8.14 (с, 1H, H4 (Im)), 9.46 (с, 1H, H2 (Im)).

Синтез 1-винил-3-этилимидазолий *бис*-(трифторметилсульфонил)имида $(ViEtIm)^+(CF_3SO_2)_2N^-$. Мономер синтезировали с использованием известных методик [8, 20]. К раствору 10.0 г (0.049 моля) 1-винил-3-этилимидазолий бромида в 15 мл дистиллированной воды медленно прикапывали водный раствор 12.86 г (0.045 моля) *бис*-(трифторметилсульфонил)имида лития. Образовавшуюся суспензию перемешивали 2 ч при 55°C, верхний слой декантировали и маслянистый осадок несколько раз промывали водой. Продукт (бесцветная жидкость) сушили в вакууме над P_2O_5 при 55°C. Выход 15.5 г (78%).

Найдено, %:	C 26.61;	H 2.76;	F 28.39.
Для $C_9H_{11}N_3F_6S_2O_4$			
вычислено, %:	C 26.80;	H 2.75;	F 28.26.

ИК-спектр (KBr), $см^{-1}$: 3466 (ср), 3154 (сл), 3108 (ср), 2994 (ср), 2951 (ср), 1661 (сл, SO_2), 1575 (сл), 1554 (сл, SO_2), 1471 (ср), 1454 (ср), 1352 (с, CF), 1194 (с, CF), 1141 (сл), 1057 (с), 956 (ср), 919 (ср), 846 (ср), 790 (ср), 741 (ср), 650 (ср), 616 (сл), 517 (сл), 515 (сл).

Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, 400 МГц), δ_H, м.д.): 1.45 (т, 3H, $NCH_2\underline{CH_3}$, $J_{H,H}$ = 7.3 Гц), 4.18 (м, 2H, $N\underline{CH_2}CH_3$, $J_{H,H}$ = 7.3 Гц), 5.29 (м, 1H, NCH=$\underline{CH_2}$, H^A), 5.69 (м, 1H, NCH=$\underline{CH_2}$, H^B), 6.98 (м, 1H, $N\underline{CH}$=CH_2, $J_{H,H}$ = 6.9 Гц), 7.39 (с, 1H, H5 (Im)), 7.57 (с, 1H, H4 (Im)), 8.76 (с, 1H, H2 (Im)).

Синтез 1-винил-3-этилимидазолий трифторметилсульфоната $(ViEtIm)^+CF_3SO_3^-$. Мономер получали по методике, описанной в литературе [23]. К раствору 7.11 г (0.035 моля) 1-винил-3-этилимидазолий бромида в 30 мл дистиллированной воды добавляли при комнатной температуре водный раствор 9.0 г (0.035 моля) трифторметилсульфоната серебра. Смесь перемешивали 1 ч при 55°C, затем осадок бромида серебра отфильтровывали и упаривали раствор при пониженном давлении. Продукт (светло-желтая жидкость, медленно кристаллизующаяся при хранении) сушили в вакууме над P_2O_5 при 55°C; $T_{пл}$ = 26°C, выход 9.45 г (99%).

Найдено, %:	C 35.09;	H 4.08;	N 10.28.
Для $C_8H_{11}N_2F_3SO_3$			
вычислено, %:	C 35.30;	H 4.07;	N 10.29.

ИК-спектр (KBr), $см^{-1}$: 3544 (ср), 3150 (сл), 3109 (сл), 3012 (ср), 2995 (ср), 1659 (сл), 1577 (сл), 1554 (сл), 1471 (ср), 1268 (с, SO_3), 1223 (с), 1158 (с, SO_3), 1031 (с, CF), 960 (ср), 924 (ср), 843 (ср), 757 (сл), 687 (ср), 638 (с), 599 (ср), 574 (сл), 518 (сл), 484 (ср).

Спектр ЯМР ^1H (ДМСО-d_6, 400 МГц, δ_H, м.д.): 1.46 (т, 3H, $NCH_2\underline{CH_3}$, $J_{H,H}$ = 7.5 Гц), 4.23 (м, 2H, $N\underline{CH_2}CH_3$, $J_{H,H}$ = 7.3 Гц), 5.41 (м, 1H, NCH=$\underline{CH_2}$, H^A), 5.95 (м, 1H, NCH=$\underline{CH_2}$, H^B), 7.28 (м, 1H, $N\underline{CH}$=CH_2, $J_{H,H}$ = 8.8 Гц), 7.94 (с, 1H, H5 (Im)), 8.18 (с, 1H, H4 (Im)), 9.49 (с, 1H, H2 (Im)).

Ионные жидкости на основе 1,3-диалкилзамещенного имидазола, которые использовали как растворители в радикальной полимеризации и при получении композиций, синтезировали по методикам, описанным ранее [13, 16, 20, 23]. Они были охарактеризованы методами элементного анализа, спектроскопии ЯМР ^1H и ИК.

Полимеризация

При полимеризации в массе ионный мономер формулы $(ViEtIm)^+Y^-$ с растворенным в нем ДАК загружали в стеклянную ампулу и дегазировали при комнатной температуре в вакууме 20 мин. Ампулу запаивали в вакууме и помещали в термостат. При полимеризации $(ViEtIm)^+Y^-$ в обычном органическом растворителе или ионной жидкости раствор мономера с ДАК загружали в стеклянную ампулу, которую после трехкратного замораживания и вакуумирования запаивали в вакууме и помещали в термостат. Полимеризацию проводили при 60°C. Полимерные ионные жидкости очищали переосаждением из растворов в ацетоне в метанол ($Y^- = (CF_3SO_2)_2N^-$), из растворов в метаноле в хлороформ ($Y^- = CF_3SO_3^-$, Br^-), из растворов в ДМФА в этилацетат ($Y^- = (CN)_2N^-$), многократно промывали соответствующим осадителем и сушили нагреванием в вакууме. Сополимеры солей 1-винил-3-этилимидазолия с ММА и АН в массовом соотношении 6 : 4 синтезировали в присутствии ДАК (0.5 и 0.2 мас. % соответственно) при 60°C по аналогичной методике и использовали для формования пленок без дополнительной очистки. Пленки полимеров получали поливом 2–3%-ных растворов в выбранном растворителе на стеклянную, тефлоновую или целлофановую подложку с последующим медленным испарением растворителя при заданной тем-

пературе (от 20 до 70°C). Полученные пленки сушили в вакууме при комнатной температуре или 70°C.

Измерения

Логарифмическую вязкость определяли с использованием вискозиметра Оствальда при 25°C для растворов 0.05 г полимерных солей в 10.0 мл растворителя. ММ полимеров оценивали методом рассеяния света на фотогониодиффузометре "Fica" (Франция) в вертикально поляризованном свете при $\lambda = 546$ нм в диапазоне углов 30°–150° и температуре 25 ± 0.1°C в МЭК и метаноле. Инкремент показателя преломления определяли на рефрактометре с дифференциальной кюветой. Молекулярную массу $[(ViEtIm)^+(CN)_2N^-]_n$ оценивали методом седиментации на аналитической ультрацентрифуге МОМ 3180 (Венгрия) при длине волны 546 нм и температуре 25 ± 0.1°C в ДМФА, используя оптику Филпота–Свенссона.

Спектры ЯМР ^1H снимали на спектрометре "Bruker AMX-400", ИК-спектры – на спектрофотометре "Nicolet Magna-750". Термомеханические исследования проводили на приборе УИР-70М при нагрузке 0.08 МПа и скорости нагревания образца 2.5 град/мин в интервале –100…+350°C. Динамический ТГА выполняли на дериватографе Q-1500 фирмы МОМ (Венгрия) при скорости нагревания на воздухе 5 град/мин.

Диэлектрические измерения проводили на приборе "Novocontrol Broadband Dielectric Spectrometer" с использованием анализатора Alpha и контролера температуры Quatro. Полимерные пленки помещали между латунными электродами с золотым покрытием и исследовали в диапазоне частот 50–10^6 Гц при 20°C.

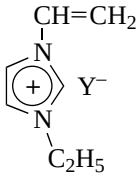
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее сообщалось о синтезе поликатионов 1-винил-3-алкилимидазолия с различными анионами [8, 11, 12], однако такие полиэлектролиты подробно не были изучены и отсутствовали сведения об их получении радикальной полимеризацией в ионной среде. В рамках настоящего исследования нами синтезированы четыре ионных виниловых мономера, а именно, соли 1-винил-3-этилимидазолия с анионами Br^-, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(CN)_2N^-$, $CF_3SO_3^-$, причем две последних получены впервые.

Была изучена радикальная полимеризация таких мономеров в массе и растворе в присутствии 0.2–1.0 мас. % ДАК при 60°C (табл. 1). В качестве реакционной среды использовали как обычные органические растворители (этанол, хлороформ, ацетон, ДМФА), так и ионные, имеющие те же анионы, что и указанные выше мономеры. В ходе полимеризации в хлороформе и этаноле образующиеся полимерные соли выпадают из раствора (в спирте только полимерные ионные жидкости с анионом $(CF_3SO_2)_2N^-$). В то же время в ацетоне, ДМФА и ионных жидкостях полимеризация протекает в гомогенных условиях на всем протяжении реакции.

Следует отметить, что полимеризация в массе приводит к образованию полимеров с очень высокой вязкостью ($\eta_{лог}$ до 6.50 дл/г) (табл. 1, опыты 1, 2, 14). При радикальной полимеризации в растворе выход и $\eta_{лог}$ полимерных ионных жидкостей существенно зависят от природы реакционной среды. Так, полимерная соль с анионом $(CF_3SO_2)_2N^-$, полученная в этаноле с 0.5 мас. % ДАК за 8 ч, имеет очень низкую ММ ($\eta_{лог} = 0.09$ дл/г), что свидетельствует о реакции передачи цепи на этот растворитель (табл. 1, опыт 3). При увеличении количества инициатора до 1 мас. % полимер не образуется (опыт 4). Полимерные ионные жидкости с высоким выходом 58 и 66% и $\eta_{лог} = 0.78$ и 0.49 дл/г соответственно были получены в хлороформе (табл. 1, опыты 5, 6). Эти значения ниже у полимеров, синтезированных в ацетоне за большее время реакции (табл. 1, опыты 7, 8). Полимерные соли с анионом $CF_3SO_3^-$ в хлороформе и ацетоне образуются с высоким выходом (83–91%) и очень высокой молекулярной массой (M_w = = 1 840000) (табл. 1, опыты 10–12).

При сопоставлении эффективности различных по природе растворителей установлено, что в отличие от реакции в обычных растворителях в ионных жидкостях образуются полимеры, по молекулярной массе приближающиеся к соответствующим полимерам, полученным в блоке. Например, полимерная соль $[(ViEtIm)^+(CF_3SO_2)_2N^-]_n$, синтезированная в ионной жидкости $(MeBuIm)^+(CF_3SO_2)_2N^-$, имеет $\eta_{лог} = 2.29$ дл/г и $M_w = 51\,300$ (табл. 1, опыт 9). Относительно невы-

Таблица 1. Радикальная полимеризация ионных мономеров формулы  (T = 60°C, соотношение мономер : растворитель = 1 : 1 г/мл, время реакции 4 ч, в опыте 3 – 8 ч; в опытах 7, 15 и 19 – 6 ч)

Опыт, №	Растворитель	[ДАК], мас. %	Полимерная ионная жидкость	
			выход, %	$\eta^{*}_{лог}$, дл/г ($M_w \times 10^{-3}$)
		$Y^- = (CF_3SO_2)_2N^-$		
1	–	0.2	51	3.75 (58.8)
2	–	0.5	62	3.65
3	Этанол	0.5	39	0.09
4	Этанол	1.0	–	–
5	Хлороформ	0.5	58	0.78
6	Хлороформ	1.0	66	0.49
7	Ацетон	0.5	48	0.45
8	Ацетон	1.0	57	0.41
9	$(MeBuIm)^+ (CF_3SO_2)_2N^-$	0.5	55	2.29 (51.3)
		$Y^- = CF_3SO_3^-$		
10	Хлороформ	0.5	89	1.43
11	Хлороформ	1.0	91	2.11 (1840)
12	Ацетон	1.0	83	2.27
13	$(MeBuIm)^+ CF_3SO_3^-$	0.5	85	2.85
		$Y^- = (CN)_2N^-$		
14	–	0.2	61	6.50
15	ДМФА	0.5	10	1.24
16	ДМФА	1.0	60	1.50 (21.0)
17	$(MeBuIm)^+ (CN)_2N^-$	0.5	59	5.0 (1130**)
		$Y^- = Br^-$		
18	Хлороформ	0.5	Гель	–
19	Этанол	0.5	63	1.32
20	Этанол	1.0	32	0.83

* В опытах 1–9 $\eta_{лог}$ измерена в ацетоне, в опытах 10–13 и 19, 20 – в метаноле, в опытах 14–17 – в ДМФА.
** M_z измерена методом седиментации.

сокие ММ таких полимерных ионных жидкостей можно объяснить стерическими препятствиями, создаваемыми объемным анионом при полимеризации. Логарифмическая вязкость $[(ViEtIm)^+(CN)_2N^-]_n$, полученного в среде $(MeBuIm)^+(CN)_2N^-$, достигает 5.0 дл/г, в то время как она не превышает 1.50 дл/г при синтезе в ДМФА, а M_w полимеров составляют 113.0×10^4 и 2.1×10^4 соответственно (табл. 1, опыты 16, 17). Согласно литературным данным, высокие ММ и повышение скорости радикальной

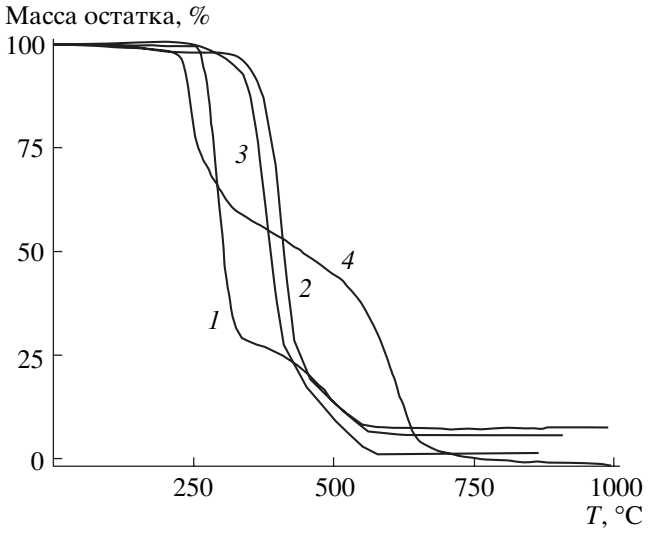


Рис. 1. Кривые ТГА на воздухе образцов $[(ViEtIm)^+Y^-]_n$ с Y^- = Br^- (*1*), $(CF_3SO_2)_2N^-$ (*2*), $CF_3SO_3^-$ (*3*) и $(CN)_2N^-$ (*4*).

полимеризации в ионных жидкостях связаны с сильным влиянием ионных сред на реакции роста (уменьшение энергии активации) и обрыва цепи (увеличение вязкости реакционной системы – гель-эффект) [24]. Можно предположить, что указанные факторы справедливы и для полимеризации ионных мономеров.

Нами были исследованы тепло- и термостойкость полимерных солей и показано, что природа аниона сильно влияет на их термические характеристики. По данным термомеханического анализа полимерных ионных жидкостей, температура стеклования $[(ViEtIm)^+Y^-]_n$ составляет 19°C (Y^- = $(CN)_2N^-$), 60°C (Y^- = $(CF_3SO_2)_2N^-$), 173°C (Y^- = $CF_3SO_3^-$) и 235°C (Y^- = Br^-). В порядке возрастания термостойкости (ТГА на воздухе) в зависимости от природы анионов полимеры образуют следующий ряд: $(CN)_2N^- < Br^- < CF_3SO_3^- < (CF_3SO_2)_2N^-$ (рис. 1). Температура начала разложения наиболее термостойкого полимера с анионом $(CF_3SO_2)_2N^-$ составляет 360°C (рис. 1, кривая *2*).

Твердые полимерные электролиты на основе солей имидазолия имеют ряд преимуществ по сравнению с жидкими – они безопасны, стабильны, работают в широком интервале температур, в том числе и при повышенных температурах [8]. Нами была изучена ионная проводимость синтезированных полимерных солей и их композиций с ионными жидкостями при разных частотах (табл. 2). Следует отметить, что полимерные ионные жидкости с анионами $CF_3SO_3^-$ и $(CF_3SO_2)_2N^-$ образуют прозрачные твердые пленки, в то время как из полимера с анионом $(CN)_2N^-$ формируется каучукоподобный материал, характеризующийся существенно более высокой σ (табл. 2, опыты 1–3). Известно, что электропроводность возрастает с увеличением частоты тока. Как нами было установлено, наибольшая проводимость для полимерных ионных жидкостей составляет 1.5×10^{-5} См/см при 10^6 Гц (табл. 2, опыт 3). С целью достижения более высокой проводимости в синтезированные полимерные соли вводили ионную жидкость аналогичного строения, хорошо совмещающуюся с такими полимерами. Образующиеся композиты могут быть использованы при формовании электропроводящих гелей, в которых роль полимерной матрицы выполняет полимерная ионная жидкость, а жидкого электролита – ионная жидкость. Наши исследования показали, что при совмещении полимерных ионных жидкостей и индивидуальных жидких солей образуются полимерные гели с очень высокой ионной проводимостью, при этом количество вводимой таким способом ионной жидкости не превышает 25 мас. %. (При большем содержании ионной жидкости в полимере формируются липкие пленки.)

Для улучшения механических характеристик пленок были синтезированы сополимеры солей 1-винил-3-этилимидазолия с акриловыми мономерами (ММА и АН) с оптимальным массовым соотношением звеньев 6 : 4 (табл. 2, опыты 4, 7). Интересно отметить, что сополимер $(ViEtIm)^+(CF_3SO_2)_2N^-$ и ММА с $\eta_{лог}$ = 2.77 дл/г (ацетон) имеет ту же проводимость, что и соответствующий гомополимер 1-винил-3-этилимидазолия (табл. 2, опыты 1, 4). При этом сополимер $(ViEtIm)^+(CN)_2N^-$ и АН с $\eta_{лог}$ = 3.35 дл/г (ДМФА) характеризуется намного меньшей ионной проводимостью по сравнению с полимерной солью (табл. 2, опыты 3, 7). При добавлении в сополимеры ионных жидкостей с высокой σ формируются прозрачные эластичные пленки, содержащие до 25 мас. % солей с анионами $(CF_3SO_2)_2N^-$,

Таблица 2. Ионная проводимость полимерных ионных жидкостей и их композиций при 20°C

Опыт, №	Полимерная ионная жидкость		Ионная жидкость*	σ (См/см) на частоте, Гц		
	катион	анион		50	10^3	10^6
1	Гомополимер 1-винил-3-этилимидазолия	$(CF_3SO_2)_2N^-$	–	1.27×10^{-10}	4.60×10^{-10}	7.65×10^{-8}
2		$CF_3SO_3^-$	–	6.52×10^{-11}	3.47×10^{-10}	1.83×10^{-8}
3		$(CN)_2N^-$	–	2.09×10^{-6}	5.30×10^{-6}	1.51×10^{-5}
4	Сополимер 1-винил-3-этилимидазолия и ММА (6 : 4)	$(CF_3SO_2)_2N^-$	–	4.84×10^{-11}	2.39×10^{-10}	6.23×10^{-8}
5			$(MeBuIm)^+(CF_3SO_2)_2N^-$ (25)	1.43×10^{-7}	1.78×10^{-7}	1.34×10^{-6}
6			$(MeEtIm)^+BF_4^-$ (25)	1.72×10^{-7}	2.13×10^{-7}	1.64×10^{-6}
7	Сополимер 1-винил-3-этилимидазолия и АН (6 : 4)	$(CN)_2N^-$	–	2.55×10^{-11}	8.32×10^{-11}	1.24×10^{-8}
8			$(MeEtIm)^+(CN)_2N^-$ (15)	3.23×10^{-10}	5.34×10^{-10}	1.95×10^{-6}

* В скобках приведено содержание ионной жидкости, мас. %.

BF_4^- и $(CN)_2N^-$ (табл. 2, опыты 5, 6, 8). Как и следовало ожидать, ионная проводимость таких композиций значительно возрастает и достигает 10^{-6} См/см. Так как электропроводность композиции очень сильно зависит от электрических характеристик электролита, направленный поиск новых ионных жидкостей с повышенной ионной проводимостью будет продолжен.

Авторы выражают благодарность Л.В. Дубровиной и Г.И. Тимофеевой за определение молекулярных масс полимерных ионных жидкостей, Л.И. Комаровой за ИК-спектральный анализ и М.И. Бузину за ТГА полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Carlin R.T., Fuller J.* // Chem. Commun. 1997. № 15. P. 1345.
2. *Fuller J., Breda A.C., Carlin R.T.* // J. Electroanal. Chem. 1998. V. 459. P. 29.
3. *Noda A., Watanabe M.* // Electrochim. Acta. 2000. V. 45. № 8. P. 1265.
4. *Susan Md.H., Kaneko T., Noda A., Watanabe M.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 13. P. 4976.
5. *Tiyapiboonchaiya C., MacFarlane D.R., Sun J., Forsyth M.* // Macromol. Chem. Phys. 2002. V. 203. № 13. P. 1906.
6. *Zhou D.Z., Spinks G.M., Wallace G.G., Tiyapiboonchaiya C., MacFarlane D. R., Forsyth M., Sun J.* // Electrochim. Acta. 2003. V. 48. № 14. P. 2355.
7. *Hirao M., Ito K., Ohno H.* // Electrochim. Acta. 2000. V. 45. № 8. P. 1291.
8. *Ohno H.* // Electrochim. Acta. 2001. V. 46. № 10. P. 1407.
9. *Washiro S., Yoshizawa M., Nakajima H., Ohno H.* // Polymer. 2004. V. 45. № 4. P. 1577.
10. *Ding S., Tang H., Radosz M., Shen Y.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2004. V. 42. № 22. P. 5794.
11. *Marcilla R., Blazquez J.A., Rodriguez J., Pomposo J.A., Mecerreyes D.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2004. V. 42. № 1. P. 208.
12. *Marcilla R., Blazquez J.A., Fernandez R., Grande H., Pomposo J.A., Mecerreyes D.* // Macromol. Chem. Phys. 2005. V. 206. № 2. P. 299.
13. *Выгодский Я.С., Мельник О.А., Лозинская Е.И., Шаплов А.С.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 598.
14. *Выгодский Я.С., Мельник О.А., Лозинская Е.И., Шаплов А.С.* // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 4. С. 704.
15. *Vygodskii Ya.S., Lozinskaya E.I., Shaplov A.S.* // Macromol. Rapid Commun. 2002. V. 23. № 12. P. 676.
16. *Vygodskii Ya.S., Lozinskaya E.I., Shaplov A.S., Lyssenko K.A., Antipin M.Yu., Urman Ya.G.* // Polymer. 2004. V. 45. № 15. P. 5031.
17. *Lozinskaya E.I., Shaplov A.S., Vygodskii Ya.S.* // Eur. Polym. J. 2004. V. 40. № 9. P. 2065.
18. *Wasserscheid P., Welton T.* Ionic Liquids in Synthesis. Weinheim: Wiley, 2003.

19. *Nockemann P., Binnemans K., Driesen K.* // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 415. P. 131.

20. *Bonhote P., Dias A.P., Papageorgiou N., Kalyanasundaram K., Gratzel M.* // Inorg. Chem. 1996. V. 35. № 5. P. 1168.

21. *MacFarlane D.R., Golding J., Forsyth S., Forsyth M., Deacon G.B.* // Chem. Commun. 2001. № 16. P. 1430.

22. *MacFarlane D.R., Forsyth S., Golding J., Deacon G.B.* // Green Chem. 2002. V. 4. № 10. P. 444.

23. *Wilkes J.S., Levisky J.A., Wilson R.A., Hussey Ch.L.* // Inorg. Chem. 1982. V. 21. № 3. P. 1263.

24. *Harrisson S., Mackenzie S.R., Haddleton D.M.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 14. P. 5072.

Synthesis and Ionic Conductivity of Polymer Ionic Liquids

Ya. S. Vygodskii[a], O. A. Mel'nik[a], A. S. Shaplov[a], E. I. Lozinskaya[a], I. A. Malyshkina[b], and N. D. Gavrilova[b]

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

[b] *Faculty of Physics, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

e-mail: yasvyg@ineos.ac.ru

Abstract—Four vinyl monomers containing a covalently bonded cation ethylimidazolium and various anions Br^-, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(CN)_2N^-$, and $CF_3SO_3^-$ have been synthesized. High-molecular-mass polymers (M_w up to 1.84×10^6) having the structure of ionic liquids have been prepared via the free-radical polymerization of 1-vinyl-3-ethylimidazolium in bulk and molecular and ionic solvents. The thermal stability and heat resistance of the resulting polymer salts have been estimated. It has been demonstrated that the thermal characteristics of these salts significantly depend on the nature of anions. The glass-transition temperatures of the polymers range from 19 to 235°C. The ionic conductivity of the polymer salts and their compositions with individual ionic liquids has been studied in the frequency range 50–10^6 Hz. The highest conductivity (1.5×10^{-5} S/cm) is exhibited by the polymer containing the $(CN)_2N^-$anion.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 3, с. 421–427

УДК 541.64:547.538.141

ТЕРМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА – НОВЫЕ ДАННЫЕ О КОНВЕРСИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ИНИЦИИРОВАНИЯ[1]

© 2007 г. Г. В. Королев, М. П. Березин, В. П. Грачев, И. Н. Зюзин

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

Поступила в редакцию 15.06.2006 г.
Принята в печать 25.10.2006 г.

С помощью новых акцепторов свободных радикалов, пригодных для использования в области высоких температур ($T > 100$°C), экспериментально измерена скорость инициирования w_i термической полимеризации стирола при 122.5°C в широком диапазоне конверсий C = 0–80%. Обнаружена тенденция увеличения w_i в ходе полимеризационного превращения, согласующаяся с зависимостью $w_i = f(C)$, рассчитанной из данных по кинетике термической полимеризации стирола в отсутствие веществ – счетчиков свободных радикалов. Сформулированы возможные гипотетические причины существования данной нетривиальной тенденции. Экспериментальная зависимость $w_i = f(C)$ получена впервые и предложена для корректировки математических моделей термической полимеризации стирола, в которых до сих пор использовали предположение о неизменности w_i в ходе полимеризационного превращения.

Радикальная полимеризация стирола до сих пор остается технологически значимым процессом и одновременно процессом, механизм которого продолжает служить объектом фундаментально-научного исследования. Последнее особенно актуально для так называемой термической полимеризации, протекающей при $T > 100$°C в отсутствие вещественных инициаторов. Инициирование осуществляется путем химического взаимодействия мономерных молекул с образованием свободных радикалов – носителей цепи по механизму, предложенному Майо [1] и достаточно хорошо изученному и достоверно установленному в ограниченном диапазоне условий: для полимеризации стирола в массе лишь на самых начальных стадиях превращения при конверсиях, близких к нулю, и для полимеризации в среде растворителей в широком диапазоне конверсий [2, 3].

При разработке математических моделей процессов термической полимеризации стирола в массе исследователи [4] пользовались допущением, что данный механизм инициирования остается неизменным (конверсионно независимым) в ходе полимеризационного превращения от $C = 0$ до $C = C_к$, где конечная конверсия $C_к \longrightarrow 100\%$. В результате наблюдалось существенное расхождение математического описания с экспериментом, устраняемое лишь путем введения свободного (подгоночного) параметра. Очевидно, что при этом модель приобретала эмпирический характер и становилась пригодной лишь для интерполятивного прогнозирования и непригодной для экстраполяции. Это относится ко всем разработанным к настоящему моменту математическим моделям термической полимеризации стирола, включая модель, используемую для прогнозирования рациональных технологических режимов полимеризации фирмой “Dow Chemical” (США) в крупнотоннажном промышленном производстве блочного полистирола.

Анализ большого массива экспериментальных данных по кинетике термической полимеризации стирола и собственных кинетических дан-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Московской области (код проекта 04-03-97253 р2004наукоград_а).

E-mail: berezin@icp.ac.ru (Березин Михаил Петрович).

ных привел нас к предположению, что скорость инициирования в ходе полимеризационного превращения с ростом конверсии увеличивается, вместо того чтобы уменьшаться пропорционально $[M]^n$ (где [M] – текущая концентрация мономера, $2 \le n \le 3$) согласно механизму Майо [1]. Иными словами, механизм термического инициирования каким-то образом изменяется по мере накопления в реакционной системе полимера и становится конверсионно зависимым.

Цель настоящего исследования – прямое экспериментальное измерение скорости термического инициирования w_i стирола в массе при разной конверсии с установлением соответствующей зависимости $w_i = f(C)$. Следует отметить, что прямые экспериментальные измерения такого рода проведены впервые. В литературе имеются данные (например, наиболее позднее исследование [5]) о зависимости $w_i = f(C)$ в ходе высокотемпературной полимеризации стирола (T = 120°C), но лишь для случая вещественного инициирования при концентрациях инициатора, полностью маскирующих вклад термического инициирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол очищали от гидрохинона 10%-ным водным раствором NaOH, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили прокаленным $CaCl_2$ и перегоняли в вакууме. Ингибиторы радикальной полимеризации 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (**ТЕМПО**) очищали возгонкой, а $[C_6H_5CH_2N(NO)O]_2Cu$ – комплекс меди(II) с бензилнитрозогидроксиламином (**МК-2**) синтезировали по методике [6] и очищали перекристаллизацией из этанола. Кинетику радикальной полимеризации исследовали на дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1. Ампулы с реакционной смесью для ЭПР и микрокалориметрии тщательно вакуумировали (давление не выше 10^{-4} МПа) и запаивали.

За изменением концентрации нитроксильного радикала и МК-2 наблюдали с помощью радиоспектрометра РЭ-1306 в трехсантиметровом диапазоне. Температуру в резонаторе поддерживали с точностью ±0.2°.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измерение w_i ингибиторным методом и проблемы, возникающие при высоких температурах

Источником информации о w_i в ингибиторном методе, как правило, служит индукционный период τ, в течение которого добавка ингибитора X, введенная в реакционную систему в концентрации $[X]_0$, практически полностью израсходуется в результате взаимодействия с радикалами $R_i^{\bullet}$, генерируемыми в системе со скоростью w_i:

$$R_i^{\bullet} + \mu X \longrightarrow \text{инертные вещества } (k_x) \qquad (1)$$

В данном случае $w_i = \mu[X]_0/\tau$, где μ – стехиометрический коэффициент ингибитора X (число радикалов $R_i^{\bullet}$, присоединение которых необходимо для превращения активной молекулы X в молекулу инертного вещества). В общем случае $w_i = -d[X]/dt$ при условии, что все $R_i^{\bullet}$, генерируемые в актах инициирования, реагируют далее только по реакции (1). Для выполнения этого условия необходимо, чтобы величина k_x превышала определенное критическое значение, рассчитываемое для каждой конкретной полимеризационной системы по соответствующей теории. Для случая, когда не менее 95% всех генерированных инициатором радикалов реагирует по схеме (1), расчет приводит к формуле [7]

$$k_o w_i < (k_x[X])^2, \qquad (2)$$

где k_o – константа скорости квадратичного обрыва цепи. Поэтому экспериментально w_i определяли ингибиторным методом, измеряя τ в ходе полимеризационного процесса методом прецизионной калориметрии или регистрируя кинетику расходования X ($d[X]/dt$) спектроскопическим, химико-аналитическим или ЭПР-методами. Последний пригоден, когда вещество X является парамагнитным и утрачивает парамагнитные свойства при взаимодействии по реакции (1). В настоящей работе мы применяли ЭПР-метод при выборе в качестве X нитроксильного радикала (ТЕМПО) и органических соединений Cu(II).

При определении τ калориметрическим методом кинетическим тестом на выполнение усло-

вия (2) и соответственно на пригодность X в качестве акцептора свободных радикалов служила пропорциональность величин τ и $[X]_0$ в экспериментах с варьированием $[X]_0$. Следует отметить, что сам факт спрямления зависимости $\tau = f([X]_0)$ в координатах τ–$[X]_0$ не может служить положительным тестом; необходимо еще, чтобы эта прямая обязательно проходила через начало координат. В случае измерения $d[X]/dt$ ЭПР-методом кинетическим тестом служила величина порядка реакции расходования X: нулевой порядок по X являлся положительным признаком.

Точность измерений w_i ингибиторным методом в сильной степени зависит от достоверности информации о величине стехиометрического коэффициента ингибитора μ. Во многих случаях оказалось, что численное значение μ не соответствует химической формуле X. Например, в бензохиноне два реакционных центра, способных акцентировать свободные радикалы, а экспериментально вместо $\mu = 2$ наблюдается величина μ, лежащая в интервале 1.5–2.0 в зависимости от условий. В случае ингибиторов молекулярного типа, взаимодействие которых с $R^{\bullet}$ обязательно протекает через промежуточную стадию

$$R^{\bullet} + X \longrightarrow RX^{\bullet} \text{ (или } R_x^{\bullet} + \text{продукты)} \qquad (3)$$

с последующей инактивацией $RX^{\bullet}$ (или $R_x^{\bullet}$) путем

$$RX^{\bullet} (R_x^{\bullet}) + R^{\bullet} \longrightarrow \text{инертные продукты}, \qquad (4)$$

экспериментально наблюдаемая (эффективная) величина μ падает с повышением температуры из-за возрастания вклада побочной реакции регенерации цепи

$$RX^{\bullet} \text{ (или } R_x^{\bullet}) + M \longrightarrow R^{\bullet}, \qquad (5)$$

где M – молекула мономера.

Поэтому наиболее надежными в качестве веществ – счетчиков свободных радикалов являются стабильные свободные радикалы $X^{\bullet}$ (в особенности нитроксильные) и ионы переменной валентности, имеющие $\mu = 1$ и не образующие промежуточных продуктов типа $RX^{\bullet}$ и $R_x^{\bullet}$. Поскольку в случае ионов переменной валентности возникает проблема растворимости их солей или

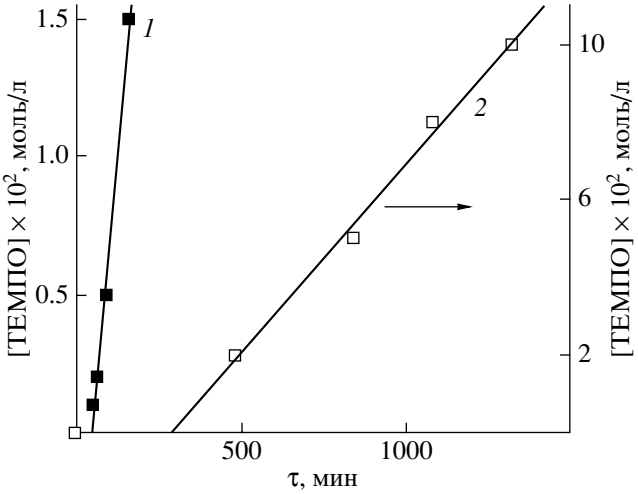


Рис. 1. Зависимости между периодом индукции τ и исходной концентрацией ТЕМПО при полимеризации стирола по нашим данным (*1*) и по данным [8] (*2*). $T = 120$°C.

комплексов в реакционной среде, нами в качестве $X^{\bullet}$ был выбран широко распространенный нитроксильный радикал ТЕМПО. На рис. 1 представлены результаты его кинетического тестирования. Оказалось, что зависимость $\tau = f([X]_0)$ хорошо спрямляется, однако не проходит через начало координат, что свидетельствует о непригодности ТЕМПО в качестве вещества-счетчика в высокотемпературной области. По-видимому, наиболее высокоэффективные при умеренных температурах вещества-счетчики типа стабильных свободных радикалов $X^{\bullet}$ при $T \geq 120$°C становятся достаточно реакционноспособными и реагируют уже не только с радикалами – носителями цепи (как это необходимо счетчику), но и с другими компонентами реакционной среды. При низких концентрациях $X^{\bullet}$, приближающимся к нулевым, зависимость τ от $[X^{\bullet}]$ на рис. 1 будет отклоняться от линейной к началу координат и в общем виде может описываться параболической функцией $\tau \approx f([X^{\bullet}]^n)$, что указывает на расход нитроксильных радикалов в результате либо прямого, либо опосредованного взаимодействия их между собой. Поэтому расход $X^{\bullet}$ в ходе измерения w_i оказывается завышенным из-за побочных реакций, и соответственно завышается величина w_i. Аналогичные результаты были получены в работе [8] (рис. 1, кривая *1*). Количе-

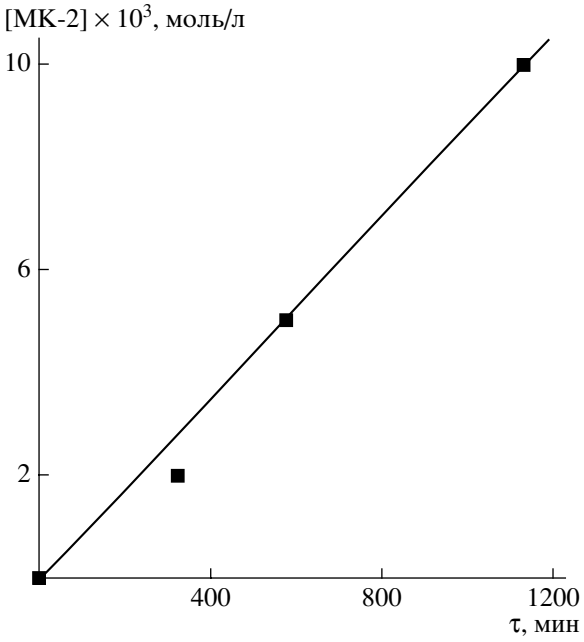


Рис. 2. Зависимость между величиной периода индукции τ и исходной концентрацией МК-2 при полимеризации стирола. T = 122.5°C.

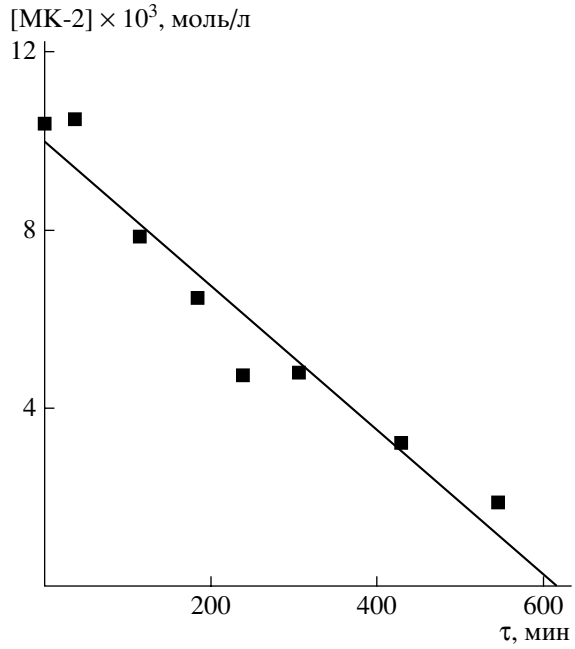


Рис. 3. Кинетика расходования МК-2 в периоде индукции. T = 122.5°C. Метод ЭПР.

ственное расхождение величины отсечения, полученной зарубежными коллегами (300 мин) и нами (~50 мин), указывает, по-видимому, на чувствительность данной побочной реакции к неконтролируемым факторам. Обе величины w_i, рассчитанные по наклонам прямых, расходятся между собой незначительно (1.62×10^{-6} и 2.17×10^{-6} моль/л с). Однако они почти в 10 раз завышены по сравнению с "истинной" величиной $w_i = 1.48 \times 10^{-7}$ моль/л с, полученной нами при использовании нового ингибитора и согласующейся с величиной $w_i = 2 \times 10^{-7}$, рассчитанной из кинетических данных в отсутствие X.

Таким образом, возникла необходимость поиска новых веществ – счетчиков свободных радикалов, пригодных для использования в высокотемпературной области $T \geq 120$°C. Было проведено тестирование большого числа известных X с достоверно установленными величинами μ. Результаты показали, что ни одно из них не пригодно в качестве высокотемпературных счетчиков. Однако в ходе тестирования ингибиторов класса N-оксидов типа нитрозоаренов, моно- и диоксидов имидазолина, нитроксилов имидазолина и их металлокомплексов удалось нащупать определенную тенденцию нарастания положительных признаков, на основе которой для дальнейшего тестирования были выбраны вещества формулы $(RN(NO)O)_2Cu$. Синтез этих веществ приведен в работе [6].

Проведенное кинетическое тестирование показало, что два из указанных веществ с R = $C_6H_5CH_2$ или $CH_3(CH_2)_4$ удовлетворяют требованиям, предъявляемым к высокотемпературным счетчикам радикалов; далее работа проводилась с бензильным производным МК-2.

Измерение w_i при конверсии, близкой к нулевой

На рис. 2 представлена зависимость $\tau = f([X]_0)$, полученная из данных кинетической калориметрии, а на рис. 3 – кинетика расходования МК-2 в ходе индукционного периода по данным ЭПР-измерений. ЭПР-спектр МК-2, растворенного в стироле, соответствует хорошо известному спектру Cu(II) в медьорганических соединениях (рис. 4).

При взаимодействии МК-2 с R$^\bullet$, протекающем по схеме

$$R^\bullet + Cu(II) \longrightarrow Cu(I),$$

парамагнитное соединение Cu(II) превращается в Cu(I), не обладающее парамагнитными свойства-

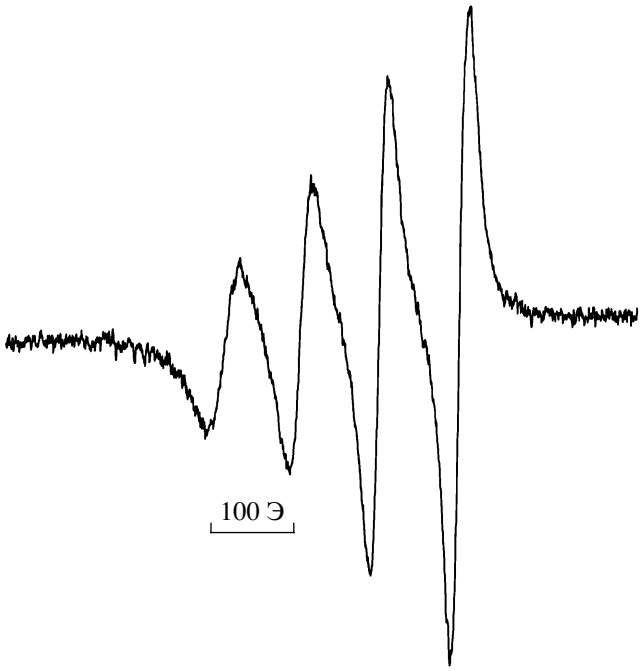


Рис. 4. Спектр ЭПР ингибитора МК-2 в стироле. T = 20°C.

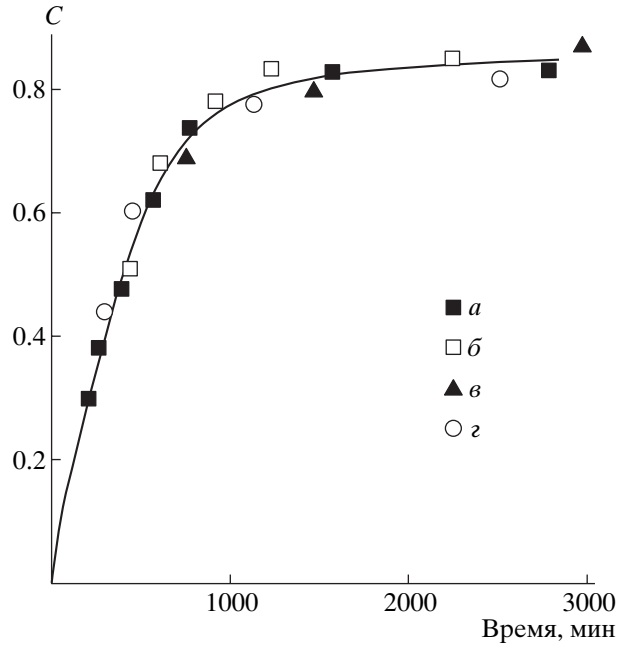


Рис. 5. Изменение конверсии стирола в процессе его термической полимеризации в присутствии полистирола. T = 122.5°C. Сплошная кривая – чистый стирол. [ПС] = 30 (*а*), 51 (*б*), 69% (*в*). $M_n = 8 \times 10^3$, $M_w/M_n = 3.50$ (*а–в*); $M_n = 14.9 \times 10^4$, $M_w/M_n = 2.05$ (*г*).

ми, вследствие чего наклон прямой на рис. 3 – суть скорость расходования МК-2, равная w_i, поскольку, как следует из рис. 3, кинетика расходования МК-2 описывается уравнением нулевого порядка по МК-2. Величина w_i (моль/л с) по данным рис. 2 равна ~1.5×10^{-7}, а по данным рис. 3 – 2.2×10^{-7}. Разброс значений w_i, полученных двумя столь различными методами, невелик и хорошо согласуется со значением $w_i = 2 \times 10^{-7}$, рассчитанным косвенным методом по уравнению теории цепных неразветвленных реакций

$$w = k_p[\mathrm{M}](w_i/k_o)^{0.5}, \qquad (6)$$

где w – экспериментально измеренная начальная скорость полимеризации (в отсутствие ингибитора), [M] – концентрация мономера, k_p и k_o – константы скорости роста и квадратичного обрыва цепи, известные по справочным данным.

Судя по отсутствию литературных данных, прямое экспериментальное определение скорости термического (спонтанного) инициирования стирола осуществлено впервые.

Измерение конверсионной зависимости $w_i = f(C)$ в ходе полимеризационного превращения

Измерения w_i проводились ингибиторным методом по величине периодов индукции τ при термической полимеризации стирола (T = 122.5°C, калориметрия) в присутствии МК-2 в качестве счетчика свободных радикалов.

Полимеризационные системы с различной величиной конверсии моделировали растворами полистирола ($M_n = 8 \times 10^3$, $M_w/M_n = 3.50$) в собственном мономере. Правомерность такого моделирования полимеризационных систем была продемонстрирована при наложении кинетических кривых, полученных полимеризацией растворов полимеров, на исходную кинетическую кривую начиная с конверсии, равной концентрации полистирола (рис. 5). Было показано также, что ММР полистирола не влияет на кинетику полимеризации модельных систем и соответственно на величину τ (рис. 5, кривая *5*).

Результаты измерений w_i приведены на рис. 6 (точки). Линии представляют собой расчетные зависимости $w_i = f(C)$ в соответствии с известным

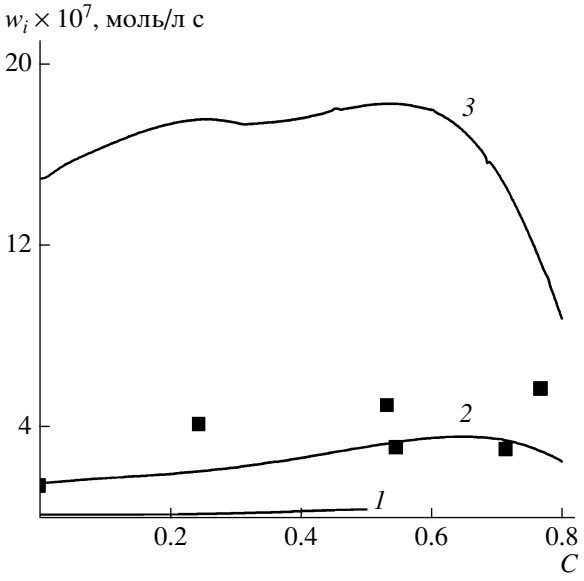


Рис. 6. Изменение скорости инициирования w_i в ходе полимеризации, рассчитанное из экспериментальных зависимостей приведенной скорости полимеризации от конверсии для термической полимеризации стирола при 100 (*1*), 122.5 (*2*) и 150°C (*3*). Точки – прямое экспериментальное измерение w_i ингибиторным методом при 122.5°C в модельных полимерных системах (растворы полимера в собственном мономере).

уравнением (6). Для расчета использовали приведенную скорость полимеризации $w/[M]$, полученную из экспериментов по кинетике полимеризации стирола в отсутствие ингибитора в стационарных условиях, и литературные значения константы скорости $k_p = 1.051 \times 10^7 \exp(-7286/RT)$ и $k_o = 1.255 \times 10^9 \exp(-1677/RT)$ л/моль с, известные для конверсий, близких к нулю [9]. Константы имеют постоянное значение в интервале конверсий $0 \le C \le C_к$, где $C_к$ – конверсия, при которой начинается автоускорение полимеризационного процесса по механизму гель-эффекта. В работе [4] измерены величины k_p и k_o в ходе термической полимеризации стирола при 120°C и показано, что $C_к \simeq 80\%$. Следовательно, расчеты w_i по уравнению (5) вполне правомерны в интервале конверсий 0–80%. Из рис. 6 видно, что экспериментально измеренные величины w_i достаточно хорошо согласуются с расчетной кривой *2*, несмотря на значительный разброс точек, причину которого нам установить пока не удалось. Все три расчетные кривые обнаруживают тенденцию к увеличению w_i в ходе полимеризационного превращения. В случае кривой *2* эта тенденция подтверждена прямыми экспериментальными измерениями w_i. Нетривиальность данной ситуации заключается в том, что при полимеризации стирола (как и других виниловых мономеров) в присутствии вещественных инициаторов наблюдается обратная картина: уменьшение w_i в ходе полимеризационного превращения, связанное с физически очевидной причиной – ростом вязкости и соответственно увеличением доли радикалов инициатора, погибающих в клетке. Причина возрастания w_i в ходе термической полимеризации стирола в общем виде может быть сформулирована как активизация известного механизма Майо [1] в результате накопления нового компонента в полимеризационной системе – полимера, или же в результате дополнительного инициирования вследствие гомолитической термодеструкции полимера по слабым (дефектным, типа "голова-к-голове") связям.

Предположение о дополнительном инициировании было нами проверено путем измерения w_i в растворе полистирола в этилбензоле (гидрированный аналог стирола) в присутствии МК-2 при 120°C и обнаружено, что в этом случае $w_i = 0$. Таким образом, остается полагать, что образующийся в ходе превращения полимер каким-то образом участвует в генерировании радикалов по механизму Майо.

В заключение следует еще раз подчеркнуть, что прямое экспериментальное измерение скоростей инициирования для термической полимеризации стирола на разных стадиях полимеризационного превращения (конверсия 0–80%) проведено впервые. В результате выявлена необходимость корректировки известного механизма Майо в аспекте дополнения его стадией (или стадиями) с участием полимера. Полученные численные значения w_i для различных стадий термической полимеризации стирола могут быть рекомендованы для внесения корректив в соответствующие математические модели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mayo F.R.* // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 6133.

2. *Hammond G.S., Kopecky K.R.* // J. Polym. Sci. 1962. V. 60. № 169. P. 54.

3. Полимеризация виниловых мономеров / Под ред. Хэма Д. М.: Химия, 1972.

4. *Hui A.W., Hamielec A.E.* // J. Appl. Polym. Sci. 1972. V. 16. № 3. P. 749.

5. *Zetterland P.B., Yamauchi S., Yamada B.* // Macromol. Chem. Phys. 2004. V. 205. № 6. P. 778.

6. *Зюзин И.Н., Нечипоренко Г.Н., Головина Н.И., Трофимова Р.Ф., Логинова М.В.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. Т. 46. № 8. С. 1486.

7. *Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В.* Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967.

8. *Boutevin B., Bertin D.* // Eur. Polym. J. 1999. V. 35. № 5. P. 815.

9. *Кузуб Л.И., Перегудов Н.И., Иржак В.И.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 10. С. 1791.

Thermal Polymerization of Styrene: New Data on the Conversion Dependence of Initiation Rate

G. V. Korolev, M. P. Berezin, V. P. Grachev, and I. N. Zyuzin

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

Abstract—With the aid of new acceptors of free radicals useable at high temperatures ($T > 100$°C), the rate of initiation w_i has been measured experimentally for the thermal polymerization of styrene at 122.5°C in a wide range of conversions $C = 0$–80%. It has been showed that the value of w_i tends to increase in the course of polymerization transformation in agreement with the $w_i = f(C)$ relationship calculated from the kinetic data on the thermal polymerization of styrene in the absence of counters of free radicals. Hypothetical reasons for this nontrivial tendency have been formulated. The experimental dependence $w_i = f(C)$ has been measured for the first time and has been invoked to refine currently available mathematical models for the thermal polymerization of styrene that assume that w_i remains invariable in the course of polymerization transformation.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 3, с. 428–437

СИНТЕЗ, ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:537.226

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ in situ. ТЕРМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАТОВ КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II)[1]

© 2007 г. И. А. Чернов, Г. Ф. Новиков, Г. И. Джардималиева, А. Д. Помогайло

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

Поступила в редакцию 10.02.2006 г.
Принята в печать 10.10.2006 г.

Диэлектрическая спектроскопия в области частот 1–10^5 Гц применена в режиме in situ для изучения химических превращений, происходящих в процессе нагревания акрилатов кобальта(II) и никеля(II) в диапазоне температур –160…+400°C. На основании анализа эволюции спектров времен диэлектрической релаксации идентифицированы процессы, отвечающие трем разделенным по температурам макростадиям: дегидратации, термической полимеризации в твердой фазе и декарбоксилированию металлополимеров, приводящим к образованию полимерной матрицы, стабилизирующей наноразмерные фазы металлов или их оксидов. Для акрилата кобальта стадия формирования поперечных связей отделена по температуре от стадии полимеризации. Зарегистрированы изменения электрической проводимости на шесть порядков величины при формировании наноразмерной металлической фазы.

Характерная особенность полимерных систем – наличие ряда релаксационных переходов, определяемых различными динамическими методами [1]. Множественность этих переходов обычно приписывают сложному химическому строению. В результате многолетних исследований к настоящему времени сформировалась такая точка зрения: независимо от метода исследования одни и те же полимерные системы могут быть охарактеризованы одними и теми же релаксационными процессами [1]. Это обстоятельство открывает широкие возможности взаимного дополнения одних методов другими. Отмеченное, в частности, относится к возможности прогнозирования релаксационных свойств полимеров на основании исследования диэлектрических характеристик.

Диэлектрометрия в последнее десятилетие стала привлекать все большее число исследователей при изучении трансформационных переходов, через которые проходит полимерная смесь при формировании конечного продукта [2]. Разработка методов разделения сквозной проводимости и диэлектрической релаксации по ходу процесса [2, 3] позволила эффективно применить метод диэлектрометрии при прогнозировании момента гелеобразования по начальной стадии реакции [4, 5], при идентификации фазового разделения, инициированного химической реакцией [6] (в том числе момента формирования микрогеля [7, 8]), при изучении изотермического отверждения модельных полимерных смесей на основе эпоксидных смол. Ключевым моментом в цитируемых работах было предположение [2], что моменты таких переходов могут быть выявлены на зависимостях сквозной проводимости от времени отверждения смеси. Важным преимуществом этого подхода является относительно низкая стоимость экспериментальных установок, поскольку для диэлектрометрии в отличие от диэлектрической спектроскопии не требуется широкий частотный диапазон.

Однако для детальных исследований природы трансформационных переходов, через которые проходит полимер при его формировании, особенно в неизотермических условиях, необходимы сведения об изменениях диэлектрического спек-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 04-03-32634, 04-03-97230_р2004 наукоград_а, 04-03-97233, 06-03-81014 Бел_а, INTAS 05-1000008-7834) и Программы Российской академии наук "Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов" 2006 г.

E-mail: ngf@icp.ac.ru (Новиков Геннадий Федорович).

тра $\varepsilon^*(f, T, t)$ (ε^* – комплексная диэлектрическая проницаемость, f – частота электрического поля, T – температура, t – время реакции) в достаточно широком диапазоне частот (см., например, работы [2, 9–14]). Необходимость в расширении полосы частот выявилась сразу же при переходе от исследований модельных систем к используемым на практике [12–14].

В настоящей работе широкополосная диэлектрическая спектроскопия впервые применена для исследования термических превращений акрилатов кобальта и никеля: $(CH_2{=}CH{-}COO)_2Co \cdot H_2O$ (**1**) и $(CH_2{=}CH{-}COO)_2Ni \cdot H_2O$ (**2**). Известно, что термические превращения непредельных карбоксилатов металлов представляют многостадийный процесс, сопровождающийся термической полимеризацией в твердой фазе с образованием металлополимерных продуктов [15–18]. В связи с этим представляло интерес на основе анализа эволюции спектров времен диэлектрической релаксации изучить молекулярно-кинетические особенности термических превращений непредельных карбоксилатов металлов и точки фазовых переходов, приводящих к формированию наночастиц металлов или их оксидов, стабилизированных полимерной матрицей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Акрилаты металлов получали взаимодействием свежесинтезированных основных карбонатов металла с акриловой кислотой по методике [19]. Полиакрилаты металлов получали радикальной полимеризацией акрилатов металлов в этаноле в присутствии инициатора ДАК (2 мас. %) при 70°C, как в работе [20]. Полиакрилат Ni(II) (ПАК-Ni^{2+}) синтезировали реакцией полимераналогичных превращений из полиакриловой кислоты и соли Ni(II) [21] при соотношении атомов Ni к мономерным звеньям 1 : 3, сополимеры акрилат никеля–стирол – жидкофазной радикальной сополимеризацией в этаноле при 70°C в присутствии ДАК по методике [22], мольное соотношение акрилат никеля : стирол = 53.2 : 46.8.

Диэлектрические параметры определяли с помощью диэлектрического спектрометра "Broadband Dielectric Spectrometer – concept eight" фирмы "Novocontrol" в частотном диапазоне 1 Гц–100 кГц в температурном интервале –160…+400°C, с точностью ±0.15°C. Образцы для диэлектрических измерений готовили в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 0.4–0.8 мм. Для анализа экспериментальных данных, как и в работе [14], использовали пакет программ WinFIT 2.90 (1996)[2]. Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре Philips PW 1050 с CuK_α-излучением. Электронно-микроскопические исследования выполнены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM 1200 EXII (100 кВ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дегидратация

При нагревании до 80°C металломономеров 1 и 2 на частотных зависимостях $\mathrm{tg}\delta$ имеются исчезающие при повторном прогревании максимумы, которые практически не смещаются с ростом температуры. Измерения, проводимые при одной и той же температуре, показывают уменьшение интенсивности максимумов. Это свидетельствует об их нерелаксационной природе, что может быть обусловлено необратимыми изменениями в матрице в ходе контролируемого термолиза. Ответственной за такой процесс, как и в работе [18], можно считать реакцию дегидратации, ранее наблюдаемую при исследовании указанных систем методами ДТА [19]. Данные ДТА показали потерю массы до 10% при 90–95°C, расчеты – до 15% [23]. Наличие координированной молекулы воды в составе исходного металломономера подтверждено также данными химического анализа [19].

Термическая полимеризация в твердой фазе

На рис. 1 представлена зависимость мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(T, f) = \varepsilon' - i\varepsilon''$ металломономера 1 при нагревании в диапазоне 160–270°C. Образец постепенно разогревался с фиксацией температуры в каждой точке измерения. Первая кривая соответствует температуре 160°C, последующие с шагом 5°C – до 250°C и шагом 10°C – до 270°C. Каждая линия против оси частот показывает фиксированную частоту измерения в области 1–10^5 Гц, крайние линии отвечают 1 и 10^5 Гц. Из рисунка следует, что зависимость $\varepsilon''(T, f)$ имеет три ярко выраженных максимума P_1, P_2, P_3 – максимальные значения ε''. Изменяющееся положение мак-

[2] Пакет программ WinFIT 2.90 (1996) любезно подарен фирмой "Novocontrol".

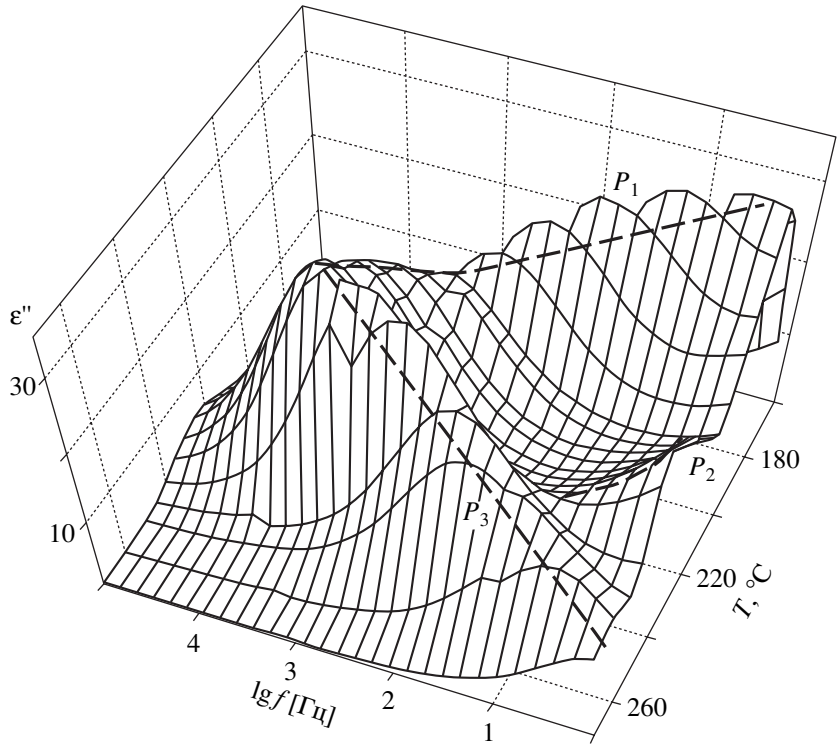


Рис. 1. Зависимость ε"(f, T) для мономера 1.

симумов при нагревании можно охарактеризовать смещающимися координатами {T; f}: P_1 {170; 1} ⟶ {200; 530}; P_2 – {235; 1} ⟶ {240; 14}; P_3 – {220; 9×10^4} ⟶ {260; 1}, направления смещений показаны штриховыми линиями. Кроме этих максимумов в области ≈200–225°C имеется переходная область, в которой, по-видимому, начинают происходить химические превращения.

Видны существенные различия в эволюции максимумов P_1 и P_3: если направление смещения максимума P_1 на рис. 1 по частоте с повышением температуры соответствует типичным закономерностям для релаксационных максимумов, то максимум P_3 с ростом температуры смещается в сторону низких частот. Изменения амплитуды максимумов ε"(T, f) можно видеть из рис. 2. Естественно предположить, что наблюдаемое с увеличением температуры формирование более низкочастотных релаксаторов обусловлено протеканием химической реакции[3].

[3] Изломы на рисунке для температур 170, 235, 240 и 250°C обусловлены контрольной остановкой измерений для наблюдения за ходом реакции.

Рассчитанные спектры времен релаксации $G(\tau)$ показаны на рис. 3. Видно, что при повышении температуры в диапазоне 170–230°C время релаксации τ_m максимума $G(\tau)$ смещается в сторону низких значений от 10^{-1} до 10^{-4} с. При этом площадь под кривой, вычисленная как произведение полуширины на амплитуду, изменяется немонотонно: сначала уменьшается до 215°C, затем растет. По-видимому, данный факт свидетельствует о том, что химическая реакция начинается при меньших температурах, чем те, при которых обнаруживается максимум P_3, т.е. при 205°C. Такое предположение согласуется с результатами исследования термических превращений малеинатного и акриламидного комплекса Co(II) [15, 24]. Согласно рис. 3, температуре ~205°C соответствует время релаксации $\tau_m \approx 2 \times 10^{-3}$ с.

Для выяснения природы протекающих реакций рассмотрим изменение $G(\tau)$ при варьировании температуры. Зависимость $\tau_m(T)$ в аррениусовских координатах легко разбивается на три области, как показано на рис. 4. До области *3* наблюдается картина, характерная для релаксационных процессов, – смещение в сторону меньших времен релаксации с повышением температуры.

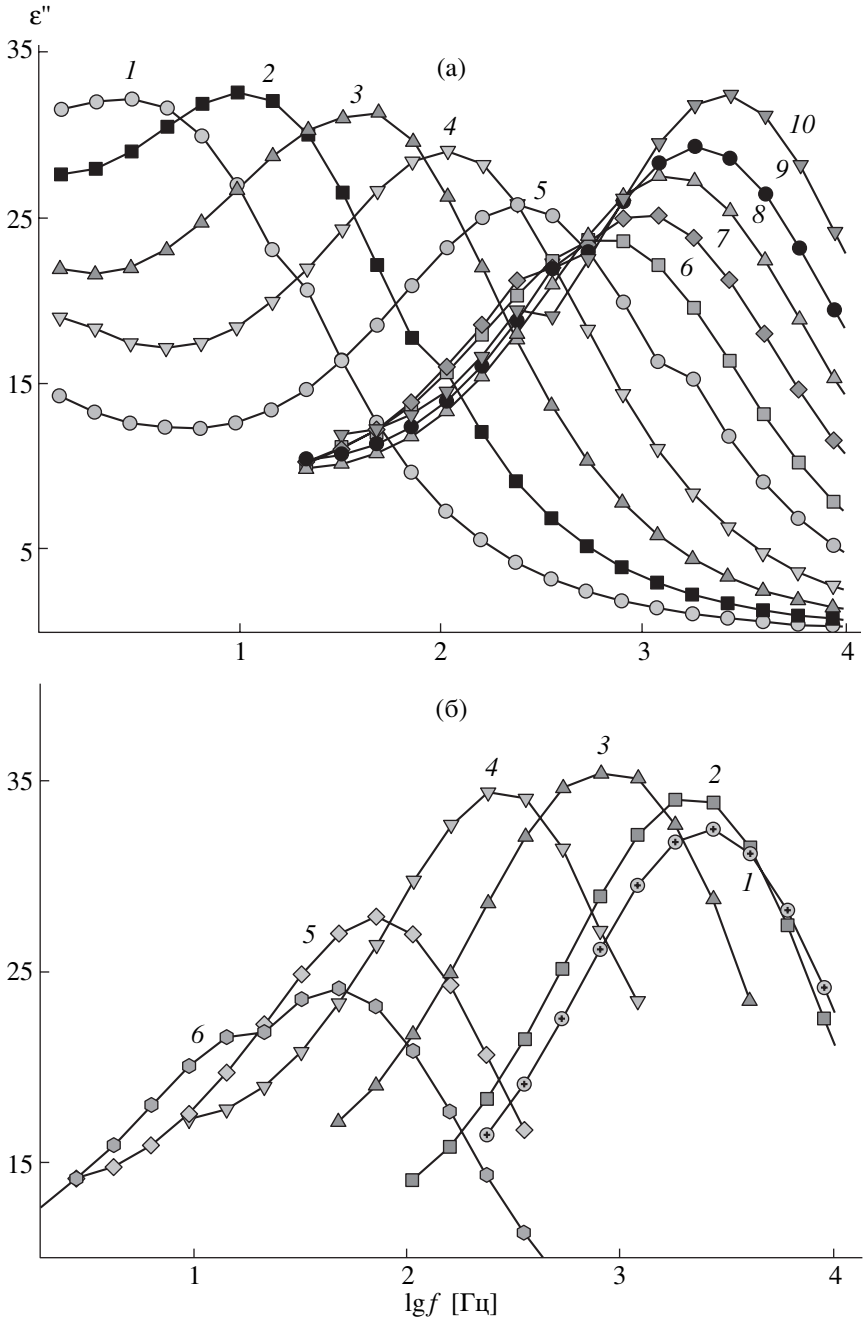


Рис. 2. Частотная зависимость ε" для мономера 1 при разной температуре. а: T = 175 (*1*), 180 (*2*), 185 (*3*), 190 (*4*), 195 (*5*), 200 (*6*), 205 (*7*), 210 (*8*), 215 (*9*) и 225°C (*10*); б: T = 225 (*1*), 230 (*2*), 235 (*3*), 240 (*4*), 245 (*5*) и 250°C (*6*).

По характеру изменения $G(\tau)$ с температурой можно определить тип релаксационного процесса (α или β), являющегося доминирующим в области ~215°C. Из рис. 4 видно, что указанная зависимость в интервале 170–215°C не является прямолинейной, как следовало бы ожидать для β-релаксации. Формально вычисленная энергия активации в области 175–215°C (в которой вклад химической реакции заведомо мал) оказывается слишком большой (~345 кДж/моль), что также не соответствует этому виду релаксации.

Добавим, что дополнительный анализ показал, что в области температур –80…–5°C наблюдается релаксационный процесс с энергией активации 53 кДж/моль, для которого зависимость

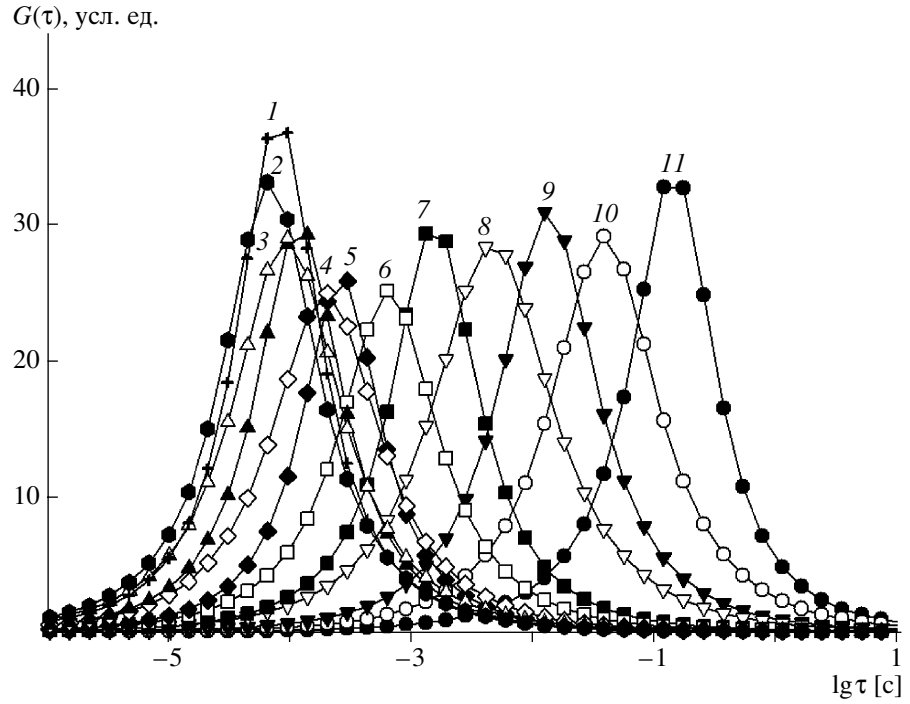


Рис. 3. Распределение времен релаксации для мономера 1 при 230 (*1*), 225 (*2*), 215 (*3*), 205 (*4*), 200 (*5*), 195 (*6*), 190 (*7*), 185 (*8*), 180 (*9*), 175 (*10*) и 170°C (*11*).

$\tau_m(T)$ в аррениусовских координатах линейная. Данный процесс естественно отнести к β-релаксации.

Таким образом, релаксационный процесс в диапазоне ~170–215°C (рис. 4, область *2*) не является β-релаксацией. К тому же зависимость $\tau_m(T)$ в этой температурной области удовлетворительно аппроксимируется зависимостью Фогеля–Фульчера–Таммана [25]

$$\tau_m = \tau_v \exp(E_v/k(T - T_v))$$

со следующими параметрами: энергия активации E_v = 7.6 кДж/моль, собственная частота колебаний групп около положения равновесия τ_v = $= 1.16 \times 10^{-8}$ с и T_v = 113°C – температура, при которой $\tau_m \longrightarrow \infty$ (k – константа Больцмана). Поэтому наблюдаемый процесс естественно связать с сегментальным движением, определяемым величиной свободного объема системы, т.е. с α-процессом. Если использовать общепринятое определение температуры "размягчения" стекла T_{dv} как $\tau_m(T_{dv}) = 10^2$–10^3 с [1, 26], то экстраполяцией данных рис. 4 (область *2*) получим T_{dv} = 150–154°C.

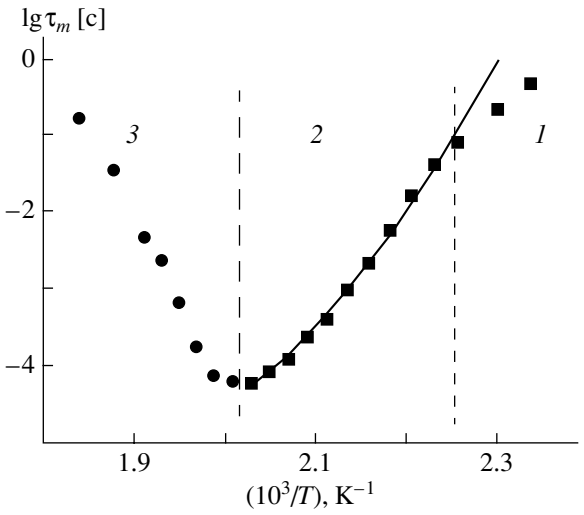


Рис. 4. Зависимость времен релаксации τ_m для мономера 1 от обратной температуры в области полимеризации (*1*), α-релаксации (*2*) и образовании поперечных связей (*3*).

Тот факт, что закономерности изменения τ_m с температурой в области *2* удовлетворительно описываются зависимостью Фогеля–Фульчера–Таммана, является важным свидетельством в пользу предположения, что к температуре 170°C мономер уже переходит в полимерное состояние.

Протекание реакции в области *1* подтверждается также отклонением экспериментальных значений температурной зависимости τ_m от теоретических, рассчитанных согласно закону Фогеля–Фульчера–Таммана для области *2*. Повышение температуры способствует сближению экспериментальных и рассчитанных данных. Кроме того, специальная контролируемая задержка измерений при 160–170°C приводит к смещению τ_m в сторону низких частот, что также согласуется с предположением о протекании реакции в области *1*.

При скорости нагревания порядка 1 град/мин и времени, необходимого для снятия спектра при фиксированной температуре (~12 мин), реакция полимеризации практически завершается к температуре 170°C. При более высоких температурах, видимо, происходит уже полимеризация с участием остаточных двойных связей. При дальнейшем прогревании до ~215°C никаких химических изменений в образце нет (рис. 4), наблюдается обычный релаксационный процесс (область *2*).

Согласно работам [18, 24], в результате дегидратации мономеров 1 и 2 в области 60–130°C может изменяться состояние части лигандов CH_2=CHCOO, что приводит к неравноценности связей Mt–O. Вследствие этого происходит разрыв слабой связи Mt–O с образованием радикала CH_2=CHCOO$^{\bullet}$, который инициирует образование полимеров линейного строения (схема 1, путь а).

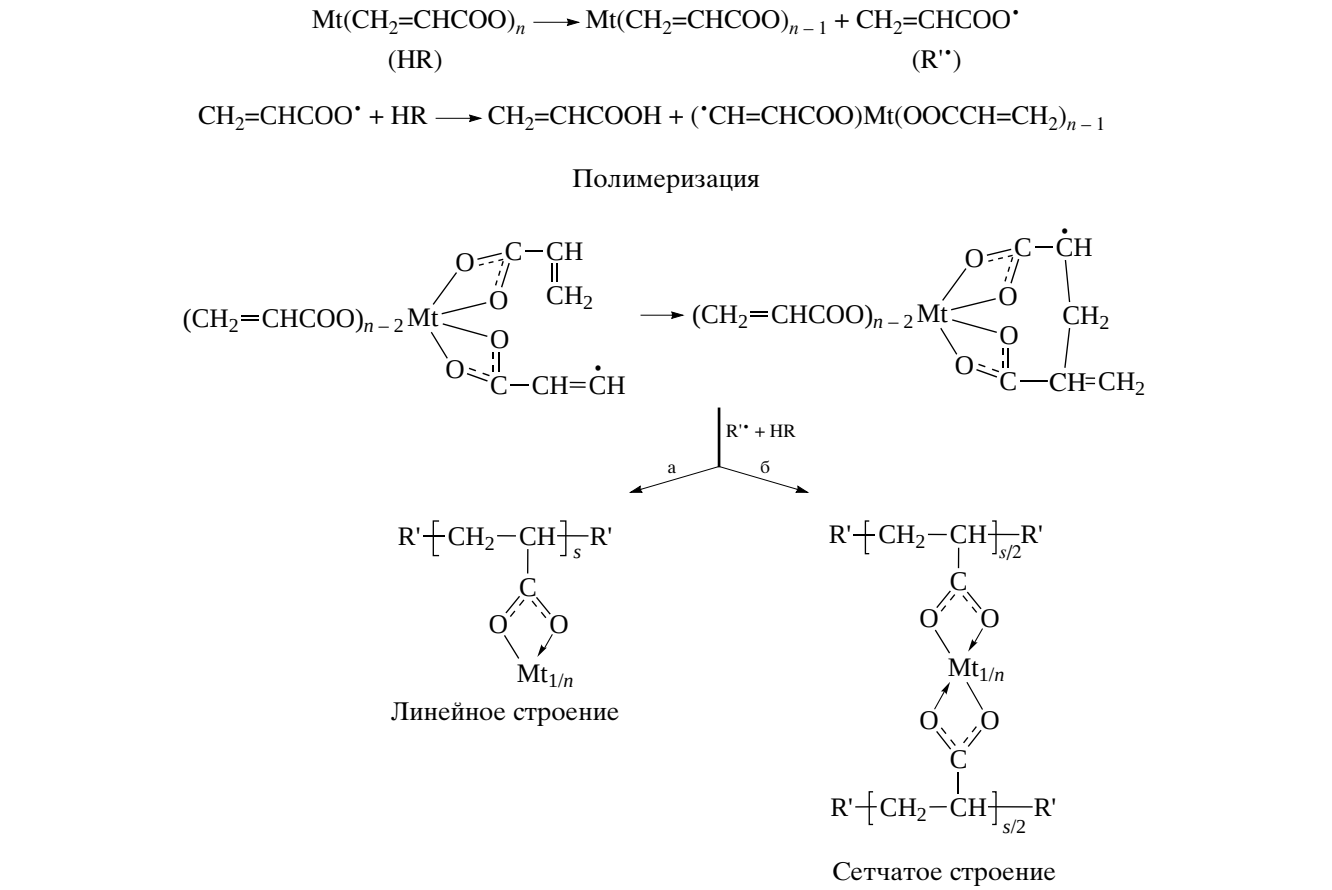


Схема 1

Согласно известной схеме [27], при полимеризации бифункциональных акриловых мономеров на первой стадии образуется гребнеобразный полимер линейного строения, как правило, регулярной структуры, на следующей стадии формируется собственно пространственно-сетчатая структура.

Таким образом, наблюдаемые особенности эволюции спектров времен диэлектрической ре-

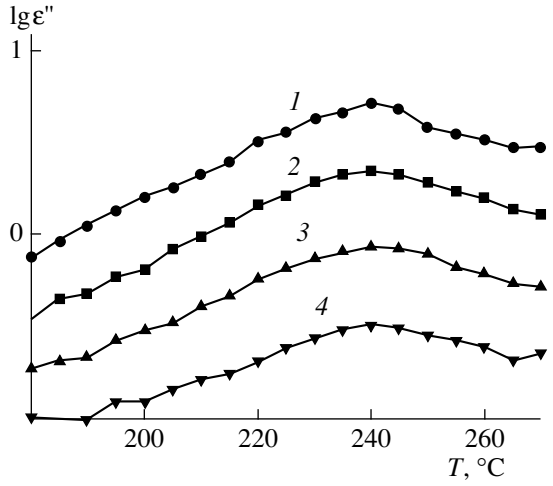


Рис. 5. Температурная зависимость ε" для мономера 2. f = 0.07 (*1*), 0.25 (*2*), 1.2 (*3*) и 10 Гц (*4*).

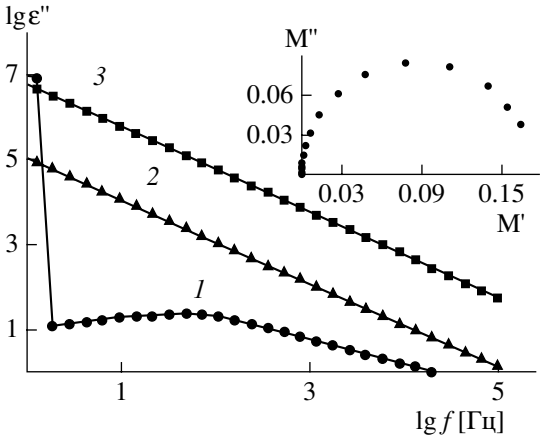


Рис. 6. Частотная зависимость ε" для мономера 1 при нагревании до 260°C (*1*) и после процесса декарбоксилирования при 140 (*2*) и 260°C (*3*). На вставке приведена диаграмма модуль–модуль для 140°C (*2*).

лаксации для мономера 1 обусловлены формированием полимера линейной структуры до $T <$ < 175°C, процессом α-релаксации в области 170–215°C, вместе с обнаруженным в диапазоне 220–260°C "обратным" направлением смещения максимума P_3 (рис. 1) в сторону низких частот с повышением температуры. Таким образом, методом диэлектрической спектроскопии можно регистрировать изменения в системе, обусловленные формированием пространственно-сетчатой структуры полимера, когда в реакцию роста вовлекаются связи C=C в боковых цепях макрорадикалов (схема 1, путь б). Рост цепей на этом этапе происходит в условиях сильных стерических затруднений и высокого уровня внутренних напряжений. Как было показано ранее [28], в низкочастотных ИК-спектрах полиакрилата в области колебаний O–Mt–O это проявляется появлением одной широкой полосы в области 340 $см^{-1}$ вместо двух узких полос, характерных для мономера. Существенно, что определяющим релаксационное поведение такой системы является ее свободный объем. Поэтому не удивительно, что максимум на рис. 2 смещается в сторону низких частот с ростом температуры.

При исследовании мономера 2 наблюдается иная картина: на рис. 5 виден единственный пик в области 240°C по всем частотам (кривые *1–4*), что не позволяет кинетически выделить процессы, вносимые реакциями полимеризации и сшивания металлополимера. Данный факт свидетельствует о специфическом влиянии природы металла на элементарные стадии процесса и более высокой реакционной способности мономера 2 в условиях термической полимеризации. Однако эти предположения нуждаются в дальнейшем исследовании.

Декарбоксилирование металлополимеров, приводящее к образованию наноразмерной фазы металлов

Дальнейшее нагревание полиакрилатов Co(II) и Ni(II) приводит к резкому скачкообразному росту диэлектрических потерь ε" на шесть порядков величины на частоте электрического поля 1 Гц при достижении 260°C (рис. 6, кривая *1*). Как видно, при нагревании мономера 1 величина ε" меняется от 10 до 10^7, что соответствует изменению проводимости от 10^{-13} до 10^{-7} См/см. После охлаждения и повторного нагревания величины потерь сохраняются на высоком уровне (рис. 6, кривые *2* и *3*).

Природа таких высоких значений ε" может быть установлена на основании анализа данных диаграмм комплексного электрического модуля: $M^* = M' - iM'' = 1/\varepsilon^*$. Если параметры ω и T выбраны такими, что нет другого процесса, который бы давал вклад в $\varepsilon^*(i\omega, T)$, кроме процесса сквозной проводимости, то M' и M" связаны соотношением [2, 5, 8]

$$[M''(\omega, T)]^2 + [M'(\omega, T) - 1/2M_0(T)]^2 = [1/2M_0(T)]^2,$$

Диэлектрические потери ε" и проводимость для продуктов термических превращений исследуемых металлополимеров

Исходные металломономеры и полимеры	Способ получения*	Температура начала декарбоксилирования, °C	Диапазон изменения параметров при f = 1 Гц	
			ε"	проводимость, См/см
1	А	260–280	$10–10^7$	$10^{-13}–10^{-7}$
2	А	280–300	$10–10^7$	$10^{-12}–10^{-6}$
Полимер на основе полимера 1	Б	300	$1–10^7$	$10^{-12}–10^{-5}$
Полиакрилат Ni	В	300–310	$10–10^5$	$10^{-11}–10^{-7}$
Сополимер стирола с полимером 2	Б	320–340**	$10–10^8$	$10^{-11}–10^{-4}$

* А – термическая полимеризация акрилатов металлов, Б – жидкофазная радикальная (со)полимеризация, В – полимераналогичные реакции.

** В отличие от остальных увеличение ε" идет не резким скачком, а постепенным ростом в интервале 320–340°C.

из которого видно, что зависимость M" от M' будет представлять собой полуокружность с радиусом, равным $1/2M_0$, и центром на оси M'. Оказалось, что полученные данные удовлетворяют этому условию (вставка на рис. 6), и, таким образом, высокие значения ε" следует связывать со сквозной проводимостью.

Подобный резкий рост диэлектрических потерь ε" обнаружен и при изучении термического поведения других систем: полиакрилатов Ni(II) и Co(II), синтезированных радикальной полимеризацией металлосодержащих мономеров [20]; макромолекулярного комплекса Ni(II), полученного реакцией полимераналогичных превращений [21] из полиакриловой кислоты и соли Ni(II), а также сополимера акрилат никеля–стирол [22] (таблица).

По данным электронной микроскопии, продуктами термического распада исследуемых соединений являются наночастицы металла или его оксида, которые равномерно диспергированы в объеме полимерной матрицы (рис. 7). Основную долю кристаллической фазы продукта термолиза мономера 1 составляет CoO, незначительное количество других кристаллических фаз можно, повидимому, отнести к нестехиометрическим оксидам или карбидам кобальта (рис. 8). Средний размер кристаллитов CoO, рассчитанный по уравнению Шеррера [29], составляет 7 нм.

Ранее [23] было показано, что в твердых продуктах разложения при очень высоких темпера-

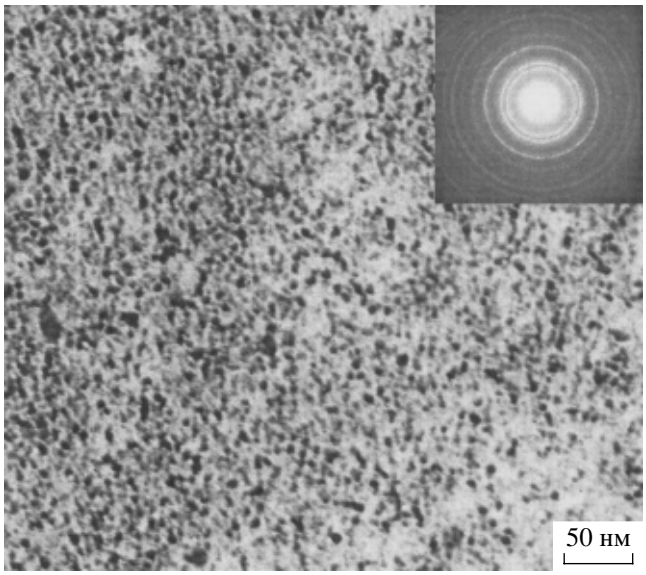


Рис. 7. Микроструктура продукта термического разложения мономера 1 по данным просвечивающей электронной микроскопии.

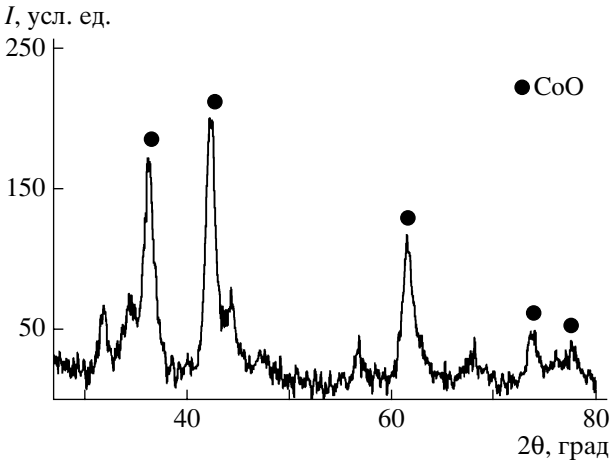


Рис. 8. Рентгенограмма продукта термического превращения мономера 1.

турах (~900°C) также наблюдаются прозрачные стеклообразные частицы (~15–20%), существующие как индивидуально, так и на поверхности непрозрачных частиц и не меняющие цвет в поляризованном свете. Поэтому наблюдаемый скачок проводимости, по-видимому, следует связывать с ростом концентрации носителей тока благодаря инжекции или термоэмиссии из металлической фазы, образованной в результате декарбоксилирования металлополимера. Но данный вопрос еще требует дополнительных исследований.

Авторы признательны В.И. Иржаку за многочисленные полезные дискуссии и ценные советы при выполнении настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987.
2. *Johari G.P.* // Chemistry and Technology of Epoxy Resins / Ed. by Ellis B. London: Blackie and Sons, 1993.
3. WinFit 2.9. Owner's Manual. Germany: Novocontrol GmbH, 2000.
4. *Новиков Г.Ф., Чукалин А.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 11. С. 1707.
5. *Новиков Г.Ф., Чукалин А.В., Богданова Л.Н., Елизарова Т.Л., Джавадян Э.П., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1228.
6. *Новиков Г.Ф., Елизарова Т.Л., Розенберг Б.А.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 9. С. 1696.
7. *Новиков Г.Ф., Елизарова Т.Л., Чукалин А.В., Розенберг Б.А.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 10. С. 1884.
8. *Новиков Г.Ф., Елизарова Т.Л., Чукалин А.В., Богданова Л. М., Джавадян Э.А., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 8. С. 1288.
9. *Jonscher A.K.* // Dielectric Relaxation in Solid. London: Chelsea Dielectric Press, 1996.
10. *Mijovik J.* // Dielectrics Newsletter. 1994. № 7. P. 1.
11. *Mijovik J.* // Dielectrics Newsletter. 1995. № 3. P. 5.
12. *Новиков Г.Ф., Чернов И.А., Дебердеев Т.Р., Гарипов Р.М., Иржак В.И.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2004. Т. 6. № 1. С. 92.
13. *Чернов И.А., Дебердеев Т.Р., Новиков Г.Ф., Гарипов Р.М., Иржак В.И.* // Пласт. массы. 2003. № 8. С. 5.
14. *Новиков Г.Ф., Чернов И.А., Дебердеев Т.Р.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 6. С. 1138.
15. *Александрова Е.И., Джардималиева Г.И., Розенберг А.С., Помогайло А.Д.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1993. № 2. С. 308.
16. *Розенберг А.С., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д.* // Докл. РАН. 1997. Т. 356. № 1. С. 66.
17. *Савостьянов В.С., Василец В.Н., Ермаков О.В., Соколов Е.А., Помогайло А.Д., Крицкая Д.А., Пономарев А.Н.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1992. № 9. С. 2073.
18. *Чернов И.А., Джардималиева Г.И., Новиков Г.Ф., Розенберг А.С., Помогайло А.Д.* // Сб. ст. IX Всероссийской конф. "Структура и динамика молекулярных систем". Уфа; Казань; Москва; Йошкар-Ола: Институт физики молекул и кристаллов Уфимского НЦ РАН, 2002. Т. 2. С. 258.
19. *Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д., Пономарев В.И., Атовмян Л.О., Шульга Ю.М., Стариков А.Г.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 7 С. 1525.
20. *Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д., Давтян С.П, Пономарев В.И.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 7. С. 1531.
21. *Розенберг А. С., Джардималиева Г. И., Чуканов Н. В., Помогайло А. Д.* // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. № 1. С. 57.
22. *Джардималиева Г. И., Помогайло А. Д.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 2. С. 352.
23. *Джардималиева Г.И.* Дис. … канд. хим. наук. Черноголовка: ИПХФ РАН, 1987.
24. *Розенберг А.С., Александрова Е.И., Ивлева Н.П., Джардималиева Г.И., Раевский А.В., Колесова О.И., Уфлянд И.Е., Помогайло А.Д.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. Т. 47. С. 265.
25. *Tamman G., Hesse W. Z.* // Anorg. Allg. Chem. 1926. V. 156. P. 245.
26. *Бартенев Г.М., Сандитов Д.С.* // Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск: Наука, 1986.
27. *Рощупкин В.П., Озерковский Б.В., Карапетян З.А.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 10. С. 2239.
28. *Селенова Б.С., Джардималиева Г.И., Цикалова М.В., Курмаз С.В., Рощупкин В.П., Левитин И.Я., Помогайло А.Д., Вольпин М.Е.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1993. № 3. С. 500.
29. *Ковба Л.М., Трунов В.К.* Рентгенофазовый анализ. М.: МГУ, 1969.

In Situ Dielectric Spectroscopy: Thermal Polymerization of Cobalt(II) and Nickel(II) Acrylates

I. A. Chernov, G. F. Novikov, G. I. Dzhardimalieva, and A. D. Pomogailo

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

Abstract—In situ dielectric spectroscopy at frequencies ranging from 1 to 10^5 Hz was used to study chemical transformations during the heating of cobalt(II) and nickel(II) acrylates from –160 to +400°C. On the basis of analysis of the evolution of dielectric relaxation time spectra, processes that correspond to three macroscopic stages in different temperature intervals were distinguished: dehydration, solid-state thermal polymerization, and decarboxylation of metallopolymers. These processes lead to the formation of a polymer matrix that stabilizes nanosized metal or metal oxide phases. In the case of cobalt acrylate, the crosslinking step occurs in a temperature interval other than that of polymerization. It was found that electric conductivity varies over six orders of magnitude upon the formation of the nanosized metal phase.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 3, с. 438–446

УДК 541(64+49):543.422.4

ИК-СПЕКТРЫ И СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ ПОЛИВИНИЛАМИДОВ С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

© 2007 г. Е. Ф. Панарин, К. К. Калниньш, В. В. Азанова

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

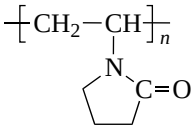
Поступила в редакцию 21.06.2006 г.
Принята в печать 24.10.2006 г.

Изучены ИК-спектры безводных тонких пленок комплексов пероксида водорода с циклическими и алифатическими поли-N-виниламидами. Расщепление полосы валентных колебаний C=O в ИК-спектрах комплекса поливинилкапролактама объяснено резонансным взаимодействием колебаний $\nu_{C=O}$ двух мономерных звеньев, связанных молекулой пероксида водорода. Наблюдаемая низкая способность к поглощению пероксида водорода полимерами N-виниламида и их сополимерами обусловлена образованием внутримолекулярной водородной связи N–H…O=C между соседними звеньями полимера. Выполнены квантово-химические расчеты энергии E_H водородной связи пероксида водорода с фрагментами полимерной цепи. Показано, что величина E_H в зависимости от структуры комплекса составляет 13–29 кДж/моль.

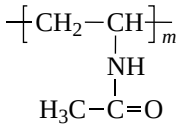
ВВЕДЕНИЕ

По данным работ [1–3], пероксид водорода (H_2O_2) ($\varepsilon = 82$, $\mu = 2.2$ Д, $T_{кип} = 150°C$) может храниться и эффективно использоваться в виде комплексов с полимерными носителями, например, поли-N-винилпирролидоном (**ПВП**), которые поглощают значительное количество пероксида водорода, вплоть до 50 мас. %. Механизм взаимодействия H_2O_2 с ПВП рассмотрен в работах [4–6]. Было показано, что комплекс ПВП–H_2O_2 состава 6 : 1 устойчив и хранится в течение нескольких месяцев. Высокой термической стабильностью характеризуются комплексы неорганических носителей H_2O_2, таких как соли Na_2CO_3, KF, Na_3PO_4 [7]. Пероксосольваты, представляющие собой твердые формы H_2O_2, перспективны в качестве окислителей, источников кислорода в портативных аппаратах дыхания, отбеливателей.

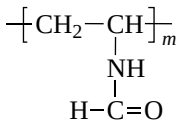
Полимерные формы H_2O_2 при использовании в качестве медицинских препаратов (например, дезинфицирующих средств) имеют определенные преимущества. Поэтому представляло интерес расширить круг полимеров с тем, чтобы глубже изучить механизм взаимодействия и попытаться найти оптимальные условия связывания H_2O_2. В частности, в качестве полимерных носителей могут быть использованы сополимеры N-винилпирролидона (**ВП**)



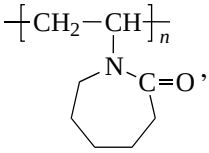
с N-виниламидами кислот жирного ряда: N-винилацетамидом (**ВАА**)



и N-винилформамидом (**ВФА**)



В связи с большим практическим интересом к полимерным композициям H_2O_2 в настоящей работе изучены ИК-спектры комплексов H_2O_2 с поливинилкапролактамом (**ПВКЛ**)



E-mail: karl@lp1884.spb.edu (Калниньш Карл Карлович).

Таблица 1. Состав синтезированных поли-N-виниламидов и их комплексов с пероксидом водорода

Полимер	Состав (со)полимера, мол. %			Содержание H_2O_2, мас. %	$\frac{[H_2O_2]}{[\text{полимер}]^*}$
	ВП	ВАА	ВФА		
ПВП	100	–	–	22	0.91
ВП : ВАА	76	24	–	12	0.42
	50	50	–	11	0.36
	32	68	–	11	0.33
ПВАА	–	100	–	11	0.35
ВП : ВФА	90	–	10	13	0.48
	76	–	24	16	0.56
	29	–	71	10	0.27
ПВФА	–	–	100	4	0.09
ПВКЛ	–	–	–	9	0.40

* Число молей связанного пероксида водорода, приходящихся на одно звено сополимера.

ВП и его сополимерами с N-виниламидами различного состава, а также выполнены неэмпирические расчеты RHF/SBK (*d*, *p*) энергии взаимодействия и пространственной структуры модельных полимерных комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры ВП, ВАА, ВФА фирмы "Aldrich" перед полимеризацией перегоняли в вакууме. Чистота исходных мономеров составляла 98–99%. Полимеризацию ВП, ВАА, ВФА и сополимеризацию ВП с ВАА или ВФА проводили при 65°C в стеклянных ампулах в атмосфере аргона, используя в качестве растворителя этиловый спирт, а в качестве инициатора – ДАК в количестве 1% от массы мономеров [8–11]. Комплексы H_2O_2 получали при комнатной температуре смешиванием полимера с раствором H_2O_2 при мольном соотношении $[H_2O_2]$: [полимер] = 10 : 1. Полученный комплекс сушили лиофильно или при комнатной температуре продувкой воздухом. Содержание H_2O_2 в исходных растворах H_2O_2 определяли перманганатометрически, а в комплексах – иодометрически [12]. Строение синтезированных поливиниламидов и состав их комплексов с H_2O_2 приведены в табл. 1.

Тонкие пленки (~1 мкм) полимерных комплексов H_2O_2 для ИК-спектров готовили следующим образом. В 0.5 мл метанола добавляли 3 мг полимера и 50 мг 30%-ного водного H_2O_2, полученный раствор выливали на окна из CaF_2 и высушивали в герметичной кювете над P_2O_5. Состав комплексов $[H_2O_2]$: [полимер], где [полимер] – концентрация карбонильных групп C=O, оценивали по соотношению интенсивностей полос валентных колебаний ν_{OH} пероксида водорода и $\nu_{C=O}$ мономерных звеньев полиамидов; его величина не превышала 2:1 непосредственно после приготовления комплекса и постепенно уменьшалась по мере хранения пленки над P_2O_5.

Неэмпирические расчеты структуры и электронных характеристик молекул H_2O, H_2O_2 и их комплексов выполняли с помощью программного комплекса GAMESS [13] (версия pcGAMESS 6.4 [14]) ограниченным методом Хартри–Фока в приближении псевдопотенциала SBK для основного электронного состояния. Для расчета систем с водородной связью использовали смешанный базис SBK с учетом *d*- и *p*-орбиталей для атомов H, C, N и O, участвующих в формировании водородного мостика C=O…HO или C–N…HO. Расчеты в этом базисе приводят к удовлетворительному совпадению вычисленных и экспериментальных (в скобках данные работы [15]) параметров молекулы H_2O_2: $\angle HOOH = 114.1$ (119.8°); $\angle OOH = 102.3$ (102.7°); $R_{OO} = 1.401$ (1.391 Å); $R_{OH} = 0.957$ (0.946 Å); дипольный момент $\mu = 1.98$ (2.2 Д). Энергию H-связи вычисляли как разность между полными оптимизированными энергиями молекул комплекса и энергиями его компонентов с учетом энергии нулевых колебаний. Полученные таким образом расчетные энергии водородной связи имеют обычную для комплексов подобного типа [16] величину 13–29 кДж/моль.

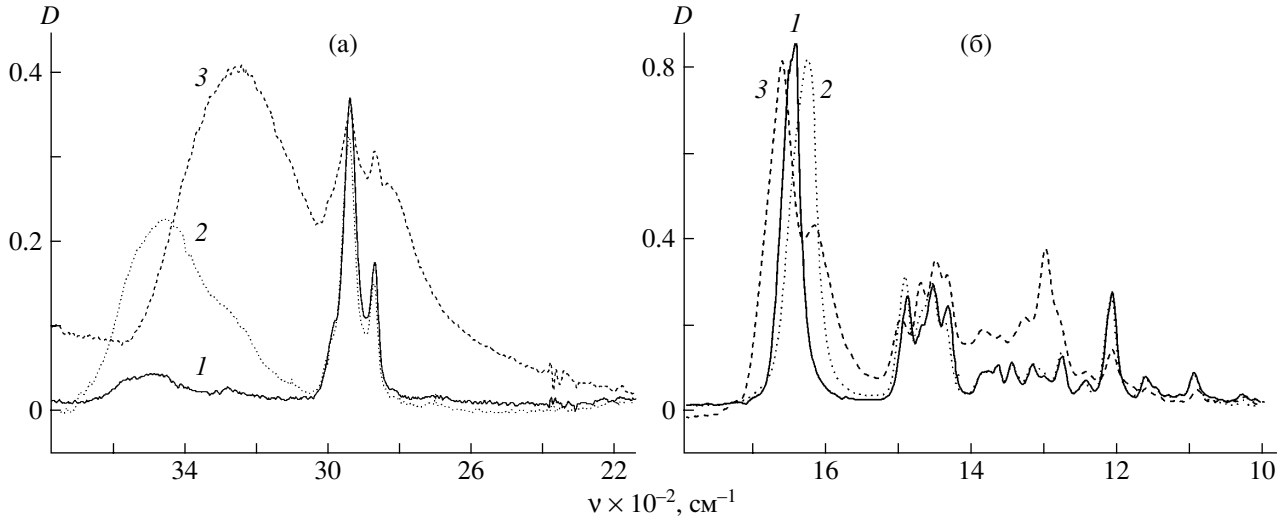


Рис. 1. ИК-спектры комплексов поливинилкапролактама с H_2O_2 в интервале частот 3600–2200 $см^{-1}$ (а), 1700–1000 $см^{-1}$ (б). *1* – пленка над P_2O_5, *2* – пленка на воздухе, *3* – пленка комплекса поливинилкапролактама.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Водородная связь H–O–H…O=C между молекулами воды и карбонильными группами ПВКЛ проявляется в уширении и низкочастотном сдвиге полос антисимметричных ν_{OH}^{as} и симметричных ν_{OH}^{s} валентных колебаний групп OH: соответственно 3708 (CCl_4) ⟶ 3460 $см^{-1}$ и 3616 (CCl_4) ⟶ 3250 $см^{-1}$ (рис. 1). Другим признаком H-связи H–O–H…O=C является уменьшение частоты валентных колебаний $\nu_{C=O}$ от 1648 $см^{-1}$ для безводной пленки до 1630 $см^{-1}$ для воздушно сухой полимерной пленки, содержащей одну-две молекулы воды на мономерное звено. Молекула H_2O_2 по сравнению с водой обладает большей протонодонорной способностью (величины pK_a равны соответственно 11.65 и 15.7), что влечет за собой более прочную H-связь и, следовательно, большие низкочастотные сдвиги полос ν_{OH} в ИК-спектрах комплексов.

В ИК-спектрах H_2O_2 в аргоновой матрице наблюдаются все шесть нормальных колебаний молекулы H_2O_2. К ним относятся полосы симметричных (ν_1) и асимметричных (ν_5) валентных колебаний ν_{OH} с близкими частотами 3593 и 3597 $см^{-1}$ [17–19], две полосы симметричных (ν_2) и асимметричных (ν_6) деформационных колебаний HOO соответственно 1385 и 1271 $см^{-1}$, слабая (сильная в спектрах КР) полоса валентных колебаний O–O (ν_3) 869 $см^{-1}$ и, наконец, широкая интенсивная полоса торсионных колебаний (ν_4) 372 $см^{-1}$. Указанные полосы в ИК-спектрах из-за эффектов заторможенного вращения вокруг связи O–O наблюдаются в виде дублетов, причем степень расщепления различна для разных колебательных состояний (от единиц до нескольких десятков $см^{-1}$). Кроме того, дополнительное усложнение спектров возникает из-за ассоциации молекул H_2O_2 в димеры, тримеры и более сложные структуры.

Из этих шести полос фундаментальных колебаний в ИК-спектрах комплексов H_2O_2 присутствует только широкая одиночная полоса ν_{OH} в области 3200–3300 $см^{-1}$, включающая две близкие по частоте компоненты ν_{OH}^{s} и ν_{OH}^{as}. Остальные полосы скрываются собственным поглощением полимера. В области 2800–2850 $см^{-1}$ имеется полоса средней интенсивности (рис. 1), которую по аналогии со спектрами H_2O_2 в аргоновой матрице [17] можно отнести к комбинационной частоте $\nu_2 + \nu_6$, однако более вероятна ее принадлежность к обертону $2\nu_2$. Указанная полоса чувствительна к состоянию водородной связи H_2O_2 – с уменьшением ν_{OH} (т.е. по мере увеличения прочности H-связи) частота этой полосы повышается, что характерно для деформационных колебаний OH.

Комплексы H_2O_2 с поли-N-виниламидами многообразны и различаются по структуре и харак-

Таблица 2. Расчетные характеристики молекул H_2O, H_2O_2 и их комплексов с ЭП, ЭКЛ и димером ПВКЛ (метод RHF/SBK (*d*, *p*))

Молекула, комплекс	Е/Н-связь, кДж/моль	Длина Н-связи $R_{O...H}$, Å	Дипольный момент, Д	Двугранный угол в молекулах H_2O_2, град
H_2O	–		2.17 (1.84)	–
H_2O_2	–		1.98 (2.2)	114.1 (119.8)
$2H_2O_2$	9.20	2.10, 2.10	0.00	114.3, 114.3
$3H_2O_2$	9.66	2.11, 2.05, 2.05, 2.11	2.17	113.4, 123.8, 113.3
ЭП–H_2O	21.36	1.93	4.76	–
ЭП–H_2O_2	28.30	1.86	5.50	105.3
ЭП–$3H_2O_2$ открытый	14.80	1.76, 1.90, 2.16, 2.09, 2.05	6.52	109.2, 116.6, 111.3
ЭП–$3H_2O_2$ циклический	14.40	1.87, 1.88, 2.02, 2.23, 2.20, 2.04	9.06	99.5, 103.2, 100.0,
ЭКЛ–H_2O_2	28.22	1.85	5.42	105.3
Димер ПВКЛ–H_2O_2	19.52	1.98, 1.98	10.62	105.8
Тетрамер ПВФА	–	2.04, 2.05, 2.12	6.87	–

Примечание. В скобках приведены данные работы [15], ЭКЛ – этилкапролактам.

теру взаимодействия. Наиболее прочную связь образует первая молекула H_2O_2, которая присоединяется к карбонильному атому кислорода. Так, расчетная энергия взаимодействия молекулы H_2O_2 с мономерным аналогом ПВП этилпирролидоном (**ЭП**) 28.30 кДж/моль почти в 3 раза больше энергии каждой из двух водородных связей в циклическом димере H_2O_2 9.20 кДж/моль (табл. 2). Циклические димеры зарегистрированы в ИК-спектрах H_2O_2 в аргоновой матрице (полоса ν_5 3470 $см^{-1}$) [18], расчетная величина энергии димеризации невелика и составляет 18.39 кДж/моль (табл. 2), что значительно меньше предполагаемой в работе [18] энергии 105 кДж/моль. Открытые димеры, согласно нашим расчетам, гораздо менее устойчивы и стабилизируются в виде циклических структур.

Типичная картина спектральных проявлений комплексообразования показана на рис. 2. Формирование водородной связи между поли-N-винил-N-метилацетамидом (**ПВМА**) и молекулой пероксида водорода HOOH…O=C сопровождается уменьшением частоты ν_{OH} на ~300 $см^{-1}$ по сравнению с мономерной формой H_2O_2 и соответствующим низкочастотным сдвигом полосы валентных колебаний $\nu_{C=O}$ от 1650 до 1611 $см^{-1}$. В области 1500–1200 $см^{-1}$ отмечается незначительное изменение интенсивностей полос деформационных колебаний.

Существенно другая картина наблюдается в ИК-спектрах комплекса ПВКЛ–H_2O_2: полоса $\nu_{C=O}$ расщепляется на две компоненты 1660 и 1612 $см^{-1}$ (рис. 1). Кроме того, имеет место резкое перераспределение интенсивностей полос деформационных колебаний С–Н в области 1500–1200 $см^{-1}$. Одной из причин расщепления полосы $\nu_{C=O}$ может быть резонансное взаимодействие валентных колебаний С=О двух капролактамовых циклов, связанных молекулой H_2O_2.

Квантово-химический расчет структуры комплекса, состоящего из димерного фрагмента ПВКЛ и молекулы H_2O_2 (рис. 3), предсказывает сближение под действием водородной связи атомов кислорода соседних капролактамовых циклов на расстояние 4.99 Å, при этом формируются две равноценные водородные связи длиной 1.98 Å с общей энергией 38.04 кДж/моль. Энергетические затраты на перестройку пространственной структуры димера ПВКЛ под действием двух Н-связей составляют 3.43 кДж/моль. Оптимизированное расстояние между атомами кислорода карбонильных групп в отсутствие молекулы H_2O_2 увеличивается до 6.03 Å. В случае молекулы H_2O из-за меньших размеров подобная связь между капролактамовыми циклами не может возникнуть. Очевидно, по этой причине при гидратации пленок ПВКЛ полоса $\nu_{C=O}$ не расщепляется, а наблюдается лишь низкочастотный сдвиг (рис. 1, кривая *2*).

Характерное перераспределение интенсивностей полос деформационных колебаний CH_2 в области 1500–1200 $см^{-1}$ (рис. 1, кривая *3*) указывает на то, что капролактамовый цикл при образовании комплекса с молекулой H_2O_2 испытывает

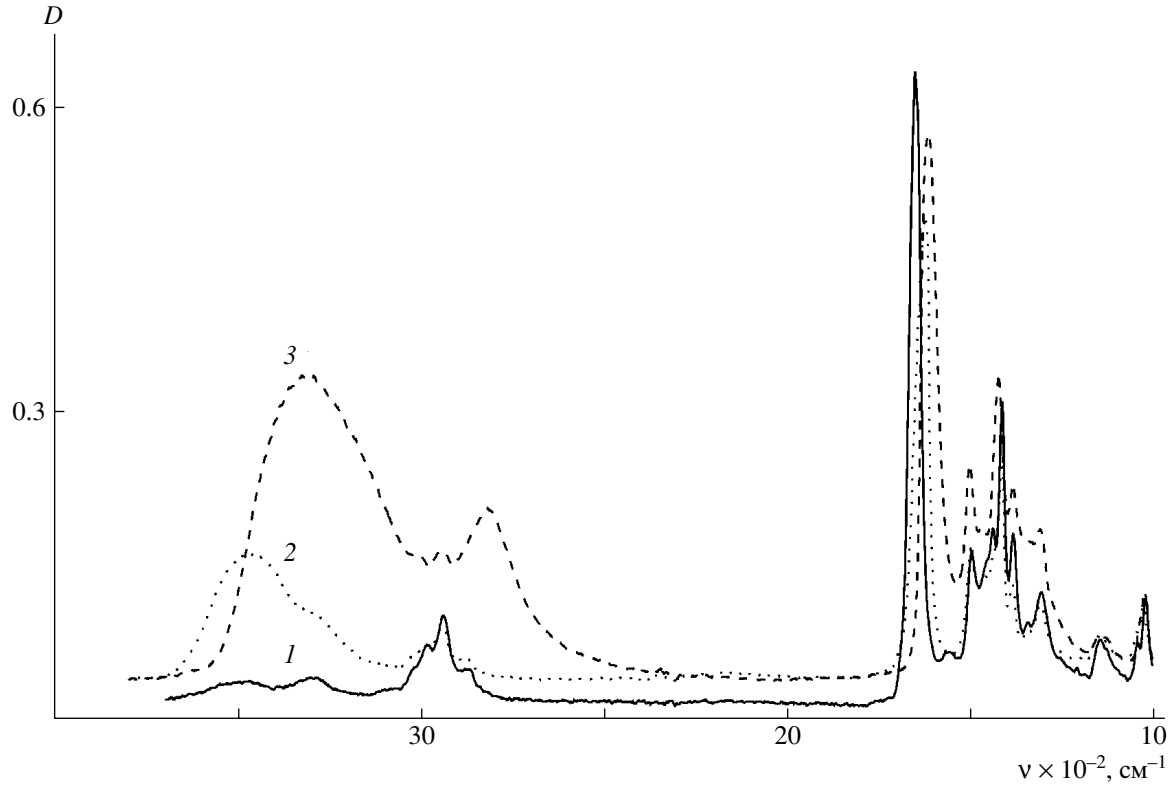


Рис. 2. ИК-спектры комплексов поли-N-винил-N-метилацетамида с H_2O_2: *1* – безводная пленка над P_2O_5, *2* – пленка на воздухе, *3* – пленка комплекса над P_2O_5.

конформационный переход. Наиболее устойчивая конформация, по данным рентгеноструктурного анализа и квантово-химического расчета [20, 21], имеет форму кресла (рис. 3). Менее выгодные структуры, имеющие форму искаженного кресла, отделены от самой выгодной структуры небольшим энергетическим интервалом 4–13 кДж/моль и могут быть заселены в процессе комплексообразования с H_2O_2. Конформационный переход сопровождается значительным изменением колебательного спектра.

В ИК-спектрах полимерных комплексов H_2O_2 следует ожидать зависимости частоты ν_{OH} от стехиометрии комплексов $[H_2O_2]$:[O=C]. Действительно, максимум полосы валентных колебаний ОН для комплекса ПВМА с H_2O_2 смещается в область низких частот (рис. 4) по мере выдерживания полимерной пленки над P_2O_5, при этом происходит удаление части молекул H_2O_2. Наблюдаемый сдвиг обусловлен более прочной водородной связью (более низкие частоты ν_{OH}) между оставшимися молекулами H_2O_2 и полимером по сравнению с Н-связью между молекулами H_2O_2 (рис. 4). Стехиометрия $[H_2O_2]$:[O=C] устойчивых комплексов поли-N-виниламидов приближается к значению 1 : 1.

В первичных полиамидах ПВАА, ПВФА возможно образование внутри- или межцепной водородной связи N–H…O=C, которая конкурирует с молекулами H_2O_2 за центры связывания с полимером. Из рис. 5а видно, что сополимер (ВП : ВАА = 50 : 50) способен связать некоторое количество пероксида водорода (~1 : 1), который обнаруживается по широкой полосе ν_{OH} 3270 $см^{-1}$ (рис. 5а). В то же время ПВАА (рис. 5б) такую способность утрачивает. Об этом свидетельствует отсутствие в ИК-спектре комплекса ПВАА с H_2O_2 выраженной широкой полосы валентных колебаний ОН у 3300 $см^{-1}$. В данной области спектра наблюдается значительно более узкая (в 3–4 раза) полоса 3290 $см^{-1}$, которая относится к валентным колебаниям N–H первичного амида. Из сопоставления спектров ПВАА и комплекса ПВАА с H_2O_2 (рис. 5б) можно заключить, что количество связанного с полимером H_2O_2 по отношению к количеству карбонильных групп не-

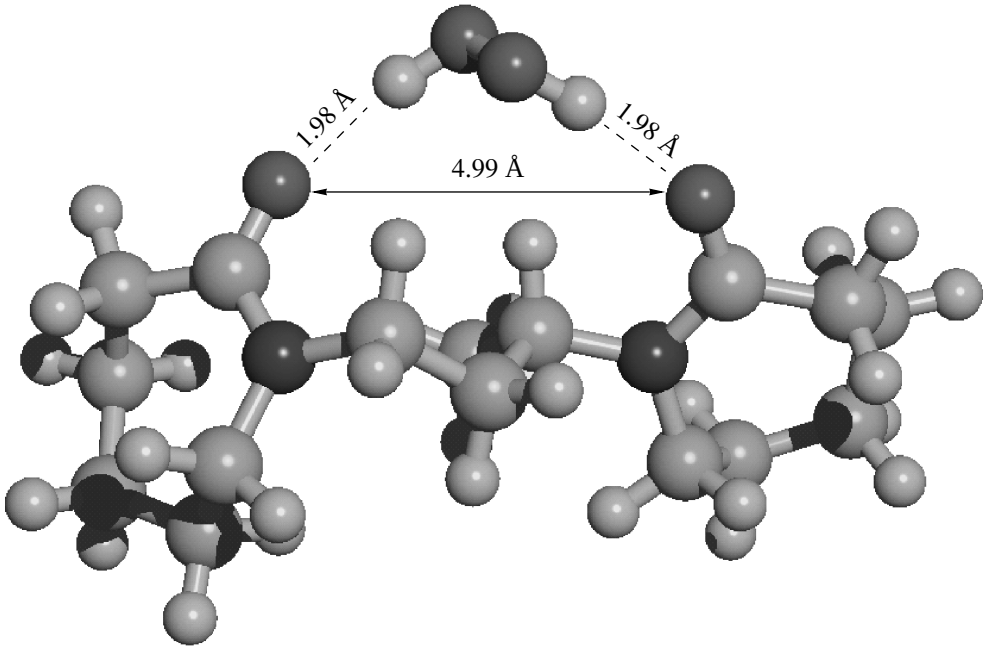


Рис. 3. Пространственное строение комплекса димера винилкапролактама с молекулой H_2O_2; метод RHF/SBK (*d*, *p*). Здесь и на рис. 6 и 7 длина водородной связи указана в ангстремах.

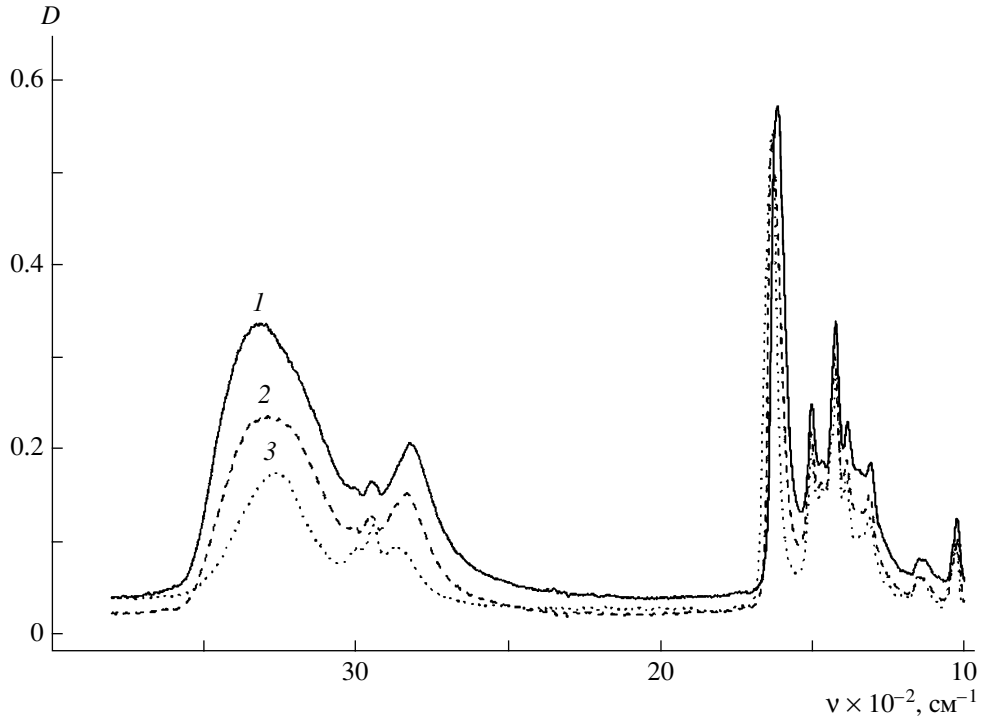


Рис. 4. ИК-спектры комплексов поливинил-N-метилацетамида с H_2O_2 над P_2O_5: *1* – через 40 мин после приготовления комплекса, *2* – через 2 часа, *3* – через 1 сутки; приведены частоты ($см^{-1}$) в максимумах полос поглощения ν_{OH}, комбинационной полосы у 2800 $см^{-1}$ и полосы $\nu_{C=O}$, которые составляют для спектров *1*, *2* и *3* соответственно 3325, 3393, 3250 $см^{-1}$; 2815, 2830, 2850 $см^{-1}$ и 1630, 1620, 1610 $см^{-1}$.

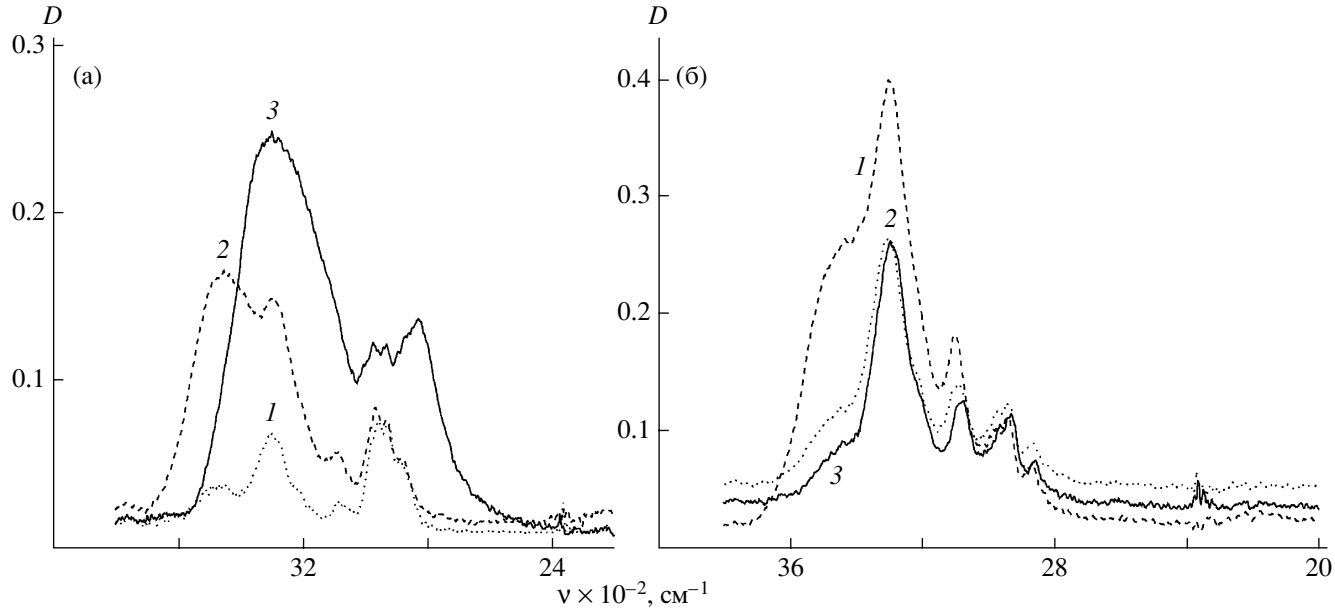


Рис. 5. ИК-спектры комплексов сополимера N-винилпирролидона с N-винилацетамидом (50 : 50) (а) и поли-N-винилацетамида (б) с H_2O_2: *1* – пленка полимера на воздухе, *2* – пленка над P_2O_5, *3* – пленка комплекса над P_2O_5.

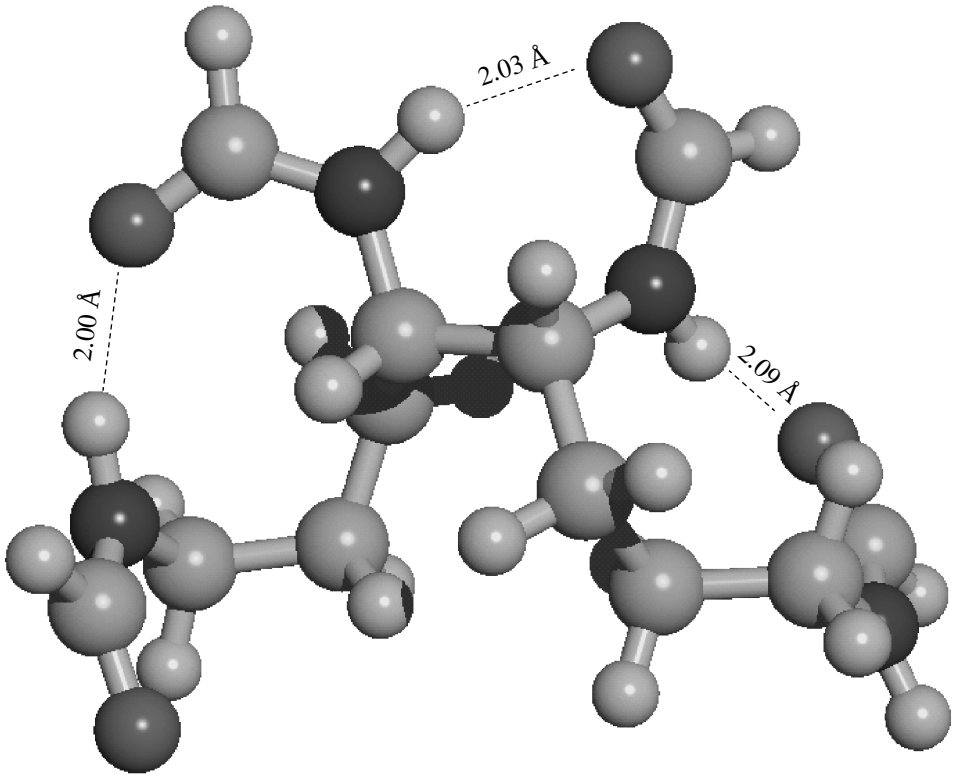


Рис. 6. Расчетная структура тетрамера N-винилформамида (метод RHF/SBK (*d*, *p*)).

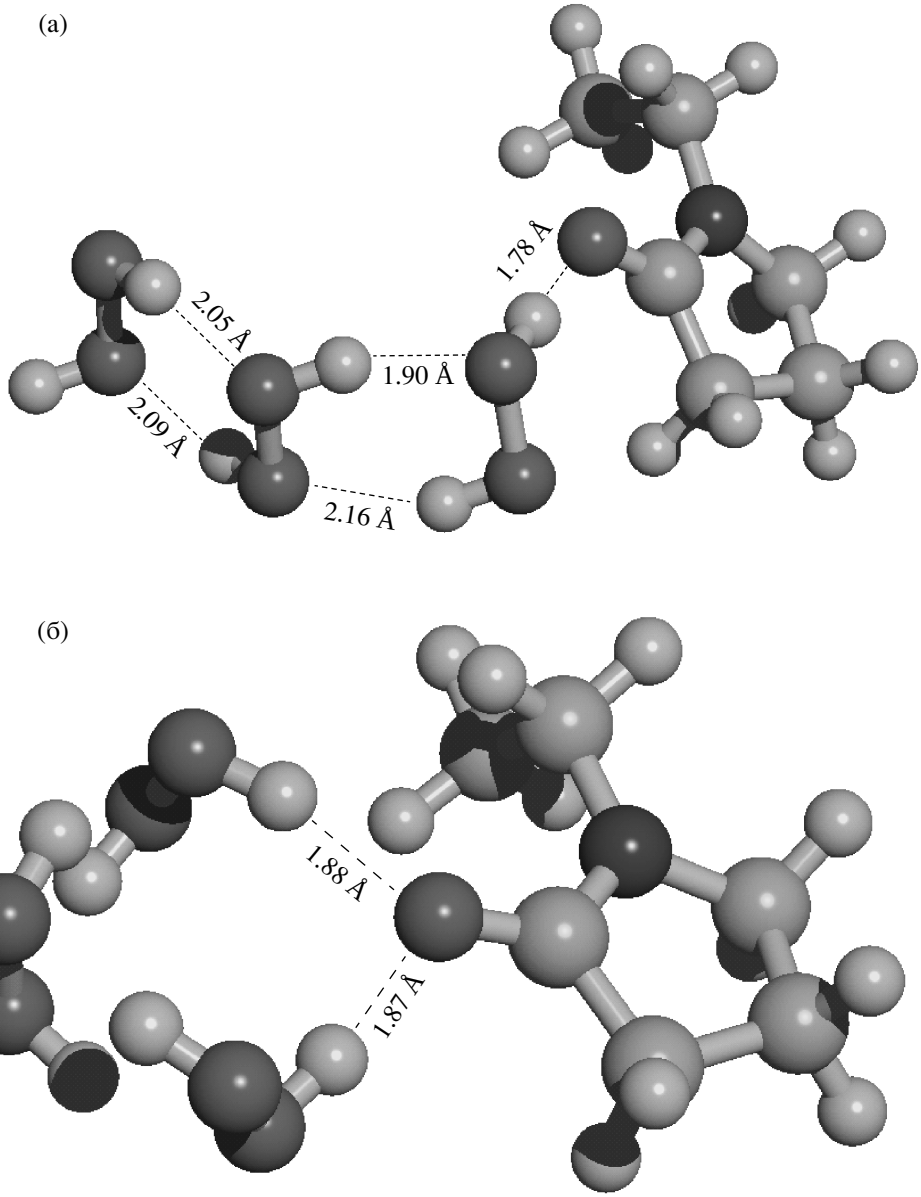


Рис. 7. Пространственная структура комплекса этилпирролидона с тремя молекулами H_2O_2: а – тример открытый, б – тример циклический (расчетный метод RHF/SBK (*d*, *p*)).

велико и составляет величину менее 0.01. Этот вывод подтверждается измерением состава комплекса весовым методом (табл. 1).

Структура внутрицепного ассоциата показана на примере ПВФА (рис. 6). Квантово-химический расчет предсказывает возможность образования умеренно прочных водородных связей N–H…O=C с длиной 2.0–2.1 Å между соседними звеньями в полимерной цепи, что должно ослаблять взаимодействие карбонильных групп с молекулами H_2O_2. Помимо внутрицепной водородной связи N–H…O=C в реальном полимере возникает также межцепная Н-связь с аналогичными блокирующими эффектами в отношении связывания H_2O_2. В противоположность этому N-замещенные поли-N-виниламиды обладают такой же способностью связывания H_2O_2, как и ПВП или ПВКЛ. Полученные нами количественные данные о составе комплексов (табл. 1) позволяют утверждать, что в сополимерах первичных N-виниламидов с ВП количество поглощенного H_2O_2 обратно пропорционально содержанию первичного виниламида.

Расчетные данные (табл. 2) дают полезные сведения о характере взаимодействия H_2O_2 с поливиниламидами. Так, молекула воды образует менее прочную Н-связь с ЭП (21.36 кДж/моль) по сравнению с H_2O_2 (28.30 кДж/моль), что находит объяснение в большей кислотности H_2O_2 (pK_a 11.65) по сравнению с водой (pK_a 15.7). Как и следовало ожидать, комплексы ЭП и ЭКЛ с H_2O_2 по основным характеристикам полностью идентичны: по энергии взаимодействия 28.30 и 28.22 кДж/моль; по длине Н-связи 1.86 и 1.85 Å; дипольному моменту 5.50 и 5.42 Д и двугранному углу 105.3 и 105.3 град соответственно. Комплексы между молекулой ЭП и тремя молекулами H_2O_2 могут быть открытого или циклического типа (рис. 7). В первом случае общая энергия пяти Н-связей равна 74.03 кДж/моль, тогда как во втором все шесть возможных водородных связей в сумме дают 86.19 кДж/моль. Энергетический выигрыш в случае циклического комплекса достигается за счет включения незадействованной в открытом комплексе одной группы ОН молекулы H_2O_2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pat. 5077047 USA. 1991.
2. Pat. 5312619 USA. 1994.
3. Pat. 5008093 USA. 1991.
4. *Панарин Е.Ф., Калниньш К.К., Пестов Д.В.* // Докл РАН. 1999. Т. 363. № 2. С. 208.
5. *Panarin E.F., Kalninsh K.K., Pestov D.V.* // Eur. Polym. J. 2001. V. 37. P. 375.
6. *Панарин Е.Ф., Калниньш К.К., Азанова В.В.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 5. С. 798.
7. *Титова К.В., Буянов В.В., Никольская В.П.* // Координационные соединения пероксида водорода. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2000.
8. *Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Ebel C., Гаврилова И.И., Нестерова Н.А., Панарин Е.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 10. С. 1732.
9. *Ершов А.Ю., Гаврилова И.И., Панарин Е.Ф.* // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 9. С. 1522.
10. *Ершов А.Ю., Гаврилова И.И, Панарин Е.Ф.* // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 11. С. 1522.
11. *Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Жумель К., Хардинг С.Е., Ершов А.Ю., Гаврилова И.И., Панарин Е.Ф.* // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 6. С. 992.
12. Государственная фармакопея. М.: Медгиз, 1961. С. 465, 550.
13. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
14. *Granovsky A.A.* //http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html.
15. *Redington R.L., Olson W.B., Cross P.C.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 5. P. 1311.
16. *Пиментел Дж., Мак-Клеллан О.* Водородная связь. М.: Мир, 1964.
17. *Pettersson M., Tuominen S., Rasanen M.* // J. Phys. Chem. 1997. V. 101. P. 1166.
18. *Giguere P.A., Srinavasan T.K.K.* // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 33. № 3. P. 479.
19. *Olson W.B., Hunt R.H., Young B.W., Maki A.G., Brault J.W.* // J. Molec. Spectroscopy. 1988. V. 127. P. 12.
20. *Тищенко Г.Н., Жухлистова Н.Е., Кирш Ю.Э.* // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 4. С. 685.
21. *Кирш Ю.Э., Калниньш К.К.* // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 8. С. 1233.

IR Spectra and Structure of Poly(vinylamide) Complexes with Hydrogen Peroxide

E. F. Panarin, K. K. Kalnin'sh, and V. V. Azanova

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

e-mail: karl@lp1884.spb.edu

Abstract—The IR spectra of anhydrous thin films of hydrogen peroxide complexes with cyclic and aliphatic poly(N-vinylamides) have been studied. Splitting of a band due to stretching vibrations of C=O groups in the IR spectra of the poly(vinylcaprolactam) complex is accounted for by the resonance interaction of $\nu_{C=O}$ vibrations of two monomer units linked by a hydrogen peroxide molecule. The formation of a N–H…O=C intramolecular hydrogen bond between neighboring polymer units is responsible for the observed low absorption of hydrogen peroxide by N-vinylamide polymers and copolymers. The energy E_H of hydrogen bonds formed between hydrogen peroxide and polymer chain fragments has been estimated by quantum-mechanical calculations. Depending on the complex structure, the value of E_H varies from 13 to 29 kJ/mol.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 3, с. 447–455

УДК 541.64:539.199

СОСТАВ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИСТИРОЛА С ФУЛЛЕРЕНОМ C_{60} В СРЕДЕ БЕНЗОЛА

© 2007 г. Н. П. Евлампиева*, Т. С. Дмитриева, Е. Ю. Меленевская***, И. И. Зайцева*, Е. И. Рюмцев***

**Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета 198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1*

***Федеральное государственное унитарное предприятие "Научно-исследовательский институт синтетического каучука" 198035 Санкт-Петербург, Гапсальская ул., 1*

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

Поступила в редакцию 03.04.2006 г.
Принята в печать 19.10.2006 г.

Методами вискозиметрии, поступательной изотермической диффузии, ГПХ, УФ-спектроскопии и электрооптического эффекта Керра исследованы молекулярные свойства и состав фуллеренсодержащих полистиролов, полученных выпариванием растворителя из совместного раствора полимера и C_{60} в бензоле. При указанном способе введения C_{60} в полимер имеет место частичная деполимеризация исходного полистирола. Установлено, что композитные образцы содержат фуллерен в двух видах: меньшая часть C_{60} находится в состоянии, связанном с макромолекулами, а значительно большая часть C_{60} входит в состав низкомолекулярных аддуктов – продуктов взаимодействия фуллерена и деполимеризованного им полистирола.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из возможных способов получения полимерных производных фуллеренов является выделение фуллеренсодержащего композита из совместного раствора в органическом растворителе, хорошо растворяющем оба компонента. С использованием данной методики за последние годы были получены такие соединения, как водорастворимые комплексы C_{60} с поливинилпирролидоном [1], комплексы C_{60} с полифениленоксидом [2], композиты C_{60} с полиметилметакрилатом [3] и некоторыми другими полимерами [4, 5]. Поскольку реакция ковалентного присоединения C_{60} к полимеру в этих условиях обычно невозможна, полагают, что фуллерен, будучи π-акцептором, взаимодействует с полимером за счет донорно-акцепторных связей. Идентифицируют такие полимерные производные фуллерена и как комплексы [1, 2, 5], и как композиты с относительно равномерным распределением каркасных углеродных частиц в полимере [3]. Неоднозначность определения типа соединений полимеров с фуллеренами, выделенных из совместного раствора, связана с недостаточно полным исследованием этих объектов. К числу причин, затрудняющих их изучение, относится в первую очередь относительно малое содержание фуллерена (обычно порядка 1% по отношению к общей массе образца), которое можно ввести в состав полимера указанным способом. Последнее обстоятельство не позволяет однозначно определять спектральными и другими аналитическими методами состояние фуллерена в составе его комплекса/композита с полимером. В общем, можно констатировать, что полимерные фуллеренсодержащие композиты, формируемые из раствора, систематически не исследовались, хотя интерес к таким соединениям безусловно есть, и объясняется он возможностью получать полимерные производные C_{60} несложным и малозатратным способом [1–8].

Цель настоящей работы – изучение продукта взаимодействия полимер–фуллерен, полученного

E-mail: yevlam@paloma.spbu.ru (Евлампиева Наталья Петровна).

из совместного раствора, на примере композитов ПС с фуллереном C_{60} (**C_{60}–ПС**). Молекулярные свойства и состав образцов C_{60}–ПС по сравнению с исходными образцами ПС были исследованы методами вискозиметрии, поступательной изотермической диффузии, ГПХ, УФ-спектроскопии и электрооптического эффекта Керра. Выбор высокомолекулярного объекта для формирования фуллеренсодержащих композитных образцов из растворов был обусловлен способностью ПС в отличие от других полимеров связывать значительное количество (более 10 мас. %) фуллерена, что позволило варьировать состав C_{60}–ПС. Актуальность предпринятого исследования связана также с тем, что ПС как широкодоступный пленкообразующий материал довольно часто используется для получения фуллеренсодержащих пленок, пригодных для изучения и применения на практике нелинейно-оптических свойств C_{60} и C_{70} [9–11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для модификации фуллереном использовали два различных образца ПС. Один из них ПС-1 синтезировали методом анионной полимеризации специально для данного исследования, другой – ПС-2 представлял собой ПС-стандарт (№ 20141-2, “Macherey-Nagel”, Germany) с $M = 1.13 \times 10^6$ и полидисперсностью $M_w/M_n = 1.06$.

Синтез ПС-1 проводили в цельнопаянной высоковакуумной системе в бензоле при комнатной температуре под действием олигостириллития в качестве инициатора. Процесс полимеризации прерывали метанолом. Очистку растворителей и мономера осуществляли в соответствии с требованиями, предъявляемыми к высокочувствительным анионным системам [12]. Синтез инициатора со средней степенью полимеризации, равной четырем, проводили по методике [13].

Композиты C_{60}–ПС готовили, растворяя навески исходного ПС и фуллерена в бензоле независимо, смешивая затем эти растворы в необходимой пропорции. Фуллерен (99.5%, продукт фирмы “Фуллереновые технологии”, Санкт-Петербург) предварительно очищали по методике [14]. Смешанные растворы компонентов сохраняли в течение 1 ч при комнатной температуре и затем сушили лиофильно при 5°C, после удаления растворителя продолжали вакуумирование в течение нескольких часов при подогреве ампулы (60–70°C) до полного удаления следов бензола. Выделенные таким способом образцы C_{60}–ПС имели окраску, интенсивность и цветовой оттенок которой зависели от содержания фуллерена. Было приготовлено три фуллеренсодержащих образца на основе ПС-1 с различным содержанием C_{60} и один образец на основе ПС-2. Содержание фуллерена в полученных образцах указано в табл. 1. Растворителями служили толуол, бензол и ТГФ. Растворение образцов C_{60}–ПС для исследований проводили при комнатной температуре в течение 2–3 суток перед началом измерений.

Поступательную изотермическую диффузию полимеров изучали при 25°C в толуоле, используя диффузометр Цветкова [15]. Диффузионную границу формировали как путем наслаивания растворителя на раствор, так и наслаиванием меньшей концентрации раствора на раствор большей концентрации. Параметры установки и особенности данной методики приведены в работе [6]. Коэффициенты поступательной диффузии D определяли из экспериментальных зависимостей дисперсии диффузионной кривой σ^2 от времени (рис. 1), применяя затем экстраполяцию к нулевой концентрации c раствора $D_0 = \lim_{c \to 0} D$. Коэффициенты диффузии D_0 использовали для оценки радиуса гидродинамически эквивалентной сферы R_h, согласно уравнению Стокса–Эйнштейна

$$R_h = kT/(6\pi\eta_0 D_0) \quad (1)$$

(k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, η_0 – вязкость растворителя).

Вискозиметрические измерения проводили также в толуоле при 22°C в капиллярном вискозиметре Оствальда со временем течения растворителя 89.2 с. Характеристическую вязкость полимеров $[\eta]$ определяли по Хаггинсу [15], согласно соотношению $\eta_{уд}/c = [\eta] + [\eta]^2 k' c$, используя графическое построение (рис. 2)

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} (\eta_{уд}/c), \quad (2)$$

где $\eta_{уд}/c = (\eta - \eta_0)/\eta_0 c$ – удельная вязкость раствора, η и η_0 – вязкость раствора и растворителя, c – концентрация полимера в растворе, k' – постоянная Хаггинса.

Таблица 1. Характеристическая вязкость [η], постоянная Хаггинса k', коэффициент поступательной диффузии D_o, гидродинамический радиус R_h молекул, молекулярная масса $M_{D\eta}$ и электрооптическая постоянная Керра K образцов ПС-1, ПС-2 и композитов с C_{60} на их основе в толуоле (бензоле)

Образец	Содержание C_{60}, мас. %	$[\eta] \times 10^{-2}$, $см^3/г$ (22°C)	k'	$D_o \times 10^7$, $см^2/с$ (25°C)	$R_h \times 10^8$, см	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$	$K \times 10^{11}$, $см^5/г$ (300 В)^2 (20°C)
ПС-1	0	1.0 ± 0.1	0.44	2.6 ± 0.1	153	300	0.5 ± 0.08
							0.45 ± 0.08
							(бензол)
C_{60}–(ПС-1)$_1$	1.3	1.2 ± 0.1	0.26	2.6 ± 0.1	153	240	0.8 ± 0.1
C_{60}–(ПС-1)$_2$	4.7	1.2 ± 0.1	0.25	2.4 ± 0.1	165	310	2.5 ± 0.1
							2.7 ± 0.1
							(бензол)
C_{60}–(ПС-1)$_3^*$	~21	1.3 ± 0.1	0.39	2.2 ± 0.2	180	380	3.5 ± 0.1
ПС-2	0	2.4 ± 0.1	0.45	1.35 ± 0.08	280	900	0.45 ± 0.08
C_{60}–ПС-2	6.2	1.9 ± 0.1	0.37	1.3 ± 0.1	300	1250	2.5 ± 0.1

* Образец с максимальным содержанием фуллерена 21% в отличие от образцов C_{60}–(ПС-1)$_{1, 2}$ полностью не растворялся в толуоле и бензоле, поэтому для измерения взякости, диффузии и электрооптического эффекта Керра использовали только его растворимую в толуоле часть (предварительно выделенную и высушенную), в которой реальное содержание фуллерена может быть меньше, чем 21%.

$M_{D\eta}$ вычисляли по формуле [15]

$$M_{D\eta} = (1/[\eta]D_0^3)(A_0T/\eta_0)^3 \quad (3)$$

Здесь $A_0 = 3.2 \times 10^{-10}$ эрг/град – типичное значение гидродинамического инварианта для системы гибкоцепной полимер–термодинамически хороший растворитель, характерное также и для системы ПС–толуол [15, 16].

Полученные гидродинамические характеристики и значения $M_{D\eta}$ для образца ПС-1 и трех композитов C_{60}–ПС-1 с различным содержанием фуллерена, а также для ПС-2 и композита, приготовленного на его основе, приведены в табл. 1.

Высокомолекулярные образцы ПС-2 и C_{60}–ПС-2 исследовали методом ГПХ по стандартной методике в ТГФ на приборе фирмы "Waters" со стирогелевыми колонками и сменными модулями для детектирования [17]. Детектирование проводили с использованием дифференциального рефрактометра и УФ-спектрофотометра. Калибровку прибора осуществляли по ПС-стандартам в диапазоне $M = 700 – (28.9 \times 10^3)$ для анализа низкомолекулярных составляющих исследованных образцов и по ПС-стандартам с $M = (2.0 \times 10^5)–(2.8 \times 10^6)$ для анализа высокомолекулярных составляющих. Скорость элюирования составляла 1 мл/мин.

Электрооптический эффект Керра в растворах ПС и C_{60}–ПС в бензоле измеряли в импульсном электрическом поле при длительности прямоугольного импульса 5 мс и изменении напряжения, подаваемого на электроды ячейки, в интервале 0–1 кВ. Для измерения величины оптического двойного лучепреломления Δn, возникающего в растворе под действием электрического поля, использовали компенсационную методику [18]. Регистрацию эффекта проводили фотоэлектрическим способом. Источником света служил He-Ne-лазер ($\lambda = 632.8$ нм, мощность $W = 1.5$ мВт). Измерения выполняли в стеклянной ячейке с параллельными полуцилиндрическими титановыми электродами, зазор между которыми составлял 0.05 см, длина ячейки по ходу луча лазера 2 см. В качестве компенсатора использовали тонкую слюдяную пластинку с собственной разностью фаз 0.01 λ.

Равновесные электрооптические свойства исследованных полимеров характеризовали величиной удельной постоянной Керра K, согласно соотношению

$$K = \lim_{\substack{c \to 0 \\ E \to 0}} (\Delta n - \Delta n_0)/E^2 c \quad (4)$$

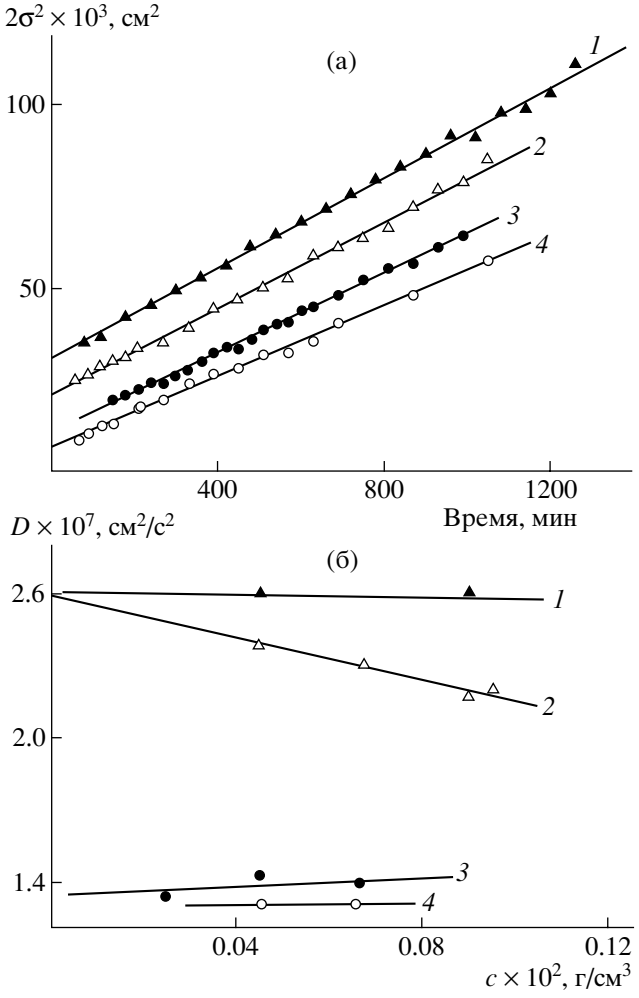


Рис. 1. Зависимости удвоенной величины дисперсии диффузионной кривой $2\sigma^2$ от продолжительности опыта для образцов ПС-1 (*1*), C_{60}–(ПС-1)$_1$ (*2*), C_{60}–(ПС-1)$_2$ (*3*) и C_{60}–(ПС-1)$_3$ (*4*) при концентрации раствора полимера $c = 0.09 \times 10^{-2}$ г/см^3 (а), а также концентрационные зависимости коэффициента диффузии D для образцов ПС-1 (*1*), C_{60}–(ПС-1)$_1$ (*2*), ПС-2 (*3*) и C_{60}–ПС-2 (*4*) в толуоле (б).

Здесь $(\Delta n - \Delta n_0)$ – разность между величиной двойного лучепреломления раствора при концентрации c и растворителя соответственно, E – напряженность электрического поля.

Рисунок 3 демонстрирует оба типа экстраполяции, предусмотренных соотношением (4) для определения величины K полимера в растворе. Значения величины удельной постоянной Керра для исходных ПС и композитных образцов C_{60}–ПС также представлены в табл. 1.

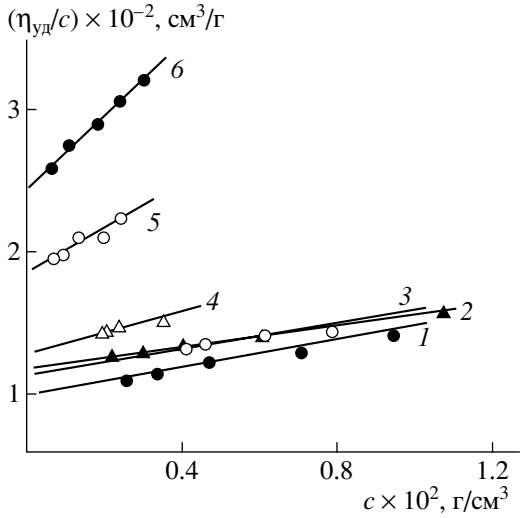


Рис. 2. Концентрационная зависимость $\eta_{уд}/c$ для образцов ПС-1 (*1*), C_{60}–(ПС-1)$_1$ (*2*), C_{60}–(ПС-1)$_2$ (*3*) и C_{60}–(ПС-1)$_3$ (*4*), ПС-2 (*5*) и C_{60}–ПС-2 (*6*) в толуоле.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование образцов C_{60}–ПС-1 с содержанием фуллерена в интервале от 1.3 до ~20 мас. % гидродинамическими методами показало, что свойства фуллеренсодержащих полимеров изменяются по сравнению с исходным ПС-1 (см. значения $[\eta]$, D_0, R_h и $M_{D\eta}$ в табл. 1). Однако эти изменения незначительны по величине и слабо зависимы от массовой доли C_{60}. В то же время было обнаружено, что электрооптические свойства фуллеренсодержащих ПС в несколько раз отличаются от исходного аналога и проявляют явную зависимость от содержания в них C_{60}. Об этом свидетельствуют величины удельных постоянных Керра K, представленные в последнем столбце табл. 1. Рост абсолютной величины равновесной постоянной Керра гибкоцепных полимеров в несколько раз при введении в их состав фуллеренов был установлен нами ранее на примере поливинилпирролидона и ПММА с ковалентно связанным C_{60} или C_{70}, однако при этом заметно изменялись и гидродинамические характеристики фуллеренсодержащих полимеров в сравнении с исходными аналогами с теми же ММ [19, 20]. Изменение электрооптических свойств фуллеренсодержащих полимеров объяснялось появлением в их составе ковалентно связанных аддуктов фуллерена, являющихся полярными и оптически анизотропными углеродными наночастицами, обла-

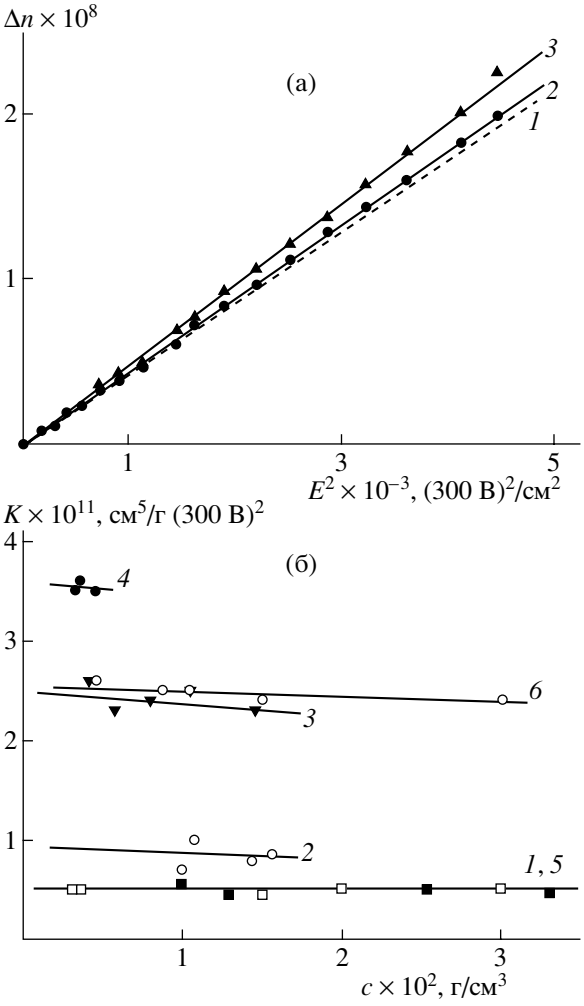


Рис. 3. Зависимости величины двойного лучепреломления Δn от квадрата напряженности электрического поля E^2 для бензола (*1*) и растворов образцов ПС-2 (*2*) и C_{60}–ПС-2 (*3*) при концентрации $c = 3.0 \times 10^{-2}$ г/см^3 (а), а также концентрационные зависимости постоянной Керра K для образцов ПС-1 (*1*), C_{60}–$(ПС\text{-}1)_1$ (*2*), C_{60}–$(ПС\text{-}1)_2$ (*3*) и C_{60}–$(ПС\text{-}1)_3$ (*4*), ПС-2 (5) и C_{60}–ПС-2 (*6*) в толуоле (б).

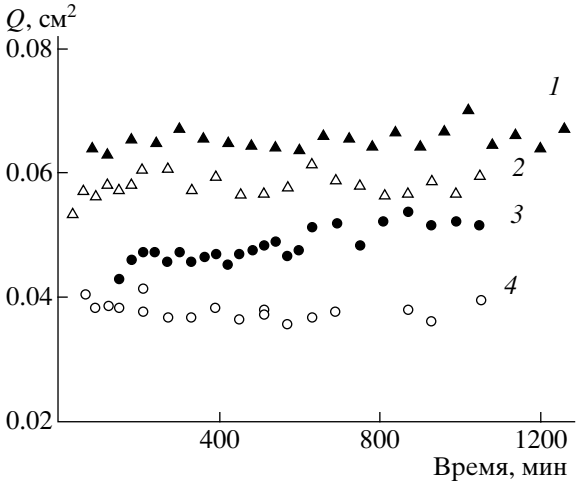


Рис. 4. Величина площади под диффузионной кривой Q в зависимости от продолжительности опыта для образцов ПС-1 (*1*), C_{60}–$(ПС\text{-}1)_1$ (*2*), C_{60}–$(ПС\text{-}1)_2$ (*3*) и C_{60}–$(ПС\text{-}1)_3$ (*4*) при одной и той же концентрации раствора полимера в толуоле.

дающими значительно более высокими электрооптическими характеристиками в растворах, чем исходные полимеры [19–21].

Как уже было отмечено во Введении, условия приготовления образцов C_{60}–ПС-1 не предполагали возможности химической реакции между C_{60} и полимером, поэтому в данном случае выяснение типа связывания фуллерена с макромолекулами должно было дать объяснение несоответствию полученных гидродинамических и электрооптических свойств фуллеренсодержащих C_{60}–ПС-1 по отношению к ПС-1. О том, что такой тип связывания в данном случае может иметь свои особенности, свидетельствовал следующий экспериментальный факт.

При изучении поступательной диффузии макромолекул ПС-1 и трех образцов C_{60}–ПС-1 при одной и той же концентрации $c = 0.09 \times 10^{-2}$ г/см^3 в растворе обнаружено заметное падение площади под диффузионной кривой Q для фуллеренсодержащих ПС по сравнению с исходным аналогом (рис. 4). При этом уменьшение величины Q тем больше, чем выше содержание фуллерена в составе C_{60}–ПС-1. Известно [15], что площадь под диффузионной кривой пропорциональна концентрации макромолекул в растворе, поэтому следовало предположить, что при одной и той же навеске число молекул полимера в растворе фуллеренсодержащих ПС может быть меньше, чем у исходного. Приведенный экспериментальный факт определил следующий этап работы с фуллеренсодержащими ПС, в ходе которого было проведено сопоставление ММР исходного и модифицированного фуллереном ПС.

Методом ГПХ были исследованы стандарт ПС-2 и приготовленный на его основе образец C_{60}–ПС-2 с содержанием фуллерена 6.2 мас. %. На рис. 5 представлены полученные в ТГФ хроматограммы ПС-2 и C_{60}–ПС-2. Как видно, в составе фуллеренсодержащего образца появляется

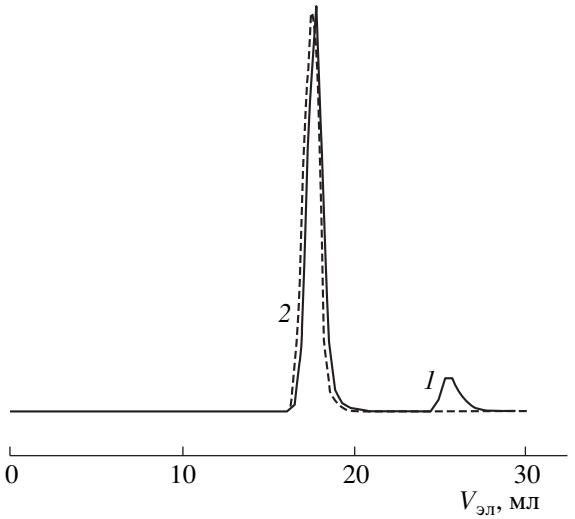


Рис. 5. Хроматограммы образцов C_{60}–ПС-2 (*1*) и ПС-2 (*2*), полученные рефрактометрическим детектированием.

хорошо детектируемый низкомолекулярный пик, полностью отсутствующий в исходном ПС-стандарте. Положение высокомолекулярного пика C_{60}–ПС-2 в пределах точности метода ГПХ совпадает с положением пика для ПС-2. Последнее свидетельствует о том, что большая часть молекул ПС в составе C_{60}–ПС-2 остается в исходном состоянии, поэтому заметного уширения ММР после модификации ПС-2 фуллереном не происходит. Уменьшение площади высокомолекулярного пика для C_{60}–ПС-2 по сравнению с исходным ПС-2 также имело место. В табл. 2 приведены результаты анализа параметров ММР исследованных образцов по показаниям рефрактометрического детектора. Содержание низкомолекулярной фракции в составе образца C_{60}–ПС-2 из сопоставления площадей пиков его хроматограммы составило 10.8% от общей массы полимера. Таким образом, из хроматографических данных видно, что наиболее существенное изменение C_{60}–ПС-2 по отношению к ПС-2 связано с наличием в нем низкомолекулярной фракции со средней ММ, близкой к массе фуллерена C_{60}. Этот результат можно считать прямым подтверждением диффузионных данных о том, что часть молекул исходного ПС в процессе модификации его фуллереном в совместном растворе переходит в иное состояние, которое, судя по средней ММ низкомолекулярной фракции C_{60}–ПС-2, необходимо рассматривать как результат деструкции части молекул исходного ПС-2 с образованием производных C_{60}. Если большая часть низкомолекулярной фракции приходится на фуллерен, массовая доля которого в составе образца 6.2% (табл. 1), то из данных хроматографии следует, что в результате взаимодействия с фуллереном в среде бензола деструктирует ~4% исходного ПС-2.

Детектирование процесса хроматографирования образцов ПС-2 и C_{60}–ПС-2 в УФ-области позволило получить дополнительные сведения о высокомолекулярной и низкомолекулярной фракциях фуллеренсодержащего ПС.

На рис. 6 приведены УФ-спектры ПС-2 высокомолекулярного и низкомолекулярного пиков C_{60}–ПС-2. Как видно, положения максимумов поглощения для ПС-2 и высокомолекулярной фракции C_{60}–ПС-2 совпадают, однако соотношения интенсивностей поглощения различны (кривые *1* и *2*). Для ПС-2 интенсивность поглощения при $\lambda = 227$ нм существенно выше, чем при $\lambda = 262$ нм, тогда как для высокомолекулярной фракции C_{60}–ПС-2 картина обратная, что свидетельствует о неполной идентичности исходного ПС и основной массы модифицированного ПС. Фуллерен C_{60} в данной области спектра тоже имеет два характерных максимума поглощения (кривая *4*) [22]. Увеличение интенсивности поглощения высокомолекулярной фракции C_{60}–ПС-2 при $\lambda = 262$ нм может быть связано с присутствием свободного фуллерена в ее составе. Большая же часть фуллерена в C_{60}–ПС-2, исходя из интенсивности погло-

Таблица 2. Данные хроматографического анализа образцов ПС-2 и C_{60}–ПС-2 в ТГФ при 21°C

Образец	M_w	M_n	M_w/M_n	$[\eta] \times 10^{-2}$, см^3/г
ПС-2	1233000	1065000	1.16	2.5
Высокомолекулярный пик C_{60}–ПС-2	1215000	1014000	1.20	2.5
Низкомолекулярный пик C_{60}–ПС-2	830 840	720 760	1.15 1.14	– –

щения, содержится в составе его низкомолекулярной фракции (кривая *3*). Общий вид УФ-спектра низкомолекулярной фракции C_{60}–ПС-2 не соответствует ни спектру фуллерена C_{60} (кривая *4*), ни исходного ПС-2. Максимумы спектра этой фракции (232 и 280 нм соответственно) сильно сдвинуты в область меньшей длины волн относительно максимумов поглощения, свойственных свободному фуллерену в растворе. Столь значительные сдвиги могут наблюдаться для химически модифицированного C_{60} [22], и, следовательно, низкомолекулярная фракция C_{60}–ПС-2, вероятнее всего, содержит аддукты фуллерена, но может содержать и продукты деполимеризации макромолекул ПС-2.

При хроматографическом анализе низкомолекулярная фракция фуллеренсодержащих ПС выходит в самом конце процесса элюирования, поэтому ее нетрудно собрать и выделить, испаряя ТГФ. В сухом виде указанная фракция C_{60}–ПС-2 представляла собой порошок желтого цвета, т.е. она сильно отличалась от C_{60}, который имеет черную окраску, что свидетельствует о значительной степени модификации структуры фуллерена. Определение химического строения выделенных из образцов C_{60}–ПС-1 и C_{60}–ПС-2 аддуктов C_{60} – продуктов взаимодействия деструктировавшего ПС и фуллерена, как и изучение механизма деструкции части молекул ПС под действием фуллерена в растворе, являются задачами, тесно связанными с целями настоящей работы. Их решение, однако, требует применения других аналитических методов исследования.

Суммируя результаты проведенного хроматографического анализа, можно заключить, что ММР исходного ПС-2 и высокомолекулярной части его аналога, образца C_{60}–ПС-2, практически совпадают. При этом высокомолекулярная часть C_{60}–ПС-2 может содержать относительно небольшое количество фуллерена, однако бóльшая часть макромолекул ПС-2 (порядка 95%) в составе фуллеренсодержащих образцов остается в неизменном виде и включает, вероятно, только координационно связанный фуллерен. Образец C_{60}–ПС-2 содержит также достаточно однородную по ММ низкомолекулярную фракцию со средней $M = 740$ и $M_w/M_n = 1.15$ (по двум независимым опытам, см. табл. 2), в состав которой входит основная часть фуллерена, введенная в полимер. УФ-спектральные характеристики данной фракции могут быть интерпретированы как соответствующие низкомолекулярным аддуктам C_{60}. Появление таких аддуктов в составе фуллеренсодержащих ПС можно однозначно связать с деструкцией части молекул исходного ПС-2, вызванной, очевидно, проявлением химической активности C_{60} по отношению к ПС. Последнее означает, что продукты деструкции молекул ПС-2, как и аддукты C_{60}, могут входить в состав низкомолекулярной фракции C_{60}–ПС-2.

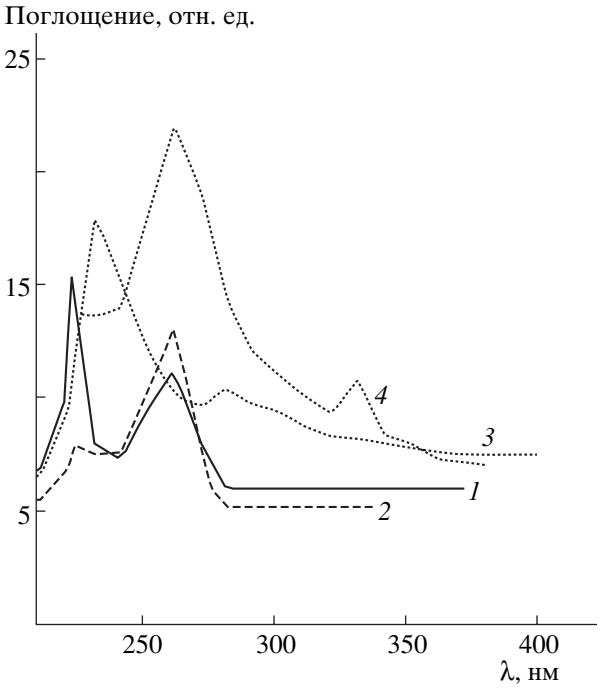


Рис. 6. УФ-спектры ПС-2 (*1*), высокомолекулярного пика (*2*) и низкомолекулярного пика (*3*) образца C_{60}–ПС-2, полученные при фотометрическом детектировании хроматограмм в ультрафиолетовом диапазоне, а также УФ-спектр C_{60} (*4*) в толуоле в той же области длины волн.

Результаты анализа молекулярно-массового распределения C_{60}–ПС-2 полностью объясняют особенности молекулярных характеристик образцов C_{60}–ПС-1 с различным содержанием фуллерена в их составе, представленных в табл. 1. Поскольку основная доля полимерных молекул ПС не претерпевает изменений при контакте с C_{60} в общем растворе, не обнаруживается и явно выраженной тенденции в изменении величин характеристической вязкости [η], коэффициентов диффузии D и $M_{D\eta}$ образцов C_{60}–ПС-1 при изменении содержания в них фуллерена. Имеющиеся различия указанных молекулярных характери-

стик лишь немного выше обычной погрешности их определения. В то же время при увеличении массовой доли фуллерена в тех же образцах модифицированного ПС-1 число низкомолекулярных аддуктов C_{60}, образующихся в результате деструкции части молекул ПС-1, должно быть больше, что и подтверждают полученные электрооптические характеристики образцов C_{60}–ПС-1, содержащиеся в последнем столбце табл. 1 и демонстрирующие четкую зависимость величины удельной постоянной Керра K от концентрации C_{60} в образцах модифицированного ПС-1.

Обращает на себя внимание еще один экспериментальный факт: величины K близки для C_{60}–$(ПС\text{-}1)_2$ и C_{60}–ПС-2 с ММ, различающимися почти в 5 раз, но близкими по величине процентного содержания фуллерена. Это вполне соответствует представлению о полной зависимости электрооптических свойств фуллеренсодержащих ПС от свойств, входящих в их состав аддуктов C_{60}, поскольку массовые доли фуллерена в указанных образцах сопоставимы, а постоянная Керра, как известно, обладает свойством аддитивности для многокомпонентных растворов [18, 19].

По результатам изучения фуллеренсодержащих ПС методами ГПХ, гидродинамики и электрооптики можно сделать и более общий вывод о том, что фуллерен способен активно взаимодействовать с некоторыми полимерами, вызывая избирательную деструкцию части их молекул в условиях совместного раствора. Вследствие такого взаимодействия получаемые из совместного раствора так называемые "комплексы" или "композиты" полимеров с фуллеренами являются неоднородными по составу соединениями, содержащими различным образом связанный фуллерен: например, в виде отдельных мульти-аддуктов – продуктов взаимодействия фуллеренов с полимером или растворителем, и в виде координационно присоединенного к макромолекулам C_{60}. Общность этого вывода базируется на полученных нами ранее данных о практически не различающихся ММР поливинилпирролидона, полифениленоксида и их "комплексов" с C_{60}, а также на очень сходном с C_{60}–ПС изменении электрооптических свойств "комплексов", содержащих C_{60}, в сравнении с исходными полимерами [23]. Кроме того, можно отметить, что два различных состояния C_{60} в составе "комплексов" фуллерена с ПС и полифениленоксидом были зафиксированы ранее методом фотолюминесценции при исследовании пленок этих фуллеренсодержащих полимеров, также полученных из общего раствора компонентов [24].

Результаты настоящей работы дополняют опубликованные ранее данные о композитах ПС с C_{60}, приготовленных по описанной в экспериментальной части методике [25, 26].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Хачатуров А.С., Кевер Е.Е., Литвинова Л.С., Новокрещенова А.В., Сушко М.А., Кленин С.И., Згонник В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1854.
2. *Лавренко П.Н., Евлампиева Н.П., Волохова Д.М., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Згонник В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 2. С. 289.
3. *Гинзбург Е.М., Поздняков А.О., Згонник В.Н., Поздняков О.Ф., Редков Б.П., Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В.* // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. № 4. С. 73.
4. *Полоцкая Г.Н., Андреева Д.В., Ельяшевич Г.К.* // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. № 14. С. 14.
5. *Краковяк М.Г., Некрасова Т.Н., Ананьева Т.Д., Ануфриева Е.В.* // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 10. С. 1853.
6. *Евлампиева Н.П., Меленевская Е.Ю., Ратникова О.В, Лавренко П.Н., Зайцева И.И., Згонник В.Н., Рюмцев Е.И.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 11. С. 1909.
7. *Поздняков А.О., Гинзбург Б.М., Маричева Т.А., Кудрявцев В.В., Поздняков О.Ф.* // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. № 7. С. 1328.
8. *Da Ros T., Spalluto G., Prato M.* // Croat. Chem. Acta. 2001. V. 74. № 4. P. 743.
9. *Белоусов В.П., Белоусова И.М., Гавронская Е.А., Данилов О.Б.* // Оптич. журн. 1999. Т. 66. № 8. С. 50.
10. Optical and Electronic Properties of Fullerenes and Fullerene Based Materials / Ed. by Shinar J. New York: Marcel Dekker, 2000.
11. Fullerenes: from Synthesis to Optoelectronic Properties / Ed. by Guldy D.M., Martin N. Dordrecht (The Netherlands): Kluwer Acad. Publ., 2002.

12. *Еремина М.А., Эренбург Е.Г., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю., Левенгаген Е.Н., Пальчик Р.И.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1308.

13. *Меленевская Е.Ю., Згонник В.Н., Калниньш К.К.* // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 19. № 11. С. 869.

14. *Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Кевер Е.Е., Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Згонник В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 11. С. 1733.

15. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.

16. *Будтов В.П.* Физическая химия растворов полимеров. СПб: Химия, 1992.

17. *Беленький Б.Г., Виленчик Л.З.* Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978.

18. *Цветков В.Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.

19. *Евлампиева Н.П., Назарова О.В., Боков С.Н., Дмитриева Т.А., Панарин Е.Ф., Рюмцев Е.И.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 5. С. 822.

20. *Евлампиева Н.П., Лопатин М.А., Якиманский А.В., Назарова О.В., Меленевская Е.Ю., Дмитриева Т.А., Беляев Н.В., Литвинова Л.А., Лавренко П.Н.* // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 1. С. 139.

21. *Рюмцев Е.И., Евлампиева Н.П., Назарова О.В., Боков С.Н., Панарин Е.Ф.* // Докл. РАН. 2003. Т. 392. № 2. С. 212.

22. *Hirsch A., Brettreich M.* Fullerenes. Chemistry and Reactions. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.

23. *Евлампиева Н.П., Лавренко П.Н., Зайцева И.И., Меленевская Е.Ю., Бирюлин Ю.Ф., Виногорадова Л.В., Рюмцев Е.И., Згонник В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 9. С. 1564.

24. *Бирюлин Ю.Ф., Меленевская Е.Ю., Миков С.Н., Орлов С.Е., Петриков В.Д., Сыкманов Д.А., Згонник В.Н.* // Физики и техника полупроводников. 2003. Т. 37. № 1. С. 110.

25. *Chubarova E.F., Melenevskaya E.Yu., Sudareva N.N., Andreeva O.A., Malachova I.I., Ratnikova O.V.* // J. Macromol. Sci., Phys. 2005. V. 44. № 4. P. 455.

26. *Zaitseva I.I., Yevlampieva N.P., Melenevskaya E.Yu., Chubarova E.V., Rjumtsev E.I.* // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanoclusters. 2006. V. 14. № 2–3. P. 457.

Interaction of Polystyrene and Fullerene C_{60} in Benzene: Composition and Molecular Properties of the Product

N. P. Yevlampieva[a], T. S. Dmitrieva[b], E. Yu. Melenevskaya[c], I. I. Zaitseva[a], and E. I. Ryumtsev[a]

[a] *Fock Research Institute of Physics, St. Petersburg State University, ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, 198504 Russia*

[b] *Federal State Unitary Enterprise, Research Institute of Synthetic Rubber, ul. Gapsal'skaya 1, St. Petersburg, 198035 Russia*

[c] *Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

e-mail: yevlam@paloma.spbu.ru

Abstract—The molecular properties and composition of fullerene-containing polystyrenes prepared through evaporation of solvent from the combined solution of a polymer and C_{60} in benzene have been studied by viscometry, translational isothermal diffusion, GPC, UV spectroscopy, and electrooptical Kerr effect measurements. With this procedure of C_{60} introduction into the polymer, a partial depolymerization of the parent polystyrene takes place. It has been shown that the composite samples contain fullerene in two forms: a smaller part of C_{60} is bound to macromolecules, while a much larger part of C_{60} is incorporated into the composition of low-molecular-mass adducts—the products arising from the interaction of fullerene with fullerene-induced depolymerized polystyrene.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 3, с. 456–464

УДК 541.64:546-162:539.2

СТРУКТУРА КАРКАСА ИЗ АГРЕГАТОВ ЧАСТИЦ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В НАПОЛНЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ[1]

© 2007 г. И. А. Морозов*, А. Л. Свистков*, G. Heinrich, B. Lauke****

*Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук
614013 Пермь, ул. Ак. Королева, 1

**Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e. V.
Hohe Straße 6, 01069 Dresden, Germany

Поступила в редакцию 11.04.2006 г.
Принята в печать 27.07.2006 г.

Рассмотрены особенности строения жесткого каркаса из агрегатов частиц технического углерода в резине. Рассчитаны объемные доли основных составляющих частей материала: наполнителя, связующего, слоя около частиц технического углерода, захваченного агрегатами полимера. Показано, что объемная доля полимера в слое около частиц наполнителя может превосходить долю наполнителя в материале. Среднее число контактов в резине с высоким содержанием наполнителя равно шести. При деформировании структура претерпевает сильные изменения, так что соседние агрегаты могут удалиться друг от друга, и, наоборот, удаленные агрегаты могут касаться друг друга.

ВВЕДЕНИЕ

Основными компонентами резины являются частицы технического углерода и эластомерное связующее (вулканизованный каучук). От того, как объединены частицы наполнителя в агрегаты и каким образом располагаются они в объеме материала, зависят механические свойства резины.

В настоящее время большинство исследователей сходятся во мнении, что активные наполнители создают жесткую сетку – каркас в полимере. На поверхности наполнителя образуется слой полимера с особыми механическими свойствами – связанный каучук. Впервые этот термин использовал Fielding еще в 1937 г. В том же году Wiegland указал на важность и значимость этого феномена [1]. Однако и до настоящего времени продолжают выдвигаться гипотезы о строении и свойствах указанного слоя, о его роли в формировании механических свойств резины. Многие авторы полагают, что свойства полимерного материала плавно меняются от поверхности частиц активного наполнителя до его естественного состояния [2]. В связи с этим некоторые авторы [3] выделяют несколько слоев полимера вблизи поверхности углерода с разными свойствами. Высказываются предположения и о более сложной структуре материала. Так, согласно одному из них, частицы наполнителя в полимере окружают не один, а два слоя – стеклообразный и вязкий [4]. Вязкоупругое поведение материала и его упрочнение связано с особенностями поведения полимерных цепей в вязком слое.

Вопрос о том, как происходит значительное улучшение свойств полимера после добавления наполнителя (технического углерода), остается открытым. Чтобы понять процессы, происходящие на микроскопическом уровне, необходимо знание структуры резин. Анализ особенностей образующейся структуры представляет собой цель данного исследования. Необходимо установить вероятное число контактов агрегатов с соседями, объемную долю полимера в слоях около частиц наполнителя, долю захваченного полимера и т.д. Эта информация нужна для построения математических моделей, объясняющих механизмы формирования его свойств, кроме того, требуется знание структуры резин.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Департамента промышленности и науки Пермского края (грант 04-01-96058).

E-mail: ilya.morozov@gmail.com (Морозов Илья Александрович).

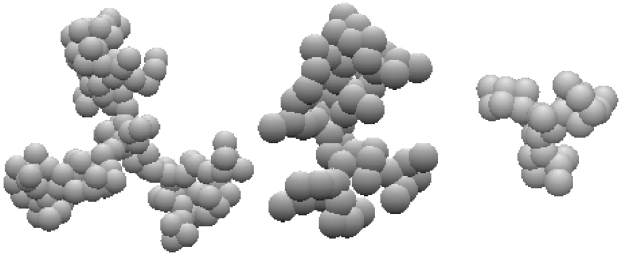


Рис. 1. Внешний вид отдельных агрегатов, полученных в компьютерных экспериментах.

СТРУКТУРА КАРКАСА ИЗ ЧАСТИЦ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В РЕЗИНЕ

Объединение частиц в агрегаты в природе приводит, как правило, к формированию структур, геометрия которых определяется фрактальным законом распределения центров частиц. Обзор существующих методов построения таких агрегатов приводится в работе [5]. Рассмотренные в ней алгоритмы позволяют моделировать на компьютере структуры и определять их плотность и фрактальную размерность. Однако использование предложенных алгоритмов требует больших затрат машинного времени. Более эффективным является алгоритм, в котором считаются уже известными константы C и D в выражении, определяющем зависимость числа частиц N, попавших в сферу радиуса R с центром, совпадающим с центром агрегата:

$$N \approx C(R/R_p)^D, \qquad (1)$$

где C – константа, R_p – радиус частицы. В расчетах используем значение фрактальной размерности $D = 2$ в соответствием с данными работы [6]. Компьютерные эксперименты показали, что при значении C равной 0.6 получаются агрегаты, по форме близкие к тем, которые наблюдаются экспериментально [6]. Внешний вид отдельных агрегатов представлен на рис. 1.

В данной статье не станем останавливаться на деталях алгоритма построения агрегатов и объединения их в агломерат.

Будем различать следующие структурные составляющие материала: наполнитель – технический углерод; слой полимера с особыми механическими свойствами, окружающий частицы наполнителя; области "захваченного" полимера; связующее, в качестве которого выступает

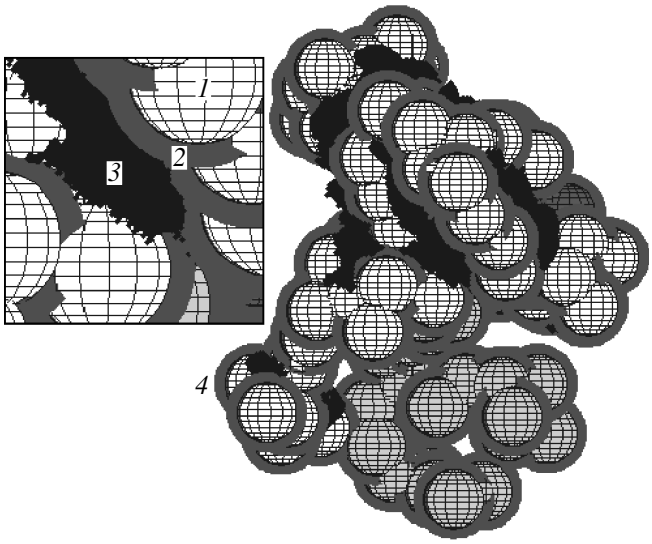


Рис. 2. Структура материала: *1* – наполнитель, *2* – слои полимера вокруг частиц, *3* – "захваченный" полимер, *4* – связующее.

остальная часть полимера. Эти составляющие материала показаны на рис. 2 (для наглядности слои полимера вокруг частиц изображены в виде колец).

Под слоем около частицы наполнителя понимается полимер с особыми механическими свойствами, который находится в непосредственном контакте с частицами наполнителя и образуется путем взаимодействий между полимером и поверхностью частиц [1]. Количество полимера в данном слое зависит от множества факторов, таких как физические и химические свойства полимера и наполнителя, температура и время приготовления резины и т.п. [1, 2, 6, 7].

Используемый в производстве резин технический углерод представляет собой агрегаты сросшихся друг с другом частиц. Фрактальная геометрия наполнителя позволяет выделить часть каучука в резине в качестве самостоятельного элемента структуры – "захваченного" полимера. Впервые характеристика данного состояния полимера была дана Medalia в 1970 г. [7]. Такое состояние полимера возникает, когда каучук в значительной степени окружен частицами наполнителя одного агрегата, "защищен" этими частицами и в незначительной мере подвержен деформационным воздействиям. Данная часть материала не принимает участие в формировании сопротивления внешней нагрузке. С механиче-

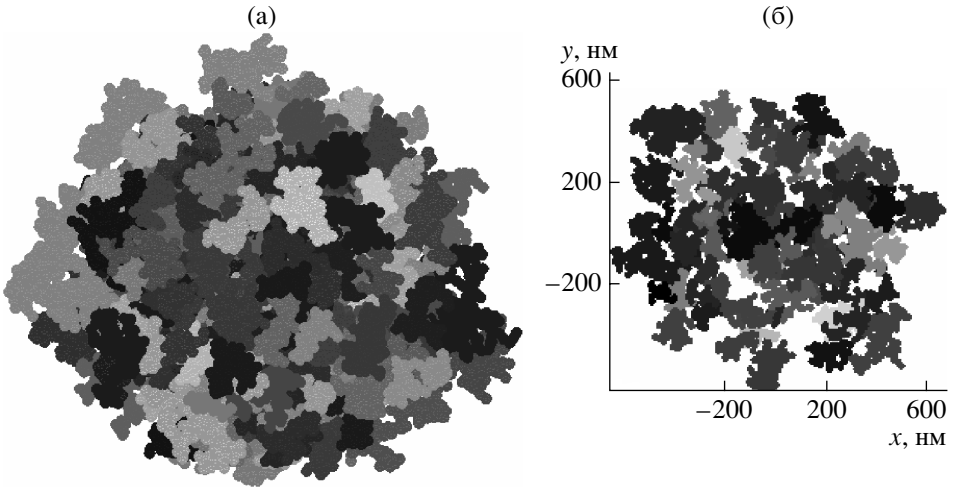


Рис. 3. Внешний вид полученного агломерата (а) и вырезанный из него слой толщиной $10R_p$ (б).

ской точки зрения такой полимер ведет себя как жесткое целое и его скорее можно трактовать как некоторую добавку к наполнителю, чем как полимер, который принимает активное участие в формировании сопротивления внешней нагрузке [2, 8]. В связи с этим некоторые авторы [8] при вычислении механических характеристик резины объединяют доли наполнителя и связанного полимера в одну величину – эффективную долю наполнителя.

В настоящей работе предложен следующий способ вычисления "захваченной" доли полимера в агломерате: считаем, сколько частиц углерода одного и того же агрегата расположены на расстоянии не большем, чем $2.5R_p$ от рассматриваемой точки в полимере. Если количество таких частиц больше или равно пяти, то полагаем, что данная точка принадлежит к "захваченной" области, т.е. окружена со всех сторон частицами.

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ АГЛОМЕРАТА

Для анализа структуры материала используем синтезированный на компьютере агломерат, состоящий из трехсот агрегатов. Его общий вид показан на рис. 3а.

Он представляет собой достаточно плотную структуру. Слой, состоящий из агрегатов, центры которых попали в область пространства, ограниченную плоскостями $z = -5R_p$ и $5R_p$, представлен на рис. 3б.

Частота появления агрегатов радиуса R, используемая при построении агломерата, приведена на рис. 4а.

Следует отметить, что агрегаты имеют скорее дендритную, чем сферическую форму, поэтому под радиусом агрегата принималось расстояние от его центра до самой дальней его точки. В рассматриваемом примере средний радиус агрегатов $\langle R \rangle$ равен 100 нм, а среднее квадратическое отклонение σ составляет 40 нм. На рис. 4б изображена полученная удельная площадь агрегатов (отношение площади поверхности частиц агрегата S к его массе m). Ее среднее значение равно 80 м^2/г. Для расчета использовано значение плотности наполнителя 1.81 г/см^3.

Если сравнивать полученное значение с экспериментальными данными [9], то можно увидеть, что оно соответствует техническому углероду марки N330. Удельная площадь агрегатов почти не зависит от его размера, несмотря на фрактальную природу агрегатов и на то, что сферы, моделирующие отдельные частицы технического углерода, проникают друг в друга. Взаимопроникновение сфер в модели использовано для учета того факта, что после слипания частиц в реакторе при изготовлении наполнителя продолжается увеличение размера частиц.

Для определения объемной доли наполнителя в материале и объемные доли эластомера, содержащегося в слое около частиц наполнителя и "захваченного" эластомера, необходимо выделить сферический объем с центром в начале коорди-

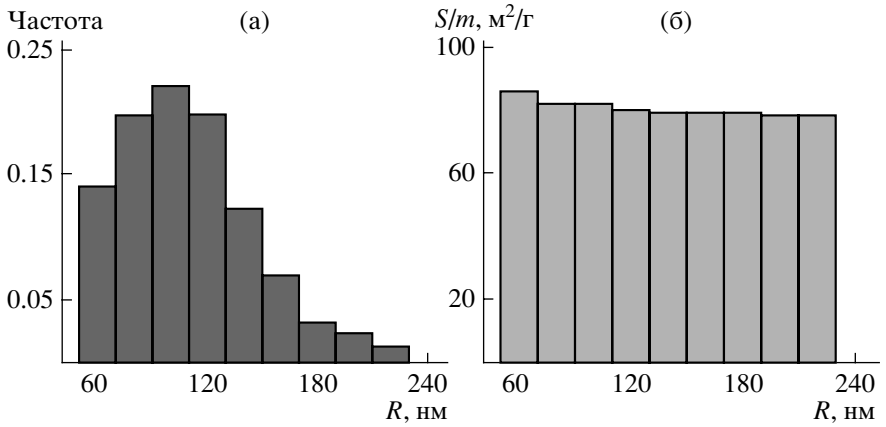


Рис. 4. Распределение агрегатов в агломерате при $\langle R \rangle$ = 100 нм и σ = 40 нм (а) и удельная площадь агрегатов (б).

нат, в котором будем проводить соответствующие вычисления. Для этого приблизительно, без учета взимопроникновений частиц, вычисляем зависимость объемной доли частиц наполнителя Ф' в рассматриваемой сфере от величины радиуса сферы r с центром в начале агломерата (рис. 5).

На построенном оценочном графике хорошо видны три участка. На первом участке при значениях аргумента r = 0–100 нм существенным образом проявляются фрактальные закономерности первого агрегата. На втором участке (100–500 нм) значение объемной доли наполнителя в материале меняются сравнительно мало. Именно в этом интервале расчет дает среднее значение интересующей нас величины. При больших значениях радиуса r в сферическую область начинают попадать участки пространства, в которых построение структуры по использованному нами алгоритму еще не осуществлено. В результате при увеличении r, начинается уменьшение объемной доли наполнителя в сферической области до малого значения (рис. 5).

Проведенные расчеты показали, что агломерату, изображенному на рис. 3, соответствует объемная доля наполнителя, равная 26% (70 *phr*), а среднее число касаний агрегатов частиц с соседями равно шести.

Внеся некоторые ослабления в алгоритм объединения агрегатов, можно получить более рыхлые структуры агломератов. Диаграммы объемных долей при содержании наполнителя в 70, 47 и 38 *phr* и при толщине слоя полимера вокруг частиц 2 нм приведены на рис. 6а, 6б и 6в соответственно. Толщине полимерного слоя 10 нм, при тех же долях углерода, соответствуют диаграммы на рис. 6г, 6д и 6е. Они дают интересную информацию о структуре материала.

В первую очередь следует обратить внимание на то, что даже при сравнительно небольшой толщине слоя около наполнителя его объемная доля в материале оказывается заметной. В рассмотренном случае она менялась от 5 до 7%. Следует учесть, что это именно тот материал, который заполняет пространство около точек контакта соседних агрегатов. При деформировании материала агрегаты начинают перемещаться относительно друг друга. В указанных местах возникают чрезвычайно большие деформации и напряжения. Если здесь произойдут разрывы, то материал потеряет свою работоспособность. Поэтому роль материала в слое и его механические свойства исключительно важны. И еще стоить отметить то, что при толщине слоя 2 нм в материале присут-

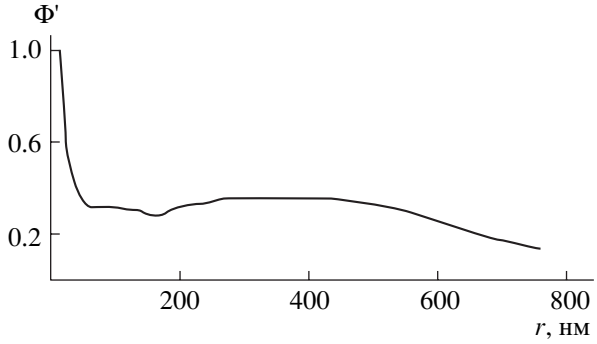


Рис. 5. Оценочное распределение доли углерода в агломерате.

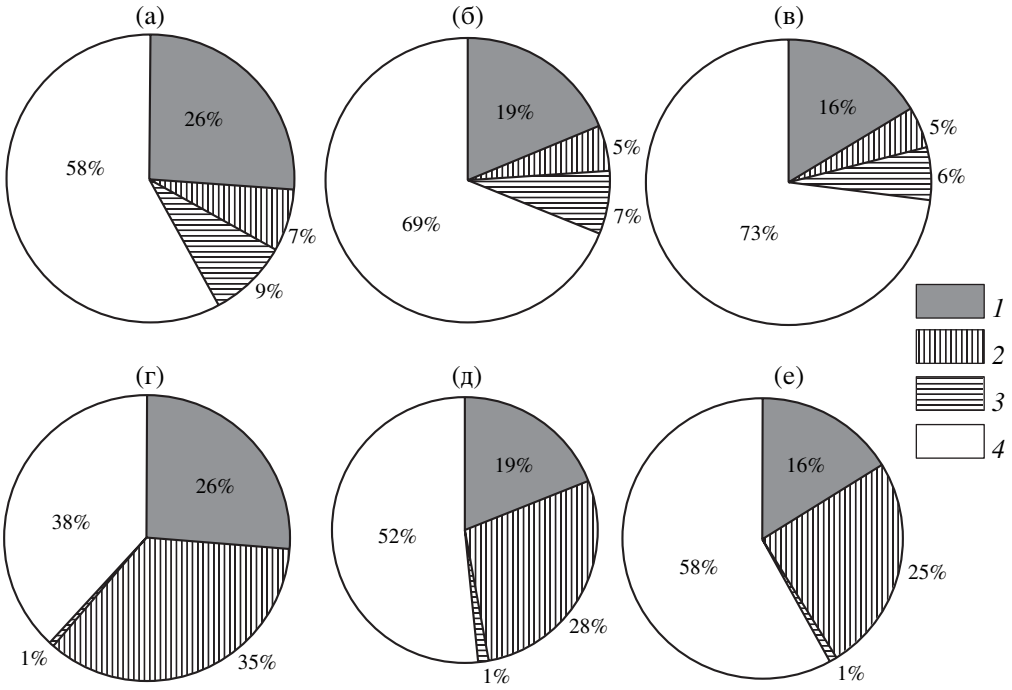


Рис. 6. Диаграммы объемных долей при толщине слоя полимера 2 (а–в) и 10 нм (г–е) и соответствующем содержании наполнителя (70, 47 и 38 *phr*). *1* – доля наполнителя, *2* – доля "захваченного" полимера, *3* – доля слоя полимера, *4* – доля связующего.

ствует заметное количество захваченного агрегатами эластомера. Доля его меняется от 6 до 9%, но она не настолько велика, и захваченный эластомер располагается в таких областях пространства около агрегатов, что не может существенно повлиять не механические свойства среды.

Из диаграмм на рис. 6 видно, что доля полимера в слое вокруг частиц наполнителя существенно возрастает при увеличении толщины слоя до 10 нм и становится больше объемной доли наполнителя. С учетом того, что полимер именно этого слоя формирует сопротивление внешней нагрузке, следует ожидать, что все особенности механического поведения резины (включая эффект существенного повышения разрывных напряжений и деформаций, вязкоупругие свойства, эффект размягчения Маллинза и т.д.) связаны с процессами именно в указанном слое. Доля захваченного агрегатами полимера становится <1%. Следовательно, практически весь полимер в материале в той или иной мере работает в материале. Но возможно ли существование слоев такой толщины? В работе [4] делается вывод об их вероятном существовании, исходя их теоретических посылок. Попробуем сделать оценки из структурного анализа. Для этого потребовалось вычислить ряд дополнительных параметров.

На рис. 7 изображены гистограммы отношения объема слоя полимера V_l к объему наполнителя V_f и отношения массы слоя полимера M_l (плотность полимера 0.9 г/см^3) к площади агрегатов S при различной толщине слоя полимера l при разной доле наполнителя. Расчеты показывают, что при толщине слоя полимера вокруг частиц 7 нм и более его объем начинает превышать содержание наполнителя. Он становится главным компонентом в структуре материала. Малая зависимость приведенных на диаграмме значений от степени наполнения свидетельствует о том, что фрактальная структура агрегатов и взаимопроникновения сфер, которые моделируют частицы, существенно не влияет на рассмотренные характеристики. Из рис. 7 следует, что влияние полимерного слоя при снижении доли наполнителя возрастает. Это можно объяснить тем, что более рыхлая сетка из частиц наполнителя в материале дает больше пространства для роста полимерных слоев. В агломератах с меньшей долей наполнителя количество контактов между агрегатами меньше, следовательно, полимерный слой может покрыть большую поверхность агрегатов.

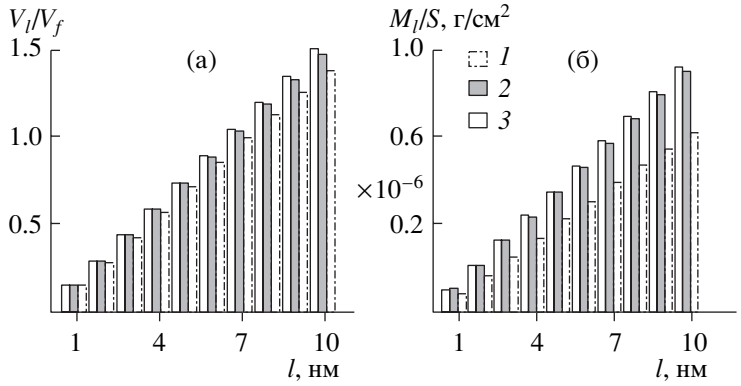


Рис. 7. Гистограммы отношения объемов полимерного слоя и наполнителя (а) и массы слоя к площади агрегатов (б) в зависимости от толщины слоя при доле наполнителя 70 (*1*), 47 (*2*) и 38 *phr* (*3*).

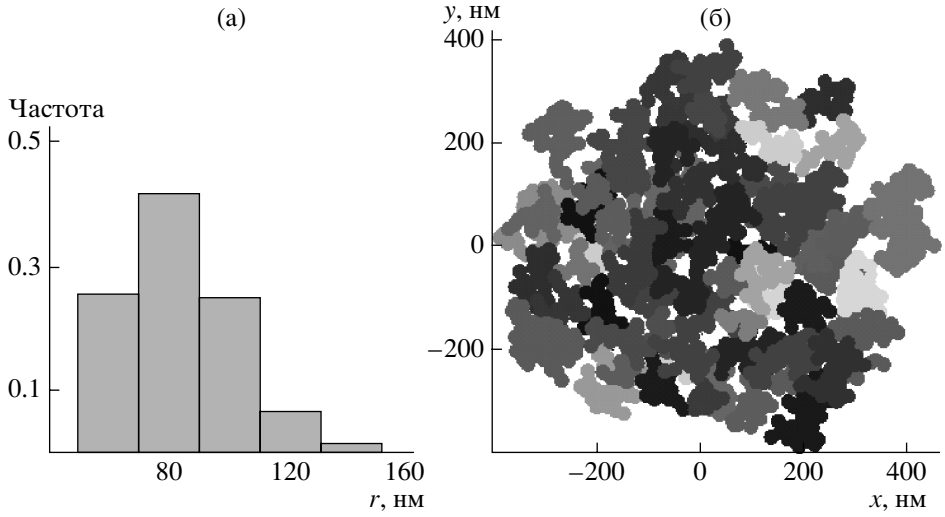


Рис. 8. Распределение агрегатов (а) и вырезанный слой агломерата (б).

В работе [10] приведены экспериментальные данные, показывающие отношение массы слоя полимера вокруг частиц агрегатов к площади агрегатов для различных марок углерода в резине, наполнение которой техническим углеродом равно 50 *phr*. Имеется информация о том, что в материале с наполнителем N330 рассматриваемое отношение равно 0.56×10^{-6} г/см^2. В полученном ранее агломерате содержание углерода составило 47 *phr* (рис. 6б, 6д), что близко к 50 *phr*. Это означает, что указанному значению соответствует толщина слоя ~6 нм или чуть больше (рис. 7б).

При небольших размерах агрегатов и малой дисперсии можно получить более плотную структуру, чем в рассмотренном ранее случае, когда наибольшее наполнение составляло 70 *phr*. Для количественной оценки был построен агломерат, состоящий из 200 агрегатов, частота появления которых показана на рис. 8а. Их средний радиус $\langle R \rangle$ равен 80 нм, а среднее квадратическое отклонение σ составляет 20 нм. Слой, состоящий из агрегатов, центры которых попали в область пространства, ограниченную плоскостями $z = 5R_p$ и $-5R_p$, представлен на рис. 8б.

Результаты вычисления объемных долей материала показаны на рис. 9. В качестве области, для которой проводили вычисления объемных долей, были взяты сферы с радиусом 150–330 нм. Диаграмма объемных долей при толщине слоя полимера вокруг частиц 10 нм приведена на рис. 9а. Объемной доле наполнителя, равной 0.33, соответствует значение 99 *phr*. Объемная доля полимера, попавшего в слой около частиц технического углерода, составляет 45%. Ее значение

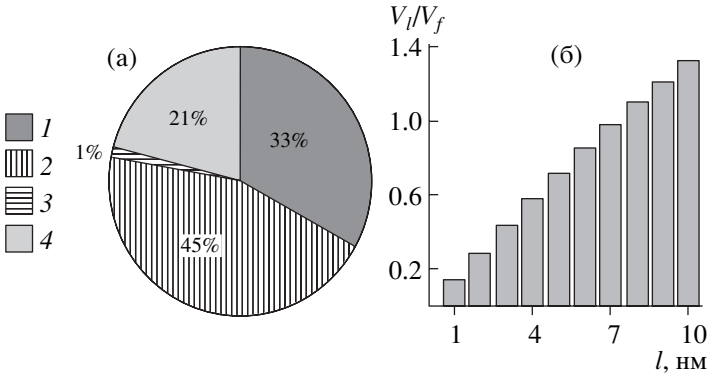


Рис. 9. Диаграмма объемных долей при толщине слоя полимера 10 нм (а) и гистограмма отношения объемов слоя полимера и наполнителя (б). *1* – доля наполнителя, *2* – доля "захваченного" полимера, *3* – доля слоя полимера, *4* – доля связующего.

больше значения любой другой части материала. Гистограмма отношения объемов слоя полимера и наполнителя представлена на рис. 9б.

Нетрудно заметить, что в рассмотренной ранее плотной структуре с большими агрегатами (рис. 7а) и в новой структуре с меньшим размером агрегатов (рис. 9б) имеется очень малое различие отношений объемов полимерного слоя к объему наполнителя при малой толщине слоя. Но при большей толщине оно становится заметным. Такой характер рассматриваемой зависимости является результатом того, что в резине с более плотной структурой каркаса из частиц наполнителя имеется меньше пространства для образования слоя.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛА ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ

Расчеты показали, что в материале с высоким содержанием наполнителя агрегаты имеют примерно шесть точек контакта со своими соседями. Упрощенно структуру материала можно представить в виде шаров, центры которых находятся в узлах правильной прямоугольной решетки (рис. 10).

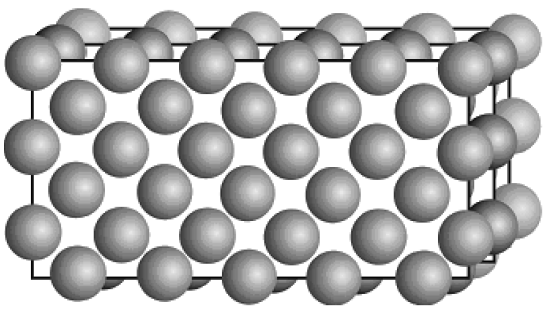


Рис. 10. Упрощенная структура материала.

Каждый шар на схеме заменяет агрегат частиц наполнителя. Эта схема, несмотря на всю ее простоту и условность, позволяет показать, что происходит со структурой при деформации резины.

Предположим, что материал растягивается вдоль третьей оси. При этом будем считать, что он не деформируется вдоль первой оси (плоское деформированное состояние). Возможное изменение взаимного расположения сфер в условиях заданного способа растяжения показано на рис. 11. Для наглядности они изображены на фоне серого прямоугольника, площадь которого одна и та же для всех рисунков, но соотношение сторон разное.

На рис. 11а приведена исходная геометрия системы. Начнем деформировать материал. Сферы, находящиеся в горизонтальной плоскости, должны сближаться друг с другом, а расположенные горизонтально слои наполнителя удаляются друг от друга. В какой-то момент дальнейшее сближение сфер становится невозможным (рис. 11б). Они почти касаются друг друга. Дальнейшее изменение геометрии системы без изменения ее объема возможно только в том случае, когда из каждого горизонтального слоя сфер начнет формироваться два слоя (рис. 11в). В какой-то момент времени процесс должен повториться и из двух слоев должны начать формироваться четыре (рис. 11г). Это имеет огромное значение для понимания природы поведения материала.

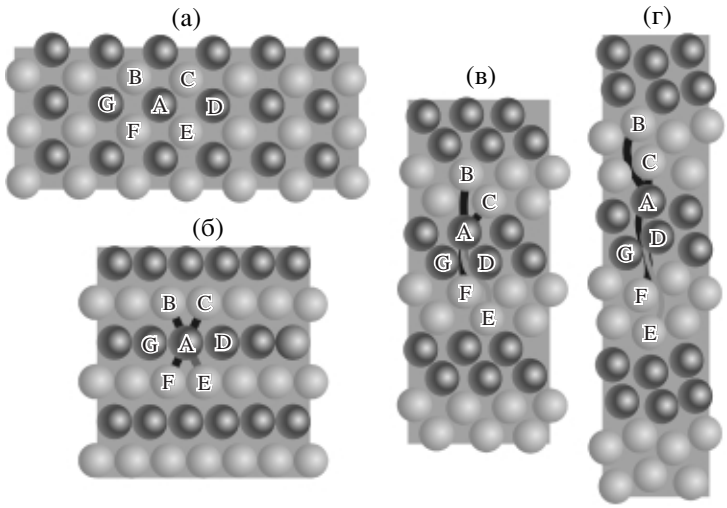


Рис. 11. Изменение структуры материала в результате растяжения.

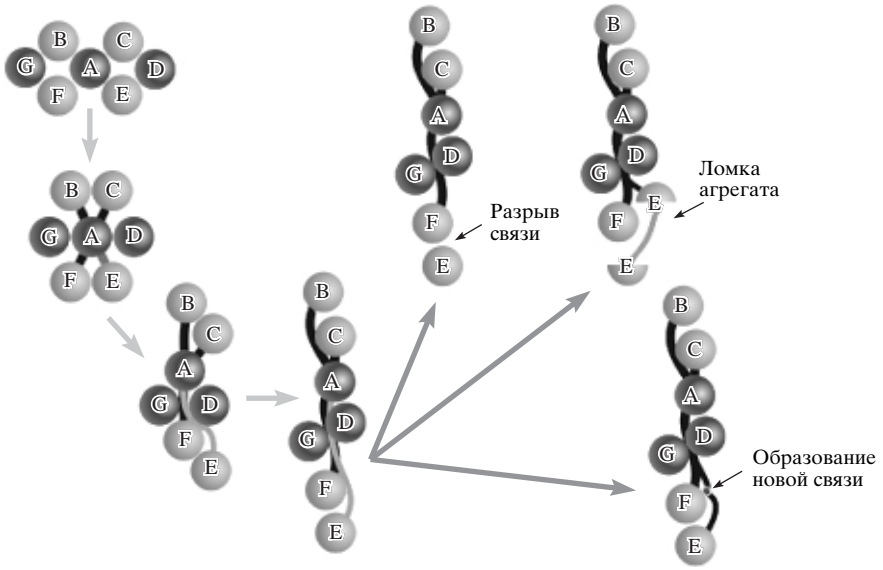


Рис. 12. Изменение структуры материала в результате растяжения и возможные варианты развития событий при дальнейшей деформации.

Известно, что многие сорта резины способны к обратимым деформациям с кратностями удлинения, большими четырех. Следовательно, горизонтальные слои агрегатов частиц технического углерода должны в них по крайне мере 2 раза удваиваться. То, что при этом происходит с соседними на начальный момент времени агрегатами, иллюстрирует рис. 11. Для ясности, отмеченные буквами сферы, вынесены отдельно на рис. 12.

Хорошо видно, что удаленные ранее агрегаты могут касаться друг друга, а касающиеся друг друга частицы разойдутся на большое расстояние. При этом агрегаты выстраиваются в одну вертикальную линию. Важным является тот факт, что резина сохраняет свою способность многократно деформироваться до этой кратности удлинения.

Предположим, что в местах касания частиц формируются упругие связи. Не будем останавливаться на гипотезах, объясняющих природу этих связей. Возможно, что это полимерные цепи, лежащие на частицах наполнителя разных агрегатов. Может быть – это полимер в ориентированном состоянии и т.д. Ясно, что такие связи долж-

ны быть упругими и выдерживать чрезвычайно большие удлинения.

Возможно, что касание растянутой связи с новыми частицами приводит к тому, что из слоя новой частицы в упругую связь начнут встраиваться новые цепи в результате ориентирующего действия уже ориентированных цепей. Вероятно, что раскалывание агрегатов на части приводит к появлению связей между их частями (рис. 12). Это ослабляет нагрузку на уже растянутые связи. Что происходит на самом деле – остается нерешенным вопросом. Ясно то, что при деформировании резины должны происходить чрезвычайно большие изменения ее структуры. Они напоминают "перемешивание" агрегатов: соседние агрегаты удаляются друг от друга, между ними могут вставать другие, а удаленные друг от друга агрегаты могут сблизиться. При этом материал остается упругим.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные расчеты позволили сделать количественные оценки структуры каркаса из частиц технического углерода в резине. Установлено, что среднее число контактов агрегатов с их соседями в материале с высоким наполнением углеродом равно шести. При деформировании материала его структура должна претерпевать значительные изменения. Почему при этом материал сохраняет способность к большим обратимым деформациям – является открытой проблемой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Blow M.C.* // Polymer. 1973. V. 14. № 7. P. 309.
2. *Wang M.-J.* // Rubber Chem. Technol. 1998. V. 71. № 3. P. 520.
3. *Frohlich J., Niedermeier W., Luginsland H.-D.* // Composites. A. 2005. V. 36. № 4. P. 449.
4. *Fukahori Y.* // Rubber Chem. Technol. 2003. V. 76. № 2. P. 548.
5. *Meakin P.* // J. Sol-Gel Sci. Techn. 1999. V. 15. № 2. P. 97.
6. *Kluppel M.* // Adv. Polym. Sci. 2003. V. 164. P. 1.
7. *Medalia A.* // Rubber Chem. Technol. 1974. V. 47. № 2. P. 411.
8. *Wang M.-J.* // Rubber Chem. Technol. 1999. V. 72. № 2. P. 430.
9. *Hamed G.* // Rubber Chem. Technol. 2000. V. 73. № 3. P. 524.
10. *Wolff S., Wang M.-J., Tan E.-H.* // Rubber Chem. Technol. 1993. V. 66. № 2. P. 163.

Structure of the Framework Composed of Aggregated Carbon Black Particles in Filled Elastomer Materials

I. A. Morozov[a], A. L. Svistkov[a], G. Heinrich[b], and B. Lauke[b]

[a] *Institute of Continuum Mechanics, Ural Branch Russian Academy of Sciences, ul. Akademika Koroleva 1, Perm, 614013 Russia*

[b] *Leibniz-Institut fur Polymerforschung Dresden e.V., Hohe Strasse 6, 01069 Dresden, Germany*

e-mail: ilya.morozov@gmail.com

Abstract—Specific features of the structure of a rigid framework composed of aggregated carbon black particles in rubber were considered. The volume fractions of the main components of the material: the filler, the binder, the layer enveloping carbon black particles, and the polymer entrapped by aggregates, were calculated. It was found that the volume fraction of the polymer in the layer around filler particles can exceed that of the filler in the material. The average number of contacts in rubber with a high filler content is six. During deformation, the structure undergoes strong changes, so that neighboring aggregates can moved from each other or, conversely, the remote aggregates can approach each other.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 3, с. 465–472

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРА МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ И СВОЙСТВА СШИТЫХ ГЕТЕРОФАЗНЫХ СМЕСЕЙ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ И ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

© 2007 г. Н. М. Ливанова*, Ю. И. Лякин, А. А. Попов*, В. А. Шершнев****

**Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук*
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

***Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.И. Ломоносова*
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 11.05.2006 г.
Принята в печать 25.10.2006 г.

Методом набухания в селективном растворителе определены плотность межфазного слоя и количество образующихся в нем сшивок в сшитых гетерофазных смесях эластомеров с различной полярностью (бутадиен-нитрильных и этиленпропилендиеновых). Этиленпропилендиеновые эластомеры имели повышенные значения содержания этиленовых звеньев и диеновых групп, степени изотактичности пропиленовых участков цепи, а также вязкости по Муни при низкой стереорегулярности пропиленовых звеньев. Исследовано влияние указанных параметров на межфазное взаимодействие и кинетику озонной деструкции диеновой матрицы.

В работе [1] методом набухания в селективном растворителе *н*-гептане (метод Заппа [2, 3]) исследованы закономерности формирования межфазного слоя в сшитых гетерофазных смесях бутадиен-нитрильных каучуков (**БНК**) с различным содержанием полярных акрилонитрильных звеньев и этиленпропилендиеновых эластомеров (**СКЭПТ**), отличающихся не только сомономерным составом, но и стереорегулярностью пропиленовых звеньев. Были установлены особенности межфазного взаимодействия в этих системах. В настоящей работе исследованы плотность межфазного слоя и количество образующихся в нем сшивок при использовании СКЭПТ с более высокими значениями таких параметров, как содержание этиленовых звеньев и степень изотактичности пропиленовых участков цепи. Представляло интерес также установить влияние на структуру зоны межфазного контакта очень низкой стереорегулярности пропиленовых звеньев, количества диеновых групп и вязкости по Муни. Исследовано влияние указанных факторов на кинетику озонной деструкции диеновой матрицы и эффективность защитного действия СКЭПТ.

E-mail: livanova@sky.chph.ras.ru (Ливанова Надежда Михайловна).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили гетерофазные сшитые смеси БНК и СКЭПТ состава 70 : 30 (по массе), представляющие собой систему взаимопроникающих сшитых сеток при условии достаточной совместимости компонентов. В матрице БНК распределены как изолированные частицы СКЭПТ, так и их конгломераты. Размер частиц СКЭПТ в смеси увеличивается с уменьшением совместимости компонентов по мере роста полярности БНК.

Использовали СКЭПТ отечественного производства, различающиеся по составу и стереорегулярности пропиленовых звеньев. Содержание катализаторов, эмульгаторов и стабилизаторов соответствовало ТУ. Согласно ТУ, потери массы при сушке составляют не более 0.5%, массовая доля золы – не более 0.2%, ванадия – не более 0.008%, спирто-толуольного экстракта – не более 4%, антиоксиданта нафтама-2 или агидола-2 – в пределах 0.15–0.30%. Эластокам 7505 содержит не более 0.1 мас. % золы, 0.15% стабилизатора агидола-2 и имеет потерю массы при сушке не более 0.1%.

Соотношение этиленовых и пропиленовых звеньев, содержание этилиденнорборнена (**ЭНБ**), вязкость по Муни, степень изотактичности про-

Таблица 1. Состав СКЭПТ, вязкость по Муни (η_M), степень изотактичности пропиленовых звеньев, содержание "нерастворимой" фракции и этиленовых (D_n) и пропиленовых последовательностей (D_m) различной длины

Марка СКЭПТ	η_M, усл. ед. (100°C)	Соотношение этилен : пропилен	Степень изотактичности пропиленовых звеньев, %	Содержание ЭНБ, %	Содержание геля, %	$D_{n=1}$ (815 см$^{-1}$)	$D_{n=2}$ (752 см$^{-1}$)	$D_{n=3}$ (735 см$^{-1}$)	$D_{n\geq 5}$ (722 см$^{-1}$)	$D_{m\geq 4}$ (973 см$^{-1}$)	$D_{m<10}$ (1155 см$^{-1}$)
СКЭПТ-40	36–45	70 : 30	29	4.0	15.5	0.056	0.057	0.100	0.184	0.047	0.072
Эластокам 6305	67	74 : 26	9.5	5.4	10.4	0.036	0.055	0.117	0.317	0.025	0.051
СКЭПТ-60 (I)	60	60 : 40	13	4.0	7.2	0.043	0.068	0.129	0.208	0.041	0.066
СКЭПТ-60 (II)	62	60 : 40	13	6.7	7.3	0.045	0.069	0.112	0.218	0.039	0.051
Эластокам 7505	83*	60 : 40	9.5	5.1	4.9	0.025	0.052	0.103	0.209	0.029	0.056

* T = 125°C.

пиленовых участков цепей СКЭПТ [4, 5], количество фракции, не растворимой в толуоле при комнатной температуре, распределение этиленовых и пропиленовых последовательностей по длине, количество полибутена-1, определенные методом ИК-спектроскопии в пленке из раствора в CCl_4 [6], представлены в табл. 1. Оптическая плотность полос отнесена к оптической плотности общей для ПП и ПЭ полосы 1465 см$^{-1}$. Из приведенных данных следует, что в эластомере СКЭПТ-40, имеющем высокое содержание этиленовых звеньев, присутствует незначительное количество полибутена-1 (D_{787}/D_{1460} = 0.025).

Применяли промышленный БНК марок БНКС-18, БНКС-28 и БНКС-40 с содержанием акрилонитрильных звеньев 18, 28 и 40 мас. % и вязкостью по Муни (при 100°C) 40–50, 45–65 и 45–70 усл. ед. соответственно. Все марки БНК, согласно ТУ, содержат не более 5 мас. % стеарата кальция и 0.35 мас. % ионола. Потери массы при сушке – не более 0.8%. Изменение массы вулканизата в смеси изооктан–толуол не более 65, 34 и 25% для БНКС-18, БНКС-28 и БНКС-40 соответственно. Растворимость в метилэтилкетоне у всех марок БНК не менее 95%. Методом ИК-спектроскопии определено содержание *транс*-1,4-, 1,2- и *цис*-1,4-звеньев бутадиена (полосы 967, 911 и 730 см$^{-1}$) с использованием коэффициентов экстинкции, приведенных в работе [7] (табл. 2).

Таблица 2. Изомерный состав бутадиеновых звеньев в БНК

Марка БНК	Содержание звеньев, %		
	транс-1,4	1,2	*цис*-1,4
БНКС-18	82.0	8.2	9.8
БНКС-28	76.4	14.4	9.2
БНКС-40	93.0	4.4	2.6

Для БНК применяли серно-сульфенамидную вулканизующую систему, а для СКЭПТ – перекисную [8]. Каждый из каучуков смешивали со своей вулканизующей системой на вальцах при 40–60°C в течение 15 мин. Затем в тех же условиях получали смесь каучуков. Вулканизацию осуществляли при 170°C в течение 15 мин. В процессе смешения каучуков и вулканизации происходило перераспределение вулканизующих агентов [9].

Плотность межфазного слоя и количество сшивок в нем характеризовали по отклонению равновесной степени набухания от аддитивных значений в неполярном растворителе *н*-гептане [1–3]. Отклонение в сторону увеличения обусловлено слабым межфазным взаимодействием термодинамически несовместимых полимерных компонентов, один из которых содержит полярные звенья. В таких системах возможна лишь локальная взаиморастворимость сегментов неполярных участков цепей [10–12]. Меньшая плотность упаковки цепей в межфазном слое и меньшее количество сшивок являются следствием не только низкой совместимости полибутадиена с сополимерами полиолефинов, но и химической связи бутадиеновых звеньев с полярными акрилонитрильными звеньями, статистически распределенными в БНКС-18 или находящимися в виде микроблоков в БНКС-40 [13, 14]. Рыхлость

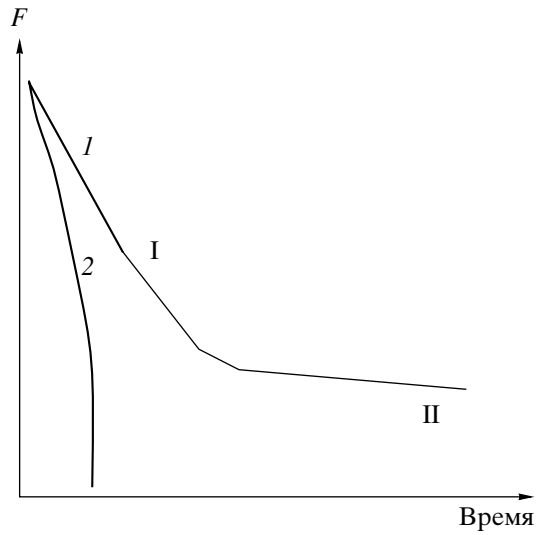


Рис. 1. Кривые спада напряжения в растянутых образцах совулканизатов БНК, содержащих 15 (*2*) и 30 мас. ч. СКЭПТ (*1*).

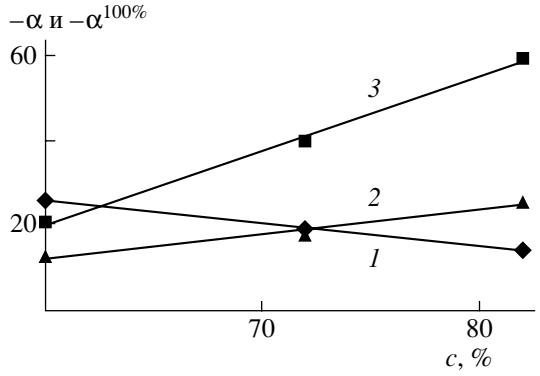


Рис. 2. Зависимость величин –α (*1*) и $-\alpha^{100\%}$ (*2*, *3*) от суммарного содержания *c* бутадиеновых звеньев для СКЭПТ-40 (*1*), СКЭПТ-60 (II) (*2*) и Эластокама 7505 (*3*) в совулканизатах с БНК.

межфазного слоя обусловливает уменьшение количества сшивок [3].

Параметры взаимодействия Флори–Хаггинса χ полибутадиенов и СКЭПТ с *н*-гептаном и параметры растворимости δ для *цис*-ПБ, СКЭПТ и БНК приведены в работах [15, 16].

Отклонение –α равновесной степени набухания совулканизата $Q_р$ от аддитивного значения $Q_{ад}$, рассчитанного по равновесной степени набухания каждого из гомовулканизатов, находили по формуле [3]

$$-\alpha = [(Q_{ад} - Q_р)/(Q_{ад} - Q_2)] \times 100\%,$$

где Q_2 – доля набухания второго эластомера (БНК).

Структуру и озоностойкость смесей исследовали с помощью метода релаксации напряжений при концентрации озона 8.5×10^{-6} моль/л, 30°C и различных деформациях растяжения на релаксометре ИХФ-2 [17]. На кривых спада усилия в растянутом в озоносодержащей среде образце смеси БНК со СКЭПТ обнаружен резкий переход на участок низкой скорости релаксации [18]. Квазиравновесное напряжение σ* на нем представляет собой суперпозицию напряжений в матрице и сетке СКЭПТ, связанных через межфазные слои, и характеризует прочность сетки [18] (рис. 1, кривая *1*). Отсутствие непрерывной структуры СКЭПТ при его содержании в смеси 15 мас. ч. или ее разрушение при определенной величине деформации сопровождается спадом напряжения до нуля вследствие прорастания и слияния озонных микротрещин (рис. 1, кривая *2*) [19, 20].

Скорость релаксации $v_р$ в озоносодержащей среде на стационарном участке I, следующим за участком высокой скорости релаксации, обусловленным сегментальной подвижностью цепей [17] (рис. 1), отражает кинетику накопления разрывов цепей в диеновой матрице [21]. Эффективность торможения деструкции при введении СКЭПТ $v_р^{отн}$ определена как отношение скоростей релаксации напряжений в вулканизате БНК и его совулканизате со СКЭПТ при одной и той же величине деформации. Величина $v_р^{отн}$ соответствует кратности снижения скорости деструкции диенового эластомера в присутствии озоностойкого компонента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведена зависимость величины –α от содержания бутадиеновых звеньев в БНК для сшитых смесей со СКЭПТ-40 (кривая *1*), который отличается от других марок СКЭПТ [1] очень высокой степенью изотактичности (29%) пропиленовых фрагментов цепей (около 90% изотактической фракции). В работе [1] показано, что пропиленовые звенья с высокой стереорегулярностью способны проникать в области БНК, содержащие, по-видимому, одиночные полярные группы. Так, для СКЭПТ R 512 фирмы “Uniroyal” (США)

близкого состава со степенью изотактичности пропиленовых последовательностей 20% наблюдали рост числа сшивок между фазами с уменьшением полярности БНК [1] при отнесении величины $-\alpha$ к 100%-ному содержанию бутадиеновых звеньев ($-\alpha^{100\%}$) и ограничении, таким образом, зоны межфазного взаимодействия неполярными участками БНК. Независимость $-\alpha^{100\%}$ от изомерного состава бутадиеновых звеньев означала достаточно хорошее совмещение этиленовых участков цепей со всеми бутадиеновыми изомерами. В то же время увеличение количества сшивок с уменьшением содержания акрилонитрильных звеньев в БНК объясняется возможностью диффузионного проникновения пропиленовых участков цепей в изотактической конфигурации в области матрицы, содержащие полярные звенья. При этом возрастает объем межфазного слоя, но локально понижаются его плотность и количество сшивок в нем [1]. Наблюдаемый эффект связан с затрудненностью конформационных переходов в изотактических последовательностях. Как известно, потенциальный барьер переходов между поворотными изомерами мономерных единиц в изотактическом ПП намного выше, чем в ПЭ [22].

В случае СКЭПТ-40 увеличение количества сшивок в межфазном слое, выраженное величиной $-\alpha$, также пропорционально росту содержания бутадиеновых звеньев. Однако в данном случае в величину $-\alpha$ не вносят вклад ограничения на область взаимодиффузии сегментов компонентов, обусловленные содержанием неполярных участков в БНК (рис. 2). Из этого следует, что при использовании СКЭПТ-40, имеющего более высокую степень изотактичности пропиленовых звеньев, чем СКЭПТ R 512, происходит более интенсивное проникновение пропиленовых фрагментов цепей в жесткой изотактической конфигурации в области БНК, содержащие, по-видимому, одиночные полярные группы.

Увеличение объема межфазного слоя и локальное понижение его плотности подтверждается тем, что величина $-\alpha$ в смесях со СКЭПТ-40 выше, чем в смесях со СКЭПТ R 512 [1]. Превышение составляет 1.3, 1.5 и 1.7 раза в случае БНКС-18, БНКС-28 и БНКС-40 соответственно. Таким образом, разница в количестве сшивок возрастает с повышением полярности БНК. С увеличением области адгезионного взаимодействия эластомеров резко растет эффективность снижения скорости озонной деструкции диеновой матрицы $v_p^{отн}$ в смеси с наименее полярным БНКС-18 (табл. 3). Рост трещин прекращается при передаче напряжений в вершине растущей суб- или микротрещины на озоностойкий компонент [17]. Скорость деструкции диенового эластомера определяется совместимостью полимеров, которая влияет на фазовую структуру смеси, дисперсность второго компонента и топографические особенности его сетки (расстояние между ее соседними элементами [20]), степень развитости межфазного слоя, его непрерывность [21]. Эффективность торможения $v_p^{отн}$ с помощью СКЭПТ-40 в сшитой смеси с БНКС-18 значительно выше, чем с помощью СКЭПТ R 512 – 48 и 26 раз [8] соответственно. Это объясняется пониженным размером частиц СКЭПТ-40 и малым расстоянием между элементами его сетки, что является следствием высокой способности к совмещению. С увеличением деформации из-за прерывистости межфазного слоя, способствующей его частичному разрушению, происходит резкое снижение $v_p^{отн}$ (табл. 3). Для смеси со СКЭПТ-40 это наблюдается при $\varepsilon = 70\%$, а со СКЭПТ R 512 – при $\varepsilon = 50\%$ [8, 21]. Значит, межфазное микрорасслоение при использовании СКЭПТ-40 наблюдается при большей деформации. Величина $v_p^{отн}$ резко снижается с повышением полярности БНК в результате уменьшения протяженности межфазного слоя, его глубины и плотности.

Сравнение эффективности торможения деструкции БНКС-18 с помощью СКЭПТ-40 и Эластокама 6305, имеющего высокое содержание этиленовых звеньев (74%) и очень низкую степень изотактичности пропиленовых последовательностей (9.5%) (табл. 1), не в пользу последнего (табл. 3). Рост количества сшивок между фазами в смесях с Эластокамом 6305 наблюдается в тех же координатах, что и в работе [1] со СКЭПТ R 505 с высокой стереорегулярностью пропиленовых звеньев и большим содержанием громоздкого диена ЭНБ (8%), затрудняющего взаимодиффузию сегментов компонентов. Как следует из рис. 3, для Эластокама 6305 линейная зависимость от суммарного количества *цис*-1,4- и 1,2-звеньев бутадиена в БНК имеет место при пересчете величины $-\alpha$ на содержание неполярных

Таблица 3. Эффективность торможения озонной деструкции БНК ($v_p^{отн}$) этиленпропилендиеновыми эластомерами (30 мас. ч.) и величина σ* при различных деформациях растяжения

ε, %	$v_p^{отн}$	σ*, МПа	$v_p^{отн}$	σ*, МПа	$v_p^{отн}$	σ*, МПа	$v_p^{отн}$	σ*, МПа	$v_p^{отн}$	σ*, МПа	$v_p \times 10^3$ мин$^{-1}$ БНК
	СКЭПТ-40		Эластокам 6305		СКЭПТ-60 (I)		СКЭПТ-60 (II)		Эластокам 7505		
					БНКС-18						
30	48.0	0.27	11.6	0.34	12.1	0.30	4.5	0.24	1.8	0	240
50	43.0	0.30	7.4	0.37	5.7	0.31	3.4	0.25	2.7	0	256
70	3.5	0.23	2.9	0.35	4.0	0.25	2.1	0			200
90	3.0	0.23	4.1	0.34	4.0	0.30					190
110	2.2	0.19	2.4	0.34	2.8	0.26					122
130		0.17		0.36		0.26					
150		0.17		0.31							
					БНКС-28						
30	1.8	0.10	2.2	0.11	2.8	0.16	1.8	0.13	1.9	0.10	165
50	3.0	0.21	2.0	0.15	4.0	0.22	2.4	0.12	2.5	0.13	192
70	1.4	0.17	1.6	0.11	3.2	0.23	1.7	0	2.3	0	163
90	1.3	0.17	1.3	0.16	1.8	0.15					134
110	1.2	0.18	1.0	0	1.5	0.13					100
130						0.14					
					БНКС-40						
30	2.9	0.15	2.0	0	3.2	0.08	1.3	0.08	2.2	0	115
50	1.4	0.13	1.2	0	1.6	0.09	0.8	0.04	1.3	0	94
70	1.2	0.10			1.7	0.07	1.0	0.07	2.2	0	99
90	1.3	0.08			2.0	0	1.3	0			117
110	2.1	0									130

звеньев 100% и содержание *цис*-1,4- и 1,2-изомеров 1% ($-\alpha^{цис\text{-}1,4+1,2}$). Можно заключить, что этот сополимер совмещается только с бутадиеновыми участками цепей БНК, предпочтительно содержащими *цис*-1,4- и 1,2-изомеры [1]. Чем выше суммарное содержание нарушений регулярности цепи в виде *цис*-1,4- и 1,2-изомеров, тем больше сшивок между фазами (понижение величины $-\alpha^{цис\text{-}1,4+1,2}$ в 4.1 раза). Значит, при очень низкой микротактичности пропиленовых звеньев (9.5%) снижается совместимость компонентов. Даже в смеси с БНКС-18 $v_p^{отн}$ не столь велика, несмотря на очень высокое содержание этиленовых звеньев в СКЭПТ. Как показано в работе [1], высокое содержание этиленовых звеньев независимо от конфигурации пропиленовых последовательностей обеспечивает лучшее совмещение с бутадиеновым сополимером БНК. Однако из-за преобладания атактической конфигурации глубина проникновения сегментов СКЭПТ ограничена бутадиеновой частью сополимера, что обусловливает меньшую величину $v_p^{отн}$. Формируется межфазный слой меньшего объема.

Эта смесь характеризуется большой прочностью сетки СКЭПТ. Высокие значения квазирав-

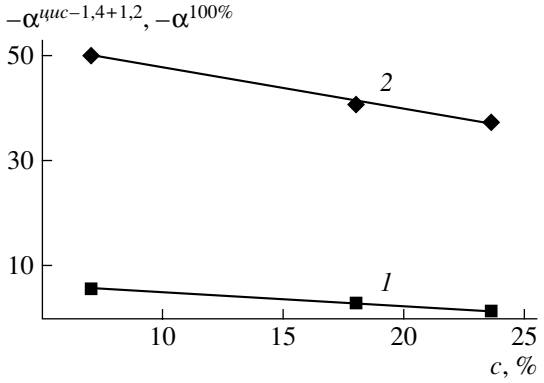


Рис. 3. Зависимости величины $-\alpha^{цис+1,2}$ (*1*) в совулканизатах с Эластокамом 6305 и величины $-\alpha^{100\%}$ (*2*) в совулканизатах со СКЭПТ-60 (I) от суммарного содержания *цис*-1,4- и 1,2-звеньев в БНК.

Таблица 4. Равновесное набухание в толуоле $Q_р$ для сшитых смесей БНК со СКЭПТ с массовым соотношением компонентов 70 : 30

Марка СКЭПТ	Значения $Q_р$, %			
	СКЭПТ	смеси с БНК		
		БНКС-18	БНКС-28	БНКС-40
СКЭПТ-40	200	370	330	230
Эластокам 6305	190	360	270	200
СКЭПТ-60 (I)	190	370	300	220
СКЭПТ-60 (II)	220	360	290	240
Эластокам 7505	180	340	300	200

Примечание. Для вулканизатов БНКС-18, БНКС-28 и БНКС-40 величина $Q_р$ = 320, 240 и 130% соответственно.

Таблица 5. Разрывная прочность $\sigma_р$ и деформация при разрыве $\varepsilon_р$ для сшитых смесей БНК со СКЭПТ с массовым соотношением компонентов 70 : 30

Марка СКЭПТ	$\sigma_р$, МПа			$\varepsilon_р$, %		
	БНКС-18	БНКС-28	БНКС-40	БНКС-18	БНКС-28	БНКС-40
СКЭПТ-40	3.9	3.2	5.0	550	550	600
СКЭПТ-60 (I)	2.2	2.2	5.0	400	550	600
Эластокам 6305	5.4	5.0	–	650	650	–
СКЭПТ-60 (II)	4.0	3.5	3.7	450	500	350

Примечание. Для вулканизатов БНКС-18, БНКС-28 и БНКС-40 величина $\sigma_р$ = 2.8, 3.3 и 4.4 МПа соответственно, а $\varepsilon_р$ = 500, 660 и 610%.

новесного напряжения сохраняются вплоть до деформации 150%, что, по-видимому, является следствием оптимального размера частиц СКЭПТ, соответствующего большей прочности сетки [20].

При использовании СКЭПТ-60 (I) (ЭНБ 4%), имеющего меньшее содержание этиленовых звеньев и несколько большую степень изотактичности пропиленовых участков цепей (13%), зависимость количества сшивок в межфазном слое аналогична наблюдавшейся для СКЭПТ 778 фирмы DSM близкого сомономерного состава и стереорегулярности пропиленовых звеньев [21] (рис. 3). Пропорциональность количества сшивок между фазами числу *цис*-1,4- и 1,2-изомеров бутадиеновых звеньев, возрастающему в 1.3 раза, наблюдается при пересчете значений $-\alpha$ на содержание неполярных звеньев 100% ($-\alpha^{100\%}$). Это означает, что СКЭПТ-60 (I) довольно хорошо совмещается с бутадиеновыми участками цепей всех конфигураций, несмотря на меньшее количество этиленовых звеньев. Благодаря тому, что в СКЭПТ-60 (I) половина всех звеньев пропилена находится в изотактической конфигурации, а диеновых групп меньше, его сегменты могут диффундировать в неполярные области БНК на большую глубину, чем сегменты Эластокама 6305. В соответствии с этим с ростом деформации эффективность защиты с помощью СКЭПТ-60 (I) в смесях с БНКС-28 и БНКС-40 снижается менее резко, а прочность сетки СКЭПТ-60 (I) σ^* выше, чем прочность сетки Эластокама 6305 (табл. 3). Более высокую величину $v_р^{отн}$ для СКЭПТ-60 (I), чем для СКЭПТ 778, имеющего близкий состав и микротактичность пропиленовых звеньев, можно объяснить высоким содержанием в последнем присоединений типа “хвост” к “хвосту” (n = 2), чередований этиленовых и пропиленовых звеньев (n = 3) и разветвлений (бутена-1 и полибутена-1) [1].

СКЭПТ-60 (II), в котором содержание ЭНБ выше (6.7%), совмещается только с бутадиеновы-

ми звеньями (рис. 2, кривая *2*), причем величина $-\alpha^{100\%}$ увеличивается с ростом их количества в 1.8 раза, что свидетельствует о повышенной рыхлости межфазного слоя и малом количестве сшивок в нем. Чем больше его объем (ниже полярность БНК), тем выше $-\alpha^{100\%}$. Поэтому эффективность торможения озонной деструкции даже БНКС-18 в присутствии СКЭПТ-60 (II) и прочность сетки СКЭПТ в смесях невелики (табл. 3).

Эластокам 7505, имеющий такое же, как и в СКЭПТ-60 (II), соотношение этиленовых и пропиленовых звеньев, но более низкую степень изотактичности последних (9.5%) и очень высокую вязкость по Муни (табл. 1), характеризуется минимальной способностью к совмещению со всеми БНК. Из рис. 2 (кривая *3*) следует, что рыхлость межфазного слоя для этой марки СКЭПТ максимальна, в результате чего наблюдается резкий рост величины $-\alpha^{100\%}$ с уменьшением полярности БНК (в ~3 раза). Естественно, эффективность торможения озонной деструкции диеновой матрицы в присутствии Эластокама 7505 невелика, а квазиравновесное напряжение σ^* в сшитых смесях с БНКС-18 и БНКС-40 равно нулю при минимальной деформации (30%). В этих смесях совместимость компонентов настолько мала, что сополимер, судя по величине σ^* (табл. 3), пребывает в дисперсном состоянии, не образуя непрерывную пространственную структуру (табл. 3). Падение прочности сетки СКЭПТ до нуля при низких деформациях свидетельствует о формировании крупнодисперсной структуры со слабой связью между частицами, что наблюдается также в смеси БНКС-40 с Эластокамом 6305.

По равновесной степени набухания в толуоле (табл. 4), разрывной прочности и деформации при разрыве (табл. 5) сшитые смеси имеют удовлетворительные показатели. Усиливающий эффект оказывает Эластокам 6305 в смеси с БНКС-18 и БНКС-28.

Таким образом, чем выше стереорегулярность пропиленовых звеньев в СКЭПТ, тем выше их совместимость с БНК и эффективнее защита от озонной деструкции. При очень низкой степени изотактичности (9.5%) даже наличие 74% этиленовых звеньев не гарантирует защиту от озонной деструкции БНК с высокой полярностью. Худшие результаты получены с СКЭПТ-60 (II) с повышенным содержанием диена и Эластокамом 7505 с высокой вязкостью по Муни.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ливанова Н.М.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 8. С. 1424.
2. Multicomponent Polymer Systems / Ed. by Gould R.F. Washington: Am. Chem. Soc., 1972.
3. *Леднев Ю.Н., Захаров Н.Д., Захаркин О.А., Кулезнев В.Н., Усачев С.В.* // Коллоид. журн. 1977. Т. 39. № 1. С. 170.
4. *Киссин Ю.В., Цветкова В.И., Чирков Н.М.* // Докл. АН СССР. 1963. Т. 152. № 5. С. 1162.
5. *Киссин Ю.В., Попов И.Т., Лисицин Д.М., Цветкова В.И., Чирков Н.М.* // Производство шин, резинотехнических и асбесто-технических изделий. 1966. № 7. С. 22.
6. *Dechant J., Danz R., Kimmer W., Schmolke R.* Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren. Berlin: Akademie-Verlag, 1972.
7. *Козлова Н.В., Сухов Ф.Ф., Базов В.П.* // Завод. лаб. 1965. Т. 31. № 8. С. 968.
8. *Ливанова Н.М., Лякин Ю.И., Попов А.А., Шершнев В.А.* // Каучук и резина. 2006. № 4. С. 2.
9. *Шершнев В.А., Юловская В.Д., Лямкина Н.В., Моторнов М.И., Евреинов Ю.В.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 462.
10. *Кулезнев В.Н.* Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
11. *Орехов С.В., Захаров Н.Д., Кулезнев В.Н., Догадкин Б.А.* // Коллоид. журн. 1970. Т. 32. № 2. С. 245.
12. *Воюцкий С.С., Вакула В.Л.* // Механика полимеров. 1969. Т. 3. № 13. С. 455.
13. *Гришин Б.С., Туторский И.А., Юровская И.С.* // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 9. С. 1967.
14. *Соколова Л.В., Коновалова О.А., Шершнев В.А.* // Коллоид. журн. 1982. Т. 44. № 4. С. 716.
15. The Stereo Rubbers / Ed. by William M. Saltmen. New York; London; Sydney; Toronto: Wiley, 1979. V. 2.
16. *Нестеров А.Е.* Справочник по физической химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. Т. 1.
17. *Крисюк Б.Э., Попов А.А., Ливанова Н.М., Фармаковская М.П.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 1. С. 102.
18. *Ливанова Н.М., Попов А.А., Карпова С.Г., Шершнев В.А., Ивашкин В.Б.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 1. С. 71.

19. *Разумовский С.Д., Заиков Г.Е.* Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974.

20. *Ливанова Н.М., Попов А.А., Шершнев В.А., Юловская В.Д.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 5. С. 742.

21. *Ливанова Н.М., Лякин Ю.И., Попов А.А., Шершнев В.А.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 1. С. 79.

22. *Волькенштейн М.В.* Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959.

Structure of Interfacial Layer and Properties of Crosslinked Heterophase Blends Based on Butadiene–Nitrile and Ethylene–Propylene–Diene Elastomers

N. M. Livanova[a], Yu. I. Lyakin[b], A. A. Popov[a], and V. A. Shershnev[b]

[a] *Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

[b] *Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology, pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia*

e-mail: livanova@sky.chph.ras.ru

Abstract—The density of interfacial layer and the number of formed crosslinks have been estimated by swelling in selective solvents for crosslinked heterophase blends of elastomers with different polarities (butadiene–nitrile and ethylene–propylene–diene elastomers). Ethylene–propylene–diene elastomers are characterized by an increased content of ethylene units and diene groups, a higher degree of isotacticity of propylene chain fragments, and a higher Mooney viscosity at low stereoregularity of propylene units. The effects of the above parameters on the interfacial interaction and the kinetics of ozone degradation of the diene matrix have been studied.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 3, с. 473–480

УДК 541.64: 535.5:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ МЕТОДОМ РАССЕЯНИЯ ПОЛЯРИЗОВАННОГО СВЕТА[1]

© 2007 г. Н. А. Калинина, И. Г. Силинская, А. П. Филиппов, А. М. Бочек, Е. Н. Власова, В. П. Склизкова, В. В. Кудрявцев

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

Поступила в редакцию 03.04.2006 г.
Принята в печать 03.10.2006 г.

Методом рассеяния поляризованного света изучена структура смешанных амидных растворителей, используемых для получения полиимидных пленок Ленгмюра–Блодже, а также структурная организация воды, на которой формируются нанопленки. В воде и в ее смесях с амидными растворителями обнаружены флуктуационные надмолекулярные образования с размерами, сопоставимыми с длиной световой волны. При содержании в смеси более 20 об. % воды ассоциаты проявляют микроанизотропные свойства. Показано, что в талой воде размеры ассоциатов бóльше, чем в дистиллированной воде. В смеси ДМАА–вода размеры надмолекулярных образований практически не зависят от состава.

ВВЕДЕНИЕ

При исследовании многокомпонентных полимерных систем, в том числе разбавленных растворов полимеров, возникает вопрос о структурной организации среды. В ряде случаев, например при формовании полимерных нанопленок методом Ленгмюра–Блодже, в качестве растворителя используют смеси низкомолекулярных жидкостей в различных пропорциях [1]. Чтобы правильно оценить влияние растворителя на характеристики изолированных макромолекул, структуру раствора и, в конечном счете, свойства получаемого материала, необходимо с помощью физических методов и теоретических расчетов охарактеризовать структурную организацию смешанных жидкостей.

Теоретические методы, основывающиеся на модельных представлениях [2], чаще всего применяются для равновесных систем со сферически симметричными потенциалами взаимодействий. Однако при описании структуры целого ряда жидкостей, являющихся взаимодействующими (ассоциированными) системами, в рамках этого подхода для каждого конкретного случая требуется создание и расчет собственной модели [3].

С помощью экспериментальных методов в смесях жидкостей с пространственной сеткой водородных связей обнаружено появление надмолекулярной структуры, обусловленное межмолекулярным взаимодействием компонентов. По изменению внутреннего давления и его температурного коэффициента [4], изотермической сжимаемости и термического коэффициента объемного расширения [5] изучена эволюция структурной организации ряда бинарных смесей неэлектролитов с водой в зависимости от соотношения компонентов. Выявлен предельный состав смеси, при котором еще существенно не нарушается пространственная сетка водородных связей воды, а также состав, соответствующий образованию устойчивого ассоциата вода–неэлектролит [5]. Для ряда смесей растворителей – неэлектролитов с водой обнаружен экстремальный вид зависимости показателя преломления от состава, что связывается с активным разрушением ассоциатов воды при определенной концентрации второго компонента [6]. Данные о температурных зависимостях вязкости и плотности бинар-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-33194).

E-mail: kalinina@imc.macro.ru (Калинина Наталья Аркадьевна).

ных растворов неэлектролитов [7] также указывают на существование в разбавленных водных растворах неэлектролитов микрогетерогенных зон, обусловленных гидрофобным взаимодействием компонентов. В работах Вукса для изучения структуры жидкостей и их смесей был использован метод рассеяния света под углом $\theta = 90°$ [8].

Известно, что в однородных жидкостях рассеяние света происходит на флуктуациях плотности, размеры которых определяются радиусом действия сил межмолекулярного взаимодействия (радиусом ближней корреляции) и составляют величину порядка 0.5 нм [8]. Поскольку размеры флуктуаций плотности в низкомолекулярных жидкостях обычно существенно меньше длины световой волны, интенсивность рассеянного ими света не зависит от угла рассеяния, и для анализа экспериментальных данных используется величина интенсивности света, рассеянного под углом $\theta = 90°$. Возникновение угловой зависимости интенсивности рассеянного света свидетельствует о появлении в жидкости рассеивающих структур, сопоставимых по размерам с длиной волны падающего света [9].

Для характеристики систем, в которых рассеивающие области достаточно велики, но имеют размытые границы и могут быть флуктуациями однородного по объему свойства среды, а именно, поляризуемости или плотности, предпочтителен статистический подход, предложенный Дебаем [10]. В нем рассматриваются общие и универсальные для всех рассеивающих систем структурные характеристики – средний квадрат флуктуаций поляризуемости и корреляционная функция, описывающая корреляцию флуктуаций поляризуемости (плотности) в элементах объема, расположенных на расстоянии r. Корреляционный метод универсален и позволяет сравнивать сильно отличающиеся друг от друга системы – от жидкого до твердого состояния. Способ нахождения указанных корреляционных функций и соответствующих каждому случаю уравнений лежит в основе предложенного метода, сочетающего статистический подход Дебая–Штейна [10] и экспериментальный метод рассеяния поляризованного света [11]. Метод статического рассеяния поляризованного света, заключающийся в анализе угловых зависимостей интенсивности изотропной и анизотропной компонент рассеянного света в рамках статистической теории, применялся нами ранее для количественной характеристики пространственной надмолекулярной организации макроизотропных концентрированных и разбавленных растворов полимеров, содержащих микроанизотропные рассеивающие элементы объема [12–14].

В настоящей работе методом рассеяния поляризованного света с использованием статистической теории Дебая–Штейна изучены структурные изменения в смешанных низкомолекулярных жидкостях, состав которых идентичен растворителям, наиболее часто используемым при формировании нанопленок из полиамидокислотных преполимеров полиимидов по технологии Ленгмюра–Блодже.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все исследованные растворители предварительно обеспыливали путем фильтрации под вакуумом через стеклянный фильтр Шотта № 11, а затем перегоняли. Амидные растворители дополнительно сушили над гидридом кальция. Воду для исследований готовили следующим образом: обеспыленный дистиллят помещали на сутки в морозильную камеру холодильника при –6°C. Деионизированную воду готовили по методике, применяемой при формировании пленок Ленгмюра–Блодже. Для этого дистиллированную воду пропускали через колонку с ионообменными смолами: катионит марки КУ-2-8-4С и анионит марки АО-17-8-4С. Удельное сопротивление полученной воды составляло 14–15 МОм см. Показатель преломления жидкостей измеряли на приборе ИРФ-4546. ИК-спектры ДМАА снимали на спектрофотометре IFS-88 “Bruker” в области длины волн 1600–3700 $см^{-1}$.

Интенсивность рассеянного света определяли на фотоэлектрическом гониодиффузометре ФПС-3М. Измерение вертикально R_V и горизонтально R_H поляризованных компонент рассеянного света проводили в интервале углов рассеяния 40°–140° при длине волны падающего света $\lambda = 546$ нм. Калибровку показаний прибора осуществляли по рассеянию бензола. Рэлеевское отношение для бензола при неполяризованном падающем и рассеянном свете для данной длины волны принято равным 16.4×10^{-6} $см^{-1}$ [6]. Для получения количественных характеристик структурной организации жидкостей использовали ста-

тистическую теорию Дебая–Штейна [10]. Суммарные интенсивности R_V и R_H компонент рассеянного света, определяемые отношениями Рэлея, связаны со структурными характеристиками рассеивающей среды соотношениями

$$R_V - \frac{4}{3}R_H = 4\pi K_0^4 \langle \eta \rangle \int_0^\infty \gamma(r) \frac{\sin(2KrS)}{2KrS} r^2 dr \quad (1)$$

$$R_H = \frac{4}{15}\pi K_0^4 \langle \delta^2 \rangle \int_0^\infty f(r) \frac{\sin(2KrS)}{2KrS} r^2 dr \quad (2)$$

Здесь $K = K_0 n$, n – показатель преломления среды, $K_0 = 2\pi/\lambda$, r – расстояние между двумя элементарными рассеивающими объемами, $S = \sin^2\theta/2$; $\gamma(r)$ – функция корреляции флуктуации поляризуемости, $f(r)$ – функция корреляции взаимной ориентации оптических осей элементарных рассеивающих объемов. В качестве математической модели выбрали экспоненциальные функции корреляции $\gamma(r) = \exp(-r/a_V)$ и $f(r) = \exp(-r/a_H)$ [10].

Используя экстраполированные к нулевому углу интенсивности рассеянного поляризованного света и учитывая асимметрию светорассеяния, рассчитывали следующие параметры рассеивающей среды: $\langle \eta^2 \rangle$ – средний квадрат флуктуаций поляризуемости, $\langle \delta^2 \rangle$ – средний квадрат плотности оптической анизотропии, a_V и a_H – радиусы корреляции флуктуаций поляризуемости и ориентации соответственно [9]. Параметры изотропной структуры $\langle \eta^2 \rangle$ и a_V характеризуют степень флуктуационной неоднородности системы и корреляционный размер областей флуктуаций поляризуемости (плотности), параметры анизотропной структуры $\langle \delta^2 \rangle$ и a_H – степень упорядоченности системы и размеры ориентированных областей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее распространенным в природе и широко используемым растворителем является вода. В частности, в технологии получения нанопленок Ленгмюра–Блоджке деионизированная вода используется в качестве носителя или подложки [1].

Авторы ряда работ, посвященных исследованию структуры жидкой воды [6, 15], приходят к выводу, что вода не существует в виде свободных молекул, а является ассоциированной жидкостью. Модельные представления о структуре жидкой воды основываются на существовании водных кластеров – совокупности молекул, стабилизированных водородными связями. Размеры таких образований не превышают 4 нм. Согласно теоретическим расчетам [6], кластеры могут быть основой для формирования значительно более крупных структурных единиц.

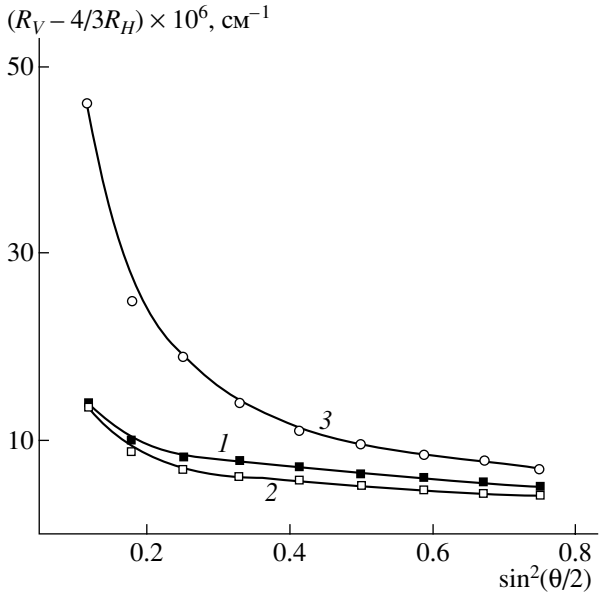


Рис. 1. Угловая зависимость интенсивности изотропной компоненты рассеянного света для дистиллированной воды (*1*), бидистиллята (*2*) и воды, кипяченой в течение 1 ч (*3*).

На рис. 1 (кривая *1*) приведена угловая зависимость интенсивности изотропного рассеяния для дистиллированной воды. Видно, что значения данной характеристики невелики, но при этом индикатриса светорассеяния обладает существенной асимметрией, значительно превышающей погрешность измерений. Попытки получить симметричную индикатрису светорассеяния воды путем ее многократной очистки предпринимались неоднократно, однако к успеху они не приводили (см., например, работу [9]). Неудачными были и наши попытки. Об этом свидетельствуют близкие по значениям, но асимметричные индикатрисы для дистиллированной и бидистиллированной воды (кривые *1* и *2*). Кипячение дистиллята в стекле сопровождается увеличением асимметрии рассеяния (кривая *3*), что, по-видимому, связано с диффузией ионов солей из стекла, влияющих на

структуру воды. Следует отметить, что хранение деионизированной воды также сопровождается увеличением асимметрии светорассеяния с сохранением ее интенсивности.

Известно, что зависимость интенсивности света от угла рассеяния указывает на существование рассеивающих образований, размеры которых сопоставимы с длиной световой волны [7]. Данные рис. 1 позволяют сделать вывод, что в воде присутствуют структурные образования с размерами порядка нескольких десятков нанометров. Как указывалось выше, мелкомасштабные структурные элементы воды могут являться основой для формирования более крупных надмолекулярных структур. Поэтому в соответствии с моделью ячейки воды, предложенной в работе [14], можно заключить, что наблюдаемые методом рассеяния света флуктуационные ассоциаты образуются водными кластерами.

Значительная асимметрия изотропной компоненты рассеяния света водой дает возможность рассчитать параметры ее изотропной структуры с использованием теории Дебая–Штейна. Интенсивность анизотропного рассеяния света водой сопоставима с погрешностью измерений (составляет менее 1% от интенсивности изотропного рассеяния), что не позволяет количественно оценить микроанизотропные свойства воды.

Флуктуационная структура воды зависит от ее происхождения, температуры и времени хранения. Представленные ниже характеристики изотропной структуры талой воды показывают, что даже незначительное повышение ее температуры вызывает уменьшение размеров флуктуационных ассоциатов a_V от 75 до 50 нм и рост величины среднего квадрата флуктуаций поляризуемости $\langle\eta^2\rangle$ на $(3–4) \times 10^{-11}$.

Таблица 1. Характеристики структурной организации деионизированной воды при хранении

Образец	$\langle\eta^2\rangle \times 10^{11}$	a_V, нм
Исходный	2	50
После хранения		
8 ч	2	50
7 дней	2	70

T, °C	11	16	20	26
$\langle\eta^2\rangle \times 10^{11}$	1–2	2	3.5	5.6
a_V, нм	75	65	56	51

С повышением температуры увеличивается энергия теплового движения молекул, что приводит к частичному распаду ассоциатов и росту флуктуационной неоднородности среды. Следует отметить, что при повторном охлаждении до 11°C и последующем нагревании воды до 26°C значения структурных параметров остаются практически постоянными. Температурная зависимость структурных параметров воды (см. выше) воспроизводится только в новом цикле замораживание–нагревание.

Параметры структурной организация деионизированной воды, приведенные в табл. 1, свидетельствуют об изменении ее структуры в процессе хранения в стеклянной таре, происходящем, по-видимому, вследствие диффузии солей из стекла. Ионы, поступающие в воду в процессе диффузии, могут являться центрами структурирования, что в нашем случае выражается в некотором увеличении статистических размеров флуктуационных ассоциатов воды при хранении. В общем случае структура раствора будет определяться стремлением иона ориентировать кластеры воды определенным образом и кооперативным влиянием на сами ионы близлежащих водных структур, противодействующих такой ориентации и стремящихся сохранить свою первоначальную структурную организацию [15].

В отличие от воды для большинства чистых органических растворителей, используемых при изучении растворов полимеров, интенсивность рассеянного света не зависит от угла рассеяния [9]. В расположении молекул этих жидкостей не наблюдается корреляции дальнего порядка, которая фиксируется методом светорассеяния. В качестве примера на рис. 2 приведены угловые зависимости интенсивностей неполяризованного света для ряда предварительно очищенных низкомолекулярных растворителей: толуола, бензола, ацетона, диоксана, ДМФА и ДМАА. Чтобы получить симметричную индикатрису рассеяния света, такие растворителя как бензол, толуол и ацетон достаточно перегнать. Для очистки

ДМФА, ДМАА и диоксана нужна более сложная процедура: их необходимо предварительно просушить над гидридом кальция. Только в таком случае после перегонки удается получить симметричную индикатрису рассеяния (рис. 2, прямые *1* и *2*). При этом имеет значение и конструкция используемой для перегонки аппаратуры, поскольку по нашему опыту, не на каждом аппарате удается получить должным образом очищенные растворители.

Следует подчеркнуть, что использование растворителей, дающих симметричную индикатрису, имеет принципиальное значение при изучении свойств изолированных макромолекул в разбавленном растворе методом светорассеяния. В ассоциированном растворителе при добавлении полимера природа надмолекулярных образований меняется, образуются новые структуры с участием полимера и растворителя. В данном случае асимметрия светорассеяния будет определяться размерами не изолированных макромолекул, а надмолекулярных образований. Экспериментально найденная для ассоциированного растворителя интенсивность рассеяния в области малых углов оказывается того же порядка или даже превосходит соответствующую величину для раствора. Это не дает возможности корректно оценить величину избыточного рассеяния полимера по отношению к рассеянию растворителя [16]. В таких системах ММ полимера методом светорассеяния не может быть определена.

Если молекулярное рассеяние наблюдается для амидных растворителей только после их предварительного высушивания, то можно предположить, что присутствие воды вызывает появление в таких растворителях структурных образований, обусловливающих асимметрию рассеяния света. Для подтверждения этого, нами

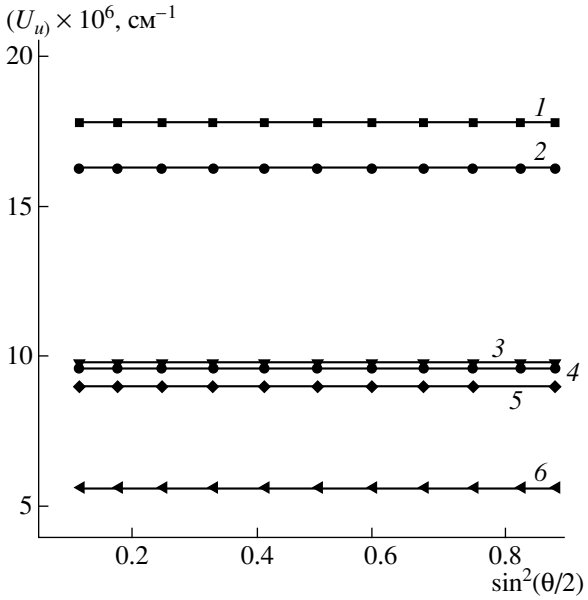


Рис. 2. Угловая зависимость интенсивности неполяризованного рассеянного света для толуола (*1*), бензола (*2*), четыреххлористого углерода (*3*), ДМАА (*4*), ДМФА (*5*) и диоксана (*6*).

проведено исследование структурного состояния смесей тщательно очищенного и высушенного ДМАА с водой. Статистические параметры, характеризующие структуру смесей ДМАА–вода, представлены в табл. 2. Для чистого ДМАА интенсивность рассеянного света не зависит от угла рассеяния, а при добавлении даже незначительного количества воды появляется асимметрия изотропной компоненты рассеянного света.

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что статистические размеры флуктуационных ассоциатов a_V практически не зависят от состава смесей, а значения среднего квадрата флуктуаций поляризуемости $\langle\eta^2\rangle$ возрастают при увеличении доли воды в смеси. Наблюдается также асимметрия анизотропного рассеяния. При малых добавках

Таблица 2. Показатель преломления n и структурные параметры для смесей ДМАА–вода различного состава

Содержание ДМАА в смеси, об. %	n	$\langle\eta^2\rangle \times 10^{11}$	a_V, нм	$\langle\delta^2\rangle \times 10^{10}$	a_H, нм
100	1.437	–	–	–	–
99.4	1.420	6.5	37	–	<5
67.7	1.371	8.4	37	5	12
49.9	1.385	13	37	8	22
39.3	1.395	18	37	16	23
1.9	1.363	5.9	50	–	–

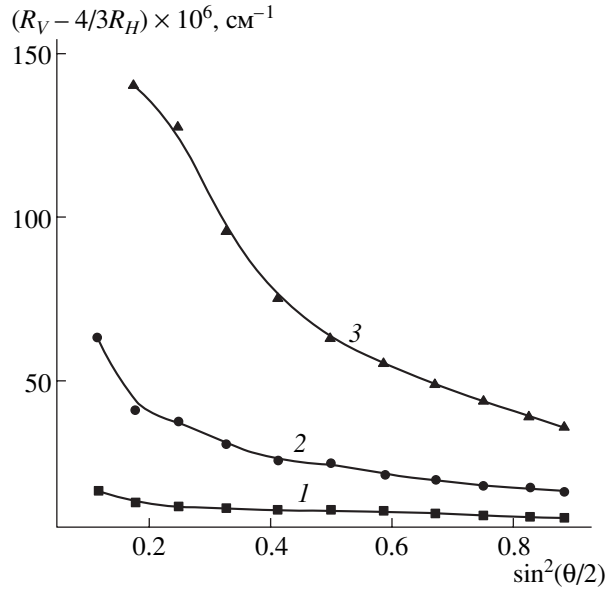


Рис. 3. Угловая зависимость интенсивности изотропной компоненты рассеянного света для смеси ДМФА с водой. Концентрация воды 3 (*1*), 12 (*2*) и 21% (*3*).

воды ее величина мала и находится в пределах погрешности эксперимента. При увеличении доли воды до 30% угловая зависимость анизотропного рассеяния от смеси позволяет определить размеры упорядоченных областей a_H и плотность оптической анизотропии $\langle\delta^2\rangle$. Как видно из табл. 2, значения a_H и $\langle\delta^2\rangle$ возрастают при уменьшении доли ДМАА. Следовательно, именно вода в данной смеси является структурообразующим элементом. Аналогичные результаты получены для системы ДМФА–вода. На рис. 3 представлены угловые зависимости изотропной составляющей рассеянного света для смесей ДМФА–вода при разном соотношении компонентов. Смесь, содержащая не менее 10 об. % воды (кривые *2* и *3*), обладает существенной асимметрией светорассеяния. Таким образом, в системах амидный растворитель–вода в отличие от чистых ДМАА и ДМФА присутствуют ассоциативные образования флуктуационной природы, по размеру сопоставимые с длиной световой волны. При увеличении количества воды в смеси до 30 об. % надмолекулярные образования проявляют микроанизотропные свойства.

При исследовании влияния состава смешанного растворителя и химической природы его компонентов на стабильность растворов полимеров, пригодных для формирования нанопленок, методом рассеяния поляризованного света была изучена структурная организация гребнеобразной соли полиамидокислоты в изорефрактивном растворителе ДМАА–диоксан [17]. Растворы в процессе хранения характеризовались изменением однородности и упорядоченности, которые могли являться следствием такой особенности смешанного растворителя, как наличие областей флуктуации плотности с размерами, сопоставимыми с длиной световой волны. С целью выяснения причин возникновения надмолекулярных образований в чистых растворителях – ДМАА и диоксане и их смесях методом ИК-Фурье-спектроскопии проведено дополнительное исследование их структурной организации (рис. 4). Спектры для свежеприготовленной смеси и для смесей, хранившихся в течение суток при комнатной температуре, отличаются смещением полосы с 1650 на 1642 см$^{-1}$. Это соответствует присоединению протона к группе C=O в ДМАА. Также зафиксировано появление широкого максимума в области 3600–3400 см$^{-1}$, т.е. полос, характерных для групп OH свободной и связанной воды соответственно [18]. Такие же изменения спектральной картины получаются, если кюветы открыть на 10 с и затем снова произвести измерения. Вероятно, следы связанной и свободной воды в системе вносят изменения и в картину светорассеяния. По всей видимости, пригодность растворов солей полиамидокислот для формирования нанопленок также находится в зависимости от способности системы сорбировать воду.

В связи с использованием смеси амидных и ароматических растворителей (главным образом, бензол) для формования нанопленок целесообразно провести анализ угловой зависимости интенсивности рассеяния света такими системами для выявления возможного влияния бинарного растворителя на суммарное рассеяние полимерным раствором. На рис. 5 представлены угловые зависимости интенсивности изотропного светорассеяния для ДМАА и смесей ДМАА с бензолом при различном соотношении компонентов. Следует отметить, что интенсивность анизотропной компоненты светорассеяния для исследованного ДМАА и его смесей с бензолом в пределах погрешности измерений не зависит от угла рассеяния. В данном эксперименте использовали обеспыленный ДМАА, хранившийся после перегонки в течение 1 месяца при 8°C. Как видно из рис. 5,

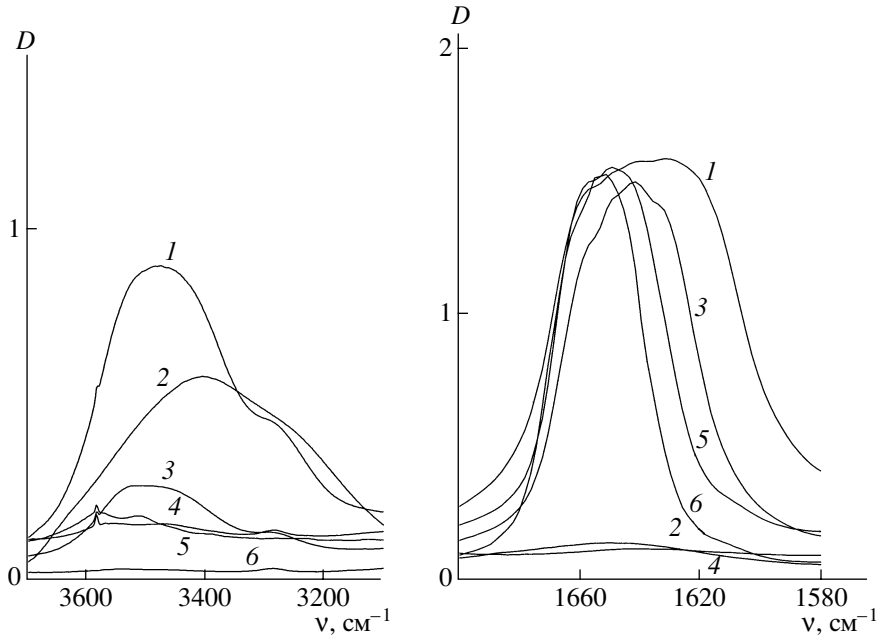


Рис. 4. Данные ИК-спектроскопии для различных растворителей: *1* – ДМАА–диоксан (кювета открывалась на воздухе), *2* – дистиллированная вода, *3* – ДМАА (кювета открывалась на воздухе), *4* – диоксан, *5* – ДМАА–диоксан, *6* – ДМАА.

такой "старый" ДМАА обладал существенной асимметрией изотропного светорассеяния (кривая *1*). По мере добавления бензола асимметрия рассеяния света уменьшается, т.е. размеры ассоциативных образований в смеси снижаются. Соответственно можно предположить, что в отличие от смесей ДМАА–H_2O (см. выше), в которых надмолекулярная структура образуется за счет водородных связей между компонентами [2], добавление бензола к ДМАА, наоборот, приводит к разрыву имеющихся в амидном растворителе водородных связей и частичному разрушению ассоциативной надмолекулярной структуры.

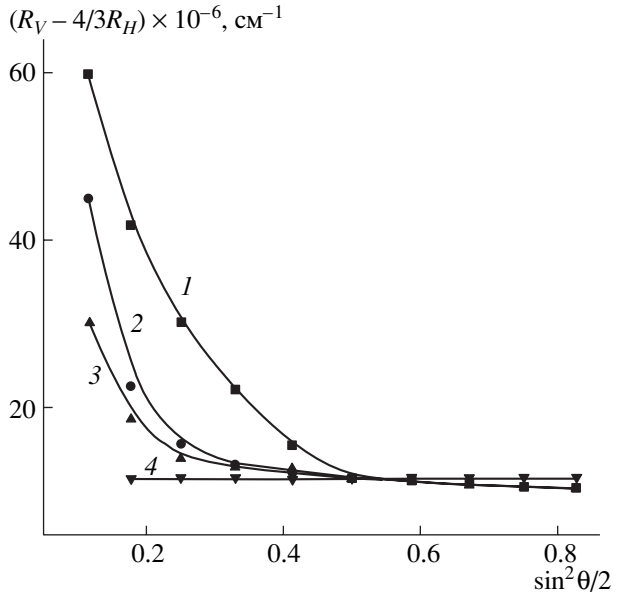


Рис. 5. Угловая зависимость интенсивности изотропной компоненты рассеянного света для смеси ДМАА с бензолом. Концентрация бензола 0 (*1*), 10 (*2*), 50 (*3*) и 100% (*4*).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом рассеяния поляризованного света показано, что вода является ассоциированной жидкостью. Наличие даже небольшого количества воды влияет на структурную организацию растворителей. Применение метода рассеяния поляризованного света позволяет зафиксировать появление флуктуационных надмолекулярных образований в органических растворителях при добавлении к ним воды. Размеры ассоциативных образований существенно зависят от содержания воды в системе. В процессе получения полимерных наноматериалов по технологии Ленгмюра–Блодже из разбавленных растворов преполимеров полиимидов в смешанных растворителях необходимо учитывать возможное поглощение воды из воздуха. Неконтролируемое содержание воды приводит к изменению структурной органи-

зации растворов, что может оказать негативное влияние на морфологию получаемого наноматериала и явиться причиной отклонения от заданных свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Арсланов А.А.* // Успехи химии. 1994. Т. 64. № 1. С. 3.
2. *Дуров В.А., Агеев Е.П.* Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. М.: МГУ, 1987.
3. *Саркисов Т.Н.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 10. С. 1772.
4. *Карцев В.Н., Родникова М.Н., Штыков С.Н., Бартел И.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 8. С. 1456.
5. *Родникова М.Н., Ланшина Л.В., Чабан И.А.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 315. № 1. С. 148.
6. *Зенин С.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 5. С. 835.
7. *Кийко С.М., Уржунцева В.В.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 9. С. 1706.
8. *Вукс М.Ф.* Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: ЛГУ, 1977. С. 320.
9. *Эскин В.Е.* Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986. С. 288.
10. *Stein P.* // Polymer Blends / Ed. by Paul D.R., Newman S. New York; London: Acad. Press, 1978. V. 1. Ch. 9. P. 339.
11. *Каллистов О.В., Кривобоков В.В., Калинина Н.А., Силинская И.Г., Кутузов Ю.И., Сидорович А.В.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 968.
12. *Калинина Н.А., Каллистов О.В., Кузнецов Н.П., Батракова Т.В., Ромашкова К.А., Гусинская В.А., Сидорович А.В.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 695.
13. *Каллистов О.В., Калинина Н.А., Силинская И.Г., Сабанеева Н.В., Бочек А.М., Кривобоков В.В., Сидорович А.В.* // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 5. С. 819.
14. *Силинская И.Г., Склизкова В.П., Калинина Н.А., Кожурникова Н.Д., Коренева В.В., Филиппов А.П., Кудрявцев В.В.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 10. С. 1725.
15. *Синюков В.В.* Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов. М.: Наука, 1976. С. 256.
16. *Силинская И.Г., Каллистов О.В., Куценко Л.И., Никонова В.И., Сидорович А.В., Петропавловский Г.А.* // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65. № 12. С. 2770.
17. *Калинина Н.А., Силинская И.Г., Склизкова В.П., Кожурникова Н.Д., Филиппов А.П., Кудрявцев В.В.* // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 2. С. 474.
18. *Bellamy L.J.* The Infra-Red Spectra of Complex Molecules. London: Methuen Co Ltd, 1963. C. 583.

Structuring in Mixed Solvents: Study by Polarized Light Scattering

N. A. Kalinina, I. G. Silinskaya, A. P. Filippov, A. M. Bochek, E. N. Vlasova, V. P. Sklizkova, and V. V. Kudryavtsev

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

e-mail: kalinina@imc.macro.ru

Abstract—The structure of mixed amide solvents used for the preparation of polyimide Langmuir–Blodgett films and the structural organization of water, on which nanofilms are formed, have been studied by polarized light scattering. Fluctuation supramolecular structures are found to exist in water and in its mixtures with amide solvents, and their dimensions are comparable to the light wavelength. When a mixture contains more than 20 vol % water, associates show microanisotropic properties. In snow-melt water, the dimensions of associates are larger than those in distilled water. In the DMAA–water mixture, the dimensions of supramolecular structures are virtually independent of composition.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 3, с. 481–488

УДК 541.64:532.77

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОЛИ НА ПОЛИАМФОЛИТНЫЕ РАСТВОРЫ МЕТОДОМ СТОХАСТИЧЕСКОЙ ДИНАМИКИ[1]

© 2007 г. О. А. Балашова, А. С. Павлов, П. Г. Халатур

Тверской государственный университет
170002 Тверь, Садовый пер., 35

Поступила в редакцию 23.05.2006 г.
Принята в печать 03.08.2006 г.

Методом стохастической динамики исследованы свойства растворов регулярных гидрофобных полиамфолитов в присутствии низкомолекулярной соли. Рассмотрены температурные зависимости размера цепи при разных концентрациях фонового электролита. По мере увеличения температуры размеры цепи полиамфолита быстрее растут в системе с фоновым электролитом, однако при высоких температурах в присутствии соли происходит незначительное сжатие цепи по сравнению с бессолевым раствором.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время интенсивно развиваются исследования полимерных систем с заряженными цепями, что связано с применением таких полимеров в различных областях техники. При этом теория, объясняющая наблюдаемые эффекты, отсутствует. Если для незаряженных полимеров существуют хорошо разработанные теории, а также выполнены многочисленные работы по численному моделированию [1–5], то построение теории конформационных свойств заряженных полимеров сталкивается с трудностями как при аналитическом подходе, так и при машинном моделировании, поскольку электростатические взаимодействия оказывают сильное, часто доминирующее влияние на структурные свойства таких молекул. К ним в основном относятся полиэлектролиты и полиамфолиты.

В последние десятилетия было достигнуто немало успехов в изучении полиэлектролитных систем [6–9]. Основные проблемы моделирования этих систем обусловлены наличием дальнодействующего электростатического взаимодействия, в значительной мере определяющего свойства таких систем, и связанности в цепь, что приводит к необходимости учета разномасштабных взаимодействий.

Основная масса теоретических и расчетных работ посвящена изучению полиэлектролитных систем, когда молекулы полиэлектролитов в растворе представляют собой полиион, окруженный эквивалентным количеством малых противоположно заряженных ионов (противоионов) [10–12]. Для таких систем необходимо учитывать взаимодействие с противоионами. Исследование полиэлектролитных растворов в присутствии соли проводили различными методами, как экспериментальными [13, 14], так и методами компьютерного моделирования, такими как Монте-Карло [15, 16], метод RISM [17] и методом молекулярной динамики [18].

Поведение полиамфолитов отличается от поведения полиэлектролитов вследствие различия их строения. Полиамфолиты исследованы в значительно меньшей степени, а данные в литературе подчас противоречивы, что связано с сильной зависимостью свойств от суммарного заряда полимерной цепи [19–21].

Главная особенность полиамфолитов состоит в существовании области изоэлектрической точки, где макромолекула представляет собой цвиттер-ион, характеризующийся образованием межмолекулярных солевых мостиков в результате взаимодействия между противоположно заряженными группами таких макромолекул [22–24].

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 04-03-32185а и 05-03-32952а).

E-mail: balashovaolgaa@mail.ru (Балашова Ольга Андреевна).

Нами исследовались полиамфолиты, суммарный заряд которых равен нулю, а заряды одинаковой величины, но разные по знаку, регулярно распределены блоками вдоль цепи. Изучение таких систем проводилось различными методами [25–27]. В серии экспериментальных работ [28–30] особое значение придавалось конформации и растворимости полиамфолитов в воде и водно-солевых растворах.

Экспериментально было обнаружено, что добавление солей, не вызывающих комплексообразования, ведет к набуханию нейтральных полиамфолитов, если они растворимы, и к выпадению в осадок, если они не растворимы ("антиполиэлектролитный" эффект), причем исследование проводили при низких концентрациях соли [25]. Из теоретических работ можно выделить публикацию [26], в которой авторы с единых позиций рассматривают поведение заряженных и нейтральных полиамфолитов. Было показано, что в полиэлектролитном режиме (полиамфолит с большим избытком звеньев одного сорта) полиамфолитная цепь вытягивается в результате отталкивания избытка зарядов. При добавлении соли длина Дебая уменьшается и происходит экранирование отталкивания; при этом уменьшается размер цепи. Дальнейшее увеличение концентрации соли вызывает набухание полимера. В полиамфолитном пределе размер симметричного полиамфолита растет с повышением концентрации соли, поскольку притяжение между заряженными группами экранируется ионами соли. В работе [26] короткодействующее ван-дер-ваальсово притяжение не учитывается.

Результаты теоретического рассмотрения подтверждаются компьютерным моделированием методом ланжевеновской динамики [18]: было показано, что радиус инерции молекулы полиамфолита возрастает с добавлением соли в низкотемпературном режиме.

МОДЕЛЬ СИСТЕМЫ И МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Изучали разбавленные растворы полиамфолитов в присутствии одновалентных ионов соли, при этом максимальное значение среднечисленной плотности мономерных звеньев $\rho = 0.038$. Плотность была взята настолько малой, чтобы не было перекрываний полимерных цепей. В данной модели мономеры представляли собой заряженные ван-дер-ваальсовы частицы, различающиеся знаком заряда, тогда как свойства растворителя учитывали через диэлектрическую постоянную и вязкость среды. Модель содержит четыре различных сорта заряженных частиц: отрицательно заряженные сферические частицы единичного диаметра, соединенные единичными связями в блоки (длина блока 32) и входящие в состав макромолекулы полиамфолита; положительно заряженные блоки, образованные так же, как отрицательно заряженные и отличающиеся от них только знаком заряда; анионы соли, моделируемые как отрицательно заряженные сферические частицы с единичным зарядом; положительно заряженные сферические частицы, представляющие собой одновалентные катионы (ионы соли).

Потенциальная энергия системы задается в виде

$$U = \sum_{i}^{N}\sum_{j\neq i}^{N}[U_{\text{ev}}(r_{ij}) + U_a(r_{ij}) + U_C(r_{ij})], \qquad (1)$$

где N – общее число частиц в системе, U_{ev} учитывает исключенный объем, U_a характеризует гидрофобные взаимодействия между мономерами цепи, U_C – энергия электростатического взаимодействия между заряженными частицами. Если в системе превалирует стерическое отталкивание, то моделируется система в условиях хорошего растворителя. Расстояние между частицами i и j определяется как $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, где r_i обозначает положение частицы i в трехмерном пространстве.

Стерические взаимодействия между несвязанными частицами выражаются через потенциал Леннарда–Джонса

$$U_{\text{ev}}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\varepsilon[(\sigma/r_{ij})^{12} - (\sigma/r_{ij})^{6} + 0.25], & r_{ij} \le r_0 \\ 0, & r_{ij} > r_0 \end{cases} \qquad (2)$$

Здесь $\sigma = \varepsilon = 1$ и $r_0 = 2^{1/6}\sigma$ – радиус обрезки. Параметр ε, входящий в уравнение (2), задает глубину потенциальной ямы, тогда как σ отражает равновесное расстояние между частицами.

В добавлении к потенциалу (2) несвязанные частицы взаимодействуют через потенциал типа Юкавы, который записываем в виде

$$U_a(r_{ij}) = \begin{cases} -\dfrac{\varepsilon_{\alpha\beta}\sigma}{r_{ij}}\left[1-\left(\dfrac{r_{ij}}{r_C}\right)^2\right]^2, & r_0 < r_{ij} \le r_c \\ 0, & r_{ij} > r_C \end{cases} \quad (3)$$

В рассматриваемой модели этот потенциал описывает короткодействующие гидрофобные внутри- и межцепные взаимодействия. Параметр $\varepsilon_{\alpha\beta}$ задает качество растворителя. В наших расчетах $\varepsilon_{\alpha\beta} = 0$ (для хорошего растворителя) или 0.3 (для плохого) и $r_C = 2.8\sigma$ – радиус обрезки. При $\varepsilon_{\alpha\beta} = 0$ притяжение между мономерами цепи отсутствует.

Известно [31], что электростатические силы между заряженными частицами являются основным элементом в любой подробной теоретической модели, описывающей полиамфолитный раствор. Дальнодействующая кулоновская энергия задается потенциалом обычного вида

$$U_C = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r}\frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (4)$$

где $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ расстояние между i и j заряженными частицами, q_i – заряд данной частицы, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, ε_r – относительная диэлектрическая проницаемость среды. Заряды на макромолекуле и ионах соли, выражаемые в единицах элементарного заряда e, равны –1 и +1. Кулоновские взаимодействия описываются электростатическим потенциалом (4) с диэлектрической постоянной $\varepsilon_r = 1$ и учитываются по схеме Эвальда [32, 33].

Частицы растворителя не включаются явно в моделирование, а учитываются через диэлектрическую постоянную и вязкость среды. Используется стандартная схема метода ланжевеновской динамики [34, 35]. Приведенная температура (измеренная в единицах ε/k_B) рассматривается как основной изменяющийся параметр.

Большинство вычислений относилось к полиамфолитной молекуле длиной $N = 1024$ мономерных звеньев с регулярно расположенными блоками длиной 32. Размер кубической расчетной ячейки выбирали достаточно большим, чтобы исключить взаимодействие мономерных звеньев со своими образами, поэтому все расчеты проводили в ячейке с ребром не менее 30σ. Фоновый электролит рассматривали как 1-1 зарядную соль, причем вся разница между катионом и анионом соли определялась знаком заряда. При моделировании системы в присутствии фонового электролита количество частиц соли было не менее 2048, по 1024 иона каждого знака. В целом система была электронейтральной.

Температуру варьировали в интервале от 0.1 до 3.0. В исследуемом интервале температур длина Бьеррума

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r k_B T}$$

изменяется от 10 до 0.33σ.

Часть траектории, на которой достигалось равновесие, отбрасывалась. О достижении равновесия судили по постоянству значений потенциальной энергии системы и размеров цепи. Это число варьировалось от 2×10^6 до 4×10^6 шагов моделирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе мы в основном обращали внимание на равновесные свойства системы: среднеквадратичный радиус инерции цепи, компоненты тензора инерции, энергетические характеристики системы, парные корреляционные функции и структурные факторы.

На рис. 1 показана зависимость среднеквадратичного радиуса инерции R_g^2 от температуры в растворе без соли и в присутствии фонового электролита в плохом растворителе. Основное внимание было уделено величине R_g^2, характеризующей размер цепей в состоянии, близком к глобулярному, так как эта величина флуктуирует в меньшей степени, чем среднеквадратичное расстояние между концами цепи.

При увеличении температуры наблюдается практически линейный рост размеров полиамфолитной цепи в отличие от S-образного вида соответствующей зависимости для незаряженных макромолекул [1]. Однако при повышении темпе-

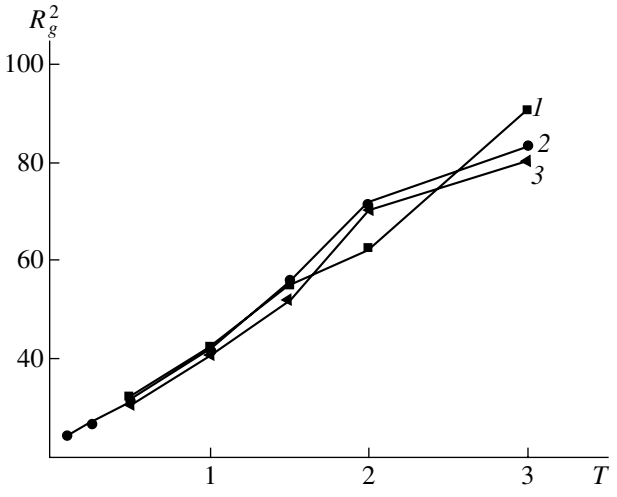


Рис. 1. Среднеквадратичный радиус инерции как функция температуры при различных значениях общего числа силовых центров в системе: *1* – без соли $N = 1024$, *2* – с солью $N = 1024$, $n = 2048$, *3* – с солью $N = 1024$, $n = 4976$.

ратуры зависимость R_g^2 в присутствии фонового электролита ведет себя немонотонно. В области низких температур, когда макромолекула принимает конформацию плотной глобулы, ее размеры практически не зависят от наличия соли. По мере увеличения температуры в присутствии соли наблюдается незначительное сжатие цепи по сравнению с бессолевым раствором. При исследованных концентрациях фонового электролита для всех температур величина R_g^2 несущественно уменьшается с увеличением среднечисленной плотности соли. Так, при приведенной температуре $T = 1.0$ в бессолевом растворе $R_g^2 = 42.6$, при среднечисленной плотности фонового электролита $\rho_1 = 0.0759$ получили $R_g^2 = 42.3$, при $\rho_2 = 0.184$ – $R_g^2 = 39.5$. В области низких температур полиамфолитная цепь находится в глобулярном состоянии, и добавление соли ведет к незначительному сжатию цепи. В области более высоких температур ($T = 1.5$–2.5) наблюдается переход к клубковому состоянию полиамфолитной цепи, причем добавление соли приводит к более сильному набуханию цепи по сравнению с бессолевым раствором.

Из представленных на рис. 1 данных видно, что добавление соли слабо влияет на размер макромолекулы, причем с изменением температуры меняется характер этого влияния. С увеличением температуры цепь постепенно разворачивается, принимая форму статистического клубка. Такое поведение полиамфолита согласуется с расчетами [36]. Слабое влияние фонового электролита на размеры цепи в исследованных диапазонах концентраций соли, скорее всего, объясняется незначительным проникновением низкомолекулярных однозарядных ионов в плотную глобулу полиамфолита, а при температурах, больших $T = 1.0$, длина Бьеррума оказывается меньше 1.0, и вклад электростатических взаимодействий несущественен.

Для описания локальной структуры системы рассматривали различные функции радиального распределения плотностей $\rho_{\alpha\beta}$, которые определяли как

$$\rho_{\alpha\beta}(r) = \frac{N_{\alpha\beta}(r + \Delta r) N_\beta^{id}(r + \Delta r)}{N_\beta V(r + \Delta r)}, \qquad (5)$$

где $N_{\alpha\beta}(r + \Delta r)$ обозначает среднее число частиц типа β, лежащее в интервале расстояний $\langle r, r + \Delta \rangle$ от частицы α; N_β – общее число частиц типа β; $N_\beta^{id}(r + \Delta)$ – среднее число частиц типа β в идеальном газе в том же интервале; $V(r + \Delta r)$ – объем шарового слоя толщиной Δr минимального радиуса r.

На рис. 2 представлены внутримолекулярные функции радиального распределения плотности однотипных мономеров (АА) для макромолекулы $N = 1024$, среднечисленной плотности фонового электролита $\rho_1 = 0.0759$ и $T = 0.5$, 1.0, 3.0. Видно, что локальная плотность звеньев полиамфолита очень чувствительна к изменению температуры. При низких температурах наблюдаются несколько размытых максимумов, которые соответствуют первой, второй и третьей координационным сферам. С повышением температуры остается вторая координационная сфера, а первая и третья размываются. Исчезновение максимумов при $T = 3.0$ свидетельствует об увеличении хаотичности в расположении звеньев, наступающей с усилением теплового движения.

На рис. 3 показаны функции радиального распределения плотности перекрестных взаимодействий мономер–мономер (типа АВ) при среднечисленной плотности фонового электролита $\rho_1 = 0.0759$ при $T = 0.5$, 1.0 и 3.0. С понижением тем-

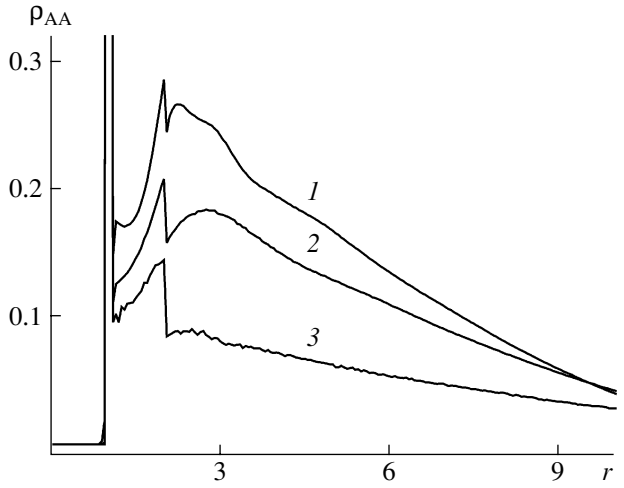


Рис. 2. Функция радиального распределения плотности мономер–мономер типа AA при среднечисленной плотности фонового электролита при $\rho_1 = 0.0759$ и $N = 1024$. $T = 0.5$ (*1*), 1.0 (*2*) и 3.0 (*3*).

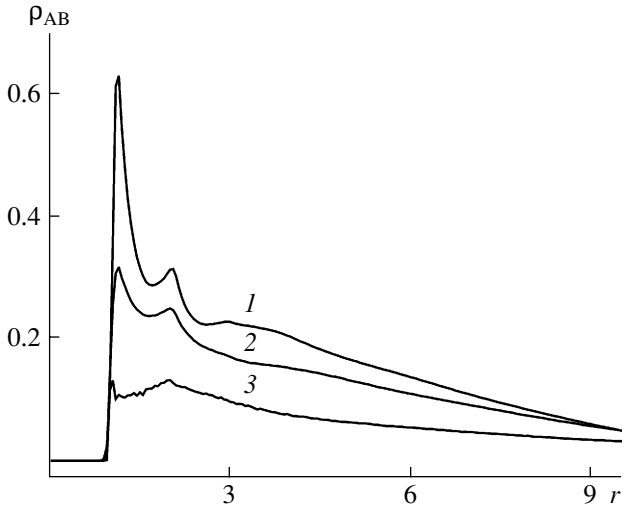


Рис. 3. Функция радиального распределения плотности мономер–мономер типа AB при $\rho_1 = 0.0759$ и $N = 1024$. $T = 0.5$ (*1*), 1.0 (*2*) и 3.0 (*3*).

пературы формируется внутренняя структура глобулы. При $T = 0.5$ наблюдается наличие первой и второй координационных сфер, следующий максимум, отвечающий третьей координационной сфере, сильно размыт. Можно отметить, что второй максимум на функции радиального распределения плотности перекрестных взаимодействий мономер–мономер возникает благодаря связанности заряженных частиц в цепь. В низкомолекулярных системах его нет. Локальная плотность звеньев противоположного заряда оказывается выше, чем плотность однотипных звеньев.

Функция радиального распределения плотности ионов соли представлена на рис. 4. Поскольку тип A в нашем случае имеет положительный заряд, рассматриваем функцию радиального распределения плотности с анионами соли для возможности контроля за процессом конденсации контрионов. Видно, что при всех значениях температуры в первой координационной сфере полимера содержание частиц фонового электролита понижено. Однако с увеличением расстояния от начала координат количество частиц соли возрастает до определенной величины, соответствующей среднечисленной плотности фонового электролита по ячейке. В условиях низких температур есть максимум при $r \approx 1$, который свидетельствует о начале конденсации ионов соли. При $T = 3.0$ этот максимум практически отсутствует.

На графиках зависимости функции радиального распределения плотности перекрестных взаимодействий типа AB и мономер–ионы соли при $\rho_1 = 0.0759$ и $T = 1.0$ имеются первые координационные сферы. Наблюдается явное преимущество внутрицепных взаимодействий по сравнению с взаимодействиями частиц полимера с частицами фонового электролита.

Более детальные сведения о структуре полиамфолитной молекулы дает расчет равновесного

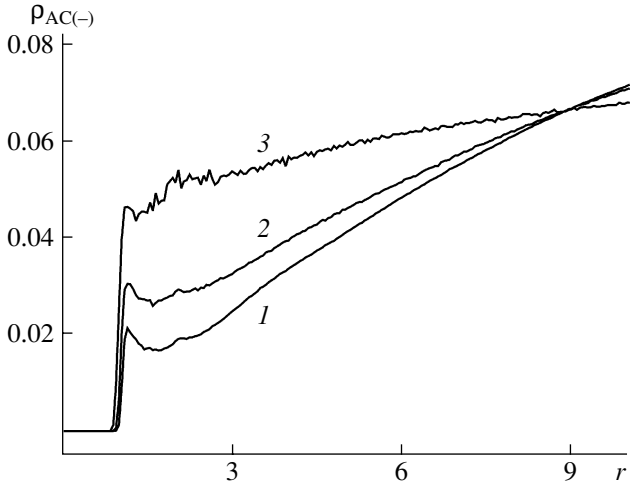


Рис. 4. Функция радиального распределения плотности мономер–анионы соли типа AC (–) при $\rho_1 = 0.0759$ и $N = 1024$. $T = 0.5$ (*1*), 1.0 (*2*) и 3.0 (*3*).

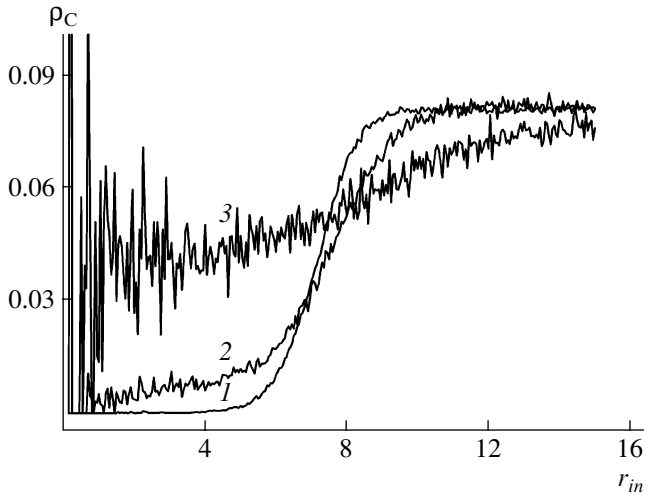


Рис. 5. Функция радиального распределения плотности ионов соли относительно центра инерции цепи при $\rho_1 = 0.0759$ и $N = 1024$. $T = 0.5$ (*1*), 1.0 (*2*) и 3.0 (*3*).

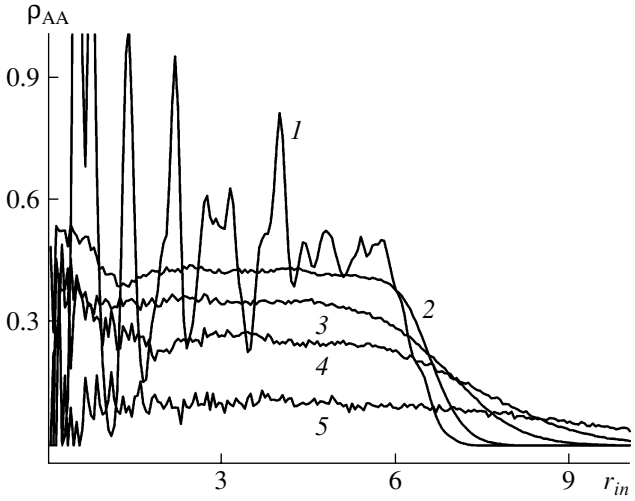


Рис. 6. Функция радиального распределения плотности мономеров типа AA относительно центра инерции цепи при $\rho_1 = 0.0759$ и $N = 1024$. $T = 0.1$ (*1*), 0.25 (*2*), 0.5 (*3*), 1.0 (*4*) и 3.0 (*5*).

распределения частиц относительно центра масс цепи [37]. Для рассматриваемых систем исследовали две функции распределения: одну для частиц полимера типа ρ_{AA}, а другую – для внешних частиц фонового электролита ρ_{CC}. Соответствующие функции ρ_{AA} и ρ_{CC}, усредненные по большому числу независимых конфигураций, представлены на рис. 5 и 6. Заметим, что функции $\rho_i(r)$ нормированы на полное количество частиц N_i того или иного типа: $N_i = \int_0^\infty 4\pi r^2 W_i(r)dr$, где i = A или C.

На рис. 5 представлена зависимость функции радиального распределения плотности катионов соли от расстояния относительно центра инерции цепи (r_{in}) при $\rho_1 = 0.0759$ и трех значениях: $T = 0.5$, 1.0 и 3.0. В условиях низких температур вблизи центра инерции цепи до $r \le 5$ происходит слабое изменение функции, а с $r > 5$ плотность ионов резко увеличивается до значения среднечисленной плотности ионов при их равномерном распределении по ячейке. Подобное поведение функции распределения плотности ионов низкомолекулярного электролита указывает на то, что соль проникает только во внешние части полиамфолитной макромолекулы. При высоких температурах значение плотности изменяется незначительно на всем промежутке расстояний. При низких температурах катионы соли практически не попадают внутрь глобулы (n = 2–5 частиц), а при равномерном распределении проникало бы 130 частиц.

Функция радиального распределения плотности мономеров типа AA относительно центра инерции макромолекулы при $T = 0.1$, 0.25, 0.5, 1.0 и 3.0 приведена на рис. 6. При $T = 0.1$ наблюдается кристаллизация, т.е. имеется твердая глобула. В области малых расстояний, в связи с плохой статистикой, достаточно сложно говорить о поведении функции распределения плотности звеньев относительно центра масс макромолекулы. При низких температурах до $T \le 1$ равновесное распределение частиц выходит на плато до расстояния $r \approx 6$, положение которого практически не зависит от температуры. В случае T = 1.0 вид функции радиального распределения плотности соответствует рыхлой глобуле. При T = 3.0 функция радиального распределения плотности не имеет явно выраженного плато вблизи центра масс макромолекулы. Такое поведение функции радиального распределения плотности относительно центра инерции характерно для состояния клубка.

Как следует из изложенного выше, при низкой температуре полимерная цепь принимает глобулярную конформацию, при этом ионы соли мало проникают внутрь глобулы. С повышением температуры длинная молекула полиамфолита имеет форму статистического клубка, а ионы соли проникают внутрь цепи, и их концентрация близ-

ка к средней по раствору. Данные результаты подтверждаются работой [38], в которой показано, что среднеквадратичный радиус инерции увеличивается с температурой. В нашей работе установлено, что добавление фонового электролита слабо влияет на размер полиамфолитной цепи, причем это влияние разное в глобулярном и клубковом состояниях макромолекулы. В работе [18] для ансамбля коротких цепей полиамфолита характерно незначительное увеличение радиуса инерции, что может быть связано как с некоторыми отличиями модели, используемой авторами цитируемой работы, так и тем, что рассматривалась другая система. При понижении температуры в работе [18] наблюдали макрофазное расслоение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом броуновской динамики проведено моделирование растворов регулярных гидрофобных полиамфолитов в присутствии низкомолекулярной соли. Обнаружено, что среднеквадратичный радиус инерции цепи почти линейно увеличивается с возрастанием температуры. Добавление фонового электролита способствует незначительному сжатию полиамфолитной молекулы по сравнению с бессолевым раствором в области глобулярного состояния, и увеличивается в области перехода к клубковому состоянию. При низких температурах проникновения соли внутрь полимерной глобулы практически не происходит. С повышением температуры полиамфолитная молекула набухает, и ионы соли проникают в занимаемую полимером область. При этом конденсация ионов на цепи практически не наблюдается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
2. *Birstein T.M., Elyashevich A.M., Morgenstern L.A.* // Biophys. Chem. 1974. V. 1. P. 242.
3. *Binder K., Deutsch H.P.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 3. P. 2294.
4. *Kramarenko E.Yu., Winkler R.G., Khalatur P.G., Khokhlov A.R., Reineker P.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. № 12. P. 4806.
5. *Muthukumar M., Ober C.K., Thomas E.L.* // Science. 1997. V. 277. № 5330. P. 1225.
6. *Barrat J.-L., Joanny J.-F.* // Adv. Chem. Phys. 1996. V. 54. P. 1.
7. *Foster S., Schmidt M.* // Adv. Polym. Sci. 1995. V. 120. P. 50.
8. *Hara M.* Polyelectrolytes: Science and Technology. New York: Marcel Dekker, 1993.
9. *Finch C. A.* Industrial Water Soluble Polymers. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1996.
10. *Limbach H.J., Holm C., Kremer K.* // Europhys. Lett. 2002. V. 60. P. 566.
11. *Shew C.Y., Yethiraj A.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. № 6. P. 2830.
12. *Dobrynin A.V., Rubinstein M., Obukhov S.P.* // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 2974.
13. *Bloomfield V.A.* // Biopolymers. 1996. V. 31. P. 1471.
14. *Tang J.X., Wong S., Tran P., Janmey P.* // Bunsenges Ber. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 1.
15. *Klos J., Pakula T.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. № 5. P. 2502.
16. *Sarraguça J.M.G., Skerö M., Pais A.A.C.C., Linse P.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. № 23. P. 12621.
17. *Hofmann T., Winkler R. G., Reineker P.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. № 4. P. 2406.
18. *Tanaka M., Grosberg A.Yu., Tanaka T.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 16. P. 8176.
19. *Bratko D., Chakraborty A.K.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 100. № 4. P. 1164.
20. *Higgs P.G., Joanny J.-F.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 2. P. 1543.
21. *Yamakov V., Milchev A., Limbach H.J., Dünweg B., Everaers R.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. № 20. P. 4305.
22. *Alfrey T., Morawetz H., Fitzgerald E.B., Fuoss R.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 1864.
23. *Alfrey T., Morawetz H.* // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 436.
24. *Alfrey T., Fuoss R.M., Morawetz H., Pinner H.* // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 438.
25. *Kudaibergenov S.E.* // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 144. P. 115.
26. *Dobrynin A.V., Colby R.H., Rubinstein M.* // J. Polym. Sci. Polym. Phys. 2004. V. 42. P. 3513.
27. *Johner A., Everaers R., Joanny J.-F.* // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 8478.

28. *Candau F., Joanny J.F.* // Encyclopedia of Polymeric Materials / Ed. by Salomone J.C. Boca Raton: CRC Press, 1996. V. 7. P. 5476.

29. *Corpart J.M., Candau F.* // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 1333.

30. *Ohlemacher A., Candau F., Munch J.P., Candau S.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1996. V. 34. P. 2747.

31. *Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. № 2. P. 1232.

32. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 1987.

33. *Pollock E.L., Glosli J.* // Comput. Phys. Commun. 1996. V. 85. P. 93.

34. *Rapaport D.C.* The Art of Molecular Dynamics Simulation. New York: Cambrige Univ. Press, 1995.

35. *Pastor R.W.* // Mol. Dyn. of Lipid Crystals / Ed. by Luckhurst G.R., Veracini C.A. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic, 1994. P. 85.

36. *Soddemann T., Schiessel H., Blumen A.* // Phys. Rev. E. 1998. V. 57. № 2. P. 2081.

37. *Ширванянц Д.Г., Халатур П.Г.* Компьютерное моделирование полимеров. Тверь: Изд-во Тверского гос. ун-та, 2000.

38. *Tanaka M., Grosberg A.Yu., Tanaka T.* // Langmuir. 1999. V. 15. № 12. P. 4052.

A Stochastic Dynamics Study of the Salt Effect on Polyampholyte Solutions

O. A. Balashova, A. S. Pavlov, and P. G. Khalatur

Tver State University,
Sadovyi per. 35, Tver, 170002 Russia
e-mail: balashovaolgaa@mail.ru

Abstract—The properties of solutions of regular hydrophobic polyampholytes in the presence of a low-molecular-mass salt were studied by means of stochastic dynamics. The temperature dependence of the chain size at different concentrations of the supporting electrolyte was considered. As the temperature increases, the growth of the polyampholyte chain in size becomes faster in the system that contains the supporting electrolyte; however, an insignificant contraction of the chains takes place in the presence of the salt relative to the salt-free solution at high temperatures.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 3, с. 489–498

РАСТВОРЫ

УДК 541(64+13):532.135

МЕХАНИЗМЫ ВЯЗКОСТИ ПОЛИКИСЛОТ И ПОЛИОСНОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ВЫРАЖЕННОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО ЭФФЕКТА

© 2007 г. И. Э. Сулейменов*, ** Э. М. Рустемова*, Е. А. Бектуров*****

**Казахский национальный университет им. аль-Фараби*
050078 Алматы, ул. Тимирязева, 48
*** Институт ионосферы*
050020 Алматы, Каменское Плато
****Институт химических наук им. А.Б. Бектурова*
050010 Алматы, ул. Уалиханова, 106

Поступила в редакцию 10.05.2006 г.
Принята в печать 07.10.2006 г.

На примере полностью и частично диссоциирующих полиэлектролитов исследованы зависимости вязкости разбавленных растворов, содержащих и высоко-, и низкомолекулярные электролиты, от концентрации растворенных веществ. Вязкость растворов полностью диссоциирующих полиэлектролитов описывается обобщенным соотношением Фуосса, предложенным ранее. Однако вязкость частично диссоциированных полиэлектролитов может существенно отклоняться от зависимостей, полученных на основе этого соотношения. На основании электростатической модели набухания полиэлектролитных макромолекул показано, что область выраженного полиэлектролитного эффекта отвечает практически полному заполнению объема раствора макромолекулярными клубками. Вязкость раствора полиэлектролита определяется двумя факторами – электростатическим взаимодействием клубков, отстоящих друг от друга на расстояния порядка дебаевской длины, и их деформируемостью. Первый фактор может быть полностью описан через параметр подобия, отвечающий обобщенному соотношению Фуосса, а второй требует дополнительно учета изменения электростатической персистентной длины, на которую непосредственно влияет степень заряженности остова макромолекулы.

ВВЕДЕНИЕ

Со времени пионерских работ [1–3] изучение вязкости растворов полиэлектролитов остается одним из основных инструментов экспериментального исследования физико-химических свойств макромолекул, несущих электрический заряд. Растворы поликислот и полиоснований в последнее время вновь привлекают пристальное внимание исследователей [4–6], что, по-видимому, обусловлено возможностями их использования в биомоделировании, системах преобразования энергии (например, в хемомеханических преобразователях) и т.д. Немаловажным фактором, определяющим актуальность изучения полиэлектролитов, являются также интересы нанотехнологии, в частности вопросы управления реакционной способностью химических компонент с помощью внешних воздействий, обеспечиваемого изменением размеров полиионов в растворе [7].

Кроме того, можно отметить ряд возможностей дополнительного использования полиэлектролитных систем. Это, в частности, изготовление крупногабаритных фазированных антенн с переменной электрической длиной ячейки, управляемой внешним сигналом, на которых могут быть построены, например, адаптивные антенные системы для загоризонтных радиолокационных станций и контроля космического пространства [8], а также возможности для исследования механизмов влияния магнитных полей на живые клетки на основе биомодельных систем [9].

Среди работ, посвященных изучению полиэлектролитов, значительное место занимают исследования, направленные на установление связи между характеристиками отдельного макромолекулярного клубка и вязкостью раствора в целом

E-mail: esenych@yandex.ru (Сулейменов Ибрагим Эсенович).

[4, 10, 11], а также работы, посвященные расчету размеров такого клубка в зависимости от внешних условий (температуры среды, ее ионной силы и т.д.).

Традиционная интерпретация взаимной связи между вязкостью раствора полимера и размерами отдельного клубка базируется на представлениях, восходящих к формуле Эйнштейна для вязкости жидкости, содержащей твердые сферические частицы, и вытекающей из нее формуле Флори для вязкости [12].

В данной работе показано, что вопрос о размерах макромолекулярного клубка при расчете вязкости раствора полиэлектролита в диапазоне концентраций, отвечающих проявлению выраженного полиэлектролитного эффекта, не имеет решающего значения. Вязкость такого раствора определяется преимущественно расстоянием между клубками, имеющим порядок дебаевской длины. При этом линейные размеры клубка для типичных экспериментальных условий, в которых наблюдается полиэлектролитный эффект, намного превосходят дебаевскую длину, т.е. клубки заполняют практически весь объем раствора, оставляя только небольшой "зазор" между собой; его характерный масштаб в области выраженного полиэлектролитного эффекта совпадает с дебаевской длиной.

Как следствие, вязкость раствора в целом задается объемом раствора, не занятого клубками, а также их способностью к деформации. Первый фактор полностью определяется электростатическим взаимодействием клубков друг с другом и может быть описан на основе обобщенного соотношения Фуосса [13], а второй – упругими свойствами макромолекулярного клубка и его способностью деформироваться. Последний фактор может быть описан через изменения электростатической персистентной длины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили водные растворы полиакриловой кислоты (**ПАК**) с $M = 2.5 \times \times 10^5$ ("Aldrich") и полидиаллилдиметиламмоний хлорида (**ПАМАХ**) с $M = 9 \times 10^4$ ("Polyscience").

Для изменения ионной силы раствора использовали химически чистый хлорид натрия.

Методы исследования

Измерения осуществляли в капиллярном вискозиметре Уббелоде при 25°C. Время истечения растворителя 110 с, что исключало необходимость учета кинетической и сдвиговой поправок. Погрешность вискозиметрических измерений составляла не более 5%. Концентрацию полимера измеряли в г/дл в соответствии с существующей традицией, однако сравнение концентрации полимера с концентрацией низкомолекулярной соли проводили в моль/л для адекватного учета ионной силы.

Эксперимент проводили следуя методике, предложенной в работе [13]: исходный полимер "модифицировали", добавляя к раствору полимера концентрации c_p определенное количество раствора хлорида натрия, фиксируя отношение c_p/c_s (моль/л), где c_s – концентрация соли, и далее измеряли время истечения раствора "модифицированного" полимера при его последующем разбавлении водой. Таким образом, в экспериментах следили за изменением вязкости растворов при разбавлении "модифицированного" полимера при постоянном отношении c_p/c_s для каждой серии измерений.

Целесообразность использования методики, отличающейся от классических (изоионного разбавления и разбавления солевым раствором) обоснована в работе [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные результаты

На рис. 1 показан пример зависимости приведенной вязкости η_{rel}, от концентрации полимера c_p (г/дл) для одной из серий экспериментов, в которой разбавлялась исходная смесь ПАМАХ и хлорида натрия с различными соотношениями c_p/c_s (отношение мольных концентраций, поддерживаемое постоянным в каждой серии измерений). Также приведена зависимость, отвечающая разбавлению чистого ПАМАХ водой (кривая *10*).

Видно, что исследованная область отвечает выраженному полиэлектролитному эффекту: с увеличением концентрации и низко-, и высокомолекулярного электролита вязкость раствора падает, что традиционно интерпретируется как уменьшение размера клубков (кривые *1–8*).

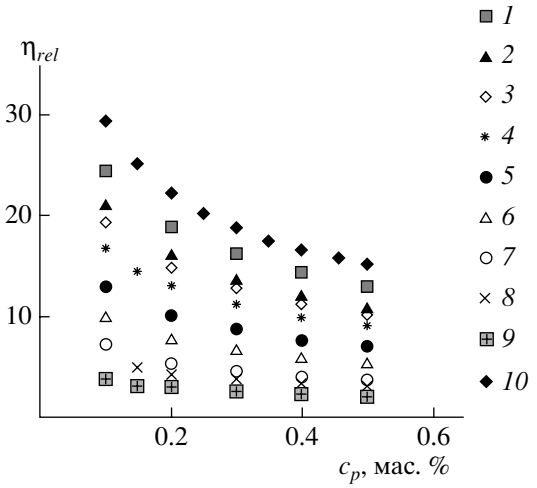


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости раствора, содержащего полидиаллилдиметилдиаммоний хлорид и хлорид натрия, от концентрации полимера при $c_p : c_s$ = 31 (*1*), 7.75 (*2*), 4.43 (*3*), 3.10 (*4*), 1.55 (*5*), 0.89 (*6*), 0.44 (*7*), 0.31 (*8*) и 0.13 (*9*); *10* – вода.

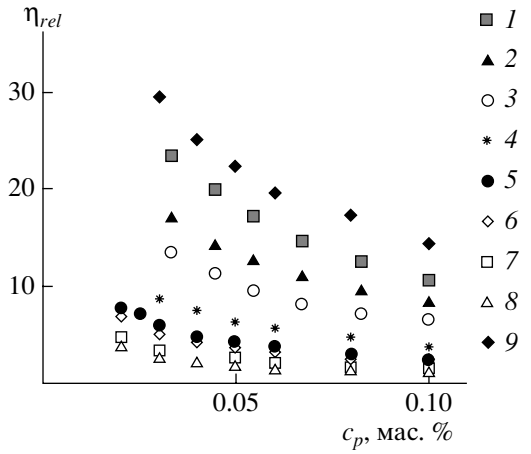


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости раствора, содержащего ПАК и хлорид натрия, от концентрации полимера при $c_p : c_s$ = 80.2 (*1*), 14.0 (*2*), 7.0 (*3*), 2.8 (*4*), 1.4 (*5*), 0.7 (*6*), 0.28 (*7*) и 0.14 (*8*); *9* – вода.

ПАМАХ представляет собой сильное полиоснование, способное к полной диссоциации. Рассмотрим пример системы, в которой диссоциация функциональных групп заведомо происходит только частично (ПАК).

На рис. 2 представлена зависимость приведенной вязкости растворов ПАК от концентрации полимера с различными соотношениями c_p/c_s и при $c_s = 0$. Подчеркнем, что в отношении c_p/c_s в качестве c_s указана концентрация соли, рассчитанная в моль/л. Видно, что полученные кривые также демонстрируют поведение, отвечающее выраженному полиэлектролитному эффекту.

Анализ экспериментальных зависимостей в координатах обобщенного соотношения Фуосса

В работе [13] было показано, что семейства концентрационных зависимостей приведенной вязкости, примеры которых даны на рис. 1 и 2, могут быть приведены к обобщенной зависимости путем использования параметра подобия, пропорционального кубу отношения дебаевской длины к среднему расстоянию между макромолекулами.

Одна из возможных форм представления такого параметра подобия имеет вид [13]

$$\lambda^3 c_p N_A \approx \frac{1}{\sqrt{c_p}} 4.82 \times 10^{-2} \left(1 + \sum \frac{z_i^2}{w_i}\right)^{-3/2}, \qquad (1)$$

где N_A – число Авогадро, c_p – концентрация полимера, λ – дебаевская длина, z_i – зарядовое число i-го типа ионов, w_i – отношение концентрации данного типа ионов к концентрации полимера, которое в рассматриваемых экспериментах остается постоянным для каждой кривой.

Наряду с параметром подобия (1) удобно определить также логарифмический параметр подобия как

$$g = \frac{1}{2}\ln c_p + \frac{3}{2}\ln\left(1 + \sum \frac{z_i^2}{w_i}\right), \qquad (2)$$

который показывает, что в полулогарифмических координатах кривые, представленные на рис. 1, должны отличаться только сдвигом вдоль оси абсцисс.

Значения приведенной вязкости (использованы данные рис. 1) как функции логарифмического параметра подобия (2) представлены на рис. 3. Видно, что все полученные значения с удовлетворительной точностью укладываются на един-

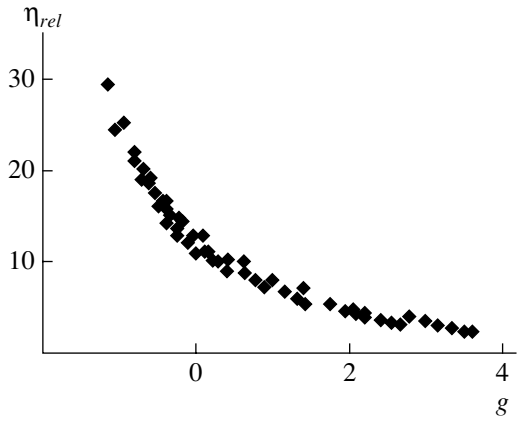


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости раствора, содержащего полидиаллилдиметилдиаммоний хлорид и хлорид натрия, от логарифмического параметра подобия.

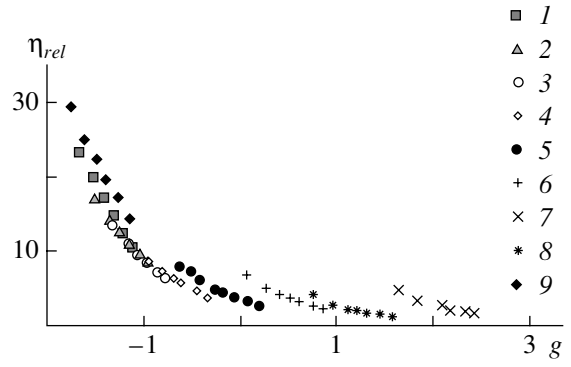


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости раствора, содержащего ПАК и хлорид натрия, от логарифмического параметра подобия при $c_p : c_s$ = 80.2 (*1*), 14.0 (*2*), 7.0 (*3*), 2.8 (*4*), 1.4 (*5*), 0.7 (*6*), 0.28 (*7*) и 0.14 (*8*); *9* – вода.

ственную обобщающую кривую (обобщенное правило Фуосса). Аналогичный результат был получен в работе [13] для полиакрилата натрия и карбоксиметилцеллюлозы. Иначе говоря, обобщенное правило Фуосса, установленное в работе [13], выполняется для полиэлектролитов, несущих как отрицательный, так и положительный заряд.

Однако данный вывод справедлив только для систем, у которых линейная плотность заряда цепи слабо меняется при изменении условий (в частности, состава среды). Как будет ясно из дальнейшего, адекватность описания на основе параметров подобия (1) или (2) требует условия постоянства деформационных свойств клубка, которое в свою очередь сводится к условию постоянства электростатической персистентной длины макромолекулы.

Это условие выполняется не для всех полиэлектролитов. В частности, линейная плотность заряда может изменяться для частично диссоциированных слабых поликислот, примером которой является ПАК.

На рис. 4 даны зависимости приведенной вязкости раствора, содержащего ПАК и хлорид натрия, от логарифмического параметра подобия (2); использованы данные, представленные на рис. 2. Наблюдаются заметные расхождения между кривыми, полученными при различных значениях параметра w. При этом для сравнительно небольших концентраций низкомолекулярного полиэлектролита происходит заметное уменьшение приведенной вязкости по сравнению с тем, которое можно было бы ожидать на основании вычисления логарифмического параметра подобия.

Взаимодействие сферически симметричных полиионных клубков в растворе

Параметр подобия (1) или (2), удовлетворительно характеризующий поведение вязкости растворов сильных полиэлектролитов, был выведен в работе [13] на основе модели электростатического взаимодействия клубков. Задача о взаимодействии сферически симметричных клубков может быть решена аналитически.

В рамках модели [13] рассматривались сферически симметричные клубки, центры которых удалены друг от друга на расстояние, определяемое концентрацией полиионов в растворе. Взаимодействие клубков друг с другом описывается через граничное условие, поставленное на границе эффективной сферы с радиусом, равным половине среднего расстояния между центрами масс клубков, центр которой совпадает с центром масс отдельного клубка [13].

Рассмотрим линеаризованные уравнения Пуассона–Больцмана, записанные для модели, сформулированной в работе [13]:

$$(\nabla_\perp)^2\varphi_1(r) = \\ = \frac{4\pi q_0}{\varepsilon}\left[\sum_{i=1}^{\alpha} z_i c_{i0} - c_0(r)\right] - \frac{4\pi}{\varepsilon}\left[\sum_{i=1}^{\alpha}\frac{z_i^2 q_0^2}{kT}c_{i0}\right]\varphi_1 \quad (3)$$

Аналогично для области, занятой раствором, получаем

$$(\nabla_2)^2\varphi_2(r) = \\ = \frac{4\pi q_0}{\varepsilon}\sum_{i=1}^{\alpha} z_i c_{i0} - \frac{4\pi}{\varepsilon}\left[\sum_{i=1}^{\alpha}\frac{z_i^2 q_0^2}{kT}c_{i0}\right]\varphi_2, \quad (4)$$

где q_0 – заряд электрона, ε – диэлектрическая проницаемость среды, $c_0(r)$ – распределение зарядов макромолекулы, расположенной в центре сферы радиуса R, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, z_i – зарядовое число иона i-го сорта с учетом его знака заряда, c_{i0} – концентрация i-х ионов в центре указанной сферы. Уравнения (1) и (2) записаны на распределение потенциала внутри (φ_1) и вне (φ_2) макромолекулярного клубка; использовано обозначение $(\nabla_\perp)^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}$.

Граничные условия для рассматриваемой задачи могут быть поставлены следующим образом [13].

Поле в центре макромолекулы равно нулю вследствие симметрии задачи:

$$\left.\frac{d\varphi_1}{dr}\right|_{r\to 0} = 0 \quad (5)$$

Потенциал в центре макромолекулы может быть положен равным нулю:

$$\varphi_1|_{r\to 0} = 0 \quad (6)$$

Подчеркнем, что начало отчета потенциала может быть выбрано в любой точке. Однако сделанный выбор должен согласовываться с использованной при получении уравнений (3) и (4) процедурой линеаризации, в частности, константы c_{i0} имеют смысл концентраций в центре макромолекулы только если начало отчета потенциала дается формулой (6).

Далее предполагается, что поле и потенциал на границе макромолекулярного клубка и раствора непрерывны:

$$\left.\frac{d\varphi_1}{dr}\right|_{r=r_0} = \left.\frac{d\varphi_2}{dr}\right|_{r=r_0} \quad (7)$$

$$\varphi_{1,\,r=r_0} = \varphi_{2,\,r=r_0}, \quad (8)$$

а поле на границе эффективной сферы R равно нулю

$$\left.\frac{d\varphi}{dr}\right|_{r=R} = 0 \quad (9)$$

Обратим внимание, что соотношения (5)–(9) содержат пять граничных условий, в то время как для отыскания решения двух дифференциальных уравнений второго порядка в обыкновенных производных нужно четыре граничных условия. Это, как отмечалось [13], связано с тем, что не все постоянные в уравнениях (3) и (4) известны. А именно, неизвестны значения концентраций низкомолекулярных компонент в центре рассматриваемого клубка (в начале отсчета). Иначе говоря, в системе клубок–раствор, как и в случае полиэлектролитных гидрогелей, имеет место эффект перераспределения концентраций [14]: устанавливается равновесие, при котором концентрация низкомолекулярных компонент в области, занятой полимером, оказывается меньше, чем в растворе.

Произведем переход к безразмерным координатам, нормируя их по величине R. Введем также безразмерный электростатический потенциал $\phi_{1,2} = \frac{R\varepsilon\varphi_{1,2}}{4\pi q_0}$. Он представляет собой отношение потенциала $\varphi_{1,2}$ к потенциалу, создаваемому элементарным зарядом на поверхности сферы радиуса R. В этих обозначениях уравнения (3) и (4) приобретают вид

$$-(\nabla_{\xi\perp})^2\phi_1(r) = R^3\left[\sum_{i=1}^{\alpha} z_i c_{i0} - c_0(r)\right] - \frac{R^2}{\lambda^2}\phi_1 \quad (10)$$

$$-(\nabla_{\xi\perp})^2\phi_2(r) = R^3\sum_{i=1}^{\alpha} z_i c_{i0} - \frac{R^2}{\lambda^2}\phi_2, \quad (11)$$

где использовано выражение для обратного квадрата дебаевской длины

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{4\pi}{\varepsilon}\sum_{i=1}^{\alpha}\frac{z_i^2 q_0^2}{kT}c_{i0} \quad (12)$$

Введем коэффициенты: $n = R^3\sum_{i=1}^{\alpha} z_i c_{i0}$ – по порядку величины совпадает с суммой чисел ионов (взятой с учетом их знака) внутри сферы, отвечающей макромолекуле; $n_0 = R^3 c_0$ – с точностью до коэффициента $4\pi/3$ совпадает с числом ионогенных групп в макромолекуле; $\kappa = R/\lambda$ – безразмерная обратная дебаевская длина, $\rho_1 = r_0/R$ – безразмерный радиус клубка (r_0 – радиус клубка). Тогда

$$\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial}{\partial\rho}\rho^2\frac{\partial}{\partial\rho}\phi_1(r) = (n_0 - n) + \kappa^2\phi_1 \qquad (13)$$

Аналогично для области, занятой раствором, имеем

$$\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial}{\partial\rho}\rho^2\frac{\partial}{\partial\rho}\phi_2(r) = -n + \kappa^2\phi_2 \qquad (14)$$

Решением уравнений (13), (14) являются линейные комбинации вида

$$\phi_{1,2} = a_{1,2}\frac{e^{\kappa\rho}}{\rho} + b_{1,2}\frac{e^{-\kappa\rho}}{\rho} + c_{1,2}, \qquad (15)$$

коэффициенты которых определяются граничными условиями (5)–(9).

Величина потенциала в начале отсчета конечна в единственном случае, когда $a_1 = -b_1 = A$:

$$\phi_1 = A\left(\frac{e^{\kappa\rho}}{\rho} - \frac{e^{-\kappa\rho}}{\rho}\right) - \frac{(n_0 - n)}{\kappa^2} = 2A\,\mathrm{sh}\left(\frac{e^{\kappa\rho}}{\rho}\right) - \frac{(n_0 - n)}{\kappa^2} \qquad (16)$$

Разлагая это выражение в ряд вблизи нуля и приравнивая правую часть на основании (6) к нулю, получаем

$$\phi_1 \approx A\left(\frac{\kappa\rho}{\rho} - \frac{(-\kappa\rho)}{\rho}\right) - \frac{(n_0 - n)}{\kappa^2} = 2\kappa A - \frac{(n_0 - n)}{\kappa^2} = 0,$$

откуда

$$A = \frac{(n_0 - n)}{2\kappa^3} \qquad (17)$$

Общее выражение для безразмерного потенциала в растворе может быть представлено следующим образом:

$$\phi_2 = B_1\frac{\mathrm{sh}(\kappa\rho)}{\rho} + B_2\frac{\mathrm{ch}(\kappa\rho)}{\rho} + \frac{n}{\kappa^2}, \qquad (18)$$

где $B_1 = \dfrac{a_2 - b_2}{2}$, $B_2 = \dfrac{a_2 + b_2}{2}$.

Как и следовало ожидать, задача сводится к отысканию констант линейной комбинации частных решений дифференциального уравнения с постоянными коэффициентами. Используя граничные условия (7) и (8), после несложных преобразований можно показать, что выражения для коэффициентов B_1, B_2 записываются так:

$$B_2 = 2A\frac{f_1(\kappa\rho_1)f_1(\kappa)}{f_1(\kappa)f_2(\kappa\rho_1) - f_1(\kappa\rho_1)f_2(\kappa)} \qquad (19)$$

$$B_1 = -2A\frac{f_1(\kappa\rho_1)f_2(\kappa)}{f_1(\kappa)f_2(\kappa\rho_1) - f_1(\kappa\rho_1)f_2(\kappa)}, \qquad (20)$$

где

$$f_1(x) = x\,\mathrm{ch}(x) - \mathrm{sh}(x), \quad f_2(x) = x\,\mathrm{sh}(x) - \mathrm{ch}(x) \qquad (21)$$

Условие непрерывности потенциала на границе клубка (8) приводит к виду

$$-\frac{n_0\rho_1}{\kappa^2} = (B_1 - 2A)\,\mathrm{sh}(\kappa\rho_1) + B_2\,\mathrm{ch}(\kappa\rho_1) \qquad (22)$$

Подставляя в уравнение (24) выражения для коэффициентов (19) и (20), после ряда алгебраических преобразований получаем

$$\frac{n_0 - n}{n_0} = \frac{(\kappa^2\rho_1 - 1)\,\mathrm{sh}(\kappa - \kappa\rho_1) + (\kappa - \kappa\rho_1)\,\mathrm{ch}(\kappa - \kappa\rho_1)}{\kappa\,\mathrm{ch}(\kappa) - \mathrm{sh}(\kappa)} \qquad (23)$$

Подчеркнем, что при заданных размерах клубка (т.е. известном значении параметра ρ_1) и известном значении дебаевской длины выражение (23) может рассматриваться как уравнение для $n = R^3\sum_{i=1}^{\alpha} z_i c_{i0}$. Иначе говоря, результат (23) описывает эффект перераспределения концентра-

ций в системе полиэлектролитный клубок–окружающий раствор. Действительно, отталкиваясь от аналогии с эффектом перераспределения концентраций в системах, содержащих полиэлектролитные гидрогели [14], а также привлекая представления о равновесии Доннана, можно ожидать, что концентрация низкомолекулярной соли внутри клубка будет иметь значение, меньшее, нежели в окружающем растворе, из-за влияния собственных зарядов клубка.

Пространственные масштабы взаимодействия макромолекулярных клубков в рамках электростатической модели набухания

Выражение (23) позволяет отыскать суммарную концентрацию ионов внутри клубка, если известны его размеры. Для целей настоящей работы данное выражение предпочтительно проанализировать с несколько иной точки зрения. Простейшие оценки показывают, что, например, в диапазоне концентраций полиакриловой кислоты 0.003–0.014 моль/л и отношениях концентрации низкомолекулярного электролита к концентрации высокомолекулярного от 0 до 7, значения безразмерного параметра $\kappa = R/\lambda$ варьируются в пределах от 50 до 150. Таким образом, последний параметр с полным основанием можно трактовать как "большой" в смысле теории асимптотических методов. Это, в частности, означает, что можно положить:

$$\mathrm{ch}(\kappa) \approx \mathrm{sh}(\kappa) \approx \frac{1}{2}\exp(\kappa), \qquad (24)$$

пренебрегая спадающей экспонентой.

Основываясь на выражении (24), диапазон возможных изменений параметра ρ_1 (приведенного радиуса макромолекулярного клубка) $0 \le \rho_1 \le 1$ можно разделить на две области. В первой из них $\rho_1 < 1$, а во второй – $\rho_1 \approx 1$. В первой из указанных областей соотношение, аналогичное (24), можно записать и для аргументов, фигурирующих в числителе формулы (23):

$$\mathrm{ch}(\kappa - \rho_1\kappa) \approx \mathrm{sh}(\kappa - \rho_1\kappa) \approx \frac{1}{2}\exp(\kappa - \rho_1\kappa) \qquad (25)$$

Используя уравнения (24), (28) и пренебрегая единицей по сравнению с большим параметром κ, формулу (23) можно переписать так:

$$\frac{n_0 - n}{n_0} \approx \frac{\kappa\rho_1\exp(\kappa - \kappa\rho_1)}{\exp(\kappa)} = \frac{r_0}{\lambda}\exp\left(-\frac{r_0}{\lambda}\right) \qquad (26)$$

Видно, что в полученное выражение вовсе не входят величины, связанные с параметром R. Иначе говоря, в рассматриваемом диапазоне изменений параметра ρ_1 макромолекулярный клубок ведет себя как изолированный – взаимодействие между клубками отсутствует.

Эффекты, связанные с указанным взаимодействием, проявляются только в случае $\rho_1 \approx 1$ (второй из рассматриваемых диапазонов). Физически такой случай отвечает ситуации, когда клубки подходят друг к другу на расстояние порядка дебаевской длины. При условии $\rho_1 \approx 1$ приближениями вида (24) можно пользоваться только для функций, фигурирующих в знаменателе:

$$\frac{n_0 - n}{n_0} \approx \frac{\kappa\rho_1[\exp(\kappa(1-\rho_1)) - \exp(-\kappa(1-\rho_1))]}{2\exp(\kappa)} \qquad (27)$$

Из формулы (27) видно, что если $\kappa \gg 1$, но $\rho_1 \approx 1$, произведение $\kappa(1 - \rho_1)$ может иметь порядок единицы, что не позволяет отбросить второе слагаемое в числителе (27). Физически это соответствует тому, что только клубки, подошедшие друг к другу на расстояние порядка дебаевской длины, начинают взаимодействовать.

Можно сделать вывод, что и расстояния между клубками (до тех пор, пока указанные клубки можно рассматривать как сплошные) в реальном растворе также имеют порядок дебаевской длины. Действительно, как показывает само существование полиэлектролитного эффекта (уменьшение размеров клубка с увеличением их концентрации в растворе), в области рассматриваемых концентраций каждый из клубков имеет размеры, существенно меньшие, чем те, которые он мог бы приобрести в разбавленном растворе. Предположим, что в результате каких-либо флуктуаций клубки разошлись на расстояние, существенно превышающее дебаевскую длину. Тогда на соответствующем участке поверхности клубка возникнет некомпенсированная растягивающая сила, которая стремится привести объем клубка к величине, которую он занимает в разбав-

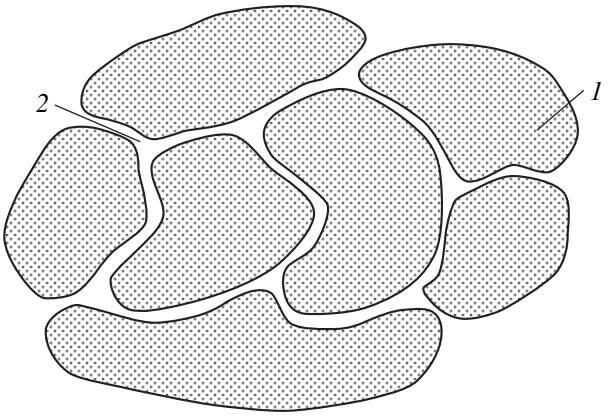


Рис. 5. Схема взаимного расположения полиионных клубков в области выраженного полиэлектролитного эффекта: *1* – область, занятая клубком, *2* – область "свободного" раствора.

ленном растворе. (Как показывают формулы (26) и (27), при удалении клубков на расстояния, большие λ, каждый из них ведет себя как изолированный и, следовательно, указанная сила велика.) Действие указанной силы прекратится только тогда, когда клубки сближаются на расстояние порядка λ, что доказывает высказанное выше утверждение.

Таким образом, взаимное расположение клубков в растворе (по крайней мере до тех пор, пока их можно рассматривать как сплошные) следует уподобить мозаике, показанной на рис. 5. Клубки в такой мозаике занимают максимально возможный объем, а объем пустот определяется произведением площади поверхности на дебаевскую длину.

Важно, что в пределах раствора, свободного от клубков (о существовании таких областей можно говорить, только оставаясь в рамках модельных представлений, так как дебаевская длина в рассматриваемых условиях только на один порядок превосходит длину связи C–C), имеет место выраженная неоднородность и распределения электрического поля, и концентрации носителей заряда. Это непосредственно вытекает из формулы (27), которая показывает, что наибольшие неоднородности приходятся на область вблизи границы клубка протяженностью порядка λ.

Следовательно, электростатические эффекты должны оказывать значительное воздействие на движение макромолекулярных клубков относительно друг друга. Иначе говоря, взаимная сила трения клубков друг о друга в такой системе определяется не только размерами области между клубками, но и строением электрического поля в ней. Поэтому модель, основанная на рассмотрении незаряженных объектов (т.е. модель, основанная на формуле Эйнштейна), для рассматриваемых систем неприменима. Более того, движение клубков в таких системах обязательно должно быть связано с их деформацией: упрощенно говоря, движение означает непрерывную перестройку мозаики, схематически изображенной на рис. 5. Следовательно, на вязкость раствора рассматриваемого типа решающее влияние оказывают два фактора: собственно электростатические эффекты, определяемые размерами области, не занятой макромолекулами, и деформируемость клубков. Первый из этих факторов может быть учтен через параметр подобия [13], а для учета второго требуется последовательное описание упругих свойств полиионов.

Интерпретация результатов эксперимента

Вывод, сделанный в работе [13], о возможности описания вязкости раствора, содержащего высоко- и низкомолекулярные ионы, на основе параметра подобия (1) или (2) остается в силе для случая, когда линейная плотность заряда полимера слабо зависит от условий эксперимента, т.е. если функциональные группы диссоциируют полностью, а влиянием конденсации противоионов [15] можно пренебречь. При рассмотрении частично диссоциирующего полиэлектролита между результатами эксперимента и построениями на основе параметра подобия (1) или (2) наблюдается заметное расхождение.

Отмеченное расхождение можно интерпретировать, отталкиваясь от физической модели [13], на основании которой был получен параметр подобия (1). А именно, при выводе формулы (1) предполагалось, что силы электростатического растяжения клубка полностью определяются свойствами двойного слоя, формируемого на границе клубок–раствор, а силы сжатия не зависят от электростатических эффектов (иначе говоря, силы сжатия зависят только от единственного параметра – плотности звеньев в объеме клубка). Последнее предположение оправдано только при условии, что персистентная длина цепи не зависит от состава раствора, т.е. гибкость макромолекулярной цепи неизменна. Обсудим условия, при ко-

торых персистентную длину можно считать приближенно постоянной.

Схема электростатических взаимодействий, характерных для отдельного фрагмента полиэлектролитной цепи, представлена на рис. 6. Штриховой линией обозначена сфера, имеющая радиус, равный дебаевской длине. В первом приближении можно считать, что взаимодействие между двумя отдельными зарядами, расположенными внутри этой сферы, не испытывает влияния всех остальных заряженных частиц, а взаимодействие между парой зарядов внутри и снаружи этой сферы подвергается сильной экранировке со стороны ионной атмосферы раствора.

Как видно из рис. 6, характер электростатических взаимодействий в пределах нескольких соседних мономерных звеньев определяется соотношением между дебаевской длиной λ и расстоянием между соседними узлами цепи a_{C-C}. Если имеет место сильное неравенство $a_{C-C} \ll \lambda$, то взаимодействие между соседними зарядами не экранировано ионной атмосферой. Эффекты экранировки становятся существенными при условии $a_{C-C} \geq \lambda$.

Для проведения оценок использована формула для дебаевской длины [16]

$$\lambda = \frac{3.06 \times 10^{-8}}{\sqrt{\Gamma}} \text{ (см)},$$

где ионная сила $\Gamma = \frac{1}{2}\sum c_i z_i^2$ выражена в грамм-ионах на один литр, диэлектрическая проницаемость принята равной проницаемости воды ($\varepsilon = 78.6$), $T = 25°C$, длина связи C–C составляет 1.54 Å.

При использованных значениях концентраций диапазон изменения безразмерного отношения $\frac{a_{C-C}}{\lambda}$ составляет 0.05–0.12, следовательно, экранирующее действие сказывается на электростатическом взаимодействии соседних по цепи зарядов только в очень малой степени.

При рассмотрении вязкости раствора, содержащего полиэлектролит, этот фактор можно исключить, если линейная плотность заряда цепи не зависит от условий. Действительно, в данном случае неэкранированные электростатические взаимодействия определяют только изменение персистентной длины по сравнению с незаряженным аналогом. Эта длина остается неизменной при вариациях концентрации как низко-, так и высокомолекулярного электролита. Такой случай в достаточно хорошем приближении реализуется для сильных полиэлектролитов, которые диссоциируют полностью.

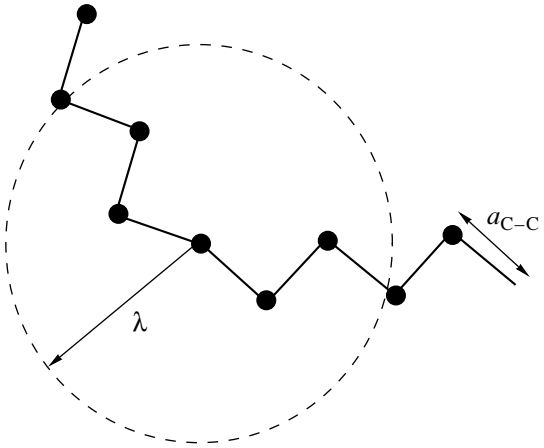


Рис. 6. Схема электростатических взаимодействий в пределах фрагмента полиона.

Напротив, для сравнительно слабых электролитов (к которым, в частности относится слабая ПАК) могут иметь место заметные изменения персистентной длины, а следовательно, и гибкости цепи. Прежде всего это связано с тем, что в результате изменения степени диссоциации, которая для слабых кислот и оснований зависит от концентрации, изменится линейная плотность заряда. Следовательно, для слабых кислот и оснований электростатические эффекты влияют не только на изменения сил растяжения, но и на изменения упругих сил сжатия клубка.

Подчеркнем, что степень диссоциации слабой поликислоты определяется локальным значением концентрации функциональных групп внутри клубка. Значит, эта величина зависит не только от средней концентрации мономерных звеньев в растворе, но и от размеров клубка. Поэтому при последовательном описании приведенной вязкости растворов, содержащих слабые поликислоты или слабые полиоснования, нельзя ограничиться коррекцией параметра подобия на степень диссоциации. Зависимость приведенной вязкости от концентрации определяется более сложным механизмом, для последовательного анализа которого необходим учет изменения гибкости полимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании анализа задачи о распределении электростатического потенциала в растворе, содержащем как низко-, так и высокомолекулярные электролиты, показано, что полиэлектролитный эффект определяется взаимодействием между клубками, отстоящими друг от друга на расстояние порядка дебаевской длины. Это позволяет полагать, что в области выраженного полиэлектролитного эффекта раствор практически полностью заполнен макромолекулярными клубками.

В указанной области имеет место определенная иерархия электростатических взаимодействий, которая может быть интерпретирована как существование двух различных механизмов полиэлектролитного эффекта. Один из них, связанный с формированием двойных слоев на поверхности клубка, полностью аналогичен механизму набухания сильно заряженных гидрогелей и может быть классифицирован как макроскопический. Второй отвечает классической трактовке полиэлектролитного эффекта и сводится к изменению электростатических взаимодействий между соседними фрагментами полиона и его гибкости при изменении концентрации высоко- и низкомолекулярного электролита в растворе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fuoss R.M.* // J. Polym. Sci. 1948. V. 3. № 2. P. 603.
2. *Fuoss R.M.* // Disc. Faraday Soc. 1951. V. 11. № 1. P. 125.
3. *Strauss U.P., Smith E.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72. № 14. P. 2636.
4. *Yang Yu.* // J. Macromol. Sci., Phys. 2004. V. 43. № 4. P. 845.
5. *Rivas B.L., Pereira E.D., Moreno-Villoslada I.* // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. № 1. P. 173.
6. *Mutkumar M.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 24. P. 9142.
7. *Morawetz H.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2002. V. 40. № 4. P. 1080.
8. *Сулейменов И.Э., Форменканов Т.А., Толмачев Ю.А.* // Вестн. Национальной АН Республики Казахстан. 2005. № 6. С. 157.
9. *Сулейменов И.Э., Жантаев Ж.Ш., Будтова Т.В., Намвар Р.А.-А., Бектуров Е.А.* // Изв. Национальной АН Республики Казахстан. Серия физ.-мат. 2005. № 4. С. 173.
10. *Rushing T.S., Hester R.D.* // Polymer. 2004. V. 45. № 5. P. 6587.
11. *Konop A.J., Colby R.H.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 8. P. 2803.
12. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворе. М.: Наука, 1964.
13. *Сулейменов И.Э., Будтова Т.В., Шапенова Э.М., Бельникевич Н.Г., Бектуров Е.А.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 10. С. 1841.
14. *Budtova T.V., Bel'nikevich N.G., Suleimenov I.E., Frencel S.Ya.* // Polymer. 1993. V. 34. № 24. P. 5154.
15. *Manning G.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 3. P. 924.
16. *Скорчелетти В.В.* Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1974.

Mechanisms of Viscosity of Polyacids and Polybases in the Region of Pronounced Polyelectrolyte Effect

I. E. Suleimenov[a, b], E. M. Rustemova[c], and E. A. Bekturov[c]

[a] *Al-Farabi Kazakh National University, ul. Timiryazeva 48, Almaty, 050078 Kazakhstan*

[b] *Institute of Ionosphere, Kamenskoe plato, Almaty, 050020 Kazakhstan*

[c] *Bekturov Institute of Chemical Sciences, Academy of Sciences of Kazakhstan, ul. Ualikhanova 106, Almaty, 050010 Kazakhstan*

e-mail: esenych@yandex.ru

Abstract—The dependence of viscosity of dilute solutions containing high- and low-molecular-mass electrolytes on solute concentrations was studied for completely and partially ionizing polyelectrolytes used as an example. The viscosity of solutions of the completely ionizing polyelectrolytes is described by the generalized Fuoss relationship derived earlier. However, the viscosity of solutions of the incompletely ionizing polyelectrolytes may substantially deviate from the relations derived on the basis of this expression. On the basis of the electrostatic theory of swelling of polyelectrolyte macromolecules, it was shown that the region of the distinct polyelectrolyte effect corresponds to practically complete volume filling by macromolecular coils. The viscosity of a polyelectrolyte solution is determined by two factors, the electrostatic interaction of coils that occur a distance on the order of the Debye length apart one another and the coil deformability. The former factor can completely be described through the similarity criterion corresponding to the generalized Fuoss law, and the latter factor requires that a change in the electrostatic persistence length should be taken into account, as this quantity is directly affected by the degree of charging of the macromolecule backbone.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 3, с. 499–509

УДК 541.64:546.26

ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛИЗАЦИИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ПОЛИМЕРНЫХ ФАЗ

© 2007 г. А. Е. Заикин*, Е. А. Жаринова, Р. С. Бикмуллин***

**Общество с ограниченной ответственностью "ХайТек Консалтинг"*
420087 Казань, ул. Родины, 7

***Казанский государственный технологический университет*
420015 Казань, ул. К. Маркса, 68

Поступила в редакцию 18.05.2006 г.
Принята в печать 25.09.2006 г.

Установлены термодинамические и кинетические причины локализации частиц технического углерода на межфазной границе в смесях полимеров. Выявлены существенные различия в условиях локализации частиц на границе двух высокомолекулярных и двух низкомолекулярных жидкостей, проявляющиеся в определяющем влиянии на локализацию последовательности смешения наполнителя с полимерными компонентами смеси. Это обусловлено неравновесным положением частиц технического углерода на межфазной границе, вызванным в основном высокой энергией десорбции макромолекул с твердой поверхности.

ВВЕДЕНИЕ

Локализация технического углерода (**ТУ**) на границе раздела полимерных фаз в гетерогенных смесях полимеров вызывает интерес как способ повышения электропроводности полимерных материалов [1–12] и улучшения механических свойств смесей полимеров с низкой межфазной адгезией [13–15]. Работ, посвященных изучению причин этого явления, мало.

Sircar с соавторами [2] исследовали большой ряд наполненных ТУ резин на основе бинарных смесей эластомеров. Они обнаружили, что электропроводность смесей хлорбутилкаучука (**ХБК**) с бутадиен-нитрильным каучуком (**СКН**), ХБК с полихлоропреном (**ПХП**), СКН с ПХП и НК с ПХП выше электропроводности отдельно взятых полимерных компонентов с аналогичным содержанием ТУ. Ссылаясь на работы Marsh [1], он объяснил повышение электропроводности локализацией ТУ на границе между полимерами. Локализация имеет место только для пар полимеров, существенно отличающихся по химическому строению. Было высказано предположение, что локализация наблюдается в тех смесях полимеров, компоненты которых имеют большую разницу в энергиях взаимодействия с ТУ. В четырех перечисленных выше смесях такая разница, по мнению авторов, имеется, хотя ее никак не определяли. Однако Sircar не смог объяснить отсутствие локализации ТУ на границе раздела фаз для смесей ПВХ с ХБК, ПВХ с СКН и синтетический каучук этиленпропилендиеновый (**СКЭПТ**) с СКН, хотя, как он считал [2], эти смеси отвечают выдвинутому выше условию. Отсутствие локализации в этих парах Sircar связал с очень высокой вязкостью ПВХ и СКЭПТ.

Другой коллектив авторов [5–8] на основании измерения электропроводности и результатов электронной микроскопии смесей ПС с ПЭ, ПС со СКЭПТ и ПС с полиизопреном (**ПИП**) выдвинул противоположную гипотезу: локализация ТУ на границе раздела между полимерными фазами имеет место только в том случае, когда полимерные компоненты смеси характеризуются низкими и приблизительно равными энергиями взаимодействия с поверхностью наполнителя. Вывод о близости энергий взаимодействия ПС и ПЭ с поверхностью ТУ был сделан на основании квантово-химических расчетов. Отсутствие локализации ТУ на границе в смеси между ПС и ПБ авторы объяснили более высоким сродством ПБ к поверхности ТУ по сравнению с ПС [8]. Однако это сродство они никак не оценивали.

Липатов с сотрудниками [3] наблюдали при помощи электронной микроскопии локализацию

E-mail: azaikin@mail.ru (Заикин Александр Евгеньевич).

Таблица 1. Характеристики используемых полимеров

Полимер	Плотность, г/см^3	Эффективная вязкость, Па с (413 K, 15 с$^{-1}$)	$M \times 10^{-3}$	Примечание
ПЭВД	0.922	2900	37 (η)	ПТР 2.1 г/10 мин (463 K, 2.16 кг)
ПП	0.91	2500 (463 K)	–	ПТР 3.2 г/10 мин (503 K, 2.16 кг)
ПУ	1.21	3500	–	OH : NCO = 1.01
ПИБ	0.91	11300	118 (η)	
ПС	1.05	9800 (433 K)	190 (*w*)	
ПММА	1.19	11200 (433 K)	150 (η)	
СЭВА	0.950	980	15.5 (*w*)	Содержит 28.9 мас. % винилацетата
СКН	0.986	Муни 54 (373 K)	220 (*w*)	Содержит 40 мас. % акрилонитрила
ПВА	1.19	–	140 (η)	
ПДМС	0.98	–	560 (η)	
ПХП	1.22	–	170 (η)	Вязкость по Муни 62 (373 K)

Примечание. ПТР – показатель текучести расплава, η – средневязкостная ММ, *w* – среднемассовая ММ.
ПУ на основе полиокситетраэтиленгликоля, 4,4-дифенилметандиизоцианата и 1,4-бутандиола. СЭВА – сополимер этилен–винилацетат.

ТУ на границе между фазами смеси ПЭ с сополимером формальдегида с диоксоланом, причем локализация имела место только в случае предварительного смешения ТУ с сополимером формальдегид–диоксалан. Они предположили, что наполнитель вытесняется на границу раздела полимерных фаз в процессе кристаллизации компонентов смеси.

Sumita с соавторами [9] наблюдали повышенную электропроводность смесей ПЭ с ПММА и ПП с ПММА по сравнению с отдельно взятыми полимерами при равном содержании в них ТУ. Они высказали предположение, что в смесях имеет место локализация ТУ на межфазной границе. По их мнению, условия и причины такой локализации аналогичны известным термодинамическим условиям локализации твердых частиц на границе двух жидкостей [16]:

$$-1 < (\sigma_{13} - \sigma_{23})/\sigma_{12} = \cos\theta < 1, \qquad (1)$$

где σ_{13} – поверхностное натяжение на границе первой жидкости с твердой поверхностью, σ_{23} – поверхностное натяжение на границе второй жидкости с твердой поверхностью, σ_{12} – поверхностное натяжение между жидкостями, θ – угол смачивания.

Однако позже [10], прибегнув к электронной микроскопии, эти авторы пришли к выводу, что повышенная электропроводность той же смеси связана с локализацией ТУ в одной из полимерных фаз.

Представляло интерес изучить явление локализации дисперсных частиц наполнителя на границе раздела фаз в гетерогенных смесях полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика исследуемых полимеров приведена в табл. 1.

Использовали также образцы ПЭ высокого давления с другими значениями показателя текучести расплава.

Применяли печной масляный ТУ марки П267 с удельной адсорбционной поверхностью 250 м^2/г, средним размером первичных агрегатов 28 нм, их плотностью 1.8 г/см^3 и удельным объемным электрическим сопротивлением $\rho = 1.5 \times 10^{-3}$ Ом см (при уплотнении порошка ТУ до 0.5 г/см^3). Низкомолекулярные жидкости очищали перегонкой.

Теплоту смачивания ΔH технического углерода жидкостями определяли на калориметре DAK1-1A при 298 K. ТУ предварительно сушили, запаивали под вакуумом в тонкостенную стеклянную ампулу, которую затем разбивали в среде жидкости, и определяли количество выделившегося тепла на единицу поверхности наполнителя.

Смешение полимеров с ТУ осуществляли на лабораторных вальцах в расплаве полимеров при 433 ± 5 K (для ПП при 453 K). Смешение вели в две стадии. Предварительно весь ТУ смешивали с одним из полимеров, а затем добавляли второй полимер. Время смешения на каждой стадии составляло 5 мин.

Полимерные образцы для измерения удельного объемного электрического сопротивления ρ готовили прессованием на гидравлическом прессе при 443 ± 3 K (для ПП при 463 K) и выдержке под давлением 30 МПа в течение 300 ± 5 с. Величину ρ при ее значении менее 1×10^6 Ом см определяли при 293 K потенциометрическим методом (ISO 1853-75) на полосках длиной 100 мм, шириной 10 мм и толщиной 1.2 мм; разность потенциалов снималась с участка 20 мм. Разброс результатов между параллельными опытами при этом составил ±18%. При электросопротивлении полимера более 1×10^6 Ом см значение ρ находили по ISO 2878-78 на пластинах толщиной 1.2 мм и площадью 16 $см^2$. При этом электроды из нержавеющей стали припрессовывали к пластине с обеих сторон по всей площади. Измерение проводили при помощи тераомметра Е6-13А при разности потенциалов на электродах 10 В. Разброс значений ρ между параллельными опытами ±31%.

Распределение ТУ в смесях полимеров изучали с помощью оптического микроскопа МБИ-9 в проходящем свете на тонких срезах прессованных образцов [11]. Срезы толщиной 3–5 мкм получали, используя микротом “Tesla WS-500”. Степень увеличения устанавливали масштабированием по снимкам микрометрической линейки ОМП, полученным при тех же условиях, что и снимки смесей полимеров.

Прочность связи между наполнителем и полимером определяли по приращению усилия отслаивания ΔF исследуемого полимера от частиц наполнителя, закрепленных в матрице из другого полимера – ПП, при повышении содержания наполнителя в матрице с 0 до 42 об. % [14]. Для этого ТУ смешивали с расплавом ПП, и из этой смеси прессовали пластинку. С поверхности пластинки удаляли при помощи абразива слой полимера для обнажения поверхности ТУ. Затем на пластинку наносили из раствора слой исследуемого полимера. После удаления растворителя измеряли усилие отслаивания нанесенного полимера от поверхности пластины.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Хорошо известно, что полимеры, наполненные ТУ, проводят электрический ток только при концентрации ТУ выше порога перколяции $\varphi_{пер}$ (табл. 2). Известно также, что в гетерогенной смеси полимеров ТУ распределяется неравномерно между полимерными фазами: ТУ почти полностью остается в фазе того полимерного компонента, с которым был смешан предварительно [1, 2, 10–12]. Если концентрация ТУ в одной из полимерных фаз смеси равна нулю или очень мала, а во второй фазе она меньше $\varphi_{пер}$, то смесь может проводить электрический ток только при условии, что часть ТУ локализована на границе фаз, его концентрация там достигла порога перколяции, и граница фаз непрерывна [12]. Это позволяет по уровню электропроводности смесей с таким содержанием и распределением ТУ судить о наличии локализации ТУ на межфазной границе.

При условии, что ТУ локализован в одной из полимерных фаз и его концентрация в данной фазе немного ниже $\varphi_{пер}$, было проанализировано большое количество бинарных смесей наполненных полимеров (табл. 2). Для локализации ТУ в одной из фаз смеси изменяли последовательность смешения ТУ с полимерами. ТУ сначала вводили в один из полимерных компонентов смеси, а только потом добавляли второй полимерный компонент.

Из табл. 2 видно, что повышенная электропроводность имеет место только для тех смесей и последовательностей смешения компонентов, для которых ТУ локализуется на границе раздела фаз (рис. 1). Локализация ТУ на границе между полимерами имеет место далеко не во всех смесях. Для подавляющего большинства смесей наличие или отсутствие локализации зависит от последовательности смешения компонентов.

Все смеси, приведенные в табл. 2, по наличию эффекта сверхаддитивной электропроводности и влиянию на нее последовательности смешения компонентов можно разделить на три группы.

К первой группе относятся смеси, для которых эффект сверхаддитивной электропроводности

Таблица 2. Электропроводность систем (П 1 + ТУ) + П 2

Фаза П 1 + ТУ (50 об. %)	Фаза П 2 (50 об. %)	$\varphi_{пер}$ ТУ для П 1, об. %	Содержание ТУ в фазе П 1, об. %	ρ фазы П 1 + ТУ, Ом см	ρ фазы П 2, Ом см	ρ смеси, Ом см
Смеси, в которых локализация ТУ на границе фаз имеет место только из одной из фаз						
ПЭ + ТУ	ПУ	6.8	5.3	$>1 \times 10^{12}$	3×10^{10}	1.3×10^{4}
ПУ + ТУ	ПЭ	10	8.5	7×10^{7}	$>1 \times 10^{12}$	9×10^{8}
ПЭ + ТУ	СКН	6.8	5.3	$>1 \times 10^{12}$	3×10^{9}	5.9×10^{4}
СКН + ТУ	ПЭ	16.5	15.5	4×10^{7}	$>1 \times 10^{12}$	2×10^{9}
ПЭ + ТУ	ПХП	6.8	5.3	$>1 \times 10^{12}$	3×10^{10}	2×10^{4}
ПХП + ТУ	ПЭ	18	16	3×10^{8}	$>1 \times 10^{12}$	1×10^{11}
ПС + ТУ	ПММА	11.5	9.3	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$	3.21×10^{3}
ПММА + ТУ	ПС	15.5	14	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$
СЭВА + ТУ	ПС	5	2.7	1.5×10^{11}	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$
ПС + ТУ	СЭВА	11.5	9.3	$>1 \times 10^{12}$	7×10^{11}	7.2×10^{2}
ПЭ + ТУ	ПДМС	6.8	5.3	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$	3×10^{4}
ПДМС + ТУ	ПЭ	4	3	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$
ПС + ТУ	ПДМС	11.5	9.3	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$	2.2×10^{3}
ПДМС + ТУ	ПС	4	3	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$
ПИБ + ТУ	ПДМС	8.6	6.5	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$	2×10^{7}
ПДМС + ТУ	ПИБ	4	3	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$
Смеси, в которых локализация ТУ на границе фаз имеет место из обеих фаз						
ПЭ + ТУ	ПС	6.8	5.3	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$	6×10^{9}
ПС + ТУ	ПЭ	11.5	9.3	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$	4×10^{4}
ПП + ТУ	ПС	5.3	4.2	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$	6.3×10^{8}
ПС + ТУ	ПП	4.2	3.6	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$	6.9×10^{3}
ПЭ + ТУ	СЭВА	6.8	5.3	$>1 \times 10^{12}$	8×10^{11}	1×10^{7}
СЭВА + ТУ	ПЭ	5	2.7	1.5×10^{11}	$>1 \times 10^{12}$	5×10^{8}
Смеси, в которых локализация ТУ на границе фаз очень незначительна						
ПЭ + ТУ	ПИБ	6.8	5.3	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$
ПИБ + ТУ	ПЭ	8.6	6.5	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$
ПЭ + ТУ	ПП	5.9	4.8	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$
ПП + ТУ	ПЭ	5.3	4.2	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$

Примечание. П 1 – полимер 1, П 2 – полимер 2 в смеси.

характерен лишь при определенной последовательности смешения компонентов.

Вторая группа включает смеси, для которых пониженное значение ρ наблюдается при предварительном введении ТУ в любой из полимерных компонентов, но последовательность смешения компонентов оказывает очень сильное влияние на степень снижения ρ.

В третью группу входят смеси, не обладающие электропроводящими свойствами ни при одной из двух последовательностей смешения компонентов.

Логично предположить, что процесс локализации частиц твердого наполнителя на границе между полимерами, как и между низкомолекулярными фазами, полностью определяется термодинамикой конкурентного смачивания твердой частицы этими фазами, как и предполагал Sumita [9].

Явление локализации твердых частиц между низкомолекулярными фазами достаточно хорошо изучено, например, при стабилизации эмульсий высокодисперсными порошками (бентонитовыми глинами, кремнеземами) или при флотации порошков (на границе вода–воздух, масло–вода) [16].

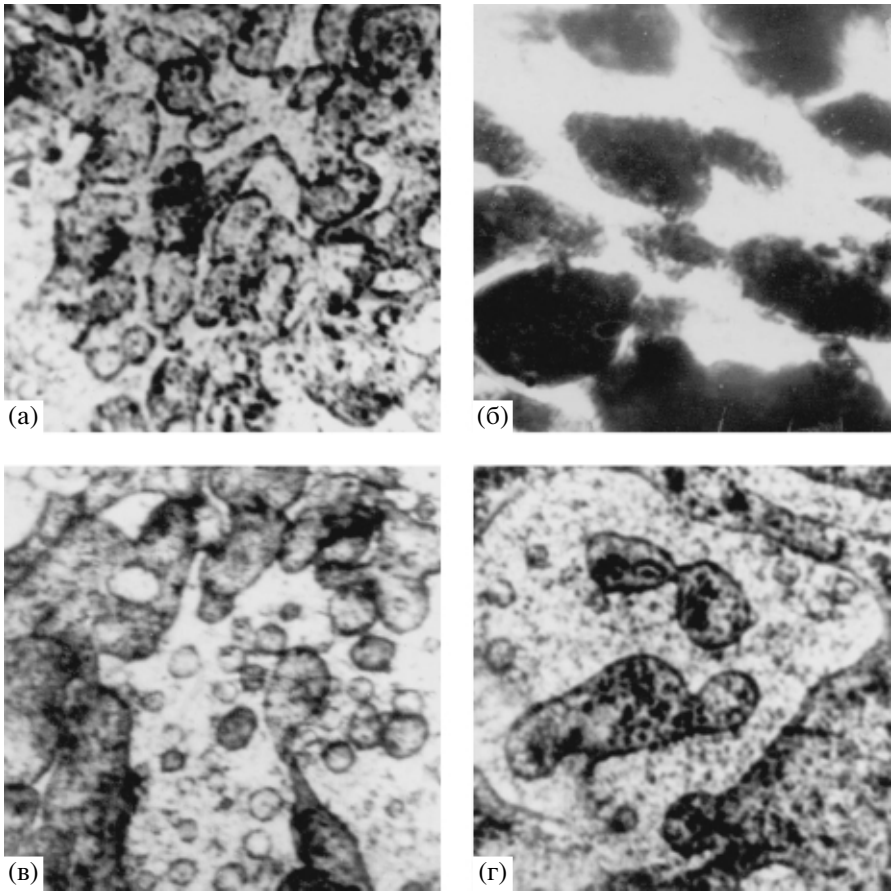


Рис. 1. Распределение ТУ в смесях (ПЭ + ТУ) + ПУ (а), (ПУ + ТУ) + ПЭ (б), (ПС + ТУ) + ПЭ (в), (ПЭ + ТУ) + ПДМС (г). Увеличение 1200. Здесь и на рис. 4 и 5 взятие компонентов в скобки означает их предварительное смешение.

Термодинамические условия (1) локализации твердых высокодисперсных частиц между низкомолекулярными фазами (рис. 2) вытекают из закона Юнга [16]. Полимеры при смешении и прессовании тоже являются высоковязкими жидкостями, следовательно, это правило должно быть применимо и к ним.

Из приведенных условий $-1 < \cos\theta < 1$ ($0° < \theta < 360°$) следует, что такая локализация термодинамически выгодна при любом угле смачивания твердой поверхности жидкими фазами, кроме значения угла θ, равного нулю (рис. 2). Значит, в подавляющем большинстве случаев наполнитель должен локализоваться на границе раздела фаз.

Выполнимость условия (1) для смесей полимеров трудно проверить, поскольку отсутствуют данные о межфазном натяжении на границе наполнитель–полимер. Но имеется экспериментальный факт, который даже на качественном уровне не согласуется с данным условием – это наличие зависимости локализации ТУ на границе от последовательности смешения компонентов. При выполнении условия (1) локализация твердых частиц на границе должна наблюдаться независимо от порядка смешения компонентов. Из-

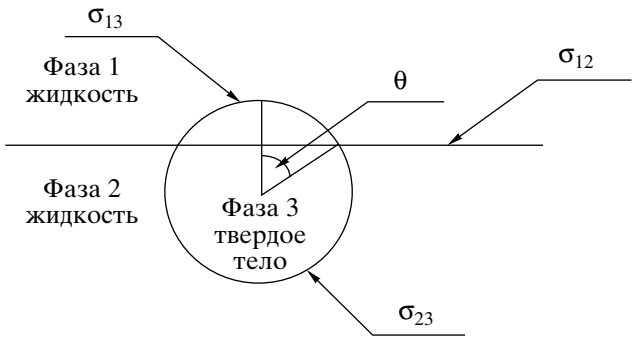


Рис. 2. Схематическое представление твердой частицы сферической формы на границе раздела двух жидкостей.

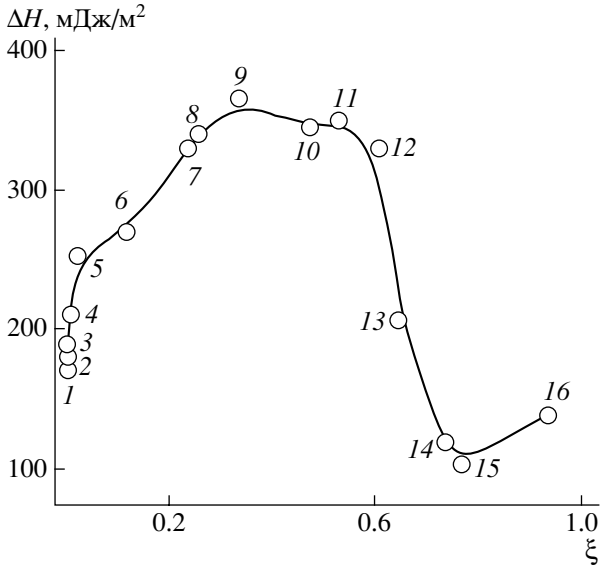


Рис. 3. Зависимость теплоты смачивания ТУ марки П267 жидкостями от их полярности: *1* – четыреххлористый углерод, *2* – *н*-гексан, *3* – 2,2,4-триметилпентан, *4* – этилбензол, *5* – толуол, *6* – 1-хлорбутан, *7* – ММА, *8* – ТГФ, *9* – этилацетат, *10* – гексанол-1, *11* – ДМФА, *12* – ацетонитрил, *13* – этанол, *14* – этиленгликоль, *15* – глицерин, *16* – вода.

вестно, что локализация ТУ на границе двух низкомолекулярных жидкостей не зависит от последовательности смешения компонентов [16].

Справедливость условия (1) не вызывает сомнения лишь в том случае, когда частица наполнителя занимает на границе наиболее выгодное термодинамическое положение (рис. 2), т.е. когда в системе имеет место термодинамическое равновесие. Равновесное положение частицы (рис. 2) не зависит от того, из какой фазы частица перераспределилась на границу между полимерами. Влияние последовательности смешения на положение частицы на границе свидетельствует о том, что в исследуемых полимерных системах и при используемых режимах приготовления образцов (смешение и прессование) термодинамически равновесного расположения частицы на границе не достигается. Такая ситуация весьма характерна для высокомолекулярных систем вследствие их очень высокой вязкости.

Следует отметить, что в большинстве цитируемых выше работ [2, 4, 5–10] ТУ вводили в готовую смесь полимеров, и вопрос о влиянии последовательности смешения наполнителя с полимерными компонентами на его локализацию на границе фаз никак не затрагивался.

Для выявления особенностей локализации ТУ на межфазной границе в смесях полимеров очевидна необходимость определения энергии адсорбционного взаимодействия полимеров с поверхностью ТУ (энергии адгезии полимер–наполнитель). Однако простых и достоверных методов оценки эффективности взаимодействия полимеров с поверхностью высокодисперсных порошков не разработано. Вместе с тем понятно, что энергия адсорбционного взаимодействия низкомолекулярных аналогов полимеров с твердой поверхностью, зависящая от поверхностной энергии твердого тела и химической природы адсорбента, сопоставима с энергией взаимодействия, характерной для полимеров [18, 19]. Это позволяет по энергиям взаимодействия низкомолекулярных аналогов качественно судить об относительной эффективности адсорбционного взаимодействия соответствующих полимеров с поверхностью ТУ. Эффективность взаимодействия жидкостей (низкомолекулярных аналогов полимеров) с поверхностью ТУ оценивали по теплоте смачивания (теплоте адгезии).

Как видно из рис. 3, теплота смачивания ΔH поверхности ТУ сложным образом зависит от полярности ξ жидкости. Полярность полимеров и жидкостей рассчитывалась как

$$\xi = (\delta_p^2 + \delta_h^2)/\delta^2, \qquad (2)$$

где δ – параметр растворимости жидкости (Хансена) [20, 21], δ_p и δ_h – его полярная и обусловленная водородной связью составляющие.

С увеличением ξ теплота смачивания ТУ марки П267 изменяется экстремально с максимумом в области $\xi = 0.33$. Эта величина неплохо согласуется с литературными значениями полярности поверхности двух других марок ТУ, для которых величина $\xi = 0.43$ и 0.38 [20, 21]. Рост ΔH до определенного значения ξ обусловлен образованием помимо дисперсионных еще и водородных, а также донорно-акцепторных связей с кислородсодержащими группами на поверхности ТУ. Дальнейшее снижение ΔH вызвано, по-видимому, уменьшением энергии дисперсионного взаимодействия высокополярных жидкостей. Экстремальная зависимость энергии взаимодей-

Таблица 3. Характеристики взаимодействия полимеров и их низкомолекулярных аналогов с ТУ марки П267

Полимер	ξ [17, 20, 21, 23]	ΔF*, кН/м	Низкомолекулярный аналог	ξ [20, 21, 23]	ΔH, мДж/м^2
ПЭ	0	0.025	*н*-Гексан	0	170
ПИБ	0	0.02	2,2,4-Триметилпентан	0	175
ПС	0.012	0.015	Этилбензол	0.0076	205
СКД	0.003	0.15	Гексен-1	–	180
ПДМС	0.04**	0.03	Октаметилциклотетрасилоксан	0.04	200
СЭВА	–	0.3	–	–	–
СКН	–	0.46	–	–	–
ПХП	0.11**	0.65	1-Хлорбутан	0.11	270
ПУ	–	1.17	–	–	–
ПВА	0.33	2	Этилацетат	0.33	365

* ΔF прирост усилия отслаивания полимера от пластинки из ПП при увеличении содержания в ней ТУ от 0 до 42 об. %.
** Рассчитано по соотношению полярной и дисперсионной составляющих поверхностного натяжения [17].

ствия органических жидкостей с поверхностью ряда оксидов металлов от полярности жидкостей отмечалась ранее [22].

Полученные данные свидетельствуют о том, что увеличение полярности полимеров ξ от нуля до 0.33–0.35 должно вести к повышению энергии их адсорбционного взаимодействия с ТУ.

Об относительной эффективности взаимодействия между полимером и наполнителем судили также косвенно по удельному усилию отслаивания ΔF полимера от наполнителя [14]. Как видно из табл. 3, с увеличением полярности полимеров их адгезия к наполнителю возрастает и в качественном отношении хорошо коррелирует с эффективностью их взаимодействия с ТУ по данным о теплоте смачивания. По результатам этих измерений наиболее низкими и близкими значениями энергии адсорбционного взаимодействия с поверхностью ТУ обладают ПЭ, ПИБ, ПП, ПС, ПДМС. Остальные полимеры располагаются в следующий ряд по возрастанию эффективности их взаимодействия с ТУ: СЭВА–СКН–ПХП–ПУ–ПВА.

Анализ результатов (табл. 2) показывает, что при наличии существенной разницы в адгезии полимерных компонентов смеси к ТУ его перераспределение на границу идет только из фазы, характеризующейся более низкой адгезией к наполнителю (из ПЭ на границу с ПУ, из ПЭ к СКН, из ПЭ к ПХП, из ПС к ПММА), и никогда не наблюдается перераспределение ТУ на границу из фазы полимера с более высокой энергией адгезии.

Однако это условие неприменимо для смесей полимеров с близкими энергиями адгезии к наполнителю, таких как ПЭ + ПДМС, ПС + ПДМС, ПИБ + ПДМС, ПЭ + ПС, ПС + ПП. В этих смесях перенос ТУ на границу идет из фазы полимера, характеризующегося более высокой величиной энергии когезии: из ПС к границе с ПЭ и с ПДМС, и из ПЭ к границе с ПДМС. Перенос ТУ из фазы с низкой энергией когезии или отсутствует совсем (из фазы ПДМС к границе с ПЭ, ПС, ПИБ) или идет в незначительных количествах, если полимерные компоненты мало различаются по величине энергии когезии (из фазы ПЭ или ПП к границе с ПС). Ниже приведены значения энергии когезии полимеров при 433 K [17, 23]: σ = 13.0 (ПДМС), 20.0 (ПП, при 463 K), 23.0 (ПУ, для низкоэнергетического блока сополимера), 24.8 (ПИБ), 25.1 (ПЭ) и 24.0 (ПЭ, при 463 K), 26.2 (сополимер этилен–винилацетат), 26.3 (ПВА), 29.9 (ПС), 30.5 (ПММА), 31.5 мН/м (ПХП).

Известно [16], что смачивающая способность жидкостей в равной степени возрастает как с увеличением их адгезии к поверхности, так и с уменьшением их энергии когезии. С учетом уравнения Дюпре, условие (1) можно записать в следующем виде:

$$-1 < (\sigma_1 - \sigma_2 + w_{a2} - w_{a1})/\sigma_{21} = \cos\theta < 1, \qquad (3)$$

где σ_1 и σ_2 – поверхностное натяжение первой и второй жидкости на границе с воздухом, w_{a1} и

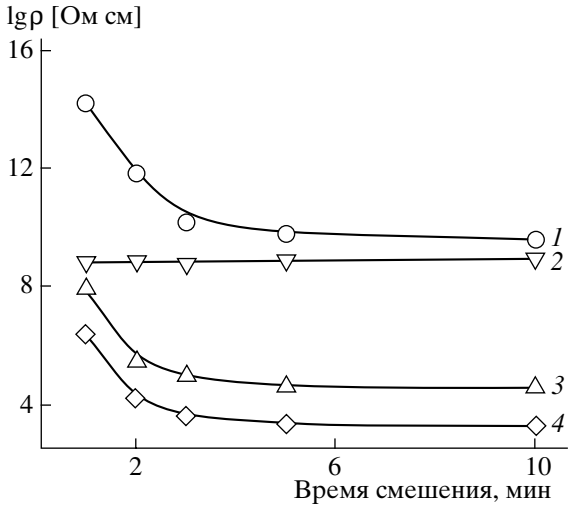


Рис. 4. Зависимость ρ смесей (ПЭ + ТУ) + ПС (*1*), (ПУ + ТУ) + ПЭ (*2*), (ПС + ТУ) + ПЭ (*3*), (ПЭ + ТУ) + ПУ (*4*) от продолжительности смешения. Содержание ТУ 5.0, 8.5 и 9.3 об.% в фазах ПЭ, ПУ и ПС соответственно. Соотношение полимеров 1 : 1.

w_{a2} – энергия адгезии первой и второй жидкости к твердой поверхности.

Преимуществом в смачивании поверхности обладает жидкость с большей адгезией к этой поверхности и меньшим поверхностным натяжением (меньшей энергией когезии). А в условиях близости энергий взаимодействия полимеров с поверхностью лучшую смачивающую способность имеет полимер с меньшим поверхностным натяжением (меньшей энергией когезии) [16].

Отсюда следует, что для всех изученных пар полимеров перераспределение ТУ на межфазную границу эффективно идет только из фазы полимера, характеризующегося более низкой способностью смачивать поверхность наполнителя. Перераспределение ТУ из фазы полимера с более высокой смачивающей способностью на границу имеет место только при небольшой разнице в смачивающей способности полимерных компонентов и выражено в меньшей степени. Такой вывод определяет условия локализации наполнителя на межфазной границе в смеси полимеров.

Как уже отмечалось, главная причина влияния последовательности смешения компонентов на степень локализации ТУ на межфазной границе – неравновесное положение частиц ТУ на границе. Такое положение частиц на межфазной границе обусловлено высокой вязкостью расплава полимера и коротким временем формирования образца. Можно попытаться приблизить систему к более равновесному состоянию, например, увеличением времени формирования образца (времени смешения и времени прессования) или снижением вязкости системы.

Исследование кинетики перераспределения наполнителя на границу показало, что этот процесс для всех смесей заканчивается на второй-третьей минуте смешения (рис. 4). Увеличение времени смешения до 30 мин не приводит к появлению локализации наполнителя на границе в тех случаях, когда ее не было на третьей минуте смешения, напротив, при времени смешения свыше 10 мин электросопротивления многих смесей незначительно возрастают.

Повышение продолжительности прессования более 5 мин (до 30 мин) незначительно снижает электросопротивление тех смесей, в которых имелась локализация ТУ на границе. Необходимо отметить, что снижение электросопротивления в процессе прессования характерно и для саженаполненных композиций на основе одного полимера и связано с протеканием процесса коагуляции частиц ТУ с образованием ими пространственной сетчатой структуры [24]. Однако для тех систем, в которых локализации не было после 5 мин прессования, она не наблюдается даже после выдержки при прессовании в 30 мин.

Ускорению процесса достижения равновесного положения частицы на границе должно способствовать уменьшение вязкости η системы. Снижение вязкости смеси заметно повышает ее электропроводность (рис. 5), но только для систем, в которых локализация имела место и при большей вязкости (табл. 2). Надо отметить, что уменьшение вязкости любого полимера, наполненного ТУ, тоже ведет к падению его электросопротивления, что связано с облегчением процесса формирования коагуляционной сетчатой структуры частицами ТУ [24]. Но в тех системах, в которых локализации не наблюдалось (по данным табл. 2), уменьшение вязкости смеси не способствовало ее появлению.

Таким образом, увеличение продолжительности формирования образца и снижение вязкости системы не приводят к сколь-либо заметному уменьшению влияния последовательности сме-

шения компонентов на наличие локализации ТУ на межфазной границе. Следовательно, нельзя объяснить столь сильное влияние последовательности смешения компонентов и неравновесное положение частиц ТУ на границе только высокой вязкостью системы и недостаточностью времени формирования образца. Очевидно, имеются другие причины этого влияния, которые рассматриваются ниже.

Предварительно уточним, что локализация дисперсной частицы на границе означает, что на ней адсорбированы макромолекулы обоих полимеров. Тогда перераспределение частицы из фазы на границу говорит о том, что на ее поверхности произошла частичная замена макромолекул предварительно адсорбированного полимера на макромолекулы второго полимера. Замещение сопряжено с преодолением энергетического барьера десорбции макромолекул с твердой поверхности, который для части макромолекул весьма высок [25].

О высокой энергии адсорбции макромолекул свидетельствует много экспериментальных фактов. Известно, в частности, что значительная часть адсорбированных на твердой поверхности из раствора макромолекул не удаляется с нее даже при последующем многократном смывании их этим же растворителем [25] или кипячении в нем [26].

Высокую энергию адсорбции макромолекул связывают с их способностью к многосегментной адсорбции, результатом которой является наличие широкого спектра энергий адсорбции [25, 26]. На поверхности наполнителя всегда имеется некоторая доля макромолекул со сравнительно низкой энергией адсорбции (с малым числом контактов или площадью контакта с поверхностью) [25]. Эти макромолекулы могут быть сравнительно легко замещены при столкновении частиц с макромолекулами другого полимера. Преодолеть активационный барьер десорбции макромолекулам помогают высокие сдвиговые напряжения, действующие при смешении. В результате на частице наполнителя оказываются адсорбированы макромолекулы обоих полимеров, и она попадает на границу раздела фаз. Если какая-то часть адсорбировавшихся макромолекул второго полимера обладает высокой энергией адсорбции, то уход частицы с границы становится затруднен-

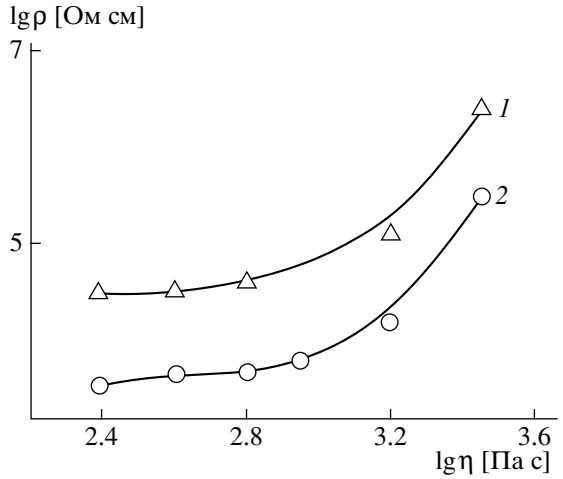


Рис. 5. Зависимость ρ систем (ПС + ТУ) + ПЭ (*1*) и (ПЭ + ТУ) + ПУ (*2*) от эффективной вязкости ПЭ. Концентрация ТУ 8.5 (*1*) и 5.4 об. % (*2*) в фазах ПС и ПЭ.

ным. В результате происходит накопление частиц наполнителя на границе.

Из-за сложности замены на твердой поверхности одних макромолекул другими вероятность достижения частицей наполнителя равновесного положения на границе раздела фаз очень мала. Следовательно, многосегментная адсорбция макромолекул является основной причиной неравновесного положения частиц наполнителя на границе раздела фаз.

Высокая энергия адсорбции макромолекул на твердой поверхности приводит к тому, что наполнитель практически полностью остается в фазе того полимерного компонента, в который был введен первоначально, и очень незначительно перераспределяется в другую фазу смеси даже под действием мощных сдвиговых напряжений [27]. В смеси низкомолекулярных жидкостей такого явления не наблюдается.

Полное отсутствие перераспределения ТУ на межфазную границу из фазы полимера с высокой энергией адгезии (из ПУ, СКН, ПХП, ПММА) на границу с полимером, характеризующимся низкой энергией адгезии (ПЭ, ПС, ПП), по-видимому, обусловлено тем, что вновь адсорбированные макромолекулы с низкой адгезией не способны долго удерживаться на поверхности наполнителя в условиях воздействия деформации сдвига. В результате накопления частиц наполнителя на границе раздела полимерных фаз не происходит.

Малая вероятность полной десорбции макромолекул с твердой поверхности позволяет предположить, что при определенных условиях локализация наполнителя на границе раздела полимерных фаз возможна, если даже условие (1) не выполняется. Такое может иметь место, если наполнителю термодинамически выгоднее находиться полностью в фазе полимера с высокой смачивающей способностью, а он предварительно введен в фазу полимера с низкой смачивающей способностью. В данном случае термодинамически выгодно перераспределение ТУ из фазы в фазу. Но для этого необходима полная замена на поверхности наполнителя макромолекул предварительно адсорбированного полимера на макромолекулы второго полимера. Однако такая замена по описанным выше причинам маловероятна, более вероятна частичная замена, которая приводит к локализации наполнителя на границе.

Рассмотрим смеси, отнесенные, по данным табл. 2, к третьей группе, в которых локализация ТУ на границе не происходит. В смесях ПЭ + + ПИБ, ПЭ + ПП полимерные компоненты имеют близкие значения энергии когезии и близкую смачивающую способность. Эти пары характеризуются очень низким межфазным натяжением [17]. Значит, энергетическая выгодность локализации частиц наполнителя на границе в указанных смесях невысока. Как следствие, концентрация ТУ на границе в смесях очень незначительно превышает концентрацию ТУ в полимере. Так, если ТУ находится только в одном из полимерных компонентов и его содержание в нем на 1.5 об. % ниже $\varphi_{пер}$, то концентрация ТУ на границе не достигает порога перколяции (табл. 2). Но если концентрация ТУ в фазе меньше $\varphi_{пер}$ на 0.3%, то смеси ПЭ + ПП и ПЭ + ПИБ проводят электрический ток и имеют $\rho = 8 \times 10^3$ и 2×10^4 Ом см соответственно.

Таким образом, перераспределение частиц ТУ на границу между полимерами обусловлено термодинамической выгодностью этого процесса. В отличие от перераспределения частиц на границу между низкомолекулярными жидкостями перераспределение на границу между высокомолекулярными жидкостями определяющим образом зависит от последовательности смешения ТУ с полимерными компонентами. Это связано с неравновесным положением частиц на границе между полимерными фазами и обусловлено высокой энергией десорбции макромолекул с твердой поверхности. Перераспределение ТУ на границу раздела эффективно идет только из фазы полимера, характеризующегося более низкой способностью смачивать поверхность наполнителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Marsh P.A., Voet A., Price L.D., Mullens T.J.* // Rubber Chem. Technol. 1968. V. 41. № 2. P. 344.
2. *Sircar A.K.* // Rubber Chem. Technol. 1981. V. 54. № 4. P. 820.
3. *Липатов Ю.С., Мамуня Е.П., Гладырева И.А., Лебедев Е.В.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 7. С. 1483.
4. *Липатов Ю.С., Мамуня Е.П., Гладырева И.А., Лебедев Е.В.* // Композиционные полимерные материалы. 1983. Вып. 17. С. 9.
5. *Gubbels F., Jerome R., Teyssie Ph., Vanlathen E., Deltour R., Calderone A., Parente V., Bredas J.L.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 7. P. 1972.
6. *Gubbels F., Blacher S., Vanlathem E., Jerome R., Deltour R., Brouers F., Teyssie Ph.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 4. P. 1559.
7. *Soares B.G., Gubbels F., Jerome R., Teyssie Ph., Vanlathen E., Deltour R.* // Polym. Bull. 1995. V. 35. № 1–2. P. 223.
8. *Soares B.G., Gubbels F., Jerome R., Vanlathen E., Deltour R.* // Rubber Chem. Technol. 1997. V. 70. № 1. P. 60.
9. *Sumita M., Sakata K., Asai S., Miyasaka K., Nakagawa H.* // Polym. Bull. 1991. V. 25. № 2. P. 265.
10. *Sumita M., Sakata K., Hayakawa Y., Asai S., Miyasaka K., Tanemura M.* // Colloid Polym. Sci. 1992. V. 270. № 2. P. 134.
11. *Павлий В.Г., Заикин А.Е., Кузнецов Е.В., Михайлова Л.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. Вып. 5. С. 84.
12. *Заикин А.Е., Миндубаев Р.Ю., Архиреев В.П.*// Высокомолек. соед. Б. 1999.Т. 41. № 1. С. 128.
13. *Павлий В.Г., Заикин А.Е., Кузнецов Е.В.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 447.
14. *Заикин А.Е., Галиханов М.Ф., Архиреев В.П.* // Механика композиционных материалов и конструкций. 1998. Т. 4. № 3. С. 55.
15. *Заикин А.Е., Галиханов М.Ф., Зверев А.В., Архиреев В.П.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 4. Р. 847.

16. *Адамсон А.* Физическая химия поверхности. М.: Мир, 1979. С. 371, 397.

17. *Wu S.* Polymer Blends / Ed. by Paul D.R., Newmen S. New York: Acad. Press, 1978. V. 1. Ch. 6.

18. *Краус Дж.* // Усиление полимеров. М.: Химия, 1968. Гл. 4.

19. *Dannenberg E.M.* // Rubber Chem. Technol. 1975. V. 48. № 2. P. 410.

20. *Hansen C.M.* // J. Paint. Technol. 1967. V. 39. № 505. P. 104.

21. *Hansen C.M.* // J. Paint. Technol. 1967. V. 39. № 511. P. 505.

22. *Степин С.Н., Богачев Ф.В., Светлаков Н.В.* // Журн. прикл. химии. 1991. № 10. С. 2107.

23. *Кинлок Э.* Адгезия и адгезивы. Наука и технология. М.: Мир, 1991. С. 42.

24. *Заикин А.Е., Нигматуллин В.А., Архиреев В.П.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 9. С. 1864.

25. *Flir G., Liklema J.* Adsorption from Solution at the Solid/Liquid / Ed. by Parfitt G.D., Rochester C.H. London: Academic, 1983.

26. *Sircar A.K., Voet A.* // Rubber Chem. Technol. 1970. V. 43. № 5. P. 973.

27. *Callan J.E., Hess W.M., Scott C.E.* // Rubber Chem. Technol. 1971. V. 44. № 3. P. 814.

Specifics of Localization of Carbon Black at the Interface between Polymeric Phases

A. E. Zaikin[a], E. A. Zharinova[b], and R. S. Bikmullin[a]

[a] HighTech Consulting Limited Liability Company, ul. Rodiny 7, Kazan, 420087 Tatarstan, Russia

[b] Kazan State Technological University, ul. Karla Marksa 68, Kazan, 420015 Tatarstan, Russia

e-mail: azaikin@mail.ru

Abstract—The thermodynamic and kinetic factors that determine the localization of carbon black particles at interfaces in polymer blends were established. Substantial differences in particle localization conditions at the interfaces of two high-molecular-mass or low-molecular-mass liquids were revealed; these differences are manifested in the determining effect of the sequence of mixing of the filler with the polymeric components of the blend on the localization. The effect is explained in terms of nonequilibrium positions of carbon black particles at the interface. This nonequilibrium distribution is primarily due to a high energy of desorption of macromolecules from the solid surface.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 3, с. 510–524

РЕОЛОГИЯ

УДК 541.64:532.135

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА И ПОЛИДИЭТИЛСИЛОКСАНА[1]

© 2007 г. Е. М. Чайка, В. Г. Васильев, В. С. Папков

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

Поступила в редакцию 30.05.2006 г.
Принята в печать 12.09.2006 г.

Методом капиллярной вискозиметрии исследованы реологические свойства смесей ПДМС и полидиэтилсилоксана в интервале 20–100°C, включающем области существования полидиэтилсилоксана в мезоморфном и аморфном состоянии. Течение этих смесей в исследованном интервале напряжений сдвига 10^3–10^5 Па подчиняется степенному закону. Если полидиэтилсилоксан находится в мезоморфном состоянии и является матрицей, смеси ведут себя как вязкопластические тела, для которых характерно наличие предела текучести. Течение таких смесей сопровождается значительной ориентацией полидиэтилсилоксановой фазы. Смеси, в которых мезоморфный полидиэтилсилоксан является дисперсной фазой, текут как аномально вязкие жидкости, в которых полидиэтилсилоксан играет роль структурирующего наполнителя. Изотропизация полидиэтилсилоксана приводит к уменьшению его вязкости и соответственно вязкости смеси. Логарифм эффективной вязкости таких смесей как при постоянной скорости сдвига, так и при постоянном напряжении сдвига может быть представлен как линейная функция состава. Введение полидиэтилсилоксана в ПДМС существенно влияет на разбухание экструдата на выходе из капилляра, которое зависит от фазового состояния полидиэтилсилоксана и его содержания в смеси. Добавление в смесь небольшого количества полидиметил-полидиэтилсилоксанового блок-сополимера (совмещающей добавки) приближает вязкость смеси к вязкости компонента с большим содержанием. Это, по-видимому, связано с тем, что блок-сополимер способствует возникновению более однородной морфологии смеси, в частности непрерывной дисперсионной фазы. Данный фактор совместно со спецификой деформационного поведения полидиэтилсилоксана проявляется также при растяжении и последующем сокращении сшитых резин на основе исследованных смесей.

ВВЕДЕНИЕ

Смеси полимеров – одна из наиболее интенсивно развиваемых областей полимерной науки. Это связано с тем, что смешение полимеров представляет собой технологичный и экономически выгодный подход к созданию широкого набора разнообразных материалов, совмещающих в себе в различных соотношениях полезные свойства составных компонентов [1–3]. В историческом аспекте особое положение занимают смеси эластомеров, поскольку именно они впервые продемонстрировали эффективность использования смесевых композиций для успешной модификации свойств резин [4–6]. За последние 30 лет этот подход был успешно распространен на термопласты и получил дальнейшее развитие как в академическом, так и в прикладном направлении. В частности, была показана перспективность смешения термопластов с термотропными ЖК-полимерами для понижения вязкости их расплавов и соответственно облегчения переработки, а также для улучшения механических свойств конечных изделий [7, 8]. Такой прием привлекателен и для модификации эластомеров. Особенно это относится к таким материалам, как термостойкие ПДМС-резины, недостатком которых являются невысокие прочностные характеристики, обусловленные низкой энергией когезии. В этом контексте несомненный интерес, на наш взгляд, представляет попытка улучшения механических свойств резин путем смешения ПДМС с полидиэтилсилоксаном (**ПДЭС**), который образует особый тип мезофаз [9–12], называемый колончатой мезофазой [10]

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32186) и фонда INTAS (грант 00-525).

E-mail: echaika@ineos.ac.ru (Чайка Елена Михайловна).

или конформационно разупорядоченным кристаллом [12]. Указанная фаза обладает высокой пластичностью и способностью к большим степеням ориентации при приложении сдвиговых и растягивающих напряжений, что благоприятствует повышению прочности эластомерной матрицы.

Высокомолекулярные ПДМС и ПДЭС термодинамически несовместимы [13, 14]. Соответственно энергия взаимодействия на границе фаз в смесях этих полимеров и морфология смеси являются ключевыми факторами, от которых зависят механические свойства резин на их основе. Морфология, возникающая при механическом смешении полимеров, взаимосвязана с реологическим поведением смеси, которое в свою очередь определяется реологическими свойствами матрицы и дисперсной фазы, а также их взаимодействием [7, 15–17].

Известен ряд теоретических и экспериментальных работ, посвященных установлению связи между межфазным поверхностным натяжением, реологическим поведением смесей и их морфологией, возникающей при наложении сдвигового поля, в частности с размером капель дисперсной фазы в матрице [18–20]. Предметом теоретических исследований были упрощенные модели, рассматривающие смеси ньютоновских жидкостей [21] и механическое поведение смесей низковязких вязкоупругих жидкостей при действии динамических нагрузок с малой амплитудой [22]. В смесях вязкоупругих высокомолекулярных полимерных компонентов вклад в общее напряжение сдвига при течении от упругой деформации сферических частиц дисперсной фазы может намного превышать вклад от увеличения их поверхности при деформации. Для этого случая получение теоретических соотношений между межфазным натяжением, реологическими параметрами смеси и ее морфологией остается нерешенной задачей. Для ряда таких систем комплексное реологическое и морфологическое исследование позволило установить полезные качественные и количественные эмпирические соотношения между указанными выше характеристиками [19, 20, 23–26]. Очевидно, что изучение реологии является важной составной частью общего описания свойств любых бинарных смесей полимеров, в частности смеси ПДМС и ПДЭС, как предпосылка достижения оптимальных механических свойств материалов на их основе.

Настоящая работа посвящена установлению общих закономерностей течения смесей ПДМС и ПДЭС в капилляре в диапазоне температур, который соответствует как мезоморфному, так и аморфному состоянию ПДЭС. Исследовали также течение смесей указанных полимеров, содержащих в качестве третьего компонента небольшое количество блок-сополимера ПДМС–ПДЭС, способного сорбироваться на межфазной границе, изменяя уровень взаимодействия дисперсной и дисперсионной фаз. Интерес к исследованию реологических свойств смесей ПДМС и ПДЭС связан не только с указанным выше прикладным аспектом, но и с тем, что они представляют собой удобную модель для установления общих закономерностей течения смесей аморфного полимера и полимера, образующего специфический тип колончатой мезофазы. В отличие от классических ЖК-полимеров и их смесей с аморфными термопластами, реология которых исследована достаточно подробно [7, 27–31], сведения о реологическом поведении самих колончатых мезофаз [32–34], и особенно в смесях с аморфными полимерами [35], малочисленны. Настоящую работу можно рассматривать как развитие исследований в указанной области.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили промышленный линейный ПДМС марки СКТВ-1, ПДЭС, синтезированный по методике [36], блок-сополимер, содержащий диметилсилоксановые $[Si(CH_3)_2O]_n$ и диэтилсилоксановые блоки $[Si(C_2H_5)_2O]_m$ со степенями полимеризации $n = 22$, $m = 18$ и мольной долей диэтилсилоксановых звеньев 0.54. Синтез блок-сополимера описан в работе [14]. Согласно определенной ММ, часть молекул блок-сополимера являлись не двублочными, а содержали ~2–3 блока каждого компонента. Молекулярно-массовые характеристики исследованных объектов получены методами ГХП или вискозиметрии. Значения $M_w = 7.27 \times 10^5$, $M_w/M_n = 2.22$ для ПДЭС, $M_\eta = 5.0 \times 10^5$ для ПДМС, а также $M_w = 0.065 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.50$ для блок-сополимера ПДМС–ПДЭС.

Бинарные смеси ПДМС–ПДЭС готовили через общий однофазный раствор в толуоле (суммарная концентрация полимеров 3%) с последующей сушкой в вакууме до постоянной массы и предварительным многократным пропусканием смеси через капилляр вискозиметра перед проведением реологических измерений. Исследовали также смеси, модифицированные блок-сополимером. Их получали аналогичным способом. Рассмотрение смесей под микроскопом МИН-8 показало, что при содержании ПДЭС до ~40 об. % дисперсионной фазой является ПДМС, а ПДЭС становится дисперсионной фазой при его содержании ≥70 об. %. Если концентрация ПДЭС равна 40–70 об. %, то наблюдается смешанная, более сложная морфология смеси.

ПДЭС является кристаллизующимся полимером. Температура плавления α_2 и β_2 кристаллических фаз составляет 7 и 17°C соответственно [36, 37]. После плавления ПДЭС образует термотропную 2*D* мезофазу, изотропизация которой происходит в интервале 35–50°C [38]. Поскольку условия приготовления образцов смесей могут оказывать влияние на глубину формирования мезофазы и ее морфологию [14], все они имели одинаковую предысторию. Их предварительно нагревали до 60°C и затем выдерживали при 20°C в течение нескольких недель. При охлаждении до комнатной температуры формируется мезофаза, а кристаллизация не происходит [39]. Непосредственно перед проведением эксперимента образцы термостатировали в ячейке вискозиметра под небольшой нагрузкой при температуре эксперимента.

Реологические исследования проводили на капиллярном микровискозиметре МВ-2 конструкции СКБ ИНХС им. А.В. Топчиева РАН [40]. Измерения осуществляли на капилляре диаметром 2.1 и длиной 10 мм по стандартной методике с учетом поправок на концевые эффекты, вычисленных с использованием метода двух капилляров [41].

Из смесей, содержащих равные доли ПДМС и ПДЭС, перекисной вулканизацией с использованием перекиси кумила при 150°C, получили образцы слабосшитых резин с добавлением 5 об. % блок-сополимера и без него.

Механические свойства смесей исследовали в условиях одноосного растяжения–сокращения. Относительная скорость растяжения/сокращения составляла 0.017 $с^{-1}$.

Рентгенографические исследования экструдата выполняли на дифрактометре ДРОН-3. Использовали CuK_α-излучение, фильтрованное Ni-фольгой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реологические свойства смесей ПДМС–ПДЭС

Реологическое поведение бинарной смеси несмешивающихся полимеров определяется индивидуальными свойствами матрицы и дисперсной фазы, а также их взаимодействием и морфологией смеси, возникающей в процессе ее течения и зависящей в свою очередь от указанных выше факторов. Как следствие, реологическое поведение такой системы является сложной функцией ее состава, фазового состояния компонентов и температуры. Особенность смесей ПДМС–ПДЭС состоит в том, что ПДЭС в интервале температур 20–100°C способен находиться в двух фазовых состояниях – мезоморфном и аморфном и соответственно вести себя как вязкопластическое тело и как аномально-вязкая жидкость.

Рассмотрим сначала влияние температуры на реологическое поведение смесей ПДМС–ПДЭС, в которых матрицей является ПДЭС. На рис. 1 (точки *1–6*) представлены кривые течения в координатах $\lg\dot\gamma$–$\lg\tau$ для смеси, содержащей 70 об. % ПДЭС, при разной температуре. Кривые течения полностью, или по крайней мере большая их часть, могут быть аппроксимированы прямыми. Соответственно реологическое поведение этих смесей, как и многих иных полимерных систем, можно формально описать известными эмпирическими степенными уравнениями [42]

$$\tau = k\dot\gamma^n \quad \text{или} \quad \eta = k\dot\gamma^{n-1}, \qquad (1)$$

где τ – напряжение сдвига, k – константа, $\dot\gamma$ – скорость сдвига, $\eta = \tau/\dot\gamma$ – эффективная вязкость, n – индекс течения. Можно выделить две группы прямых, существенно различающихся по наклону. Для всех кривых течения $n < 1$, что означает, что смесь при всех температурах ведет себя как неньютоновская жидкость.

Первая группа кривых в области более высоких напряжений с $n \sim 0.2$ относится к температуре

18–34°C, при которой ПДЭС находится в мезоморфном состоянии. Кривые второй группы отвечают температурам выше 50°C, когда оба компонента аморфны. Все они характеризуются более высоким значением $n \sim 0.6$. В промежуточном интервале температур 35–50°C в ПДЭС происходит переход мезофаза–аморфная фаза. На рис. 1 в качестве примера приведена кривая течения при 37°C (точки *4*). Видно, что кривые течения в переходной области состоят из двух участков: большей линейной части с наклоном, отвечающим $n \sim 0.4$, и участка при $\lg\tau > 4.7$, на котором наблюдается резкое увеличение $\lg\dot{\gamma}$.

Если матрицей является ПДМС, то при изменении температуры и соответственно фазового состояния дисперсной фазы ПДЭС значительных различий в величине n (0.6–0.7) и форме кривых течения не наблюдается. Примером может служить смесь, содержащая 37 об. % ПДЭС (рис. 1, точки *7–10*).

Представление о том, как влияет на вязкость смесей изменение их состава при разной температуре, дает рис. 2. На нем приведены кривые течения ПДЭС, ПДМС и их смесей в координатах $\lg\eta - \lg\dot{\gamma}$ при 20, 37 и 60°C. При 20°C, т.е. в области существования мезофазы, вязкость $\eta_{\dot{\gamma}}$ при одинаковой скорости сдвига у мезоморфного ПДЭС и аморфного ПДМС различается на ~1–1.5 порядка в зависимости от $\dot{\gamma}$ (а вязкости η_τ при одинаковом напряжении сдвига – до трех порядков). Представленные на рис. 2а кривые течения смесей можно разбить на две группы с различным индексом течения n. Зависимость n от состава смеси паказана на рис. 3а (кривая *1*).

Реологическое поведение всех смесей, в которых матрицей является ПДМС, описывается уравнением (1) со значениями n, близкими к n для этого полимера (~0.7). В интервале концентраций ПДЭС от 40 до 60 об. %, в котором происходит обращение фаз, значение n резко снижается и становится равным ~0.2, как и у мезоморфного ПДЭС. Отметим также, что течение смесей с содержанием ПДЭС более 50 об. %, как и течение чистого мезоморфного ПДЭС, начинается только после достижения критического напряжения сдвига $\tau_{кр}$ (предела текучести). Экспериментальное определение точных значений $\tau_{кр}$ крайне за-

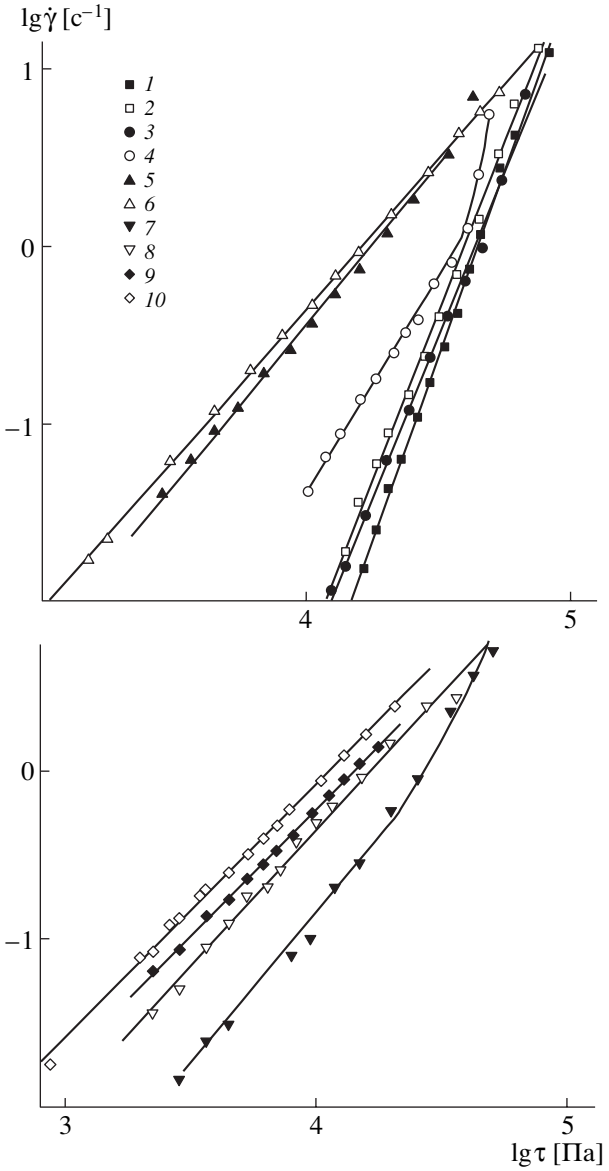


Рис. 1. Кривые течения смесей ПДМС–ПДЭС при 18 (*1*), 23 (*2*), 34 (*3*), 37 (*4*), 60 (*5*), 80 (*6*), 20 (*7*), 41 (*8*), 55 (*9*), 74°C (*10*). [ПДЭС] = 70 (*1–6*) и 37 об. % (*7–10*).

труднено и для его оценки использовали уравнение Кессона [43]

$$\tau^{1/2} = k_0 + k_1\dot{\gamma}^{1/2}, \qquad (2)$$

связывающее напряжение сдвига τ с $\dot{\gamma}$. Здесь k_0 и k_1 – константы, а k_0 имеет смысл $\tau_{кр}^{1/2}$ (значение $\tau^{1/2}$, экстраполированное к $\dot{\gamma} = 0$). Ранее это уравнение было успешно применено для определения предела текучести некоторых органических ЖК-

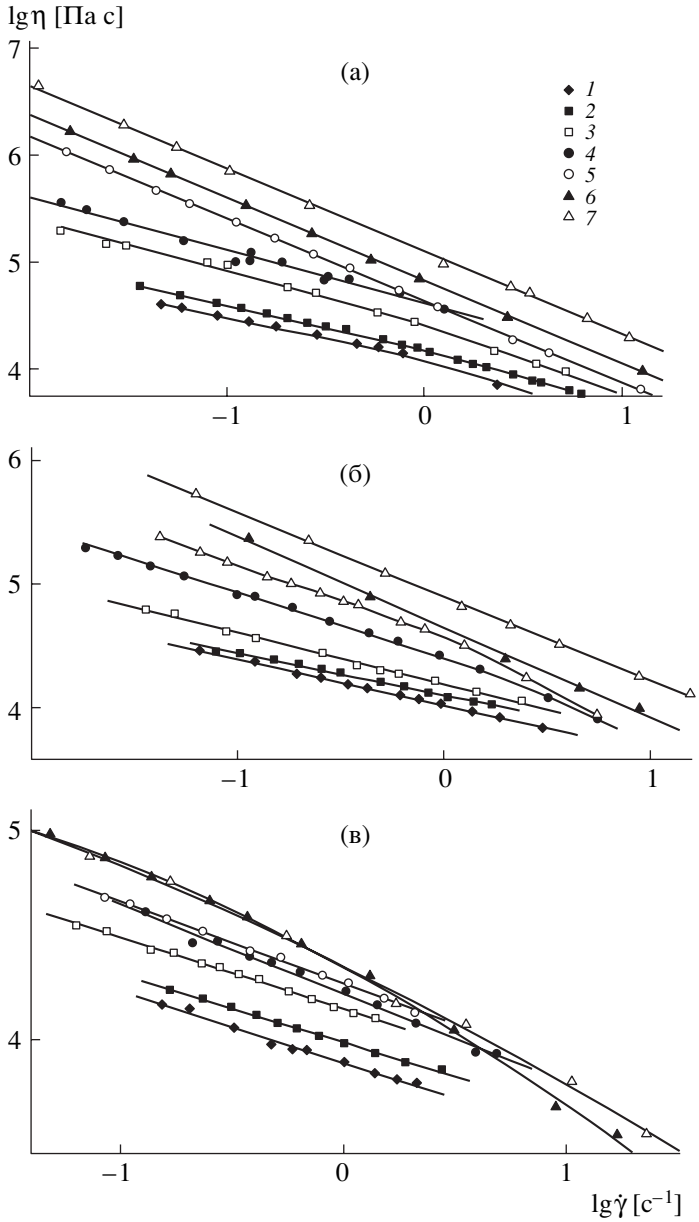


Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига для смесей ПДМС–ПДЭС при 20 (а), 37 (б) и 60°С (в). [ПДЭС] = 0 (*1*), 11 (*2*), 37 (*3*), 50 (*4*), 70 (*5*), 80 (*6*) и 100 об. % (*7*).

полимеров [44, 45] и мезоморфных полиорганосилоксанов, включая ПДЭС [34]. Зависимость рассчитанного значения $\tau_{кр}$ от состава смеси при 20°С представлена на рис. 4 (кривая *1*). Таким образом, смеси с содержанием мезоморфного ПДЭС более 50 об. % ведут себя как вязкопластические тела, для которых характерны наличие предела текучести и низкие значения *n* в уравнении (1).

Реологические свойства смесей в температурной области перехода ПДЭС из мезофазы в изотропный расплав (35–50°С) иллюстрирует рис. 2б, где представлены кривые течения исходных полимеров и их смесей. На рис. 3б приведена зависимость индекса течения от состава смеси при 37°С. Если матрицей является ПДЭС, смеси при этих температурах представляют собой вязкопластичные материалы, как и в области более низких температур, когда ПДЭС находится в мезоморфном состоянии ($\tau_{кр}$ для системы с 70 об. % ПДЭС составляет $\sim 6 \times 10^3$ Па). Индекс течения в диапазоне концентраций ПДЭС, равном 0–70 об. %,

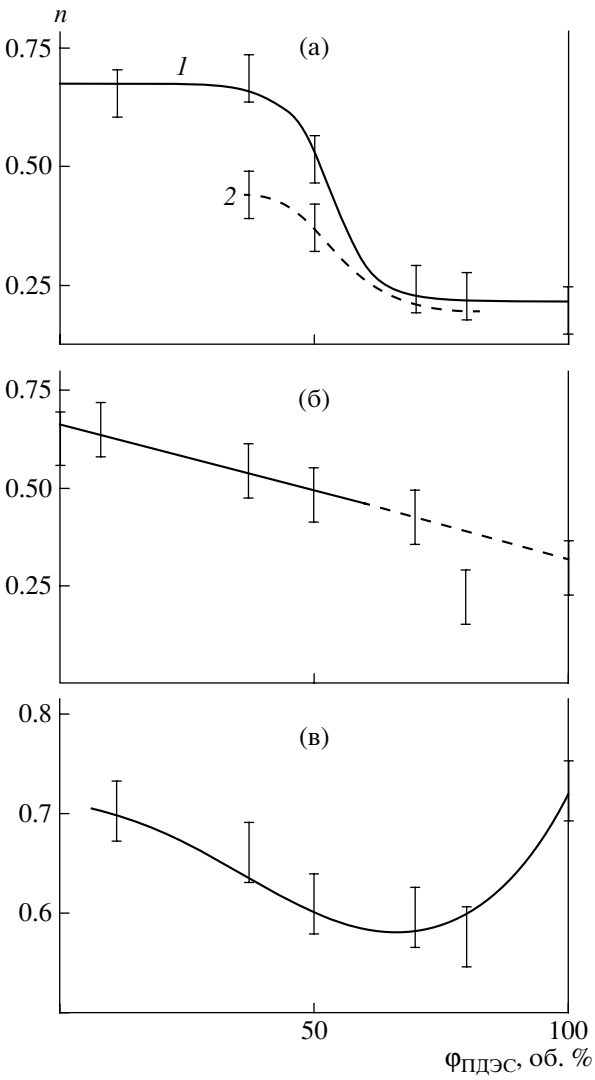


Рис. 3. Зависимость индекса течения *n* от состава при 20 (а), 37 (б) и 60°C (в) для смесей ПДМС–ПДЭС (*1*) и смесей с добавкой блок-сополимера (*2*).

практически линейно уменьшается при увеличении содержания ПДЭС. При концентрации ПДЭС выше 70 об. % происходит более резкое снижение значения индекса течения с 0.4 до 0.2, наблюдаемого для ПДЭС. Отметим, что при высоких скоростях ($\dot\gamma > 1$ с$^{-1}$) и напряжениях сдвига ($\lg\tau > 4.7$) после излома на кривых течения смесей с содержанием ПДЭС 50 и 70 об. % не удается достигнуть установившегося течения, и экструдат приобретает искаженную форму.

После изотропизации ПДЭС оба компонента смеси аморфны, а отношение их вязкостей при достигнутых скоростях сдвига составляет 2–4. На

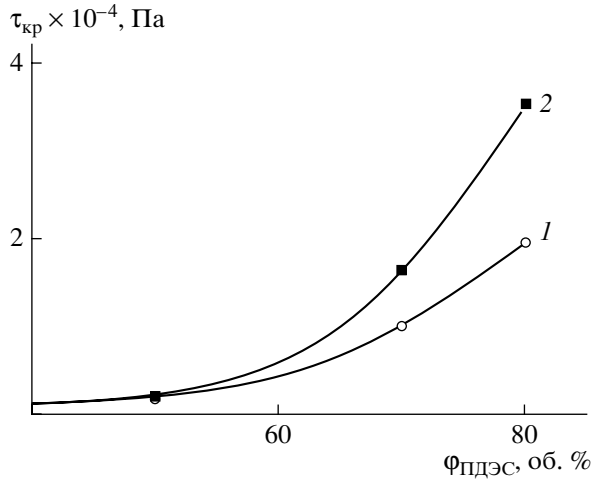


Рис. 4. Зависимость предельного напряжения $\tau_{кр}$ от состава при 20°C для смесей ПДМС–ПДЭС (*1*) и смесей с добавкой блок-сополимера (*2*).

рис. 2в и 3в представлены зависимости $\lg\eta - \lg\dot\gamma$ и значения *n* для индивидуальных полимеров и их смесей при 60°C. Значения *n* изменяются в узком интервале 0.6–0.7.

Полученные данные обобщены на рис. 5 в виде зависимостей $\lg\eta_{\dot\gamma}$ и $\lg\eta_\tau$ смесей от их состава при разной температуре. Эти зависимости существенно различны. Логарифм вязкости $\eta_{\dot\gamma}$ при скоростях сдвига $\dot\gamma = 0.1$ и 3.16 с$^{-1}$ можно считать в первом приближении линейной функцией от состава смеси (рис. 5а, 5б), что формально отвечает известному правилу логарифмической аддитивности вязкости бинарной смеси ньютоновских жидкостей [1, 18, 19]

$$\lg(\eta_{см}) = \varphi_д \lg(\eta_д) + (1 - \varphi_д)\lg(\eta_м) \qquad (3)$$

Здесь $\eta_{см}$, $\eta_м$ и $\eta_д$ – вязкость смеси, матрицы и дисперсной фазы соответственно, $\varphi_д$ – объемная доля последней. Но, если быть более точным, представленные зависимости несколько отличаются от линейных в положительную сторону (особенно при 60°C, когда оба компонента аморфны) и лучше могут быть описаны более общим уравнением, применяемым для описания вязкости гетерогенных систем [19]:

$$\eta^a_{см} = \varphi_д \eta^a_д + (1 - \varphi_д)\eta^a_м, \qquad (4)$$

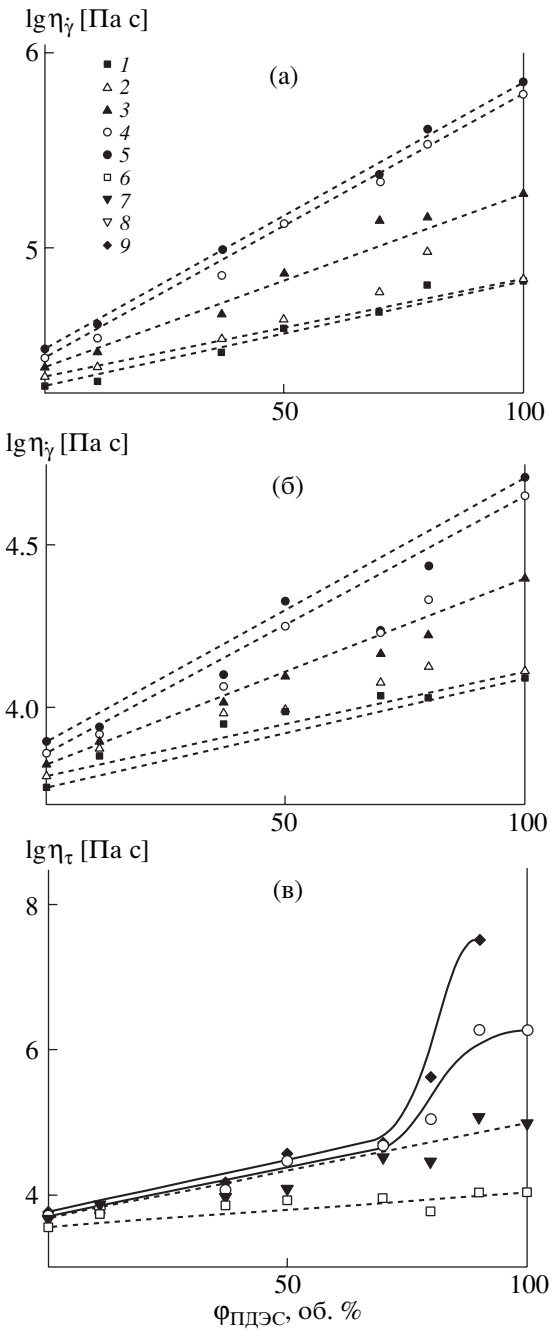


Рис. 5. Зависимость логарифма вязкости от состава смеси при различных скорости сдвига, напряжении сдвига и температуре. $\dot\gamma$ = 0.1 (а) и 3.16 $с^{-1}$ (б); $\lg\tau$ = 4.6 Па (в); T = 60 (*1*, *6*), 50 (*2*), 40 (*3*, *7*), 30 (*4*, *8*) и 20°C (*5*, *9*). Штриховые линии соответствуют аддитивной величине вязкости смеси.

где a – эмпирическая константа (в нашем случае при 60°C и $\lg\tau$ = 4.6 a = 2.5); это выражение сводится к уравнению (3) при $a \longrightarrow 0$.

Концентрационная зависимость η_τ носит более сложный характер. При анализе формы концентрационной зависимости вязкости смеси следует иметь в виду, что она может существенно зависеть от различия в показателях степени n в реологическом уравнении (1) для смеси и ее компонентов [46]. Влияние именно этого фактора проявляется в зависимости η_τ от состава смеси, которая представлена на рис. 5в. Видно, что при 60°C, когда ПДМС и ПДЭС аморфны, величина логарифма вязкости практически линейно зависит от состава смеси. При 20–35°C, когда ПДЭС находится в мезоморфном состоянии, зависимость вязкости смеси от ее состава носит более сложный характер. При увеличении содержания ПДЭС от нуля до по крайней мере 50 об. %, когда изменения n малы (рис. 3а, 3б), логарифм вязкости смеси возрастает приблизительно линейно, но он значительно ниже аддитивной величины. Формально это указывает на то, что дисперсная фаза мезоморфного ПДЭС играет преимущественно роль структурирующего наполнителя, который увеличивает вязкость ПДМС-матрицы. Однако в отличие от твердых наполнителей частицы мезоморфного ПДЭС при достижении определенных сдвиговых напряжений также способны деформироваться, и их псевдопластическое течение должно влиять в некоторой степени на характер течения смеси в целом.

При содержании ПДЭС более 70 об. %, когда он становится матричной фазой, вязкость η_τ смеси резко возрастает и достигает значений, приближающихся к вязкости ПДЭС, которая тем выше, чем ниже температура. Как уже было указано, в диапазоне концентраций ПДЭС 50–70 об. % происходит скачкообразное уменьшение n до значения, отвечающего течению самого мезоморфного ПДЭС, а течение смесей с содержанием ПДЭС более 50 об. % начинается только выше некоторого предельного напряжения (рис. 4). Смеси ведут себя как вязкопластические тела, что проявляется в резком изменении зависимости $\lg\eta_\tau$ от состава смеси.

Таким образом, вязкость при постоянном напряжении сдвига более наглядно иллюстрирует изменение характера течения, проявляющегося в изменении n, чем вязкость при постоянной скорости сдвига. В принципе, это следует из уравнения (1), поскольку коэффициент пропорциональности логарифмической зависимости вязкости от скорости сдвига равен (n – 1), а от напряжения

сдвига $-(n-1)/n$. Такое различие коэффициентов является причиной того, что резкое уменьшение n до ~0.2 при большом содержании ПДЭС в смеси приводит к изменению вида кривой концентрационной зависимости η_τ от начального линейного участка до S-образного (рис. 5в). Приведенные на рис. 5в концентрационные зависимости η_τ для нескольких температур позволяют также судить об изменении вязкости и характера течения смесей различного состава при повышении температуры и переходе ПДЭС из мезоморфного состояния в изотропный расплав. Более наглядное представление об этом можно получить из рис. 6, на котором показаны зависимости $\lg\eta_\tau$ от обратной температуры для ряда смесей при $\lg\tau = 3.8$ (кривые *1–4*) и 4.2 Па (кривые *5–8*).

Выше температуры изотропизации эта зависимость для всех составов смеси линейна с приблизительно одинаковым наклоном, дающим значение кажущейся энергии активации течения аморфных смесей 13–16 кДж/моль. Оно близко к опубликованным значениям этого параметра для ПДМС и ПДЭС, равным 14 ± 1 и 17 ± 1 кДж/моль соответственно [42, 34, 47]. Переход ПДЭС из аморфного состояния в мезоморфное сопровождается скачкообразным увеличением вязкости смесей, отчетливо проявляющимся при содержании ПДЭС более 37 об. %. В смесях с содержанием ПДЭС 11 и 37 об. %, в которых матрицей является ПДМС, частицы мезоморфного ПДЭС играют в основном роль наполнителя. Они повышают вязкость, но, судя по наклону линейных участков кривых ниже температуры изотропизации, не оказывают заметного влияния на величину энергии активации вязкого течения ПДМС-фазы. Смеси с содержанием мезоморфного ПДЭС более 50 об. %, как было сказано выше, ведут себя аналогично вязкопластическим телам, для которых характерно наличие предела текучести. В этом случае температурный коэффициент изменения вязкости смесей $1/\eta_\tau[d\eta_\tau/d(1/T)]$ должен существенно зависеть от температурной зависимости предела текучести, и его величина, по-видимому, очень мала, как и у самого ПДЭС [47].

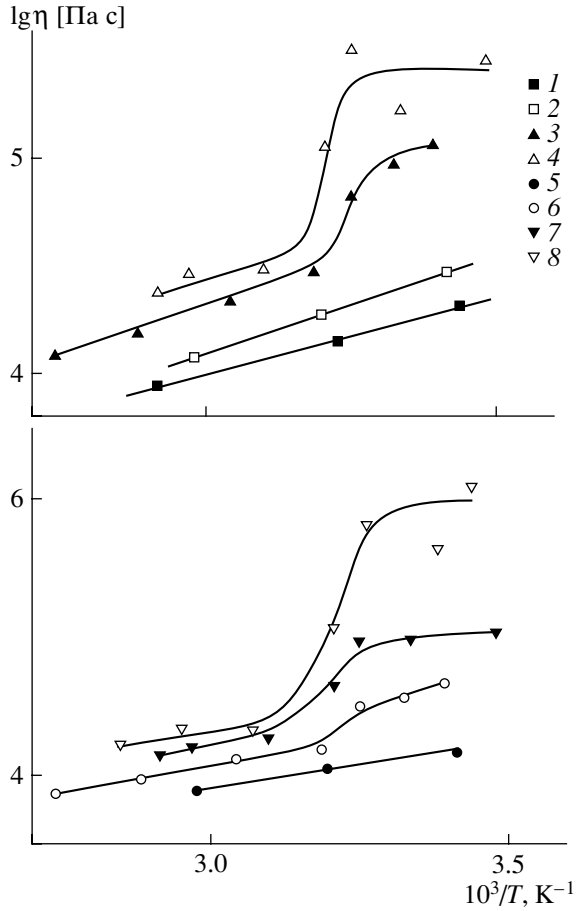


Рис. 6. Температурная зависимость вязкости в координатах $\lg\eta_\tau - 1/T$ для смесей при $\lg\tau = 3.8$ (*1–4*) и 4.2 Па (*5–8*). [ПДЭС] = 0 (*1*), 11 (*2, 5*), 37 (*3, 6*), 50 (*4, 7*) и 70 об. % (*8*).

Поведение экструдата на выходе из капилляра

Течение макромолекул может сопровождаться их заметным растяжением и ориентацией, что влияет на реологическое поведение полимерной системы. Косвенно судить об этом можно, анализируя поведение струи полимерного расплава на выходе из капилляра. Как известно, при сдвиговом течении вязкоупругой жидкости возникают нормальные напряжения [42]. При течении аморфных расплавов полимеров через капилляр первая разность нормальных напряжений положительна, что вызывает увеличение диаметра выходящего экструдата относительно диаметра капилляра (раздутие или разбухание) [48]. Разбухание связано также с изменением параболического профиля скорости течения в капилляре на однородный по диаметру экструдата (прямоугольный) на некотором расстоянии от его выхода, и оно может наблюдаться и у вязких жидкостей [49]. Однако при течении полимеров развитие упругих деформаций (вследствие растяжения макромолекул), по-видимому, вносит основной вклад в обсуждаемый эффект [42]. При течении

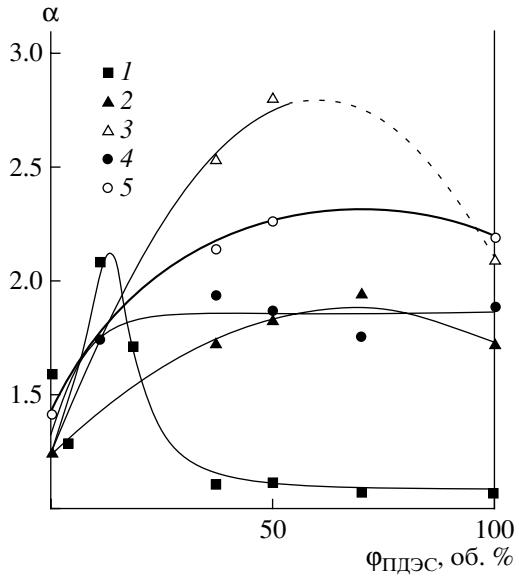


Рис. 7. Зависимость степени разбухания экструдата от состава смеси. $\lg\tau$ = 4.6 (*1, 2, 4*) и 4.9 Па (*3, 5*); T = 32 (*1*), 63 (*2, 3*) и 100°C (*4, 5*).

анизотропных расплавов ЖК-полимеров вследствие стремления макромолекул к ориентации в сдвиговом поле первая разность нормальных напряжений может быть отрицательной и диаметр экструдатов не изменяться или даже уменьшаться [50]. В этом аспекте величина разбухания экструдатов смесей несовместимых аморфных и мезоморфных полимеров может быть параметром, характеризующим в определенной степени взаимодействие дисперсной фазы и дисперсионной среды при течении смесей, различных по составу и морфологии.

Были выполнены измерения коэффициента разбухания α (отношения диаметра эструдата на выходе из капилляра к диаметру капилляра) для смесей ПДМС и ПДЭС во всем интервале составов при нескольких температурах, при которых ПДЭС находится в мезоморфном и аморфном состоянии. На рис. 7 представлена зависимость α экструдатов смесей от состава при разной температуре и напряжении сдвига. Величина α для смесей, содержащих ПДЭС в мезоморфном состоянии, сначала резко возрастает при увеличении содержания ПДЭС до ~15 об. %, а затем снижается и выше ~40 об. % практически отсутствует, как и у экструдатов чистого ПДЭС (кривая *1*, T = 32°C). Увеличение α при небольшом содержании фазы мезоморфного ПДЭС и наличие максимума указывает на ее двойственный эффект. Во-первых,

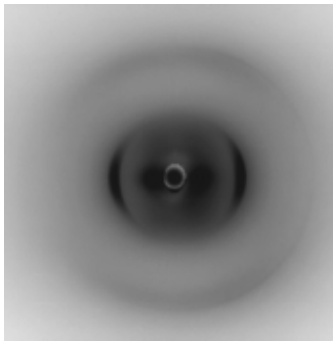


Рис. 8. Текстуррентгенограмма экструдата смеси ПДМС–ПДЭС, содержащей 90% ПДЭС. Экструдат получен при 20°C и $\lg\tau$ = 4.9 Па.

эта фаза играет роль наполнителя и увеличивает не только эффективную вязкость матрицы, как это уже указывалось выше, но также упругую деформацию молекул ПДМС при их течении и соответственно нормальное напряжение, вызывающее разбухание экструдата. Во-вторых, способность мезоморфного ПДЭС к развитию пластических деформаций вносит свой вклад в суммарный механизм течения смеси, понижая α. Именно при содержании ПДЭС порядка 40 об. % начинает падать индекс течения и появляется предел текучести (рис. 4), а при концентрации ПДЭС более 50 об. % смеси текут, как уже указывалось выше, как вязкопластичные тела. Начало инверсии фаз и пластическое течение частиц мезоморфного ПДЭС в указанной области составов смесей приводит, по-видимому, к возникновению их особой морфологии, которая способна существенно замедлять или полностью препятствовать сокращению молекул ПДМС, растягиваемых при течении. Рассмотрение экструдатов смесей в световом микроскопе показало, что при содержании ПДЭС 50–60 об. % их морфология в основном может быть охарактеризована как сосуществование взаимопроникающих фаз обоих компонентов. Для смесей, содержащих 70 об. % и более фазы ПДЭС, по данным РСА, последняя хорошо ориентируется при течении (текстуррентгенограмма на рис. 8). Отметим также, что высокая степень ориентации ПДЭС-фазы, а также формирование нитеобразных и лентообразных ПДМС-включений в таких смесях приводит к тому, что экструдат при охлаждении в струе жидкого азота множественно расщепляется вдоль продольной оси.

При рассмотрении разбухания экструдатов аморфных смесей ПДМС и ПДЭС прежде всего следует отметить, что чистый аморфный ПДЭС характеризуется более высоким раздутием, чем ПДМС. Это предполагает большее растяжение его макромолекул при течении и соответственно большую величину α, что в принципе можно отнести не только к наличию большего числа межмолекулярных зацеплений в ПДЭС, но и к формированию мезофазы, инициируемого, как известно, приложением даже небольших растягивающих напряжений [39]. В мезоморфных доменах, возникающих в сдвиговом поле, макромолекулы ориентированы вдоль направления течения, и их сокращение при плавлении на выходе из капилляра должно вносить вклад в разбухание экструдата. Такие домены также способны играть роль физических узлов, способствуя растяжению аморфных участков макромолекул.

Для аморфных смесей при температуре, близкой к температуре изотропизации ПДЭС, на кривых зависимости α от состава смеси (в частности при 63°C) наблюдается широкий максимум в области ~65 об. % ПДЭС. Это указывает на то, что дисперсная и дисперсионная фазы проявляют взаимное структурирующее действие, способствуя большей упругой деформации макромолекул в каждой из них. С увеличением напряжения сдвига максимум становится более резко выраженным. В принципе, этот факт также свидетельствует в пользу высказанного выше предположения о возможном влиянии формирования мезоморфных доменов в ПДЭС-фазе в сдвиговом поле на разбухание экструдата.

К образованию мезофазы можно, по-видимому, отнести следующие макроскопические особенности течения аморфных смесей ПДМС и ПДЭС при температурах, близких к конечной температуре изотропизации ПДЭС. При содержании ПДЭС более 50 об. % и при высоких напряжениях сдвига ($\lg\tau \geq 4.9$) возникает нестационарное течение (рис. 7, пунктирный участок кривой *3*), и поверхность экструдата приобретает искаженную форму вследствие ее отрыва от стенки капилляра в процессе течения. При напряжении сдвига $\lg\tau = 5.2$ Па экструдат смесей с содержанием ПДЭС 60–80 об. % приобретает спиралеобразную форму (рис. 9) предположительно вследствие различного растяжения и последующего сокращения при выходе из капилляра макромолекул в фазах ПДЭС и ПДМС.

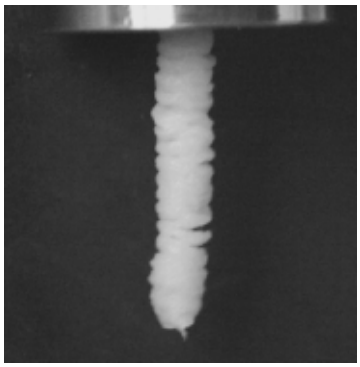


Рис. 9. Форма экструдата смеси, содержащей 70 об. % ПДЭС. Экструдат получен при 65°C и $\lg\tau = 5.2$ Па.

При температурах заметно выше $T_и$ (в частности при 100°C; рис. 7, кривые *4*, *5*), когда реализуемые напряжения сдвига могут быть недостаточны для образования мезофазы, максимум на кривых практически отсутствует и при соотношении компонентов порядка 1 : 1 значение α смесевого экструдата становится близким к величине, наблюдаемой для чистого ПДЭС.

Реологические свойства смесей с добавкой блок-сополимера

Введение в смесь двух термодинамически несовместимых полимеров небольшого количества блок-сополимеров, содержащих блоки, идентичные по химическому составу обоим компонентам, – известный прием регулирования взаимодействия дисперсной и дисперсионной фаз, используемый для улучшения механических свойств смесевых материалов [51]. В этой связи мы также исследовали, как влияет на реологическое поведение смесей ПДМС–ПДЭС введение совмещающей добавки – блок-сополимера ПДМС–ПДЭС. Ранее было показано, что блок-сополимер в больших и приблизительно одинаковых количествах растворим в ПДМС и ПДЭС (до ~40 об. % при 60°C [14]). Поэтому мы предположили, что он способен играть роль совмещающей добавки, способствующей усилению межфазного взаимодействия. На рис. 10 в логарифмических координатах сопоставлены зависимости вязкости смесей различного состава, содержащие 1 об. % блок-сополимера, от напряжения сдвига при 20 и 60°C, соответству-

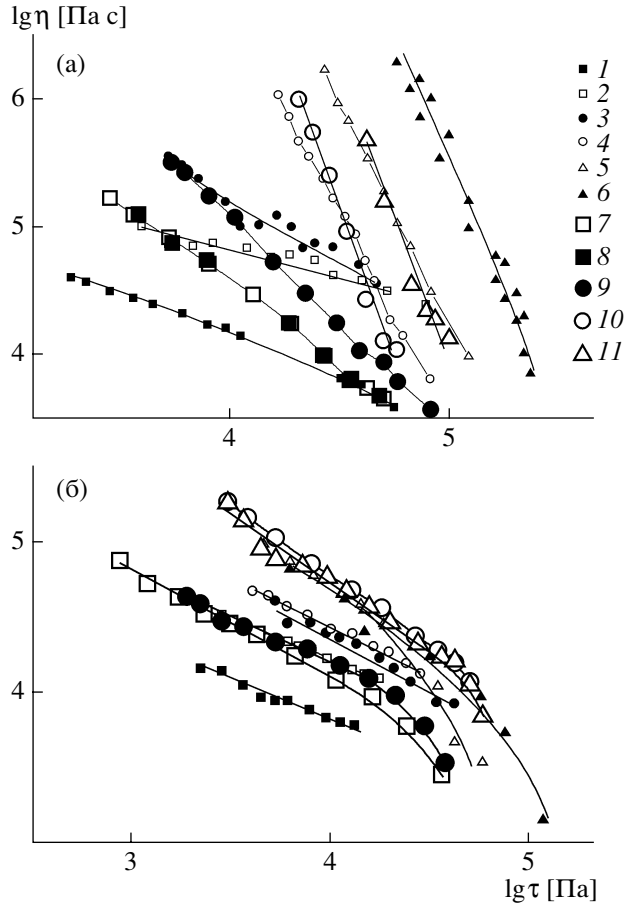


Рис. 10. Сопоставление кривых течения бинарных смесей ПДМС–ПДЭС, не содержащих (*1–6*) и содержащих блок-сополимер (*7–11*) при 20 (а) и 60°C (б). [ПДЭС] = 0 (*1*), 37 (*2, 7, 8*), 50 (*3, 9*), 70 (*4, 10*), 80 (*5, 11*) и 100 об. % (*6*); [блок-сополимер] = 5 (*7*), 0.12 (*8*) и 1.0 об. % (*9–11*).

ющих мезоморфному и аморфному состоянию ПДЭС. Были сопоставлены смеси, содержащие 1 об. % блок-сополимера исходя из следующих соображений. Во-первых, установлено, что в интервале концентраций блок-сополимера 0.12–5 об. %, кривые для каждого состава смеси практически совпадают (рис. 10а, кривые *7* и *8* для смеси, содержащей 37 об. % ПДЭС). Во-вторых, исходя из того, что этого количества вполне достаточно для заполнения межфазной границы, и что вследствие высокой растворимости блок-сополимера в обоих аморфных компонентах при его более высоких концентрациях, возможен дополнительный эффект, связанный с пластификацией обеих фаз.

При 20°C, когда ПДЭС находится в мезоморфном состоянии, заметный эффект от введения блок-сополимера проявляется только в смесях с преобладающим содержанием ПДМС. Он состоит в том, что с увеличением τ их вязкость уменьшается более резко, чем исходных смесей (ср. индексы течения на рис. 3а). В смесях с преобладающей долей мезоморфного ПДЭС введение блок-сополимера влияет на зависимость η от τ в существенно меньшей степени. Кривые течения для таких исходных и модифицированных смесей близки друг к другу, однако значения $\tau_{кр}$, оцененные с использованием уравнения (2), в последнем случае несколько выше (рис. 4).

При 60°C, когда оба компонента находятся в аморфном состоянии, введение блок-сополимера в смеси с содержанием ПДМС ≥ 50% вызывает большее или меньшее снижение вязкости смесей при всех значениях τ. При содержании в смесях ПДЭС более 80% введение блок-сополимера почти совсем не сказывается на их вязкости, которая остается практически равной вязкости чистого ПДЭС. К этому значению также приближается вязкость смеси с содержанием ПДЭС 70 об. %.

Однозначно объяснить обнаруженные эффекты от введения блок-сополимера ПДМС–ПДЭС на данном этапе исследования не представляется возможным. Однако можно предположить, что важным фактором, влияющим на реологию смесей, является соответствующее изменение морфологии смеси в присутствии блок-сополимера, который, вероятно, способствует формированию более однородной морфологии, в частности непрерывных фаз ПДЭС и ПДМС в смесях, граничных по составу с областью инверсии фаз.

В этом аспекте заслуживает внимания сопоставление кривых растяжения и сокращения слабосшитых резин на основе смесей ПДМС и ПДЭС в соотношении 1 : 1, полученных без и с добавлением 5 об. % блок-сополимера (рис. 11). Рассмотрение смесей под микроскопом показало, что в присутствии блок-сополимера формируются продолжительные по длине области со взаимопроникающими фазами ПДЭС и ПДМС, а в отсутствие блок-сополимера распределение в образце резины микрообластей ПДМС и ПДЭС в большой степени неоднородно. Как следствие, при растяжении резины первого типа при 18°C (мезоморфное состояние ПДЭС-фазы) и при 50°C (аморфное состояние ПДЭС-фазы) проявляются черты, характерные для растяжения чистых слабосши-

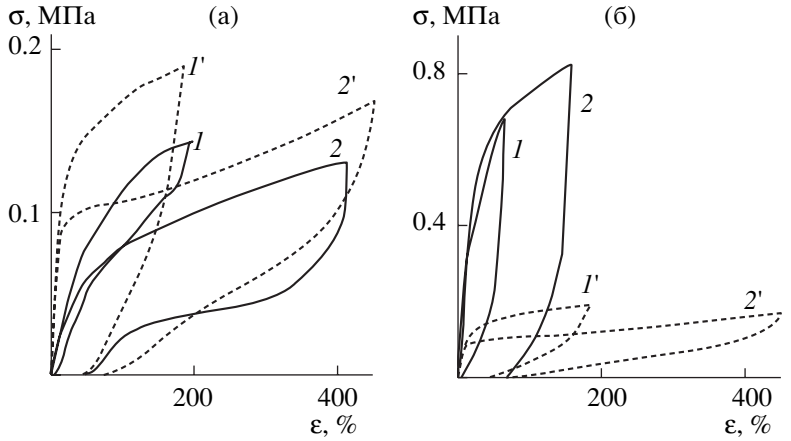


Рис. 11. Сопоставление кривых растяжение–сокращение для образцов резин на основе смеси с объемным соотношением ПДМС : ПДЭС = 1 : 1, не содержащей (*1, 1'*) и содержащей 5 об. % блок-сополимера (*2, 2'*), при разной температуре. а: T = 50°C (*1*, *2*) и 18°C (*1'*, *2'*); б: T = –10 (*1, 2*) и 18°C (*1'*, *2'*). Относительная скорость растяжения/сокращения 0.017 $с^{-1}$.

тых ПДЭС резин. В мезоморфном состоянии это упругое растяжение при небольших деформациях, и после достижения предела вынужденной высокоэластичности "холодная вытяжка" с достижением высоких степеней растяжения и ориентации. В аморфном состоянии – это развитие высокоэластических деформаций на начальном этапе растяжения с последующим образованием мезофазы и ее ориентация [39, 52, 53]. Для сравнения на рис. 12 приведены характерные кривые растяжения слабосшитой ПДЭС-резины, полученной перекисной вулканизацией [52].

При снятии напряжения при 18°C достигнутая степень растяжения и ориентации мезоморфной ПДЭС-фазы в значительной степени сохраняются. Это приводит к появлению гистерезисной петли в цикле нагрузка–разгрузка, а сам образец резины скручивается вследствие несоразмерности длины растянутой мезоморфной ПДЭС-фазы и сократившейся ПДМС-фазы. При нагревании выше температуры изотропизации растянутая ПДЭС-фаза сокращается, и образец резины возвращается к исходной форме. В процессе разгрузки при 50°C образовавшаяся ориентированная мезофаза изотропизуется и сокращается, но с некоторым отставанием от скорости движения зажима. Вследствие этого также наблюдается гистерезисная петля, но образец постепенно возвращается к своей исходной форме.

В резине, полученной из смеси, не содержащей блок-сополимер, способность ПДЭС-фазы к высокой степени растяжения и ориентации в полной степени не реализуется вследствие более слабого межфазного взаимодействия. Кроме того, многие ПДЭС-домены окружены ПДМС-фазой. Прочностные свойства последней должны определять максимально достижимую степень растяжения такого образца при 18 и 50°C. При растяжении при –10°C фаза ПДЭС находится в кристаллическом состоянии (α_2- и β_2-модификации [54]), выполняя роль усиливающего наполнителя. В этом случае вид кривых растяжения, по-видимому, определяется в основном деформационными свойствами ПДМС-фазы, а разрыв образцов обо-

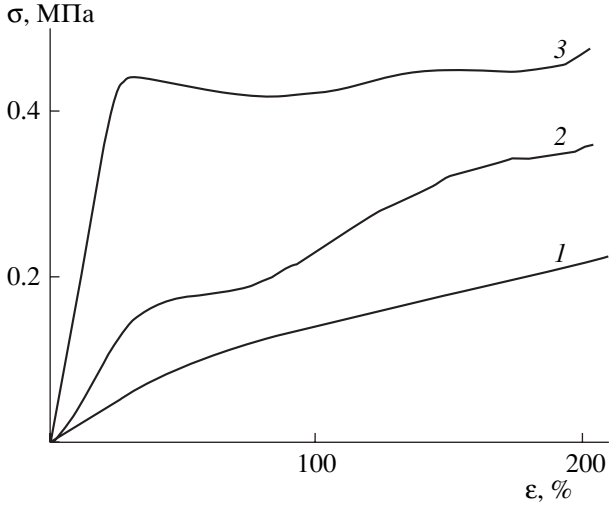


Рис. 12. Кривые растяжения сшитых образцов ПДЭС при 18 (*1*), 2 (*2*) и –15°C (*3*). Относительная скорость растяжения 0.0065 $с^{-1}$.

их типов резин происходит при напряжениях ниже или в области предела вынужденной высокоэластичности кристаллической ПДЭС-фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Смеси ПДМС и мезоморфного ПДЭС представляются удобной и единственно доступной в настоящее время модельной системой, которая позволяет получить подробное представление о реологических свойствах смеси аморфного и мезоморфного эластомеров и проследить за изменением ее реологических параметров вследствие превращения в смесь двух аморфных эластомеров того же композиционного состава при достаточно низких температурах.

Когда ПДЭС находится в мезоморфном состоянии и является матрицей, смеси ведут себя как вязкопластические тела, для которых характерны наличие предела текучести и низкие значения индекса течения ($n \sim 0.2$) в уравнении (1), как и у самого ПДЭС. Течение таких смесей сопровождается значительной ориентацией ПДЭС-фазы.

Если мезоморфный ПДЭС является дисперсной фазой, смеси текут как аномально вязкие жидкости с большим значением индекса течения $n \sim 0.6$–0.7. В этом случае дисперсная фаза мезоморфного ПДЭС играет преимущественно роль структурирующего наполнителя, который увеличивает вязкость ПДМС-матрицы и, судя по разбуханию экструдата на выходе из капилляра, степень растяжения ПДМС-макромолекул. Однако в отличие от твердых наполнителей частицы мезоморфного ПДЭС при достижении определенных сдвиговых напряжений также способны деформироваться, и их псевдопластическое течение, по-видимому, в некоторой степени влияет на характер течения смеси в целом.

Инверсия фаз легко прослеживается по скачкообразному уменьшению индекса течения и увеличению эффективной вязкости при постоянном напряжении. Переходная область лежит в интервале содержания ПДЭС 40–60 об. %. Ей отвечает сосуществование обоих компонентов смеси в виде более или менее взаимопроникающих фаз. Зависимость вязкости при постоянной скорости сдвига от состава смеси практически линейна в логарифмических координатах и не чувствительна к изменению морфологии смеси.

Изотропизация ПДЭС приводит к уменьшению его вязкости и, как следствие, вязкости смесей. Реологическое поведение смесей аморфных ПДМС и ПДЭС подобно таковому для смесей других аморфных полимеров. Логарифм эффективной вязкости как при постоянном напряжении, так и при постоянной скорости сдвига может быть в хорошем приближении представлен как линейная функция состава смеси. Отличительной чертой смесей аморфных ПДМС и ПДЭС является способность аморфного ПДЭС образовывать мезофазу под действием даже небольших растягивающих напряжений. Этот фактор может оказывать дополнительное влияние на реологические параметры смеси, но его вклад зависит от температуры и приложенного напряжения сдвига.

Введение в смеси небольшого количества блок-сополимера ПДМС–ПДЭС в качестве совмещающей добавки оказывает определенное влияние на их реологические свойства, способствуя приближению вязкости смеси к вязкости компонента, содержащегося в смеси в большем количестве. Такие смеси с мезоморфной ПДЭС-матрицей характеризуются более высокими значениями предела текучести, а в смесях, граничных по составу с областью инверсии фаз, формируется более однородная непрерывная матричная фаза.

В аспекте практического использования ПДЭС для оптимизации механических свойств ПДМС-резин особый интерес представляет способность ПДЭС-фазы ориентироваться при течении. Этот вопрос требует дополнительных исследований, особенно в случае небольшого содержания ПДЭС в смеси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кулезнев В.Н.* Смеси полимеров М.: Химия, 1980.
2. Polymer Blends / Ed. by Paul D.R., Bucknall C.B. New York: Wiley, 2000.
3. *Utracki L.A.* Encyclopaedic Dictionary of Commercial Polymer Blends. Toronto, Canada: Chemtec Publ., 1996.
4. *Mangaraj D.* // Rubber Chem. Technol. 2002. V. 75. № 3. P. 365.
5. *Corrish P.J.* // Science and Technology of Rubber / Ed. by Eirich F.R. New York: Acad. Press, 1978. P. 489.

6. *Roland C.M.* // Handbook of Elastomers / Ed. by Browmik A.K., Stevens H.L. New York: Marcel Dekker, 2001. P. 197, 227.
7. *Куличихин В.Г., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 3.
8. *Handlos A.A., Baird D.G.* // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1995. № 1. V. 35. P. 183.
9. *Шнейдер Н., Деспер К., Бирс Дж.В.* Жидкокристаллический порядок в полимерах / Под ред. Блюмштейн А. М.: Мир, 1981. Гл. 9.
10. *Wunderlich B., Grebovicz J.* // Adv. Polym. Sci. 1984. V. 60. № 1. P. 1.
11. *Godovsky Yu.K., Papkov V.S.* // Adv. Polym. Sci. 1989. V. 88. № 1. P. 127.
12. *Ungar N.* // Polymer. 1993. V. 34. № 10. P. 2050.
13. *Чайка Е.М., Чалых А.Е., Герасимов В.К., Папков В.С.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. № 6. С. 1268.
14. *Чайка Е.М., Чалых А.Е., Герасимов В.К., Дубовик И.И., Рабкина А.Ю., Завин Б.Г., Папков В.С.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 270.
15. *Favis B.D.* // Polymer Blends / Ed. by Paul D.R., Bucknall C.B. New York: Wiley, 2000. V. 1. Ch. 16.
16. *Мирошников Ю.П.* Дис. … д-ра хим. наук. М.: Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, 1996.
17. *Favis B.D., Willis J.M.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1990. V. 28. № 12. P. 2259.
18. *Борисенкова Е.К., Куличихин В.Г., Платэ Н.А.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 314. № 1. С. 193.
19. *Grizzuti N., Buonocore G., Iorio G.* // J. Rheol. 2000. V. 44. № 1. P. 149.
20. *Jansseune T., Moldenaers P., Mewis J.* // J. Rheol. 2003. V. 47. № 4. P. 829.
21. *Doi M., Ohta T.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 2. P. 1242.
22. *Palierne J.F.* // Rheol. Acta. 1990. V. 29. № 1. P. 204.
23. *Macaubas P.H.P., Demarquette N.R.* // Polymer. 2001. V. 42. № 6. P. 2543.
24. *Kitade S., Ichikawa A., Imura N., Takahashi Y.* // J. Rheol. 1997. V. 41. № 5. P. 1039.
25. *Ziegler V., Wolf B.A.* // J. Rheol. 1999. V. 43. № 4. P. 1033.
26. *Jansseune T., Mewis J., Moldenaers P., Minale M., Maffettone P.L.* // J. Now-Newtonian Fluid Mech. 2000. V. 93. № 1. P. 153.
27. *Tsung-Tang Hsieh, Carlos Tiu, George P. Simon, Ru Yu.Wu.* // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1999. V. 86. № 1–2. P. 15.
28. Liquid-Crystalline Polymers / Ed. by Brostow W., Dziemianowicz T.S., Hess M., Kosfeld R., In Wiess R.A., Ober C.K. Washington: ACS Symp. Ser., 1990. Ch. 28. P. 435.
29. *Roetting O., Hinichen G.* // Adv. Polym. Technol. 1994. № 13. P. 57.
30. *Riise B.L., Mikler N., Denn M.M.* // J. Now-Newtonian Fluid Mech. 1999. V. 86. № 1–2. P. 3.
31. *Kulichikhin V.G., Vasil'eva O.V., Litvinov I.A., Antipov E.M., Parsamyan I.L., Plate N.A.* // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. № 2. P. 363.
32. *Борисенкова Е.К., Васильев Г.Б., Куличихин В.Г., Тур Д.Р.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1809.
33. *Борисенкова Е.К., Васильев Г.Б., Куличихин В.Г., Купцов С.А., Тур Д.Р.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1823.
34. *Папков В.С., Васильев В.Г., Бузин М.И., Дубовик И.И., Ильина М.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 2. С. 330.
35. *Борисенкова Е.К., Тур Д.Р., Литвинов И.А., Антипов Е.М., Куличихин В.Г., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1505.
36. *Papkov V.S., Godovsky Yu.K., Svistunov V.S., Litvinov V.M., Zhdanov A.A.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1984. V. 22. № 12. P. 3617.
37. *Tsvankin D.Ya., Papkov V.S., Zhukov V.P., Godovsky Yu.K., Svistunov V.S., Zhdanov A.A.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1985. V. 23. № 4. P. 1043.
38. *Годовский Ю.К., Папков В.С.* Жидкокристаллические полимеры / Под ред. академика Платэ Н.А. М.: Химия, 1988. Гл. 4.
39. *Папков В.С., Годовский Ю.К., Свистунов В.С., Жданов А.А.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1577.
40. *Конюх И.В., Виноградов Г.В., Константинов А.А.* // Пласт. массы. 1963. № 10. С. 45.
41. *Малкин А.Я., Чалых А.Е.* Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
42. *Виноградов Г.В., Малкин А.Я.* Реология полимеров М.: Химия, 1977.
43. *Cason N.* // Rheology of Disperse Systems / Ed. by Mill C.C. New York: Pergamon Press, 1959. P. 84.

44. *Древаль В.Е., Хайретдинов Ф.Н., Литвинов И.А., Кербер М.Л., Куличихин В.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 1. С. 79.

45. *Куличихин В.Г., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 3.

46. *Х. ван Оуэн* // Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981. Гл. 7.

47. *Mollenberg A.R.* Doctor Thesises: Columnar Morphologies of Polysiloxane and Their Block Copolymers. Ulm: University Ulm, 1997.

48. *Северс Э.Т.* Реология полимеров. М.: Химия, 1966.

49. *Раувендааль К.* // Экструзия полимеров / Пер. с англ. под ред. Малкина А.Я. Спб.: Профессия, 2006.

50. *Muir M.C., Porter R.S.* // Molec. Cryst. Liq. Cryst. 1989. V. 169. № 1. P. 83.

51. *Пол Д.* // Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981. Т. 2. Гл. 12.

52. *Papkov V.S., Kvachev Yu.P.* // Progress in Colloid and Polymer Science / Ed by Kilian H.-G., Lagaly G. Darmstadt: Steinkopff Verlag; New York: Springer Verlag, 1989. V. 80. P. 221.

53. *Papkov V., Turetski A., Geradus J., Möller M.* // Int. J. Polym. Mater. 2002. V. 51. № 4. P. 369.

54. *Tsvankin D.Ya., Papkov V.S., Zhukov V.P., Godovsky Yu.K., Svistunov V.S., Zhdanov A.A.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1985. V. 23. № 4. P. 1043.

Rheological Properties of Poly(dimethylsiloxane)–Poly(diethylsiloxane) Blends

E. M. Chaika, V. G. Vasil'ev, and V. S. Papkov

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

e-mail: echaika@ineos.ac.ru

Abstract—The rheological behavior of poly(dimethylsiloxane)–poly(diethylsiloxane) blends in the range 20 to 100°C, including the region of existence of poly(diethylsiloxane) in mesomorphic and amorphous states has been studied by capillary viscometry. The flow of these blends within the studied shear stress interval between 10^3 and 10^5 Pa obeys the power law. If poly(diethylsiloxane) occurs in the mesomorphic state and serves as a matrix, the blends behave as viscoplastic bodies and feature the yield stress. The flow of these blends is accompanied by an appreciable orientation of the poly(diethylsiloxane) phase. Blends in which the mesomorphic poly(diethylsiloxane) is a disperse phase flow as abnormally viscous fluids in which poly(diethylsiloxane) plays the role of a structuring filler. The isotropization of poly(diethylsiloxane) leads to a reduction in its viscosity and, accordingly, in the viscosity of the blend. The logarithm of the effective viscosity of such blends both at the constant shear rate and constant shear stress is the linear function of their composition. The addition of poly(diethylsiloxane) to poly(dimethylsiloxane) strongly affects the degree of swelling of an extrudate at the exit of a capillary, and this parameter depends on the phase state of poly(diethylsiloxane) and its content in the blend. Upon incorporation of a small amount of a poly(dimethysiloxanel)–poly(diethylsiloxane) block copolymer (compatibilizer) into the blend, the viscosity of the blend approaches that of the predominant component. This phenomenon is apparently related to the fact that the block copolymer facilitates development of a more uniform morphology of the blend, in particular, the continuous dispersion phase. This factor along with the specifics of the deformational behavior of poly(diethylsiloxane) also manifests itself during drawing and subsequent shrinkage of crosslinked resins prepared from the blends under study.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 3, с. 525–532

УДК 541.64:543(938+943)

ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ 3,5-ДИАМИНОДИФЕНИЛОКСИДА И 2-МЕТИЛ-3,5-ДИАМИНОДИФЕНИЛСУЛЬФИДА

© 2007 г. О. В. Окатова*, Н. Н. Ульянова*, Л. Г. Комарова, М. П. Пригожина**, Ю. Н. Сазанов*, А. Л. Русанов**, П. Н. Лавренко***

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

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

Поступила в редакцию 20.06.2006 г.
Принята в печать 09.10.2006 г.

Для ряда новых полиимидов, полученных на основе 3,5-диаминодифенилоксида, 2-метил-3,5-диаминодифенилсульфида и различных диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот исследованы гидролитическая стабильность в ДМФА и в 96%-ной H_2SO_4, а также термоокислительная стойкость в массе. Гидродинамическими методами определены молекулярные параметры на различных стадиях деструкции. Показано, что полимеры образовывали стабильные растворы в ДМФА, но оказались неустойчивыми к воздействию 96%-ной H_2SO_4 уже при комнатной температуре. Деструкция сопровождает процесс растворения полимера. Найдена корреляция между химической структурой полимерных молекул и их гидролитической стабильностью в обоих растворителях. Установлено, что большинство исследованных полиимидов в твердом состоянии стабильны вплоть до 400°C, заметное разрушение начинается лишь при температурах свыше 500°C.

ВВЕДЕНИЕ

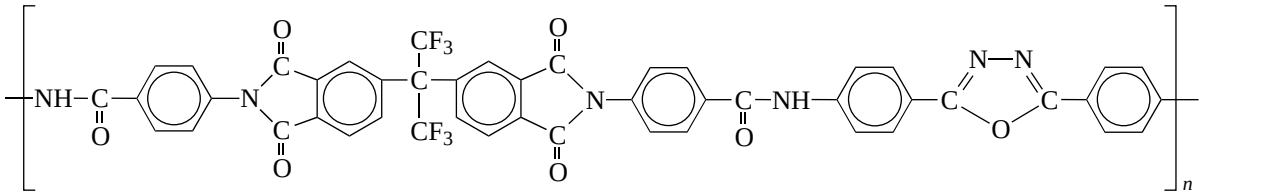
В процессе разработки новых материалов на базе фторированных гетероциклических полимеров с повышенной растворимостью, совместимостью с другими материалами и с улучшенными диэлектрическими характеристиками были исследованы конформационные и динамооптические свойства новых ПИ [1] и поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазолимидамида (**ПОДИА**), содержащих гексафторизопропилиденовые группы [2], в органических растворителях. Такие исследования обычно затруднены гидролитической нестабильностью полимеров указанных классов [3]. И если конформационные параметры макромолекул ПИ и ПОДИА количественно согласуются с принципами структурного механизма гибкости цепи, то вопрос о механизме гидролитического разрушения ПИ и ПОДИА остается открытым.

В предыдущих работах о скорости разрушения макромолекул судили по изменению во времени гидродинамических свойств полимеров. В частности, кинетику процесса оценивали по уменьшению характеристической вязкости, которое описывали уравнением

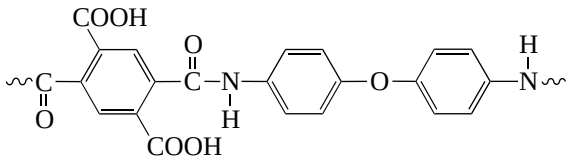
$$1/[\eta] = 1/[\eta]_{исх}(1 + k_\eta t),$$

где t – время контакта полимера с гидролизующей жидкостью, $[\eta]_{исх}$ – значение $[\eta]$ при $t = 0$ и k_η – кинетическая константа. Так, для ПОДИА со структурой

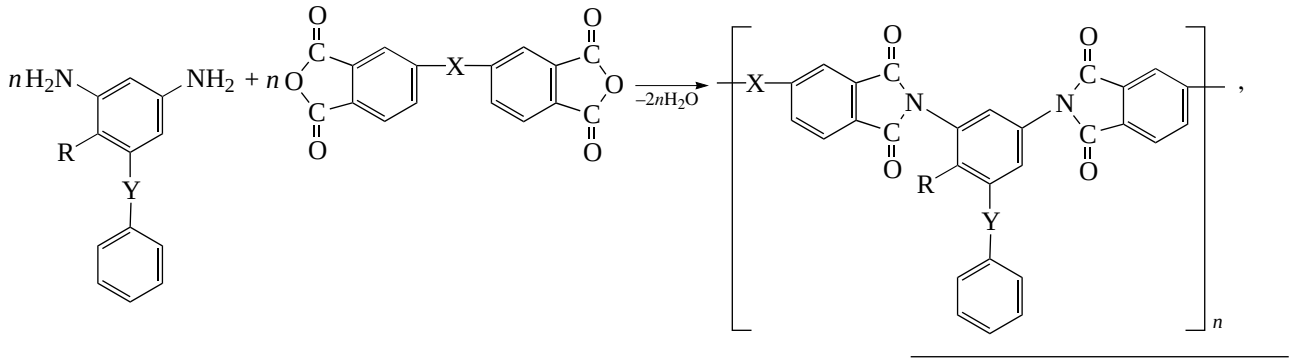
E-mail: okatova@mail.macro.ru (Окатова Ольга Всеволодовна).



и с $M = 1.4 \times 10^4$ в 96%-ной H_2SO_4 при 26°C получили $k_\eta = 1.0 \times 10^{-3}$ мин$^{-1}$ [2], которая сопоставима со значением 1.2×10^{-3} мин$^{-1}$, полученным в тех же условиях для поли(4,4'-оксидифенилен)пиромеллитамидокислоты (**ПАК ПМ**) [3] со следующей структурой:



Сведения о гидролитической стабильности полиимидов различной химической структуры и их производных представляют интерес с точки зрения характеристики новых полимеров в плане установления их эксплуатационных свойств и нахождения условий, оптимальных для синтеза и конформационного анализа полимерных молекул. В настоящей работе исследовали гидролитическую стабильность в органическом растворителе и в 96%-ной серной кислоте и термоокислительную стойкость в массе ряда новых полиимидов, полученных взаимодействием 3,5-диаминодифенилоксида [4] и 2-метил-3,5-диаминодифенилсульфида [5], являющихся производными 2,4,6-тринитротолуола [6], с диангидридами различных ароматических тетракарбоновых кислот в соответствии со схемой



где –Y = –O–; –R = –H, –X– = –O– (ПИ-1); –Y = –O–; –R = –H, –X– = —C(=O)— (ПИ-2); –Y = –O–; –R = –H, –X– = –C(CF$_3$)$_2$– (ПИ-3); –Y = –O–; –R = –H, –X– = —O—C$_6$H$_4$—C(CH$_3$)$_2$—C$_6$H$_4$—O— (ПИ-4); –Y = –S–, –R = –CH$_3$; –X– = –O– (ПИ-5); –Y = –S–, –R = –CH$_3$; –X– = –C(CF$_3$)$_2$– (ПИ-6); –Y = –S–, –R = –CH$_3$; –X– = —O—C$_6$H$_4$—C(CH$_3$)$_2$—C$_6$H$_4$—O— (ПИ-7).

Были изучены гидродинамические свойства и молекулярные характеристики образцов ПИ на разных стадиях деструкции. Полимеры образовывали стабильные растворы в органических растворителях, но оказались неустойчивыми к воздействию 96%-ной серной кислоты уже при комнатной температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ПИ синтезировали методом высокотемпературной (160°C) поликонденсации соответствующих диаминов и диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот в *м*-крезоле при использовании хинолина в качестве катализатора [4–6].

Полученные ПИ обладают способностью к пленкообразованию и хорошей растворимостью. ПИ-6 растворим, например, в N-метилпирролидоне, ДМФА, ТГФ, хлороформе и даже в ацетоне. В настоящей работе в качестве растворителей использовали ДМФА с плотностью $\rho_0 = 0.949$ г/мл, вязкостью $\eta_0 = 0.850 \times 10^{-2}$ г/см с и показателем преломления $n_D = 1.4282$ при 26°C и 96%-ную H_2SO_4, для которой $\rho_0 = 1.834$ г/мл, $\eta_0 = 0.1826$ г/см с и $n_D = 1.4269$ при той же температуре.

Вязкость раствора измеряли с помощью капиллярного вискозиметра Оствальда. Поправки на кинетическую энергию и градиентную зависимость были пренебрежимо малы. Средняя скорость сдвига составляла 135 $с^{-1}$ в ДМФА и 93 $с^{-1}$ в 96%-ной H_2SO_4.

Свободную диффузию макромолекул в растворе исследовали, как описано ранее [1, 7], в диффузометре конструкции Цветкова [8]. Коэффициент поступательной диффузии D определяли по зависимости дисперсии диффузионной границы $\overline{\sigma^2}$ от времени t: $D = (1/2)\partial\overline{\sigma^2}/\partial t$. Дисперсию $\overline{\sigma^2}$ рассчитывали "методом площадей и максимальных ординат" по формуле

$$\overline{\sigma^2} = (a^2/8)/[\text{argerf}(aH/Q)]^2,$$

где H и Q – максимальная ордината и площадь интерференционной кривой, argerf – аргумент интеграла вероятности, a – двоение шпатов (0.11 см). Величину Q использовали для оценки значения инкремента показателя преломления. Для этого применяли формулу

$$dn/dc = (\lambda/abh)Q/c$$

Здесь λ – длина световой волны (608 нм), b – расстояние между интерференционными полосами компенсатора (0.15 см).

Термостабильность ПИ в массе исследовали на дериватографе "Паулик–Паулик–Эрдеи" (МОМ, Венгрия). Использовали керамический тигель с навеской 50 мг, скорость нагревания составляла 10 град/мин.

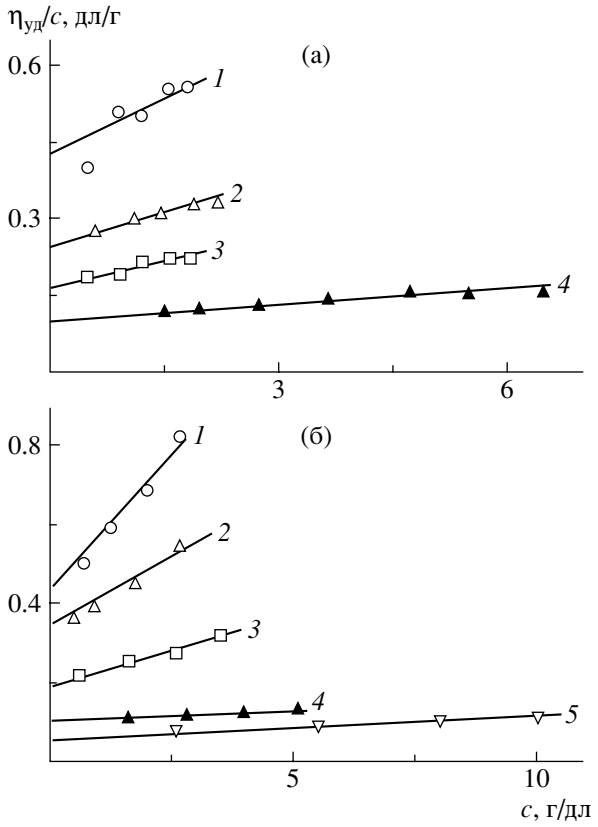


Рис. 1. Концентрационные зависимости приведенной вязкости растворов ПИ в ДМФА (а) и в 96%-ной H_2SO_4 (б) при 26°C. а: *1* – ПИ-3, *2* – ПИ-7, *3* – ПИ-5, *4* – ПИ-4; б: *1* – ПИ-2 , *2* – ПИ-3, *3, 4* – ПИ-1 (прямая *4* – через 21 сутки после растворения), *5* – ПИ-4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярные характеристики

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости приведенной вязкости раствора образцов ПИ в ДМФА и в 96%-ной H_2SO_4 соответственно. Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли по уравнению Хаггинса

$$\eta_{уд}/c = [\eta] + [\eta]^2 k_X c,$$

где k_X – константа Хаггинса. Линейность зависимостей $\eta_{уд}/c$ от c использована ниже при обработке данных деструкции.

Результаты обработки диффузионных кривых представлены на рис. 2 в виде зависимости дисперсии диффузионной границы $\overline{\sigma^2}$ от времени t, из наклона которой определяли коэффициент диффузии D. Концентрационные эффекты при

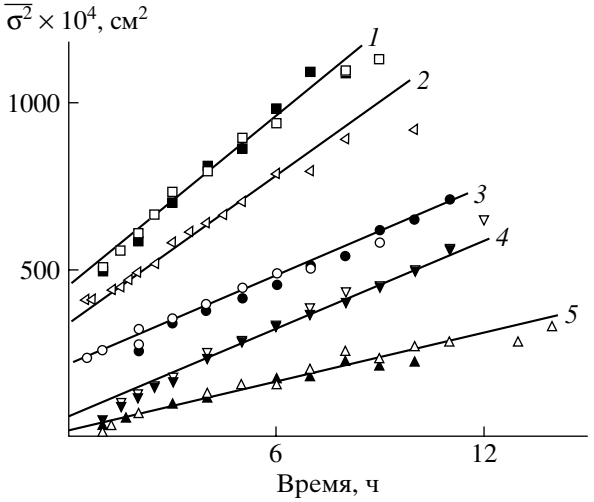


Рис. 2. Дисперсия $\overline{\sigma^2}$ концентрационной границы раствор–растворитель в зависимости от времени в процессе диффузии макромолекул в растворах ПИ-4 (*1*), ПИ-6 (*2*), ПИ-7 (*3*), ПИ-5 (*4*) и ПИ-3 (*5*) в ДМФА при 26°C. Концентрации растворов 0.294 и 0.190 (*1*), 0.506 (*2*), 0.309 и 0.194 (*3*), 0.293 и 0.196 (*4*), 0.289 и 0.178 г/дл (*5*). Светлые и темные точки соответствуют разным концентрациям растворов полимера.

использованных концентрациях полимера (≤0.31 г/дл) были пренебрежимо малы.

Среднее значение инкремента показателя преломления $(dn/dc)_{608}$ для ПИ в ДМФА составило 0.13 ± 0.03 см^3/г.

ММ образцов рассчитывали, как и ранее [1], по значениям характеристической вязкости и коэффициентов диффузии в ДМФА, используя уравнение

$$M_{D\eta} = (A_0 T/D\eta_0)^3/(100[\eta])$$

и значение гидродинамического инварианта $A_0 = 3.2 \times 10^{-10}$ эрг/град моль$^{1/3}$ [9]. В табл. 1 приведены гидродинамические параметры и значения ММ образцов ПИ в ДМФА, а в табл. 2 – их гидродинамические параметры в 96%-ной H_2SO_4. Три образца ПИ были достаточно высокомолекулярными ($M_{D\eta} \geq 7 \times 10^4$), тогда как ММ остальных четырех образцов не превышали 2.4×10^4.

Стабильность и деструкция

Как отмечено выше, изученные ПИ образовывали стабильные при комнатной температуре растворы в ДМФА. Однако растворы тех же полимеров в 96%-ной серной кислоте в тех же условиях были нестабильны. Непрерывное (и необратимое) падение вязкости раствора и одновременное ускорение диффузии полимерных молекул в растворе свидетельствовали о понижении ММ полимера вследствие гидролитической деструкции макромолекул. Последнюю описывали уравнением [10]

$$1/P = (1/P_{\text{исх}}) + (1/2)kt, \qquad (1)$$

где $P_{\text{исх}}$ и P – степень полимеризации в исходный момент и в момент времени t соответственно, k – константа скорости деструкции, численно равная количеству разрывов в цепи, образующихся в

Таблица 1. Гидродинамические характеристики ПИ в ДМФА при 26 °C и параметры гидролитической деструкции

Образец	$[\eta]$, дл/г	k_X	$D \times 10^7$, см^2/с	dn/dc, см^3/г	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$	$k_\eta \times 10^4$, мин$^{-1}$ (100°C)	$k \times 10^6$, мин$^{-1}$ (100°C)
ПИ-1	–	–	–	–	67*	–	–
ПИ-2	–	–	–	–	166*	–	–
ПИ-3	0.44	0.34	3.2	0.10	105	–	–
ПИ-4	0.11	0.6	10	0.14	13	1.3	25
ПИ-5	0.17	1.1	7.1	0.16	20	–	–
ПИ-6 [1]	0.11	0.74	8.4	0.06	22	1.3	25
ПИ-7	0.27	0.45	6	0.12	24	–	–
ПОДИА [2]	0.74	0.54	5.6	0.17	14	6.7	140

* M_η по данным в серной кислоте.

единицу времени в расчете на два структурных звена. Уравнение подразумевает вероятностный закон деструкции цепи, и только в этом случае $1/P$ оказывается линейно возрастающей функцией t. В противном случае формальное использование уравнения (1) приводит к значениям k, зависящим от времени, что наблюдали и в настоящей работе, и ранее [2].

Так, понижение ММ образца ПОДИА в первые сутки гидролиза в 96%-ной H_2SO_4 могло быть описано уравнением (1) с $k = 22 \times 10^{-5}$ мин$^{-1}$, тогда как падение ММ за 14 суток гидролиза отвечало той же зависимости с коэффициентом $k = 1.3 \times 10^{-5}$ мин$^{-1}$ [2], т.е. почти в 20 раз меньше первого значения. Естественно, что в данных условиях столь сильный эффект сопровождался и другими проявлениями деструкции молекул ПОДИА, которая не носит вероятностный характер. По этой причине в настоящей работе предпочтение было отдано сравнительному анализу начальных характеристик деструкции разных полимеров с близкими исходными ММ.

Падение вязкости растворов ПИ в 96%-ной H_2SO_4 при 26°C иллюстрирует рис. 3. Видно, что скорость этого падения различна для разных ПИ. В то же время вязкость определяется как ММ образца, так и концентрацией раствора. Для количественной характеристики эффекта переходили к характеристической вязкости, а результаты представляли в виде зависимости

$$1/[\eta] = (1/[\eta]_{исх})(1 + k_\eta t),$$

где $[\eta]_{исх}$ и $[\eta]$ – значения характеристической вязкости в исходный момент и в момент времени t соответственно, k_η – константа скорости падения $[\eta]$ во времени.

Величина $1/[\eta]$ в нормированном виде представлена на рис. 4 в зависимости от времени гидролиза. Для различных ПИ зависимости криволинейны, поэтому k_η оценивали по начальному наклону кривых. Значения k_η в ДМФА и в 96%-ной

Таблица 2. Гидродинамические характеристики ПИ в 96%-ной H_2SO_4 и параметры гидролитической деструкции при 26°C

Образец	$[\eta]$, дл/г	k_X	$k_\eta \times 10^4$, мин$^{-1}$	$k \times 10^6$, мин$^{-1}$
ПИ-1	0.24	0.94	0.9	1.8
ПИ-2	0.45	1.07	2.2	1.9
ПИ-3	0.32	0.85	3.2	5.8
ПИ-4	0.09	1.1	0.8	9.0
ПИ-5	–	–	3.6	14.6
ПИ-6	–	–	0.2	1.9
ПОДИА [2]	0.32	0.62	10	220

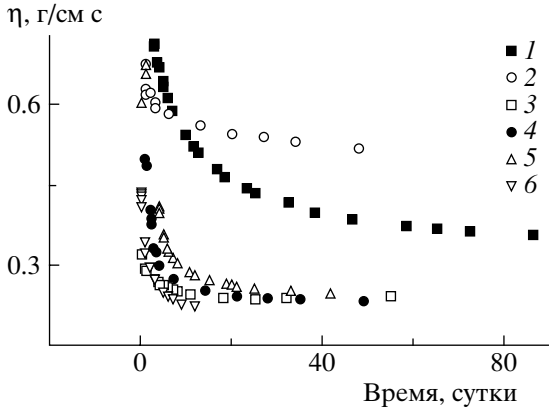


Рис. 3. Изменение во времени вязкости η растворов ПИ-6 (*1*), ПИ-4 (*2*), ПИ-1 (*3*), ПИ-3 (*4*), ПИ-2 (*5*) и ПИ-5 (*6*) в 96%-ной H_2SO_4 при 26°C. Концентрация полимера в растворе 10.7 (*1*), 14.6 (*2*), 2.0 (*3*), 3.1 (*4*), 2.7 (*5*) и 3.5 г/дл (*6*).

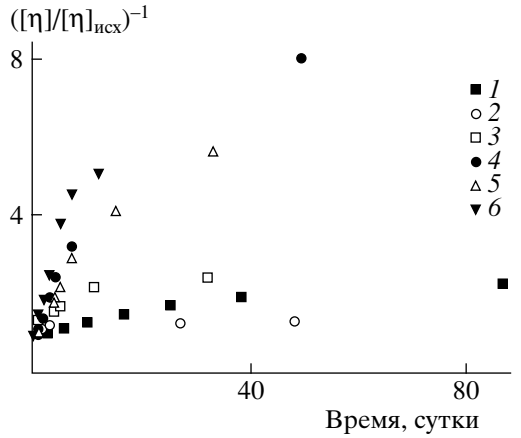


Рис. 4. Изменение во времени отношения $([\eta]/[\eta]_{исх})^{-1}$ для ПИ-6 (*1*), ПИ-4 (*2*), ПИ-1 (*3*), ПИ-3 (*4*), ПИ-2 (*5*) и ПИ-5 (*6*). $[\eta]$ – значение характеристической вязкости после нахождения полимера в течение времени t в растворе в 96%-ной H_2SO_4 при 26°C, $[\eta]_{исх}$ – исходное значение $[\eta]$ при $t = 0$.

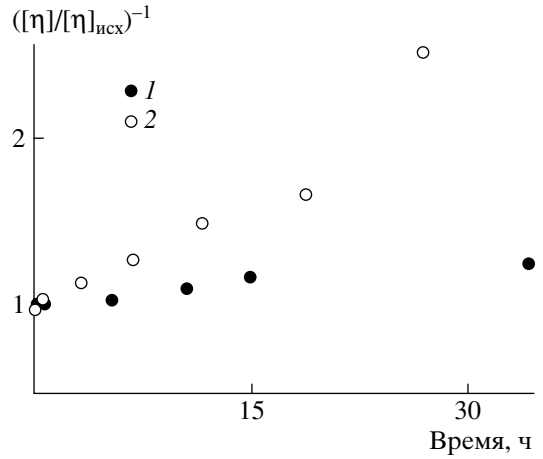


Рис. 5. Изменение во времени отношения $([\eta]/[\eta]_{исх})^{-1}$ для ПИ-6 (*1*) и ПОДИА (*2*) в растворе в ДМФА при 100°C. [η] – значение характеристической вязкости после гидролиза полимера в течение времени *t*, $[\eta]_{исх}$ – исходное значение [η].

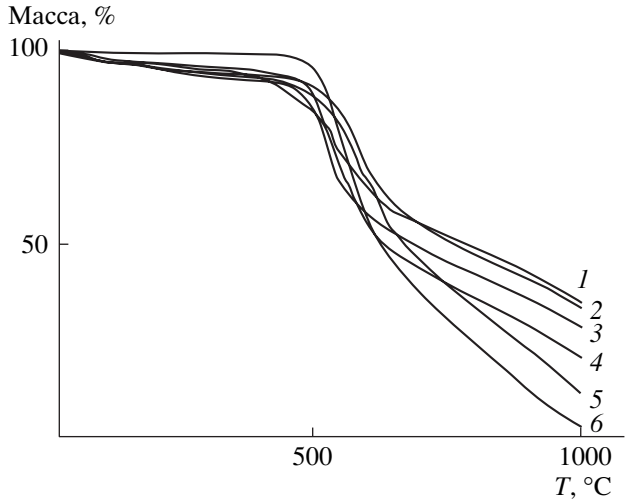


Рис. 6. Кривые термоокислительной деструкции ПИ-7 (*1*), ПИ-1 (*2*), ПИ-4 (*3*), ПИ-6 (*4*), ПИ-5 (*5*) и ПИ-3 (*6*).

H_2SO_4, а также *k* приведены в табл. 1 и 2 соответственно.

Из табл. 2 следует, что соотношение между *k* и k_η зависит от ММ образца, и для исследуемых образцов ПИ более правомерным является сравнение величин *k* и k_η/M. Оценка относительной стабильности образцов по значениям k_η, как отмечено выше, справедлива лишь в применении к образцам одинаковой (или близкой) ММ, что частично справедливо и в отношении параметра *k*.

При повышенной температуре (100°C) деструкцию ПИ и ПОДИА наблюдали и в ДМФА.

Таблица 3. Характеристики термоокислительной деструкции ПИ в массе

Образец	Летучие продукты, %	Температура, °C		
		начала деструкции	5%-ной потери массы	10%-ной потери массы
ПИ-1	6.6	435	518	538
ПИ-3	0.6	443	510	540
ПИ-4	8.0	430	485	500
ПИ-5	4.4	422	526	567
ПИ-6	5.2	349	445	495
ПИ-7	5.8	428	495	508

На рис. 5 приведены нормированные зависимости $1/[\eta]$ от времени гидролиза ([η] измеряли при 60°C). Значения k_η составили 1.3×10^{-4} и 6.7×10^{-4} мин$^{-1}$ для ПИ-6 и ПОДИА. Таким образом, ПИ-6 в данных условиях более стабилен.

Результаты исследования термоокислительной деструкции разных ПИ в массе представлены на рис. 6. Видно, что до температуры ~400°C потеря массы незначительна (не превышает 8%) и соответствует, очевидно, доле летучих примесей (табл. 3). Потерю массы 10% наблюдали при одной и той же температуре для ПИ-4, ПИ-6 и ПИ-7 и при чуть большей температуре для ПИ-3 и ПИ-5. Деструкцию разных ПИ сопоставляли по температуре 10%-ной потери массы. Регистрируемые температуры начала деструкции характерны для ПИ и близки к 430°C, за исключением ПИ-6, для которого эта температура составляет всего 350°C.

Стабильность полимера и структура цепи

Рассмотрим значения *k*, приведенные в табл. 2 для ПИ с различной структурой цепи. Из определения этого параметра следует, что чем выше *k*, тем ниже гидролитическая стабильность полимера, и, как следует из сказанного выше, количественному сопоставлению подлежат параметры образцов с близкими ММ. Сравним гидролитическую стабильность в 96%-ной H_2SO_4 высокомоле-

кулярных полимерных образцов ПИ (в скобках приведены значения $k \times 10^6$ в мин$^{-1}$): ПИ-1(1.8) – ПИ-2(1.9) – ПИ-3(5.8). Гидролитически наименее стабилен в этом ряду ПИ-3, т.е. полимер с группами $C(CF_3)_2$, тогда как ПИ-1 и ПИ-2 по стабильности практически не различаются.

Рассмотрим теперь ряд низкомолекулярных образцов ПИ: ПИ-6(1.9) – ПИ-4(9) – ПИ-5(14.6). Здесь относительно слабыми (гидролитически) являются ПИ-5 и ПИ-4. В то же время видно, что все изученные ПИ гидролитически много стабильнее ПОДИА, для которого $k = 220 \times 10^{-6}$ мин$^{-1}$.

Последний вывод относится к концентрированной серной кислоте, но подобное соотношение получили и для ПИ в органическом растворителе при высокой температуре. По данным табл. 1 в ДМФА при 100°C стабильность ПОДИА ($k = 140 \times 10^{-6}$ мин$^{-1}$) также значительно ниже, чем стабильность ПИ-6 ($k = 25 \times 10^{-6}$ мин$^{-1}$).

Неожиданной оказалась определенная корреляция между гидролитической деструкцией макромолекул в 96%-ной H_2SO_4 и термоокислительной стабильностью полимера. Так, наиболее термостойкий в массе (по данным табл. 3) полимер ПИ-5 гидролитически наименее стабилен, тогда как наименее термостойкий ПИ-6, наоборот, обладает в кислотной среде высокой гидролитической стабильностью. Можно предположить, что эти эффекты связаны с химическим сродством полимера и окружающей среды, с проницаемостью полимерного вещества, но для подтверждения общности отмеченной закономерности требуются дополнительные исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные гидродинамические данные показывают, что исследованные ПИ в сернокислотном растворе подвержены деструкции уже при комнатной температуре. Деструкция сопровождает (и облегчает) процесс растворения полимера. В то же время скорость гидролитического разрушения ПИ в 96%-ной H_2SO_4 на порядок ниже скорости разрушения ПАК ПМ и ПОДИА в тех же условиях (те же растворитель и температура).

Обнаружена корреляция между химической структурой ПИ и его гидролитической стабильностью в органической среде (ДМФА) и в концентрированной серной кислоте.

Специфическая стабильность серосодержащих ПИ отсутствует, поскольку как наиболее, так и наименее гидролитически стабильные ПИ содержат в своей структуре атомы серы. Фторсодержащие ПИ, наоборот, имеют характеристики стабильности, заметно отличающие их от полимеров, не содержащих фтора.

Большинство исследованных ПИ в твердом состоянии стабильны вплоть до 400°C, заметное разрушение начинается лишь при температурах, превышающих 500°C.

Авторы благодарны Г.Н. Федоровой за выполнение термогравиметрических испытаний и предоставление соответствующих термограмм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Окатова О.В., Колбина Г.Ф., Комарова Л.Г., Пригожина М.П., Русанов А.Л., Лавренко П.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 325.
2. *Лавренко П.Н., Bruma M., Окатова О.В., Стрелина И.А., Schulz B.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 2. С. 299.
3. *Стрелина И.А., Окатова О.В., Волохова Д.М., Колбина Г.Ф., Лавренко П.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 1. С. 71.
4. *Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Пригожина М.П., Шевелева Т.С., Аскадский А.А., Бычко К.А., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Вацадзе И.А., Серушкина О.В.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1462.
5. *Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Пригожина М.П., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Серушкина О.В.* // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 11. С. 2039.
6. *Русанов А. Л., Комарова Л. Г., Лихачев Д. Ю., Шевелев С. А., Тартаковский В. А.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 10. С. 1011.
7. *Лавренко П.Н., Окатова О.В.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2640.
8. *Цветков В.Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
9. *Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В.* // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
10. *Vink H.* // Makromol. Chem. 1963. B. 67. S. 105.

Hydrolytic Degradation and Thermooxidative Stability of Polyimides Based on 3,5-Diaminodiphenyl Oxide and 2-Methyl-3,5-Diaminodiphenyl Sulfide

O. V. Okatova[a], N. N. Ul'yanova[a], L. G. Komarova[b], M. P. Prigozhina[b], Yu. N. Sazanov[a], A. L. Rusanov[b], and P. N. Lavrenko[a]

[a] *Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

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

e-mail: okatova@mail.macro.ru

Abstract—For a number of new polyimides prepared from 3,5-diaminodiphenyl oxide, 2-methyl-3,5-diaminodiphenyl sulfide, and various dianhydrides of aromatic tetracarboxylic acids, the hydrolytic stability in DMF and 96% H_2SO_4 and the thermooxidative stability in the bulk have been studied. Hydrodynamic techniques have been employed to determine the molecular parameters of these polymers at various stages of degradation. It has been shown that the polymers under study form stable solutions in DMF but turn out to unstable in 96% H_2SO_4 even at room temperature. Degradation accompanies dissolution of the polymer. The correlation between the chemical structure of polymer molecules and their hydrolytic stability in both solvents has been established. It has been demonstrated that the majority of the said polyimides are stable in the solid state at temperatures up to 400°C and marked degradation begins only above 500°C.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 3, с. 533–541

ТЕОРИЯ

УДК 541.64.547.539.2:547.241

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ПОЛИАМИНОКИСЛОТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНА[1]

© 2007 г. М. А. Ванцян, М. Ф. Бобров, Г. В. Попова, В. В. Киреев, В. Г. Цирельсон

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 01.08.2006 г.
Принята в печать 10.10.2006 г.

Проведены квантово-химический анализ и экспериментальное изучение структуры поли-γ-метил- и поли-γ-бензил-*L*-α-глутаматов, связанных через аминофенокси-группы с трифосфазеновым циклом. Компьютерное моделирование показало, что указанные соединения с общей степенью полимеризации аминокислотных фрагментов $n \le 60$ по структуре близки к конформации жесткого стержня, в то время как при $n > 60$ стержень искажается до арочной архитектуры. По данным рентгеноструктурного анализа, α-спирали фрагментов полиаминокислот организуются в двумерную гексагональную упаковку. Методом ДСК выявлено стеклование, связанное с "размораживанием" подвижности боковых цепей, определены переходы в мезофазу и установлено локальное изменение типа спирали, характерное для поли-γ-бензилглутаматных производных циклотрифосфазена в твердом состоянии.

ВВЕДЕНИЕ

Гибридные органическо-неорганические соединения на основе циклофосфазенов являются объектами интенсивного изучения вследствие их полифункциональности, возможности получения разнообразных производных и синергизма свойств [1–3]. Ранее показано [1, 3], что наличие относительно жесткого циклофосфазенового каркаса, введение спейсерных групп, через которые полипептидные цепи присоединяются к фосфазеновому циклу, и способность образовывать внутри- и межмолекулярные водородные связи, позволяют создавать на основе циклофосфазенов супрамолекулярные системы различного строения. Наличие концевых функциональных групп в полиаминокислотных фрагментах способствует реакциям с хромофорами, биологически активными соединениями и т.д. Присоединение низкомолекулярных органических фрагментов к трифосфазеновому циклу также позволяет создавать супрамолекулярные ансамбли, такие как металлокомплексы, дендроноподобные структуры, ионсодержащие системы и другие [4, 5].

Объемная архитектура олигоаминокислотных производных циклотрифосфазена определяется как ориентацией спейсерных групп при атоме фосфора, так и пространственным строением фрагментов олигоаминокислот и взаимодействиями между ними. Число работ, посвященных моделированию строения циклофосфазенов и квантово-химическим расчетам их электронных свойств, невелико. В работе [6] проведен квантово-топологический анализ электронной плотности и количественно охарактеризована химическая связь в циклофосфазенах $P_nN_nX_{2n}$ (X = H, F, Cl; n = 2, 3, 4) на основе волновых функций, полученных с помощью неэмпирических квантово-химических расчетов методом Хартри–Фока. Анализ распределений лапласиана электронной плотности [7] и функции локализации электронов [8–10] выявил особенности пространственного электронного строения отдельных молекул и образуемого ими димера $[P_3N_3Cl_6]_2$ со взаимным расположением молекул, отвечающим кристаллической структуре (согласно Кембриджскому банку структурных данных [11]). Установлено, что молекулярный комплекс $[P_3N_3Cl_6]_2$ формиру-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-33157) и Министерства образования и науки Российской Федерации (код проекта 2.1.1.5051).

E-mail: galina@muctr.edu.ru (Попова Галина Викторовна).

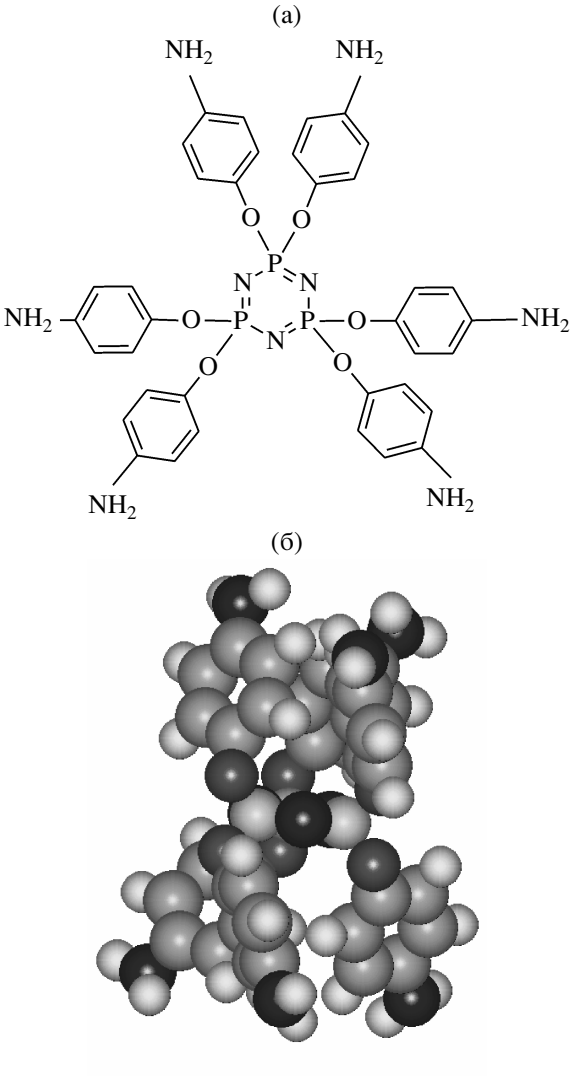


Рис. 1. Структурная формула (а) и модель перекрывающихся сфер (б) ГАТФ. Здесь и далее черным цветом обозначен азот, белым – водород, светло-серым – углерод, темно-серым – кислород.

ется за счет образования направленных нековалентных взаимодействий типа "ключ–замок", при которых области локализации неподеленных электронных пар атомов N одной молекулы циклофосфазена ориентируются на области пониженной электронной плотности у атомов P другой. Эти результаты, справедливые и для других циклофосфазенов, полезны для прояснения природы взаимодействия темплат–α-спираль полиаминокислоты.

Химическая связь в циклотрифосфазенах обсуждена в работах [12, 13]. Моделирование строения ансамблей низкомолекулярных замещенных циклотрифосфазенов при помощи квантово-химического полуэмпирического метода AMI и метода молекулярной механики ММ2 [14, 15] показало возможность их самосборки с образованием структур через неспецифическое взаимодействие между ароматическими фрагментами ("стекинг"). Данные по квантово-химическому анализу макромолекулярных производных циклотрифосфазенов в литературе отсутствуют.

Органические олигомерные поли-γ-метил-*L*-глутамат (**ПМГ**) и поли-γ-бензил-*L*-глутамат (**ПБГ**) изучены экспериментально достаточно хорошо [16–19]. Установлено, что при степени полимеризации $n > 18$ цепи ПБГ и ПМГ существуют в виде правовращающей α-спирали с шагом 5.4 Å, в которой на пять полных витков приходится 18 звеньев (спираль 18/5). α-Спираль стабилизируется внутримолекулярными водородными связями. Для более коротких цепей (менее восьми мономерных звеньев) характерна конформация β-складчатого листа, также стабилизированная водородными связями [17, 20, 21].

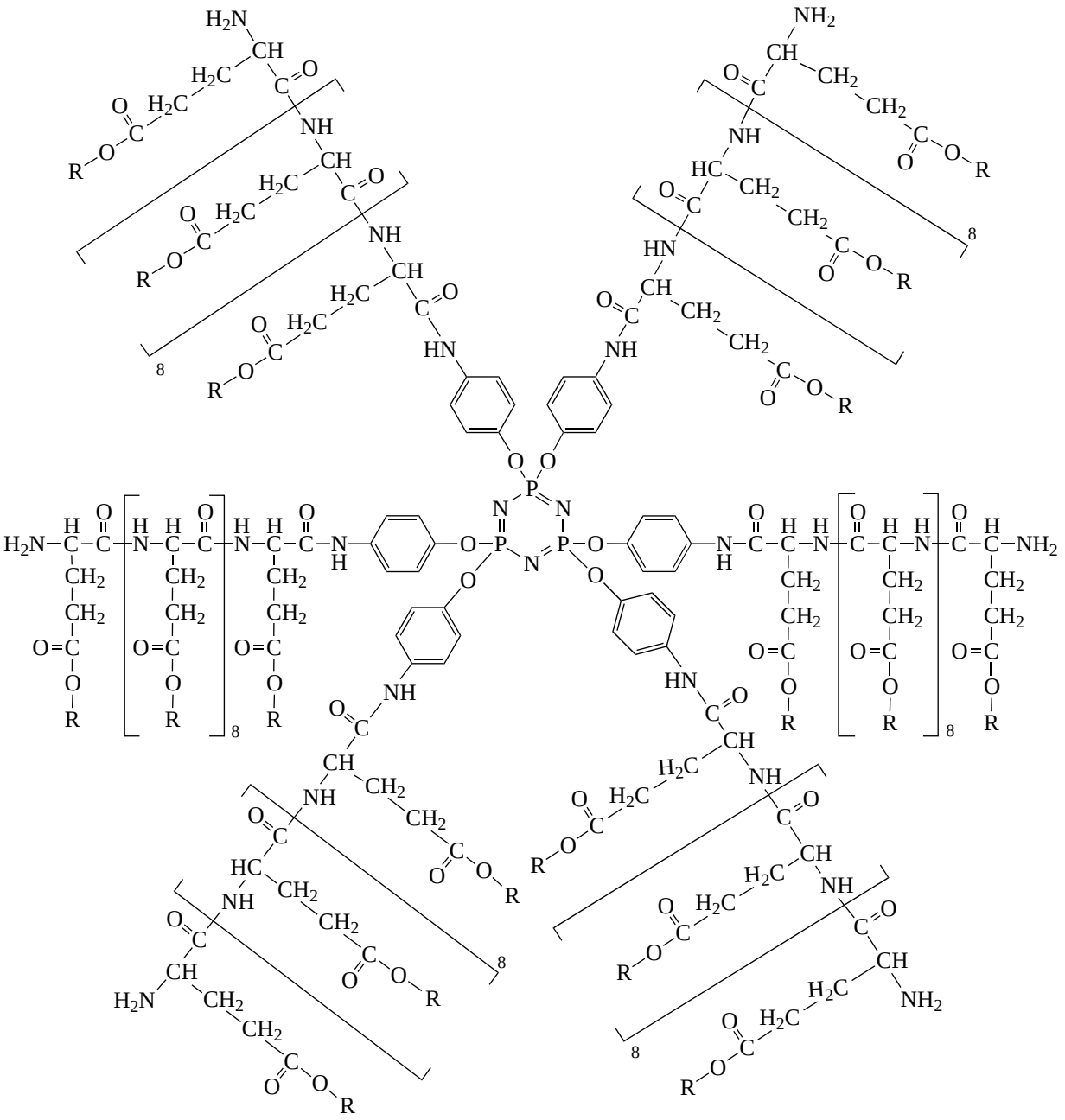
В настоящей работе представлены результаты моделирования архитектуры поли-γ-метил- и поли-γ-бензил-*L*-α-глутаматных производных циклотрифосфазена (средняя степень полимеризации отдельной полиаминокислотной цепи $n_{изол}$ = 6–10) с экспериментальным подтверждением строения методами РСА, ДСК и ранее проведенного изучения методами ИК- и КД-спектроскопии [1].

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Начальным объектом молекулярного конструирования выбран *гексакис*-(4-аминофенокси)циклотрифосфазен (**ГАТФ**) – химический шаблон (темплат) – циклотрифосфазен со спейсерными аминофенокси-группами; его молекулярная архитектура ранее в литературе не описана. Предварительно нами была проведена систематизация структур производных циклотрифосфазена из Кембриджского Банка Структурных Данных [11] и составлена коллекция соединений, которые могут служить строительными блоками для дальнейшего молекулярного конструирования. Наиболее близким по строению к искомому темплату ГАТФ оказался *гексакис*-(4-фенилфенокси)циклотрифосфазен. Из фрагмента каркаса молекулы с ориентированными связями P–O–Ph с помощью программного комплекса HyperChem [22]

была построена структурная модель ГАТФ (рис. 1). Затем были построены модели олигоаминокислот: γ-метилового (рис. 2а, 2б) и γ-бензилового (рис. 2в, 2г) эфиров *L*-глутаминовой кислоты с числом звеньев от 1 до 10 и проведена оптимизация их геометрических параметров.

На следующем этапе осуществляли последовательное присоединение олигоаминокислот к темплату путем замещения атома водорода аминогруппы карбоксильной группой аминокислоты. Строение каждой из полученных структур затем оптимизировали методом ММ2.



В итоге установлены геометрические параметры как отдельных олигоаминокислот, так и иммобилизованных на циклотрифосфазене систем – по 10 звеньев γ-метилового и γ-бензилового эфиров *L*-α-глутаминовой кислоты при каждом из шести атомов азота ГАТФ.

Оптимизированные модели указанных соединений (рис. 3) могут служить основанием для

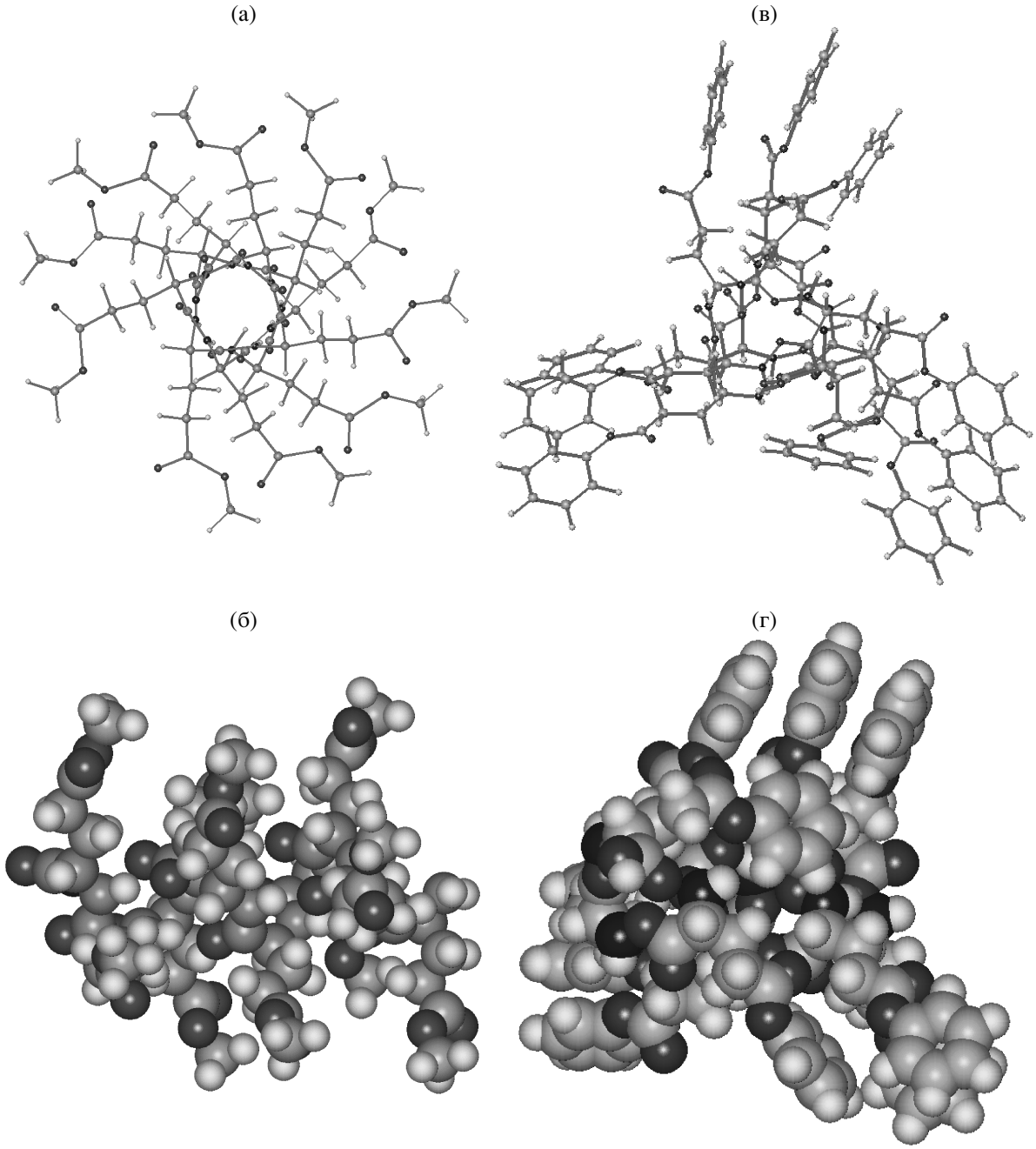


Рис. 2. Оптимизированные структурные модели молекулярных фрагментов α-спиралей γ-метилового (а, б) и γ-бензилового (в, г) эфиров *L*-глутаминовой кислоты (n = 10). а, в – шаростержневая, вид спереди, б, г – модели перекрывающихся сфер, вид сбоку.

прогнозирования экспериментально полученной молекулярной архитектуры циклотрифосфазен/олигоаминокислотных гибридов.

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Производные циклотрифосфазена (**ЦТФ**) получали согласно методикам, описанным в работе [1]. Общая степень полимеризации полиаминокислотных (**ПАК**) фрагментов n составляла 36 и 60 в случае полибензилглутамата (ЦТФ–ПБГ-1 и ЦТФ–ПБГ-2), 60 и 360 для полиметилглутамата (ЦТФ–ПМГ-1 и ЦТФ–ПМГ-2). Полученные соединения имели очень узкое ММР (M_w/M_n = 1.3) [1]. Образцы представляли собой мелкодисперсные порошки.

Рентгенограммы снимали с помощью плоскокассетной камеры на приборе УРС-2 (CuK_α-излучение, Ni-фильтр) с точечной коллимацией пучка. Для получения более детальной информации проводили исследования образцов с помощью дифрактометра ДРОН-3 (CuK_α-излучение, изогнутый кварцевый монохроматор). Порошки запаивали в лавсановые пакеты, при этом толщина образца составляла 1.0–1.5 мм. Межплоскостные расстояния образцов вычисляли по уравнению Брэгга–Вульфа. Средний размер кристаллита l_{hkl} оценивали по формуле Селякова–Шеррера.

Термический анализ соединений проводили на ДСК-калориметре "Perkin Elmer DSC-7" со скоростью нагревания/охлаждения 20 град/мин в области –50…130°C, навеска 5–6 мг. Температуру переходов определяли как максимум соответствующих эндотермических пиков на кривой нагревания. Точность определения температуры составляла ±1°C, а теплот переходов ±3%. ТГА-анализ образцов выполняли в динамическом режиме на установке TG-50 термоаналитического комплекса TA 4000 фирмы "Mettler". Температурный диапазон исследований 50–300°C. Скорость нагревания составляла 10 град/мин. Точность определения температуры ±2°C. ЦТФ–ПМГ-1 и ЦТФ–ПМГ-2 оказались устойчивыми до 240–250°C, ЦТФ–ПБГ-1 и ЦТФ–ПБГ-2 разлагаются при ~130–140°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнительный анализ результатов компьютерного моделирования и экспериментального изучения структуры проводили для ЦТФ–ПМГ-1 и ЦТФ–ПБГ-2 с общей степенью полимеризации $n = 60$. Анализ геометрического строения исходного темплата (ГАТФ), ПАК-фрагментов в α-спиральной конформации, не связанных с фосфазеновым циклом, и молекул ПАК/ЦТФ-гибридов показал, что в ЦТФ–ПМГ-1 каждая отдельная α-спираль ($n_{изол} = 10$) при общей степени полимеризации $n \leq 60$ имеет структуру жесткого стержня. Связки по три α-спирали в *транс*-положении фосфазенового цикла формируются за счет водородных связей и нековалентных взаимодействий (рис. 3), в то время как при $n > 60$ стержень искажается до арочной структуры.

Структуру ЦТФ–ПБГ-2 можно охарактеризовать как дендроноподобную (рис. 3б), т.е. менее упорядоченную по сравнению с ЦТФ–ПМГ-1, что связано со сравнительно большим диаметром α-спирали ЦТФ–ПБГ-2 за счет более объемного заместителя. При этом близко расположенные аминофенокси-группы из-за пространственных затруднений не дают возможности образовывать структуру жесткого стержня из трех α-спиралей γ-бензилового эфира *L*-глутаминовой кислоты. Кроме того, взаимодействие трех соседних α-спиралей выражено в меньшей степени, чем в случае ЦТФ–ПМГ-1, что делает структуру ЦТФ–ПБГ-2 более разупорядоченной, т.е. происходит искажение α-спиральных "стержней", связанное с взаимным влиянием заместителей при фосфазеновом цикле.

На следующей стадии проводили рентгеноструктурное исследование исходного ГАТФ и ПАК/ЦТФ-гибридов. РСА при больших углах рассеяния (от $\mathbf{q} = 0.21$ до $\mathbf{q} = 2.8$ Å^{-1}, $\mathbf{q} = 4\pi\sin\vartheta/\lambda$) показал, что исходный ГАТФ довольно упорядочен в твердой фазе: на его рентгенограмме наблюдается более 25 узких рефлексов в области $\mathbf{q} = 0.32$–2.47 Å^{-1}. С помощью ДСК для ГАТФ зафиксированы два необратимых перехода: при 170°C (плавление и переход в мезофазу, ΔH = = 60 Дж/г) и при 275°C (изотропизация, тепловой эффект $\Delta H = 3.4$ Дж/г).

Модели структур ПАК/ЦТФ-гибридов были сопоставлены с экспериментальными данными. Ранее методами кругового дихроизма (**КД**) и ИК-спектроскопии [1] было показано, что полиаминокислотные фрагменты ЦТФ–ПБГ-2 и ЦТФ–ПМГ-1 имеют α-спиральную конформацию; данное наблюдение подтверждается результатами РСА: на дифрактограммах ПАК/ЦТФ-гибридов рефлексы, соответствующие β-листам ($\mathbf{q} = 0.35$ Å^{-1}, $d = 17.9$ Å) [19], отсутствуют. КД- и ИК-спектры не выявили существенной разницы для ПМГ- и ПБГ-производных, тогда как квантово-химическое моделирование показывает, что структура ПБГ-производного менее упорядочена. ЦТФ–ПМГ-1 является более упорядоченным и по результатам расчета, и по данным РСА; при этом на его рентгенограмме наблюдается больше рефлексов, чем для ЦТФ–ПБГ-2 (рис. 4). Самый интенсивный максимум ($d = 4.61$ Å) может быть отнесен к пятой слоевой линии (с индексами 105) гексагональной структуры поли-γ-метилглутаматов, что близко к структуре чистого ПМГ [16], од-

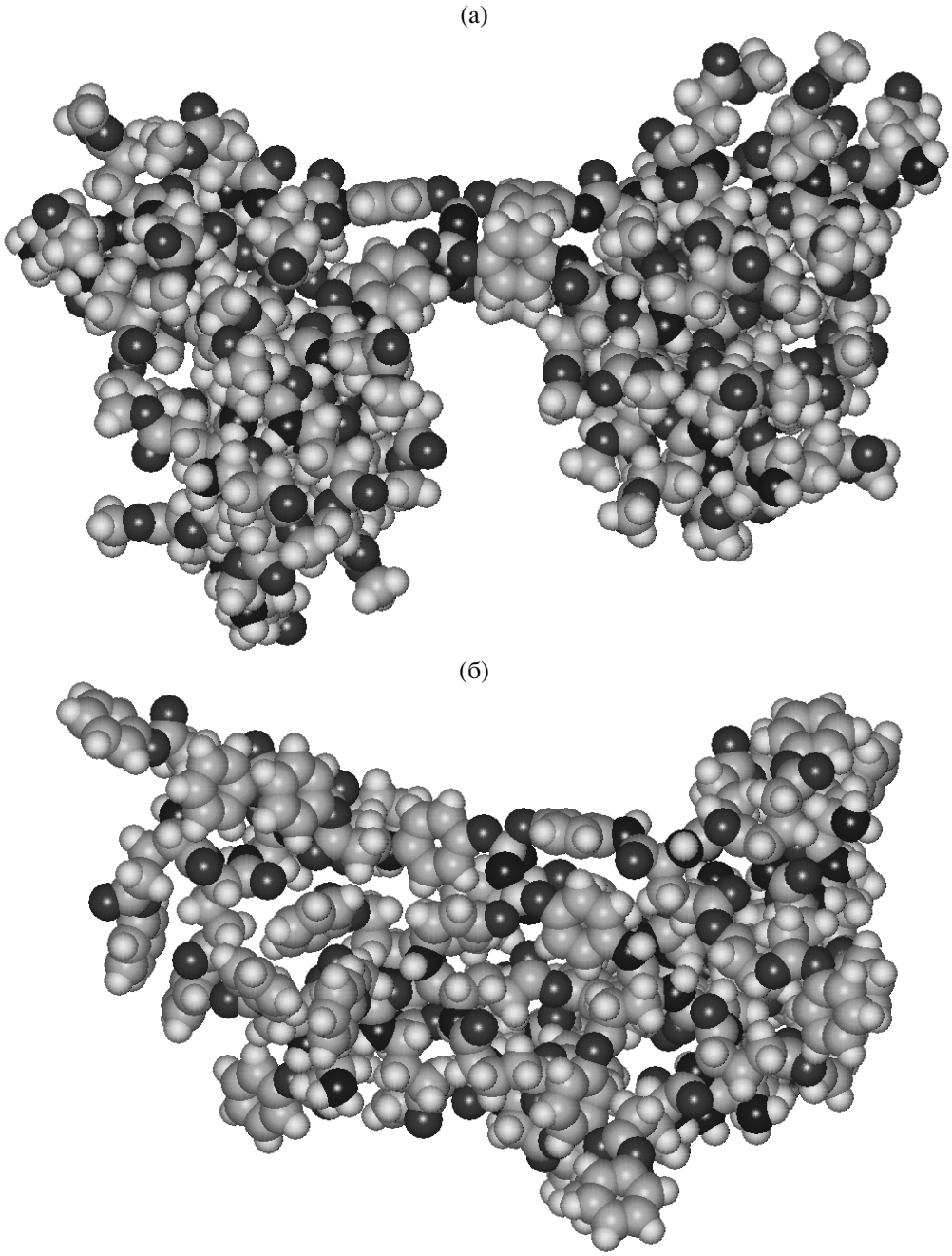


Рис. 3. Общий вид оптимизированной структуры γ-метилового (а) и γ-бензилового (б) эфиров *L*-глутаминовой кислоты, иммобилизованной на ГАТФ (α-спиральная конформация).

нако рефлексов на дифрактограмме недостаточно для точного установления структуры.

Поскольку первый рефлекс ЦТФ–ПМГ-1 (d = = 11.4 Å) близок к рефлексу 100 гексагональной упаковки чистого ПМГ [16], для него можно предположить двумерную гексагональную структуру с параметром a = 13.15 Å. Высокая интенсивность рефлексов, соответствующих пятой слоевой линии, указывает на то, что спирали ПМГ характеризуются типом 18/5. Рассчитанный для этого соединения в направлении 100 средний размер кристаллита составляет порядка 45 Å, кристаллит включает как минимум шесть молекул.

На дифрактограмме ЦТФ–ПБГ-2 (рис. 4) имеются аморфное гало с максимумом при $\mathbf{q}$ = 1.46 Å^{-1}, соответствующее разупорядоченным боковым це-

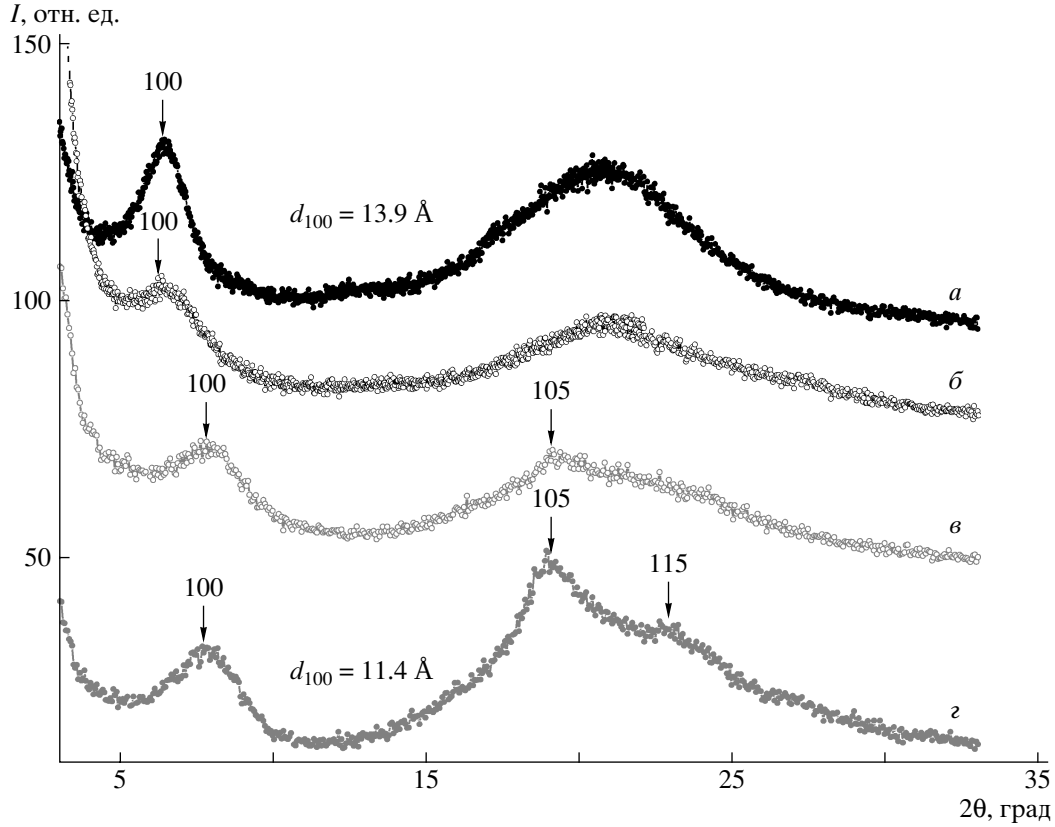


Рис. 4. Дифрактограммы полиаминокислотных производных циклотрифосфазена: *а* – ЦТФ–ПБГ-1, *б* – ЦТФ–ПБГ-2, *в* – ЦТФ–ПМГ-1; *г* – ЦТФ–ПМГ-2.

пям, и дифракционный максимум при $\mathbf{q}$ = 0.45 Å^{-1}. Межплоскостное расстояние d = 13.9 Å (a = 16 Å) соответствует плоскости (100) двумерной гексагональной упаковки α-спиралей чистого ПБГ [19]. В области $\mathbf{q}$ = 0.77–0.99 Å^{-1} наблюдается широкий рефлекс, который представляет собой суперпозицию рефлексов 110 и 200 гексагональной упаковки [19]. Таким образом, для ЦТФ–ПБГ-2 можно предположить существование двумерной гексагональной упаковки с параметром a = 16 Å. Средний размер кристаллита, рассчитанный в направлении 100 для ЦТФ–ПБГ-2, составляет 55 Å; следовательно, кристаллит включает как минимум пять молекул. Из найденных параметров упаковки, размеров кристаллитов исследуемых соединений, наличия слоевых линий для ЦТФ–ПМГ-1 и их отсутствия для ЦТФ–ПБГ-2 следует, что ЦТФ–ПМГ-1 более упорядочен по сравнению с ЦТФ–ПБГ-2. Это подтверждает и квантово-химический прогноз, предсказывающий структуру ЦТФ–ПБГ-2 как дендроноподобную (рис. 3б). Такое различие связано, вероятно, с тем, что влияние соседних молекул в нашем расчете не учитывали. Для более точного прогнозирования структуры необходимо моделирование не только одиночных молекул, но и их молекулярных ансамблей.

Стабилизация α-спиральной конформации олигоаминокислот осуществляется за счет внутри- и межцепных водородных связей близко расположенных на фосфазеновом цикле олигомеров, что подтверждается данными ИК- и КД-спектроскопии, опубликованными ранее [1].

При изучении температурного поведения полиаминокислотных производных ЦТФ методами ДСК и ТГА установлено, что процесс стеклования наблюдается в температурной области 0–40°C и проявляется не только при первом и втором нагревании, но и при охлаждении. Стеклование соответствует размораживанию подвижности боковых цепей, описанному для чистых полиглутаматов [17, 19].

На ДСК-кривых ЦТФ–ПМГ-1 (рис. 5) имеется два пика. Пик около 185°C может соответство-

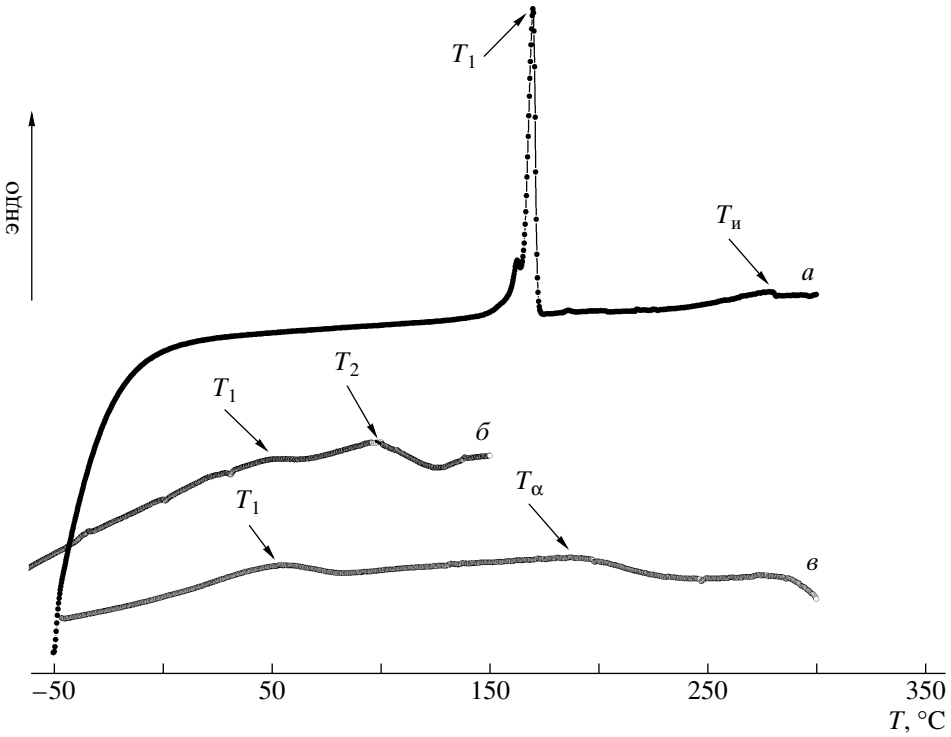


Рис. 5. ДСК-кривые исходного темплата (*а*), образцов ЦТФ–ПБГ-2 (*б*) и ЦТФ–ПМГ-1 (*в*). T_1 – температура перехода в мезофазу, $T_и$ – изотропизации, $T_α$ – α-процесса, T_2 – температура перехода, связанного с изменением типа спирали.

вать α-релаксационному процессу (размораживание вращательного и поступательного движения стержней), характерному для чистых ПМГ [17], и испарению некоторого количества гексафторизопропанола, использованного при переосаждении [1, 2]. Пик при 287°C отвечает деструкции ПМГ-цепей. Пик около 40–50°C может соответствовать переходу в мезофазу. На ДСК-кривой ЦТФ–ПБГ-2 также наблюдаются два пика: при 49 и около 98°C. Первый пик отвечает переходу в мезофазу, на стабилизацию которой оказывает влияние стекинг-взаимодействие, т.е. неспецифическое взаимодействие между ароматическими фрагментами ПБГ-звеньев. Другой пик соответствует переходу 7/2-спирали (в которой на два витка приходится семь мономерных звеньев) в спираль 18/5 (на 5 витков 18 звеньев), что согласуется с опубликованными данными для чистого ПБГ [19, 23]. Наличие двух типов спирали также свидетельствует о меньшей упорядоченности ЦТФ–ПБГ-2 по сравнению с ЦТФ–ПМГ-1. Для ПАК-производных ЦТФ с другими степенями полимеризации (n = 36 для ПБГ- и n = 360 для ПМГ-производных) получены сходные результаты. Квантово-химическое моделирование ЦТФ–ПБГ-1 (n = 36) определило его структуру как близкую к конформации жесткого стержня. Моделирование ЦТФ–ПМГ-2 (n = 360) не производили вследствие ограниченности вычислительных ресурсов. РСА и ДСК-данные для ЦТФ–ПБГ-1 и ЦТФ–ПМГ-2 практически совпадают с данными для соединений с n = 60, что подтверждает незначительное влияние степени полимеризации в указанном диапазоне $n_{изол}$ (6–10) на конформационное состояние ПАК-цепей.

Таким образом, использование структурного банка данных как основы для компьютерного моделирования упрощает прогноз объемной архитектуры макромолекулярных систем. Компьютерное моделирование, как и экспериментальные методы, показывает, что структура ПМГ-производных более упорядочена. Установлено, что в полиаминокислотных производных ЦТФ с общей степенью полимеризации n = 60 ПБГ- и ПМГ-цепи принимают α-спиральную конформацию; для этих соединений установлена двумерная гексагональная упаковка, в которой ПМГ- и ПБГ-спирали упаковываются подобно спиралям чистых, не связанных с фосфазеновым циклом ПБГ и

ПМГ. Эндотермические пики на ДСК-кривых ПБГ/ЦТФ-гибридов соответствуют необратимому изменению типа спирали, что свидетельствует о меньшей упорядоченности этих соединений по сравнению с ПМГ/ЦТФ-гибридом. В случае ПМГ-производных таких переходов не обнаружено; для них можно выделить пики, связанные с вращательным, поступательным движением стержней и деструкцией.

Авторы выражают благодарность С.Н. Чвалуну и М.А. Щербине за плодотворное обсуждение результатов и предоставление приборной базы, а также А.А. Дунаеву, участвовавшему в работе на начальной стадии компьютерного моделирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alekperov D., Shirosaki T., Sakurai T., Popova G., Kireev V., Ihara H.* // Polym. J. 2003. V. 35. № 5. P. 417.
2. *Alekperov D., Shirosaki T., Sakurai T., Popova G., Kireev V., Ihara H.* // Polym. Prepr. Jpn. 2002. V. 51. № 14. P. 3611.
3. *Popova G., Kireev V., Spitsyn A., Ihara H., Shcherbina M., Chvalun S.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2002. V. 390. № 1. P. 91.
4. *Schneider R., Köllner C., Weber I., Togni A.* // Chem. Commun. 1999. V. 64. P. 2415.
5. *Thomas K.R.J., Chandrasekhar V., Vivekanandan K., Andavan G.T.S., Nagendran S., Kingsley S., Tiekink E.R.T.* // Inorgan. Chim. Acta. 1999. V. 286. № 2. P. 127.
6. *Бобров М.Ф., Попова Г.В., Цирельсон В.Г.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 4. С. 682.
7. *Бейдер Р.* Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир, 2001.
8. *Silvi B., Savin A.* // Nature. 1994. V. 371. № 6499. P. 683.
9. *Savin A., Silvi B., Colonna F.* // Can. J. Chem. 1996. V. 74. № 7. P. 1088.
10. *Kohout M., Savin A.* // Int. J. Quant. Chem. 1996. V. 60. № 4. P. 857.
11. КБСД http://www.ccdc.cam.ac.uk.
12. *Pendas A.M., Costales A., Luana V.* // J. Phys. Chem. 1998. V. 102. № 36. P. 6937.
13. *Luana V., Pendas A.M., Costales A., Carriedo G.A., Garcia-Alonso F.G.* // J. Phys. Chem. 2001. V. 105. № 22. P. 5280.
14. *Bobrov M.F., Popova G.V., Tsirelson V.G.* // Abstr. II Int. Symp. Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures. Kazan, 2002. P. 42.
15. *Бобров М.Ф., Попова Г.В., Комарова А.А., Цирельсон В.Г.* // Тез. Докл. II Междунар. молодежной конференции-школы по синтезу и строению супрамолекулярных соединений. Туапсе, 2004. С. 34.
16. *Yakel H.L.* // Acta Cryst. 1953. V. 9. № 6. P. 724.
17. *Watanabe J., Ono H., Uematsu I., Abe A.* // Macromolecules. 1985. V. 18. № 11. P. 2141.
18. *Elliott A., Fraser R.D., MacRae T.P.* // J. Mol. Biol. 1965. V. 11. № 4. P. 821.
19. *Papadopoulos P., Floudas G., Klok H.-A., Schnell I., Pakula T.* // Biomacromolecules. 2004. V. 5. № 1. P. 81.
20. *Elliott A., Malcolm B.R.* // Trans. Faraday Soc. 1956. V. 52. № 3. P. 528.
21. *Brown L., Trotter I.F.* // Trans. Faraday Soc. 1956. V. 52. № 3. P. 537.
22. http://hyper.com
23. *Watanabe J., Uematsu I.* // Polymer. 1984. V. 25. № 12. P. 1711.

Computer Simulation and Structure Analysis of Polypeptide Derivatives of Cyclotriphosphazene

M. A. Vantsyan, M. F. Bobrov, G. V. Popova, V. V. Kireev, and V. G. Tzirel'son

Mendeleev University of Chemical Technology,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia
e-mail: galina@muctr.edu.ru

Abstract—A quantum-chemical analysis and experimental investigation of the structure of poly(γ-methyl L-α-glutamate) and poly(γ-benzyl L-α-glutamate) linked with the triphosphazene ring via aminophenoxy groups were performed. The computer simulation showed that these compounds with a total degree of polymerization of amino acid sequences of $n \le 60$ are close to the rigid-rod conformation in structure, whereas the rod is distorted to the arch architecture at $n > 60$. According to X-ray data, the α helices of polypeptide segments are arranged into two-dimensional hexagonal packing. By means of the DSC technique, the glass transition associated with the freezing-out of the mobility of side chains was revealed, transitions to the mesophase were determined, and it was established that the helix type experiences a local change characteristic of poly(γ-benzyl glutamate) derivatives of cyclotriphosphazene in the solid state.

Высокомолекулярные соединения
Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 3, с. 542–547

УДК 541.64:532.73

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА С N-ВИНИЛ-(БЕНЗ)ИМИДАЗОЛАМИ И СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОПОЛИМЕРОВ

© 2007 г. Г. В. Шаталов, Е. В. Чурилина, В. А. Кузнецов, В. Н. Вережников

Воронежский государственный университет
394006 Воронеж, Университетская пл., 1

Поступила в редакцию 10.05.2006 г.
Принята в печать 18.10.2006 г.

Исследована радикальная сополимеризация N-винилкапролактама с 1-винилимидазолом, 1-винил-2-метилимидазолом, 1-винил-2-метил-3-пропилимидазолий иодидом и с 1-винил-2-метилбензимидазолом в растворе и вычислены константы относительной активности мономеров. Показано, что 1-винилимидазол по сравнению с мономерами, имеющими заместители в цикле, проявляет в совместной полимеризации большую относительную активность. Установлена возможность получения водорастворимых продуктов за исключением сополимеров с использованием 1-винил-2-метилбензимидазола. Найдено, что водные растворы сополимеров N-винилкапролактама с N-винил(метил)имидазолами имеют более высокие значения температуры фазового разделения по сравнению с раствором поли-N-винилкапролактама. Термостабильность водных растворов повышается с увеличением содержания звеньев гидрофильных 1-винил- и 1-винил-2-метилимидазолов в макроцепи, а также при введении NaCNS и KBr. Установленное влияние солей на термоустойчивость водных растворов сополимеров имеет тот же характер, что и в случае гомополимера N-винилкапролактама.

ВВЕДЕНИЕ

Гомо- и сополимеры N-винилкапролактама (**ВК**) благодаря способности к комплексообразованию, возможности растворения в воде и многих органических соединениях в сочетании с проявлением термоосаждения из водных растворов используют для разделения веществ [1, 2], формирования гидрогелевых гранул [3], реагентов полимераналогичных превращений [4] и флокулянтов латекса синтетического каучука [5].

Многие важные свойства таких полимеров изменяют, проводя радикальную сополимеризацию ВК с непредельными производными различных классов веществ [6], в том числе с N-винилазолами [7].

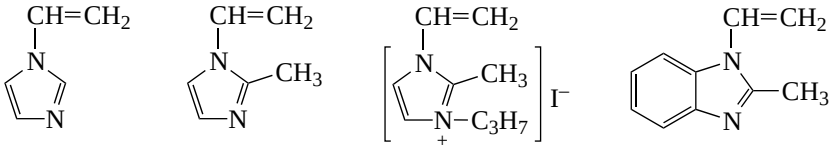
Мономеры ряда N-винилазолов широко применяют в радикальной полимеризации. На основе N-винил(бенз)имидазолов получены гомо- и сополимеры с каталитической и биологической активностью [8], повышенной термостойкостью, комплексообразующей способностью и интенсивной флуоресценцией [9–11].

Использование в сополимеризации ВК и 1-винилимидазола привело к получению продукта, в котором имитируется структура глобулярного белка [12].

E-mail: chhml158@chem.vsu.ru (Шаталов Геннадий Валентинович).

В продолжение исследований радикальной сополимеризации ВК с N-винилазолами [7] в настоящей работе изучена совместная полимеризация ВК с 1-винил(бенз)имидазолами и исследованы свойства их водных растворов.

В качестве сомономеров ВК использованы 1-винилимидазол (**ВИ**), 1-винил-2-метилимидазол (**ВМИ**), 1-винил-2-метил-3-пропилимидазолий иодид (**ВИИ**) и 1-винил-2-метилбензимидазол (**ВМБИ**):



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ВК с $T_{пл}$ = 33–34°C (из гексана) и $T_{кип}$ = = 92–93°C/1 мм рт. ст. проводили с использованием капролактама, ацетальдегида и этанола разработанным ранее способом [13].

ВИ – продукт фирмы "Fluka", свежеперегнанный с $T_{кип}$ = 79–80°C/10 мм рт. ст. и n_D = 1.5330.

ВМИ ($T_{кип}$ = 55–57°C/2 мм рт. ст. и n_D = 1.5250 [14]) синтезировали дегидратацией N-(2'-оксиэтил)-2-метилимидазола, полученного из 2-метилимидазола и оксида этилена, в присутствии смеси 1 : 1 гидроксидов натрия и калия.

ВМБИ ($T_{пл}$ = 34–35°C и $T_{кип}$ = 110–112°C/1 мм рт. ст.) синтезировали перевинилированием 2-метилбензимидазола с помощью винилацетата в присутствии катализатора ацетата ртути по методике [14]. 2-Метилбензимидазол получали как в работе [15] из *о*-фенилендиамина и ледяной CH_3COOH.

Сомономер ВИИ синтезировали кватернизацией ВМИ иодистым пропилом. Реакцию проводили смешением раствора ВМИ в абсолютном этилацетате с C_3H_7J при 5°C в течение 1 ч с последующим выдерживанием смеси в течение 12 ч. Выделенный ВИИ после перекристаллизации из изобутилового спирта и высушивания в вакууме имел $T_{пл}$ = 129–130°C, что согласуется с известными данными [16].

Сополимеризацию осуществляли в растворе в этаноле, изопропаноле или ДМФА с концентрацией мономеров $[M_1] + [M_2]$ = 1.0 моль/л, содержанием инициатора [ДАК] = 1.0×10^{-2} моль/л при 70°C. Соотношение сомономеров в смеси изменяли в пределах 0.1–0.9 мол. долей. Перед сополимеризацией реакционную смесь дегазировали в вакууме при многократном замораживании в жидком азоте. Сополимеры ВК–ВИ высаждали смесью ацетон : гексан (1 : 1), а остальные гексаном и сушили в вакууме при 55–60°C.

Состав сополимеров ВК с ВМИ, ВИ и ВИИ определяли с помощью ИК-спектроскопии по соотношению полос поглощения в области 1635 $см^{-1}$, отвечающих валентным колебаниям группы C=O ВК-звена, и 1095 $см^{-1}$, характерных для связей имидазольного кольца [17].

Для установления состава сополимеров ВК–ВМБИ использовали УФ-спектроскопию. Содержание звеньев ВМБИ в сополимере находили согласно работе [18] с учетом величины оптической плотности при 283 нм (коэффициент экстинкции для ПВМБИ равен 2670). В дополнение к данным о составах сополимеров, определенных ИК- и УФ-спектроскопией, использовали результаты элементного анализа. УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре СФ-56, а ИК-спектры на ИК-спектрометре "Инфралюм ФТ-02".

Константы сополимеризации r_1 и r_2 вычисляли аналитическим методом, согласно работе [19].

Растворители изопропанол и ДМФА применяли классификации х.ч., этанол абсолютировали и перегоняли общепринятым способом.

Температуру фазового разделения $T_{ф.р}$ определяли турбидиметрическим методом на нефелометре НФМ. Значения $T_{ф.р}$ находили на полувысоте кривых зависимости мутность–температура как и в работе [20].

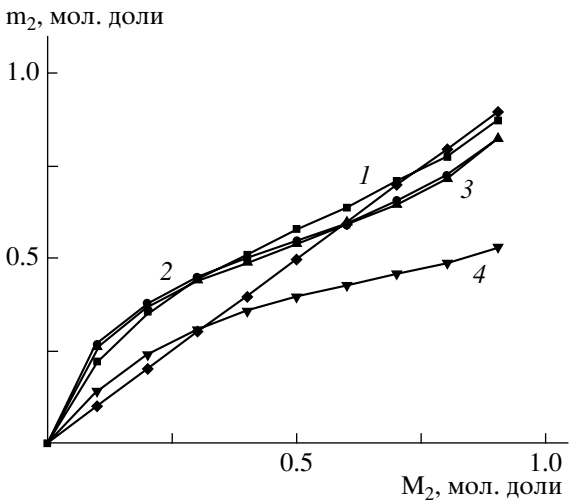


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров от состава мономерной смеси ВК (M_1) с 1-винил(бенз)имидазолами ВИ (*1*), ВМИ (*2*), ВМБИ (*3*) и ВИИ (*4*). $[M_1] + [M_2] = 1.0$ моль/л, [ДАК] = 1.0×10^{-2} моль/л, 70°C.

Относительную вязкость растворов сополимеров измеряли при 25°C в вискозиметре Уббелоде, а значения характеристической вязкости рассчитывали общепринятым способом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обнаружено, что сополимеризация ВК с 1-винил(бенз)имидазолами при термоинициировании под воздействием ДАК в растворе ДМФА, этаноле и изопропаноле протекает в гомогенных условиях.

На основании данных по составам сополимеров найдены их зависимости от состава мономерной смеси (рис. 1) и рассчитаны константы сополимеризации r_1 и r_2 (таблица). Установлено, что во всех случаях $r_1 < 1$ и $r_2 < 1$ и 1-винил(бенз)имидазолы (за исключением ВИИ) проявляют относительно большую активность. В отличие от большинства пар сомономеров у ВК–ВИИ вычисленные значения r_1 и r_2 существенно различаются, и ВИИ имеет сравнительно низкую ($r_2 \approx 0$) активность. Последнее связано с наличием заряда у ВИИ, препятствующего присоединению однотипных молекул мономера к растущему макрорадикалу и способствующего присоединению звеньев ВК. Тенденция к чередованию звеньев при сополимеризации в рассматриваемом ряду имидазолсодержащих мономеров возрастает от ВИ к ВИИ в последовательности ВИ–(ВМИ, ВМБИ)–ВИИ. Нужно отметить, что для пар ВК–ВМИ и ВК–ВМБИ значения $r_1 r_2$ практически не различаются. Это, видимо, связано с наличием у виниловых сомономеров объемных заместителей, что отражается на чередовании звеньев сомономеров в макроцепи.

Анализ значений $1/r_1$, характеризующих активность сомономеров по отношению к полимерному радикалу, показывает, что 1-винил(бенз)имидазолы существенно не различаются по активности к макрорадикалам с концевыми звеньями ВК.

В результате сополимеризации ВК и 1-винил(бенз)имидазолов, за исключением пар ВК–ВИИ и ВК–ВМБИ, получены водорастворимые сополимеры во всей области их составов. Значения характеристической вязкости продуктов находятся в интервале 0.10–0.12 дл/г (вода, 25°C).

Сополимеры ВК–ВИИ также могут быть растворимы в воде, если звеньев ВК больше 55 мол. %. При меньшем их содержании полимеры в воде становятся нерастворимыми.

Продукты совместной полимеризации ВК с ВМБИ, содержащим конденсированный с бензольным кольцом имидазольный цикл, растворимы лишь в полярных соединениях, таких как ДМФА, ДМСО, хлороформ, спирты и ряде других. Они не растворимы в воде даже при невысо-

Константы сополимеризации ВК (M_1) с 1-винил(бенз)имидазолами

M_2	Растворитель	r_1	r_2	$1/r_1$	$1/r_2$	$r_1 r_2$
ВИ	ДМФА	0.31 ± 0.07	0.77 ± 0.19	3.22	1.29	0.24
ВМИ	ДМФА	0.20 ± 0.04	0.46 ± 0.03	5.00	2.17	0.09
ВИИ	C_2H_5OH	0.54 ± 0.07	0.03 ± 0.02	1.85	3.33	0.02
ВМБИ	*i*-C_3H_7OH	0.23 ± 0.04	0.44 ± 0.08	4.35	2.27	0.10

ких молекулярных массах сополимеров – $[\eta] = 0.08 \pm 0.02$ ($CHCl_3$, 25°C). Аналогичная способность к растворению установлена ранее [7] у сополимеров ВК с N-винилбензтриазолом, содержащим конденсированную циклическую систему. Это связано, по-видимому, с гидрофобным влиянием бензольного кольца.

Способность к термоосаждению из водных растворов ПВК и сополимеров ВК при невысоких температурах является одним из важнейших свойств таких высокомолекулярных соединений, определяющих нередко области их применения. В случае сополимеров величина $T_{ф.р}$, как установлено [4, 7], зависит от состава и строения сомономера, образующего с ВК сополимер. Учитывая это, исследована зависимость $T_{ф.р}$ водных растворов сополимеров от мольного соотношения звеньев сомономеров. Как следует из рис. 2, с увеличением содержания звеньев N-винилазолов в сополимерах наблюдается повышение $T_{ф.р}$. Найдено, что ПВК, в отличие от продуктов совместной полимеризации ВК с 1-винилимидазолами при близких значениях величин их характеристической вязкости (0.10–0.12 дл/г в H_2O), имеет $T_{ф.р}$ водного раствора 33.5°C. Из этого следует, что для растворов сополимеров с ВИ и ВМИ характерны более высокие величины $T_{ф.р}$ по сравнению с раствором ПВК. Выявленный характер изменений $T_{ф.р}$ объясняется с учетом представлений [6] о полимер-гидратном комплексе поли-N-винилкапролактама. Такой комплекс образуется в результате взаимодействия макромолекул с водой и ее ассоциатами, а его состояние определяется гидрофобно-гидрофильным балансом заместителей боковой цепи. Фазовое разделение при увеличении температуры сопровождается разрушением гидратных периферических слоев и "мостиковых" Н-связей между молекулами H_2O и группами >C=O капролактамового цикла. Это способствует возникновению неполярных контактов между гидрофобными фрагментами и приводит к образованию новой фазы.

Увеличение значений $T_{ф.р}$ для растворов сополимеров по сравнению с растворами ПВК свидетельствует о повышении стабильности полимер-гидратного комплекса, содержащего звенья 1-винил(метил)имидазола. Увеличение количества

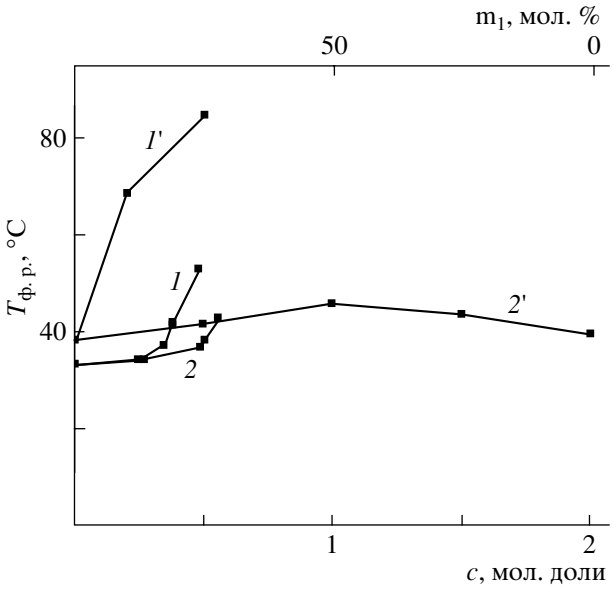


Рис. 2. Зависимость температуры фазового разделения 1%-ных водных растворов от содержания звеньев ВК (*1, 2*) и от концентрации солей в растворах (*1'*, *2'*). *1*, *1'* – сополимер ВК–ВИ, *2*, *2'* – ВК–ВМИ; *1'* – NaCNS, *2'* – KBr.

имидазольных звеньев повышает термостабильность водного раствора. Более низкие значения $T_{ф.р}$ для растворов сополимера ВК–ВМИ по сравнению с ВК–ВИ обусловлены стерическим влиянием CH_3-заместителя цикла, которое уменьшает взаимодействия в полимер-гидратном комплексе.

Данные о характере изменения $T_{ф.р}$ водных растворов в зависимости от состава сополимера коррелируют с результатами, полученными для сополимеров ВК с 1-винил-1,2,3-триазолом [7]. Увеличение количества в макроцепи 1,2,3-триазольных циклов также повышает термостабильность водных растворов сополимеров. Такое влияние азольных циклов, видимо, связано с проявлением их основного характера и участием в образовании Н-связей. Кроме того, изучение методом ЯМР межмолекулярных взаимодействий соединений с имидазольными и другими циклами в водных растворах показало [21], что у азолов наблюдаются также межплоскостные взаимодействия, не обусловленные Н-связями. Все это в целом стабилизирует конформационное состояние макромолекул и способствует более высокой термостабильности растворов сополимеров с увеличением содержания в цепи азольных звеньев.

Температура перехода растворение–осаждение, как известно [6], в водном растворе ПВК зависит от присутствия различных низко- и высокомолекулярных соединений, в том числе неорганических солей. Учитывая это, изучено влияние неорганических солей на значения $T_{ф.р}$ сополимеров ВК–ВМИ по сравнению с данными для ПВК, а также для сополимеров ВК с 1-винил-1,2,3-триазолом. При исследовании этой зависимости в качестве образца взят сополимер с содержанием ВК 0.59 мол. долей и соли (NaCNS или KBr), которые, как показано [6], оказывают различное влияние на $T_{ф.р}$ гомополимера ВК. Как видно (рис. 2), в случае введения в раствор KBr обнаруживается экстремальная зависимость $T_{ф.р}$ от концентрации соли, хотя найденные изменения незначительны ($T_{ф.р}$ = 38°C при c_{KBr} = 0). В случае NaCNS уже малые концентрации соли вызывают резкое повышение $T_{ф.р}$. Для сравнительной оценки действия солей по известной [6] формуле $\gamma = dT_{ф.р}/dc_{соли}$ был рассчитан фактор стабилизации γ полимер-гидратного комплекса: γ_{KBr} = 15, γ_{NaCNS} = 135. Из этого следует, что NaCNS в исследованном интервале концентраций выступает в качестве более сильного стабилизатора полимер-гидратного комплекса. Данная зависимость совпадает с аналогичной для системы ПВК–H_2O, установленной ранее [6] и для сополимера ВК с N-винил-1,2,3-триазолом [7]. Полученные результаты указывают на общность тех явлений, которые лежат в основе наблюдаемых закономерностей как для гомо-, так и для сополимеров ВК с N-винилазолами.

Таким образом, радикальная сополимеризация ВК с 1-винил(метил)имидазолами позволяет получать водорастворимые полимеры. Присутствие заместителей в имидазольном цикле мономеров влияет на их относительную активность. Мономер с незамещенным циклом проявляет большую активность по сравнению и с ВК, и с другими 1-винил(бенз)имидазолами. Характерно, что с увеличением содержания в макроцепи сополимеров звеньев гидрофильных 1-винилимидазолов возрастает $T_{ф.р}$ их водных растворов, и присутствие солей, содержащих анионы Br^- и CNS^-, повышает термостабильность растворов сополимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ivanov A.E., Kazakov S.V., Galaev I.Yu., Mattiasson B.* // Polymer. 2001. V. 42. № 8. P. 3373.
2. *Пат.* 2235585 Россия. 2004 // Б.И. 2004. № 25. С. 377.
3. *Кузькина И.Ф., Пашкин И.И., Марквичева Е.А., Зубов В.П., Кирш Ю.Э.* // Хим.-фармацевт. журн. 1996. № 1. С. 39.
4. *Кузнецова О.А., Кирш Ю.Э., Пашкин И.И., Кузькина, Зубов В.П.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 207.
5. *Шаталов Г.В., Вережников В.Н., Чурилина Е.В, Кузнецов В.А., Пояркова Т.Н.* // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 11. С. 1890.
6. *Кирш Ю.Э.* Поли-N-винилпирролидон и другие N-виниламиды. М.: Наука, 1998.
7. *Хавула Е.В., Кузнецов В.А., Вережников В.Н., Шаталов Г.В.* // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 2. С. 341.
8. *Мячина Г.Ф., Ермакова Т.Г., Кузнецова Н.П.* // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 9. С. 1553.
9. *Мазяр Н.Л.* Автореф. дис. … канд. хим. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 1999.
10. *Анненков В.В., Мазяр Н.Л., Круглова В.А.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 8. С. 1308.
11. *Анненков В.В., Даниловцева Е.Н., Смирнов В.И., Максимова М.А.* // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 7. С. 1213.
12. *Лозинский В.И., Сименел И.А., Курская Е.А., Кулакова В.К., Гринберг В.Л., Дубовик А.С., Галаев И.Ю., Матиассон Б., Хохлов А.Р.* // Докл. РАН. 2000. Т. 375. № 5. С. 637.
13. *Кузнецов В.А., Шаталов Г.В., Сорокатый С.Ю.* // Тез. докл. I Всерос. конф. по химии гетероциклов памяти А.Н. Коста. Суздаль, 2000. С. 469.
14. *Шаталов Г.В.* Мономеры и полимеры с азольными и азиновыми циклами. Воронеж: Изд-во Воронежского гос. ун-та, 1984.
15. Синтез органических препаратов. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. Сб. 2. С. 86.
16. *Salamone J.C., Israel S.C., Taylor P., Snider B.* // Polymer. 1973. V. 14. № 12. P. 639.
17. *Консулов В.Б., Младенов И.* // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 9. С. 679.

18. *Ратовский Г.В., Шиверновская О.А., Бирюкова Е.И., Смирнов А.И., Изыкенова Г.А., Калабина А.В.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1324.

19. *Езриелев А.И., Брохина Э.Л., Роскин Е.С.* // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. N8. С. 1670.

20. *Вережников В.Н., Шаталов Г.В., Чурилина Е.В., Пояркова Т.Н.* // Коллоид. журн. 2004. Т. 66. № 2. С. 170.

21. *Тетерин Ю.А., Николенко Л.Н., Попов А.А.* // Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. № 1. С. 186.

Copolymerization of N-Vinylcaprolactam with N-Vinyl(benz)imidazoles and the Properties of Aqueous Solutions of the Copolymers

G. V. Shatalov, E. V. Churilina, V. A. Kuznetsov, and V. N. Verezhnikov

Voronezh State University,
Universitetskaya pl. 1, Voronezh, 394006 Russia
e-mail: chhml158@chem.vsu.ru

Abstract—The free-radical solution copolymerization of N-vinylcaprolactam with 1-vinylimidazole, 1-vinyl-2-methylimidazole, 1-vinyl-2-methyl-3-propylimidazolium iodide, or 1-vinyl-2-methylbenzimidazole was investigated and the monomer reactivity ratios in the copolymerization were calculated. It was shown that 1-vinylimidazole exhibits a relatively higher activity in the copolymerization as compared to the monomers that bear substituents on the ring. It was established that water-soluble products could be obtained, except for the copolymers of 1-vinyl-2-methylbenzimidazole. Aqueous solutions of N-vinylcaprolactam copolymers with N-vinyl(methyl)imidazoles were found to have a higher phase separation temperature relative to poly(N-vinylcaprolactam) solutions. The thermal stability of the aqueous solutions increases with a rise in the amount of hydrophilic 1-vinyl- and 1-vinyl-2-methylimidazole units in macromolecular chains and in the presence of NaCNS or KBr. The effect of salts on the thermal stability of aqueous copolymer solutions has the same character as in the case of the N-vinylcaprolactam homopolymer.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 3, с. 548–552

УДК 541(14+64):547.39

ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАТОВ В ПРИСУТСТВИИ БИПИРИДИНИЕВЫХ СОЛЕЙ

© 2007 г. Е. С. Климов, О. А. Давыдова

Ульяновский государственный университет
432700 Ульяновск, ул. Л. Толстого, 42

Поступила в редакцию 17.05.2006 г.
Принята в печать 31.10.2006 г.

Изучена фотополимеризация акриловых мономеров, инициированная бипиридиниевыми солями. Найдено, что образование активных радикалов протекает более эффективно в присутствии кислорода воздуха, чем в вакууме. Предложена схема процесса, включающая одноэлектронный перенос с участием кислорода.

Ранее нами изучена радикальная фотополимеризация акриловых мономеров инициирующей системой эфир бензоина–амин в присутствии кислорода воздуха [1, 2].

Цель настоящей работы – исследование инициирующей способности бипиридиниевых солей в фоторадикальной полимеризации акриловых мономеров на воздухе для получения материалов с высокими показателями преломления.

Для заметного образования ион-радикалов в результате переноса электрона, донорно-акцепторные системы в первом приближении должны удовлетворять условию $(I_D - E_A) < 5$ эВ, где I_D – потенциал ионизации донора, E_A – сродство к электрону акцептора.

В зависимости от значений I_D и E_A перенос электрона в донорно-акцепторной паре может происходить либо самопроизвольно, либо под воздействием температуры или облучения ($I_D - E_A > 5$ эВ). Дополнительное воздействие более предпочтительно, поскольку позволяет регулировать скорость инициирования активных радикалов и управлять процессом полимеризации. Возбуждение комплекса с переносом заряда и реализация одноэлектронного переноса между его компонентами облегчается при наличии у акцептора групп или фрагментов, способных к возбуждению под действием света [3]. Такими свойствами обладают бипиридиниевые соли.

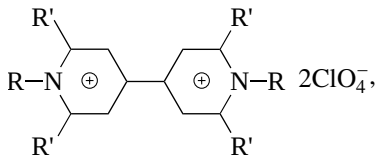
E-mail: olga1103@inbox.ru (Давыдова Ольга Александровна).

Эффективным методом контроля подобных процессов является метод ЭПР.

Для отверждения в работе брали смесь, состоящую из трех компонентов: диметакрилат триэтиленгликоля (**ТГМ-3**, 25%), триметилолпропантриакрилат (**ТМП**, 25%), диакрилат диглицидилового эфира диоксипропилдифенилолпропана (***бис*-ГМА**, 50%).

В работе использовали продажные мономеры. *Бис*-ГМА и ТМП выпускаются под маркой “EBECRYL” фирмой “USB Chemicals” (Бельгия); мономер ТГМ-3 – производства Закрытого акционерного общества “Заря” (Дзержинск). Дополнительно мономеры не очищали.

Инициаторами служили бипиридиниевые соли: 1,1'-диметил-2,2',6,6'-тетрафенилбипиридинийперхлорат (**I**); 1,1'-дигексил(гептил, бензил)бипиридинийперхлораты (**II–IV**):



где R = CH_3; R' = C_6H_5 (I); R' = H; R = *н*-C_6H_{11} (II), R = *н*-C_7H_{13} (III) и $CH_2C_6H_5$ (IV).

Соли синтезировали по методикам, приведенным в работе [4]. Электрохимические потенциалы полуволн восстановления соединений II–IV определены нами ранее в работе [5].

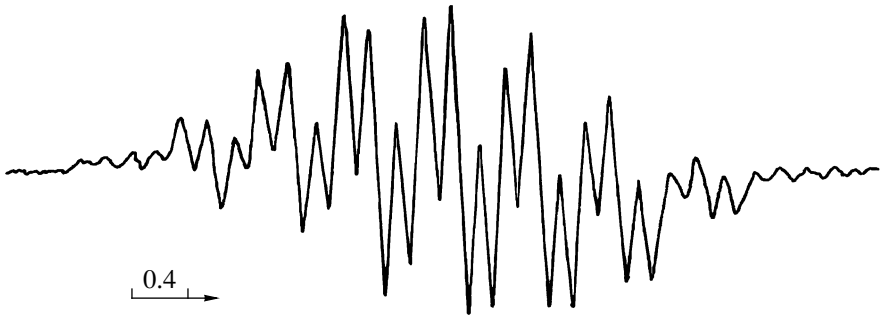


Рис. 1. Спектр ЭПР катион-радикала 1,1'-диметил-2,2',6,6'-тетрафенилбипиридиния.

Полимеризацию проводили следующим образом. В обезжиренную ацетоном силиконовую матрицу размером 50 × 50 мм пипеткой вносили 1 мл смеси мономеров с инициатором (3 мас. %). Смесь прижимали пластинкой из оргстекла и освещали ртутной лампой ДРТ-1000 с расстояния 30 см.

Полноту отверждения контролировали электрохимическим окислением полимеризующейся смеси в режиме циклической вольтамперометрии по *бис*-ГМА, необратимо окисляющемуся на платиновом электроде при потенциале полуволны окисления $E_{1/2}$ = 1.40 В. За время полного отверждения принимали период полного исчезновения волны окисления мономера. Использовали полярограф LP-7, рабочий электрод – платиновый, электрод сравнения – насыщенный каломельный, растворитель – ацетонитрил, фоновый электролит – борфторид тетрабутиламмония (электрохимические измерения проведены А.А. Бумбером).

Конверсию определяли методом экстракции. Навеску образца полимера экстрагировали в аппарате Сокслета ацетоном при 60°C в течение 1 ч, образец высушивали и взвешивали. Предельная конверсия составила 92%.

При концентрации бириридиниевых солей 3 мас. % по отношению к смеси мономеров время полного отверждения составило 15–20 мин. Полученные органические стекла имеют окраску от светло-зеленого до светло-синего цвета. Показатель преломления n = 1.50–1.51.

Эффективность генерации активных радикалов изучали методом ЭПР (радиоспектрометр SE/X-2543) по концентрационной гибели 2,2',6,6'-тетраметилпиперидон-1-оксила. Синтез иминоксильного радикала осуществляли по методике [6].

При УФ-облучении реакционной смеси мономеров и бипиридиниевых солей на воздухе (2–5 мин) в спектрах ЭПР регистрируются парамагнитные частицы. При тех же условиях в вакууме интенсивность сигналов ЭПР падает в несколько раз. При дальнейшем облучении до 10 мин интенсивность сигналов нарастает, после чего начинает уменьшаться и к 15–20 мин парамагнетизм исчезает. К этому времени происходит полное отверждение смеси мономеров.

Спектры ЭПР снимали сразу после их появления. Для записи разрешенной структуры ампулу с реакционной смесью вакуумировали. Регистрируемые спектры ЭПР принадлежат катион-радикалам бипиридиниевых солей. В случае I спектр ЭПР однозначно интерпретируется с учетом расщепления неспаренного электрона на двух эквивалентных ядрах азота, шести эквивалентных протонах метильных групп и четырех эквивалентных протонах бипиридиниевого фрагмента (рис. 1). Расщепление от фенильных групп не проявляется. Параметры спектра: $a_N = a_H(CH_3) =$ = 0.43 мТл, $a_H^{3,3',5,5'} = 0.14$ мТл, $g = 2.0030$.

Вид спектров ЭПР катион-радикалов II–IV идентичен. Неспаренный электрон делокализован по всему бипиридиниевому фрагменту и заместителям у атомов азота. Параметры спектров: a_N = 0.42 мТл (2 эквивалентных азота), a_H = = 0.14 мТл (8 протонов бипиридиния), a_H = = 0.28 мТл (4 метиленовых протона заместителей). Значение g-фактора близко к значению для свободного электрона, g = 2.0030. Все спектры ЭПР катион-радикалов получены в модельной

системе одноэлектронным восстановлением бипиридиниевых солей I–IV на металлическом цинковом зеркале в вакууме. Растворитель ацетонитрил.

Способность соединений к одноэлектронному восстановлению и окислению можно оценивать по электрохимическим потенциалам. Электрохимические потенциалы полуволн восстановления бипиридиниевых солей равны –0.34 (I), –0.37 (II), –0.38 (III) и –0.26 В (IV) [5]. Из мономеров наиболее легко окисляется *бис*-ГМА (потенциал полуволны окисления 1.4 В). В первом приближении заметной скорости переноса электрона между мономером и бипиридиниевой солью без фотостимуляции быть не должно.

Сенсибилизированный атмосферным кислородом фотоперенос электрона в комплексе с переносом заряда, образованном поли-N-винилкарбазолом (поли-N-эпоксипропилкарбазолом) и трифенилпирилийперхлоратом, с образованием трифенилпиранильного радикала, описан нами в работах [7, 8]. В случаях достаточно сильного электроноакцептора комплекс с переносом заряда образуется между инициатором и мономером [9].

Мы предполагаем, что и в случае акриловых мономеров, допированных бипиридиниевыми солями, протекают аналогичные процессы. Наблюдаемый факт увеличения интенсивности сигналов катион-радикалов в присутствии мономеров на воздухе (по сравнению с вакуумом) свидетельствует о том, что в сложных окислительно-восстановительных фотопроцессах в той или иной форме кислород участвует.

Образование катион-радикалов бипиридиния позволяет определить направление фотопереноса электрона – от мономера на бипиридиниевую соль.

Наряду с прямым переносом электрона между мономером и инициатором, учитывая сродство кислорода к электрону ($I_D \approx 0.8$ эВ) и его способность образовывать молекулярные комплексы с электронодонорами, можно предположить, что комплекс с переносом заряда образован бипиридиниевой солью и молекулярным комплексом мономер–кислород. Кислород в межмолекулярном комплексе может быть связан с донором и акцептором через мостиковую связь и облегчает перенос электрона. Возникновение подобных мостиковых связей между донором и акцептором посредством третьей молекулы, и перенос электрона через нее известны [3]. Распад ион-радикальной пары и дальнейшие превращения приводят к образованию активных радикалов и полимеризации смеси мономеров:

$$\text{БП}^{\cdot\cdot}\text{M}\cdot\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} (\text{БП}^{\cdot\cdot}\text{M}\cdot\text{O}_2)^* \longrightarrow (\text{БП}^{\cdot\cdot}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}_2}}\cdot\text{M})^* \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (\text{БП}^{\cdot\cdot}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}_2^{-\bullet}}}\cdot\text{M}^{+\bullet}) \longrightarrow (\text{БП}^{+\bullet} + \text{O}_2 + \text{M}^{+\bullet})$$

$$\text{O}_2^{-\bullet} + \text{M}^{+\bullet} \longrightarrow \text{HOO}^{\bullet} + \text{M}^{\bullet}$$

$$\text{БП}^{+\bullet} \underset{-e}{\overset{+e}{\rightleftharpoons}} \text{восстановленная форма}$$

(БП – бипиридиниевая соль, М – мономер).

Действие кислорода воздуха неоднозначно. Отверждение реакционной смеси необходимо проводить в закрытой системе (система при УФ-отверждении закрывается прозрачным материалом). При осуществлении полимеризации в открытой системе на воздухе избыток кислорода приводит к замедлению полимеризации из-за вторичных процессов. Следовательно, наличие растворенного в реакционной смеси кислорода способствует полимеризации, но его поглощение из воздуха в открытой системе нежелательно.

Влияние кислорода проявляется и на обратимости равновесных одноэлектронных переходов в триаде дикатион $\rightleftharpoons$ катион-радикал $\rightleftharpoons$ восстановленная форма с сопряженными связями.

При проведении реакции в вакууме и прекращении облучения сигнал ЭПР катион-радикала исчезает в течение 1 ч. Вскрытие ампулы на воздухе приводит к его появлению. В тех же условиях при осуществлении реакции на воздухе сигнал ЭПР сохраняется несколько часов. По-видимому, кислород воздуха окисляет восстановленную форму, и катион-радикал регенерируется, т.е. в присутствии кислорода катион-радикал более устойчив, чем его восстановленная форма. Вопрос о вторичных процессах с участием кислорода является дискуссионным и требует дальнейших исследований.

Эффективность генерации активных радикалов в присутствии кислорода и в вакууме изучали

введением в реакционную смесь 2,2',6,6'-тетраметилпиперидон-1-оксила. Концентрация радикала $c_0 = 5 \times 10^{-4}$ моль/л, концентрация бипиридиниевой соли $c_{пир} = 5 \times 10^{-3}$ моль/л. Кинетические измерения удается провести при конверсии порядка 40% (до уширения линии спектра, связанного с изменением вязкости). В этих условиях иминоксильный радикал находится в межзерновых прослойках и его диффузионная подвижность велика [10]. В спектрах ЭПР фиксируется суперпозиция двух сигналов – иминоксильного радикала (триплет 1 : 1 : 1, $a_N = 1.5$ мТл) и катион-радикала бипиридиния. Сигнал иминоксила более интенсивен вследствие того, что стационарная концентрация образующегося катион-радикала бипиридиния много меньше, чем концентрация исходной соли, а ширина линии иминоксильного радикала меньше, чем у катион-радикала. Эти обстоятельства позволяют выделить компоненты иминоксильного радикала из суперпозиции спектров.

Метод стационарной ЭПР-спектроскопии имеет существенные ограничения при определении истинных констант скорости реакций. Это связано с большой ошибкой (до порядка) при количественном измерении концентрации радикалов. Чтобы найти константы скорости рекомбинации радикалов, необходимо знать константы скорости их образования или другие параметры (коэффициенты диффузии молекул, вероятность рекомбинации при встрече радикалов в объеме).

Совместное рассмотрение этих вопросов не представляется возможным, в связи с чем в работе определяли относительные константы скорости рекомбинации. Кинетические измерения проводили по уменьшению интенсивности первой компоненты спектра ЭПР иминоксильного радикала.

Из кинетических данных следует, что рекомбинация иминоксильного радикала с активными радикалами из реакционной смеси является реакцией второго порядка. Сравнение относительных констант скорости реакций рекомбинации, вычисленных из графиков зависимостей (c_0/c–время), приводит к следующему результату: скорость рекомбинации в присутствии кислорода выше скорости рекомбинации в вакууме в 2–3 раза. В случае

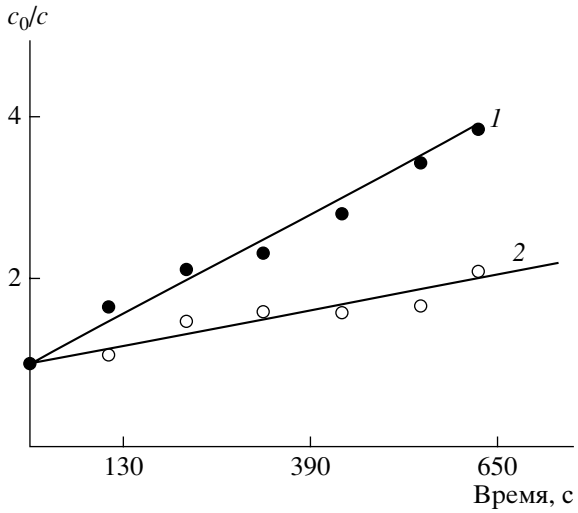


Рис. 2. Изменение концентрации иминоксильного радикала при УФ-облучении реакционной смеси на воздухе (*1*) и в вакууме (*2*).

соединения IV величина $k_{2(O_2)} = 9.1$ л/моль с, $k_{2(вак)} = 3.2$ л/моль с (рис. 2).

Итак, образование активных радикалов при применении бипиридиниевых солей в качестве инициаторов полимеризации акрилатов ускоряется кислородом, выполняющим роль переносчика электрона от мономера на бипиридиниевую соль. Использование бипиридиниевых солей в качестве инициаторов для получения сетчатых акрилатов в присутствии кислорода воздуха позволяет получать материалы с высокими показателями преломления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Давыдова О.А., Климов Е.С.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 1. С. 109.

2. *Давыдова О.А., Сабанов В.Х., Филоненко В.И., Климов Е.С.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 10. С. 151.

3. *Калиньш К.К.* Электронное возбуждение в химии. СПб: ИВС РАН, 1998.

4. *Климина Г.П., Крайнов И.П., Проценко Е.Г., Дистанов Б.Г.* // Химия гетероцикл. соед. 1979. № 2. С. 264.

5. *Крайнов И.П., Крамаренко С.Ф., Доценко Е.И., Бумбер А.А., Климов Е.С., Охлобыстин О.Ю.* // Химия гетероцикл. соед. 1986. № 5. С. 626.

6. *Розанцев Э.Г.* Иминоксильные радикалы. М.: Химия, 1970.

7. *Охлобыстин О.Ю., Климов Е.С., Бумбер А.А, Монастырская В.И.* // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1982. № 6. С. 452.

8. *Охлобыстин О.Ю., Климов Е.С., Бумбер А.А., Монастырская В.И.* // Журн. прикл. химии. 1984. № 2. С. 348.

9. *Гришин Д.Ф.* // Вестн. Нижегородского гос. ун-та им. Н.И. Лобачевского. 1996. С. 67.

10. *Королев Г.В., Могилевич М.М., Голиков И.В.* Сетчатые полиакрилаты. М.: Химия, 1995.

Photopolymerization of Acrylates in the Presence of Bipyridinium Salts

E. S. Klimov and O. A. Davydova

Ul'yanovsk State University,
ul. L'va Tolstogo 42, Ul'yanovsk, 432700 Russia
e-mail: olga1103@inbox.ru

Abstract—The photopolymerization of acrylic monomers initiated by bipyridinium salts has been studied. It has been shown that active radicals are produced more efficiently in the presence of atmospheric oxygen than that in vacuum. A scheme of the process including one-electron transfer involving oxygen has been proposed.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 3, с. 553–558

УДК 541.64:547.922

ВИНИЛОВЫЙ ЭФИР ХОЛЕСТЕРИНА В РЕАКЦИЯХ РАДИКАЛЬНОЙ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 2007 г. М. В. Маркова*, Л. В. Морозова*, Ю. Б. Монаков, А. И. Воробьева**, Р. Р. Муслухов**, А. И. Михалева*, Б. А. Трофимов***

*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского
Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

**Институт органической химии Уфимского научного центра
Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 17.05.2006 г.
Принята в печать 02.08.2006 г.

Виниловый эфир холестерина полимеризуется по свободнорадикальному механизму с выходом до 30%, образуя оптически активные растворимые олигомеры. На примере акрилонитрила, N-винилпирролидона, винилглицидилового эфира этиленгликоля и N-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола показана возможность синтеза оптически активных сополимеров винилового эфира холестерина.

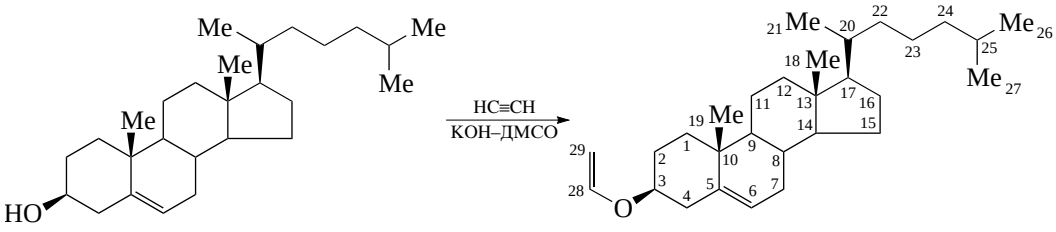
Проблема создания новых типов тонкопленочных оптических материалов, электрически управляемых сред для записи и отображения информации, актуальная для современных технологий, успешно решается при использовании жидкокристаллических и оптически активных мономеров и полимеров [1, 2]. Перспективные для этих целей холестериновые производные с асимметричным центром представлены главным образом холестеринакрилатами [3–5].

Полимеризация оптически активных виниловых эфиров стеролов до сих пор остается практически не исследованной из-за отсутствия доступных методов их получения. В то же время очевидна перспективность использования полимеров на основе таких эфиров в качестве регистрирующих ЖК-сред [6], аналогичных, например, некоторым производным холестерина [7]. Кроме того, как мономеры они открывают новые возможности для получения полимерных лекарственных препаратов пролонгированного действия.

С целью синтеза новых оптически активных полимеров для регистрирующих ЖК-систем и потенциальных лекарственных препаратов изучена радикальная гомо- и сополимеризация винилового эфира холестерина (**ВЭХ**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ВЭХ [3, 8, 9] получали прямым винилированием холестерина ацетиленом в суперосновной каталитической системе КОН–ДМСО (выход 90%) [10]:



В качестве сомономеров использовали свежеперегнанные под аргоном акрилонитрил (**АН**), N-винилпирролидон (**ВП**), винилглицидиловый эфир этиленгликоля (**ВГЭ**) и N-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндол (**ВТГИ**). Контроль их чистоты осуществляли методами ГЖХ, ИК- и ЯМР-спектроскопии, константы сомономеров (табл. 1) соответствовали литературным данным [11–14].

E-mail: morozova@irioch.irk.ru (Морозова Людмила Васильевна).

Таблица 1. Характеристики мономеров

Мономер	$T_{кип}$, °C/мм рт. ст.	n_D^{20}	Литература
ВЭХ	101°C ($T_{пл}$)	$[\alpha]_D^{25} = 31.0$*	[10]
АН	76/760	1.3914	[11]
ВП	68/2	1.5132	[12]
ВГЭ	76/6	1.4480	[13]
ВТГИ	86/3	1.5562	[14]

* Данные настоящей работы.

ДАК дважды перекристаллизовывали из метанола. Растворители очищали по общепринятым методикам.

Полимеризацию проводили в ампулах в атмосфере аргона или в вакууме, условия полимеризации приведены в табл. 2. При достижении определенной степени конверсии полимеризацию прерывали охлаждением и последующим осаждением в ацетон. Полимеры очищали двукратным переосаждением из бензола в ацетон. Очищенные полимеры сушили в вакууме до постоянной массы при 50°C. Состав сополимеров рассчитывали по результатам элементного анализа. Эффективные константы сополимеризации определяли методом Майо–Льюиса.

ММ полимеров находили изопиестическим методом [15].

ИК-спектры полимеров записывали на спектрометре "Specord IR-75" в таблетках с KBr.

Спектры ЯМР ^{1}H снимали на приборе "Bruker", модель DPX 400 (400 МГц) в $CDCl_3$, стандарт гексаметилдисилоксан; спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре "Bruker AM-300" (рабочая частота 75.5 МГц) с широкополосным подавлением по протонам и в режиме JMOD(C–H). Отнесение сигналов спектров ЯМР проводили, используя методы двумерной корреляционной спектроскопии COSY(H–H) и COSY(C–H). В качестве растворителя использовали бензол-d_6 и $CDCl_3$; внутренним стандартом служил тетраметилсилан.

Кривые осаждения при турбидиметрическом титровании снимали на фотоэлектрокалориметр-

Таблица 2. Сополимеризация ВЭХ (M_1) с виниловыми мономерами (M_2) (2 мас. % ДАК, 70°C)

M_1, мол. доли	Время, ч	Выход, %	Состав сополимера, мол. доли		ММ	Удельное вращение $[\alpha]_D^{25}$
			m_1	m_2		
АН*						
0.10	0.5	43.7	0.11	0.89	н.р.	
0.17	0.5	36.6	0.15	0.85	н.р.	
0.24	0.5	31.2	0.23	0.77		
0.29	0.5	28.5	0.30	0.70		
0.39	0.5	22.5	0.41	0.59		
0.55	0.5	20.1	0.45	0.55		–22.0
ВП**						
0.10	10	74	0.03	0.97	2300	–10.0
0.25	50	47	0.05	0.95	1800	–10.0
0.50	50	31	0.12	0.88	1650	–19.0
ВТГИ**						
0.10	50	66	0.05	0.95	1750	–4.0
0.25	50	43	0.07	0.93	1400	–8.0
0.50	50	19	0.09	0.91	1000	–9.0
ВГЭ**						
0.10	50	10	0.07	0.93	900	–3.0
0.25	50	8	0.19	0.81	800	–4.0

Примечание. н. р. – не растворим.
* В хлороформе (1 : 1.2) и ** в бензоле (1 : 1).

ре ФЭК-М. Полимеры растворяли в диметоксиэтане, осадитель – этанол.

Оптическую активность (удельное вращение $[\alpha]_D^{25}$) определяли в хлороформе при 25°C на приборе "POLAMAT A" при концентрации полимеров 0.10–0.01 г/см^3, длина кюветы 0.74 дм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования показали, что ВЭХ проявляет типичную для простых виниловых эфиров [16–18] низкую активность в реакциях радикальной полимеризации. Его гомополимеризация в бензоле (2 мас. % ДАК, 80°C) на начальных степенях превращения протекает со скоростью ~2% в час; при конверсии 15% скорость реакции резко падает. Выход гомополимера ВЭХ (ПВЭХ) составляет ~30%. Полученный ПВЭХ имеет низкую ММ, растворяется в бензоле, хлороформе, диэтиловом эфире, диметоксиэтане, однако в отличие от мономера ВЭХ не растворим в ацетоне.

В спектре ЯМР ^{13}C этого полимера имеются широкие дублетные и триплетные сигналы при 72.4 и 37.1 м. д. соответственно атомов C_{28} и C_{29} звена ВЭХ в основной цепи полимера. Дублетный сигнал атома C_3 (78 м. д.) холестеринового остова уширен, что указывает на образование мезо и *dl*-диадных фрагментов в цепи. Спектральные параметры углеродных атомов холестеринового остова ПВЭХ совпадают с параметрами в спектре ЯМР ^{13}C исходного ВЭХ [10]. Сигналы винилоксигруппы мономера ВЭХ (дублет при 150.37 и триплет при 88.21 м. д.) отсутствуют. Анализ полученных данных свидетельствует о том, что полимеризация ВЭХ протекает исключительно по винильной связи без участия двойной связи кольца.

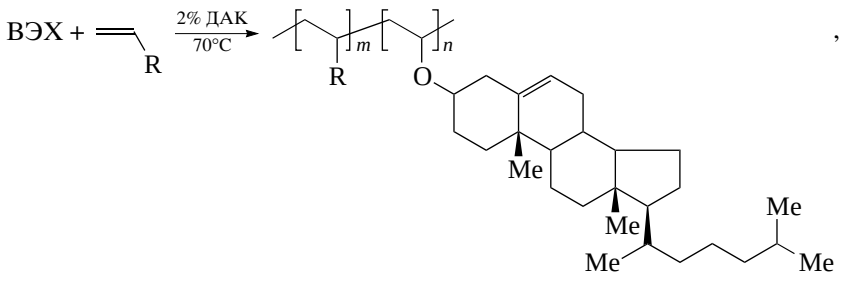
Получение ПВЭХ подтверждено также спектроскопией ЯМР ^{1}H и ИК. В спектре ЯМР ^{1}H полимера наблюдаются сигналы при 4.85 и 2.25 м. д., которые относятся к протонам при атомах C_{28} и C_{29} полимерной цепи, а сигналы винилоксигрупп мономера ВЭХ – дублет дублетов при 6.32 м. д. и дублеты 4.48 и 4.07 м. д. в спектре полимера отсутствуют.

ИК-спектр (KBr, см$^{-1}$) ПВЭХ имеет характерные для полимеров уширенные полосы; в нем исчезают полосы поглощения винилоксигруппы 1645, 1603 ($\nu_{C=C}$), 1342, 1324 ($\delta_{CH=}$), 1198 ($\nu_{=C-O}$). Полосы С–Н метильных групп ВЭХ (2950–2840, 1470 см$^{-1}$), а также полосы валентных и деформационных колебаний связей С=С кольца ВЭХ (1370–1330 и 960, 801 см$^{-1}$) сохраняются. Эфирные группы в ПВЭХ проявляются набором волновых чисел 1120, 1100, 1020, 1070 см$^{-1}$.

При проведении гомополимеризации ВЭХ в хлороформе в тех же условиях выделенные продукты, выход которых составляет 55–60%, содержат ~30% гомополимера, а остальное – низкомолекулярные аддукты (теломеры) ВЭХ с хлороформом. Те же аддукты обнаружены в спектрах ЯМР ^{13}C раствора ВЭХ в хлороформе после длительного УФ-облучения в отсутствие инициатора. УФ-облучение раствора ВЭХ в бензоле не приводит к образованию теломеров (ЯМР ^{13}C).

Несмотря на известную низкую активность простых виниловых эфиров в радикальной гомополимеризации [16–18], существует множество примеров их успешной сополимеризации [14, 16, 19, 20].

Проведенные нами исследования показали, что ВЭХ способен вступать в сополимеризацию с полимеризующимися по свободнорадикальному механизму мономерами: АН, ВП, ВГЭ и ВТГИ в присутствии ДАК (табл. 2).



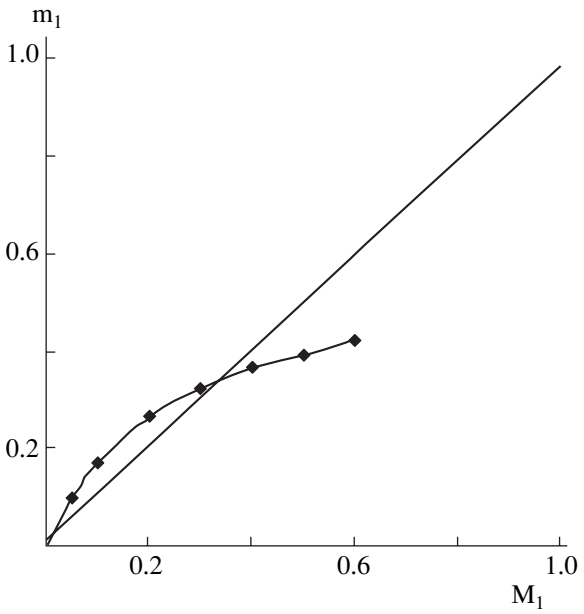
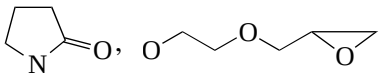
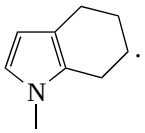


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров ВЭХ с АН от состава исходной смеси мономеров. M_1 и m_1 – мольные доли ВЭХ в исходной смеси и в сополимере соответственно. $[M_1 + M_2] = 1.5$, $[ДАК] = 6.1 \times 10^{-2}$ моль/л, бензол, 70 °С.

где R = C≡N,  и  .

Факт образования сополимеров подтверждают данные турбидиметрического титрования: плавный ход кривых осаждения, отсутствие на них перегибов и площадок, свойственных смеси гомополимеров.

В ИК-спектрах полученных сополимеров отсутствуют полосы поглощения винильных групп сомономеров в области 1640 и 1600 $см^{-1}$; присутствие звеньев ВЭХ в полимерной цепи проявляется характерной для него полосой при 1060 $см^{-1}$.

В спектрах ЯМР ^1H сополимеров о наличии звеньев ВЭХ в макроцепи свидетельствуют сигналы CH= кольца холестеринового радикала при 5.34 м. д. и сигналы групп CH_3 при 0.99, 0.91, 0.86, 0.84, 0.66 м. д.; при этом сигналы протонов винильных групп ВЭХ и сомономеров отсутствуют.

Полученные сополимеры имеют невысокие ММ (табл. 2), вероятно, вследствие известной очень высокой склонности простых виниловых эфиров к реакциям передачи цепи на мономер [21].

Наибольшую активность в изученных системах ВЭХ проявляет при сополимеризации с АН, что обусловлено, вероятно, значительным различием в величине полярного фактора e, которая для АН равна +1.2, а для простых виниловых эфиров лежит в пределах –1.3…–1.6. Известно, что большое различие полярных факторов сомономеров способствует образованию чередующихся сополимеров, в частности, при сополимеризации виниловых эфиров с малеиновым ангидридом [16, 20].

В результате исследований установлено, что ВЭХ (M_1) вступает в реакцию сополимеризации с АН (M_2) в растворе в бензоле на начальных степенях превращения с образованием сополимеров со статистическим распределением звеньев в макроцепи. Зависимости состава сополимеров от состава исходных смесей приведены на рис. 1. Значения эффективных констант сополимеризации равные $r_1 = 0$ и $r_2 = 0.44 \pm 0.02$ указывают на то, что ВЭХ менее активен по сравнению с АН.

В спектре ЯМР ^{13}C сополимера ВЭХ с АН уширенный дублетный сигнал 36.3 м. д. и триплетный 40.2 м. д., а также уширенный синглет при 121.3 м. д. соответствуют углеродным атомам CH, CH_2 и CN звеньев АН соответственно. Спектральные характеристики звеньев ВЭХ в сополимере близки к характеристикам холестеринового остова гомополимера. Уширенный дублет 71.70 и триплет 37.38 м. д. относятся к атомам C_{28} и C_{29} звена ВЭХ основной цепи полимера, а дублет при 78.11 – к атомам C_3 холестеринового радикала. В спектрах ЯМР ^{13}C сополимера отсутствуют группы триплетных сигналов при 33.8–34.4 м. д. и дублетных при 28.9–29.2 м. д., соответствующих CH_2-и CH-группам ПАН. Не обнаружен и триплетный сигнал при 37.1 м. д., относящийся к группе CH_2 основной цепи гомополимера ВЭХ. Полученные спектральные данные, а также величина произведения r_1r_2, равная нулю, позволяют заключить, что сополимер имеет структуру со значительным преобладанием чередующихся звеньев ВЭХ и АН.

Оказалось, что состав продуктов реакции сополимеризации ВЭХ с АН при проведении реакции в растворе в хлороформе близок к составу исходной смеси мономеров во всем интервале соот-

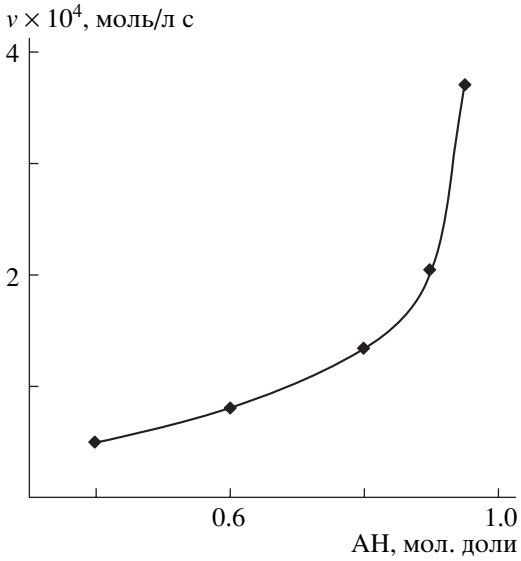


Рис. 2. Зависимость начальной скорости сополимеризации ВЭХ с АН от состава исходной смеси мономеров.

ношении мономеров в исходной смеси (табл. 2). Анализ спектров ЯМР сополимеров, полученных в хлороформе, позволил установить, что ВЭХ наряду с реакцией сополимеризации как и при гомополимеризации, вступает в реакцию теломеризации с хлороформом. Разделить сополимеры от аддуктов теломеризации не представляется возможным из-за одинаковой их растворимости. С целью избежания побочных реакций сополимеризацию ВЭХ с другими виниловыми мономерами проводили в растворе в бензоле (табл. 2).

Изучение кинетических закономерностей сополимеризации ВЭХ с АН в бензоле показало, что с увеличением концентрации АН в исходной мономерной смеси скорость реакции растет (рис. 2). При содержании ВЭХ в исходной смеси мономеров более 60 мол. % реакция протекает с очень низкими скоростями.

Растворимость сополимеров определяется их составом: сополимеры, содержащие менее 80 мол. % звеньев АН, растворимы (бензол, хлороформ, ТГФ), сополимеры с более высоким его содержанием – не растворимы.

Наличие хиральных центров в молекуле ВЭХ обусловливает оптическую активность полимеров на его основе. Величина удельного вращения ($[\alpha]_D^{25}$) ПВЭХ, определенная в растворе в хлороформе, равна –23.3. Значения $[\alpha]_D^{25}$ полученных сополимеров зависят как от содержания в них звеньев ВЭХ, так и от природы сомономера (табл. 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988.
2. *Шибаев В.П., Костромин С.П., Иванов С.А.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 1. С. 43.
3. *Hurdy Gy., Nyitrai K., Cser F.* // Eur. Polym. J. 1976. V. 12. P. 785.
4. *Stohr A., Strohriegl P.* // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. P. 751.
5. *Sivakumar P.A., Panduranga R.K.* // Reactive and Functional Polymers. 2001. V. 40. № 3. P. 179.
6. Chinese Pat CN 1062744. 1992 // Chem. Abstrs. 1993. V. 128. 188632.
7. *Винокур К.Д., Сихарулидзе Д.Г., Чилая Г.С., Элашвили З.М.* Жидкие кристаллы со спиральной структурой и их использование для отображения информации. Тбилиси: Мецниереба, 1988.
8. *Hardy Gy., Nyitrai K., Cser F.* // Magyar Kemiai Folyoirat. 1976. V. 82. P. 71; Chem. Abstrs. 1976. V. 84. 180709.
9. *Burgstahler A.W., Nordin I.C.* // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 2828.
10. *Trofimov B.A., Vasil'tsov A.M., Schmidt E.Yu., Zaitsev A.B., Mikhaleva A.I., Afonin A.V.* // Synthesis. 2000. № 11. P. 1521.
11. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1.
12. *Кирш Ю.Э.* Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998.
13. *Трофимов Б.А.* Гетероатомные производные ацетилена. Новые полифункциональные мономеры, реагенты и полупродукты. М.: Наука, 1981.
14. *Трофимов Б.А., Михалева А.И.* N-Винилпирролы. Новосибирск: Наука, 1984.
15. *Рабек Я.* Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983. Т. 1.
16. *Хэм Д.* Сополимеризация. М.: Химия, 1971.
17. *Reyntjens W.G., Goethals E.J.* // Polym. Adv. Technol. 2001. V. 12. P. 107.

18. *Sato T., Maeda R., Seno M., Hirano T.* // Eur. Polym. J. 2002. V. 38. № 7. P. 1491.

19. *Морозова Л.В., Тарасова О.А., Михалева А.И., Маркова М.В., Мячина Г.Ф., Трофимов Б.А.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 11. С. 1958.

20. *Rema B., Ramakrisnan S.* // Polym. Bull. 1997. V. 38. № 5. P. 537.

21. *Дженкинс А., Ледвис А.* Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров. М.: Мир, 1977.

Cholesterol Vinyl Ether in Free-Radical Homo- and Copolymerization Reactions

M. V. Markova[a], L. V. Morozova[a], Yu. B. Monakov[b], A. I. Vorob'eva[b], R. R. Muslukhov[b], A. I. Mikhaleva[a], and B. A. Trofimov[a]

[a] *Favorskii Institute of Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences, ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033Russia*

[b] *Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences, pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia*

e-mail: morozova@irioch.irk.ru

Abstract—Vinyl ether of cholesterol has been polymerized through the free-radical mechanism with a yield of up to 30% to obtain optically active soluble oligomers. By the example of acrylonitrile, N-vinylpyrrolidone, ethylene glycol vinyl glycidyl ether, and N-vinyl-4,5,6,7-tetrahydroindole, it has been established that optically active copolymers of cholesterol may be synthesized.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 3, с. 559–564

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ 1,1,5-ТРИГИДРОПЕРФТОРПЕНТАНОЛА НА СТРУКТУРУ НЕОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИ-ε-КАПРОАМИДНЫХ ПЛЕНОК[1]

© 2007 г. И. А. Новаков*, Н. А. Сторожакова*, Я. В. Зубавичус, А. П. Краснов**, В. В. Приймак***

**Волгоградский государственный технический университет 400131 Волгоград, пр. Ленина, 28*

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

Поступила в редакцию 22.05.2006 г.
Принята в печать 14.09.2006 г.

Проанализировано изменение рентгенограмм неориентированных пленок поли-ε-капроамида, сформированных из растворов поли-ε-капроамида в муравьиной кислоте под влиянием 1,1,5-тригидроперфторпентанола. Установлено, что полифторированный спирт повышает долю полимерных молекул в плоской *транс*-конформации за счет их перехода из *гош*-конформации, составляющей аморфную фазу, и способствует образованию водородно-связанных слоев макромолекул, ориентированных перпендикулярно плоскости пленки.

Поликапроамид (**ПКА**) относится к волокнообразующим полимерам, составляющим основу кордной ткани [1] и многих текстильных материалов [2]. Молекулярная и кристаллическая структура ПКА являлась предметом многочисленных исследований [3–11]. Было установлено, что в большинстве случаев образцы ПКА являются частично кристаллическими; известны три кристаллические модификации ПКА – α, β и γ [3, 4, 7]. Степень кристалличности ПКА в значительной степени определяется методом и условиями формирования образцов. Для волокон ПКА вклад аморфной фазы, как правило, незначителен, а при формировании пленки из растворов ПКА в муравьиной кислоте она оказывается преобладающей [4].

Введение в ПКА различных протонодоноров (вода, спирты, фенолы и т.д.) сильно влияет на надмолекулярную структуру, механические и термические свойства ПКА [9, 11]. Достаточно подробно изучено влияние влаги на состояние надмолекулярных аморфных и кристаллических образований на основе ПКА в зависимости от условий приготовления образцов [4, 8]. При низком содержании воды в ПКА наблюдается явление пластификации: молекулы воды, образуя водородные связи с амидными группами ПКА, действуют как короткие сшивающие мостики, причем вода входит в основном в неориентированные аморфные области полимера. Кроме того, даже незначительное количество влаги оказывают существенное влияние на процессы сдвиговой деформации кристаллитов в ПКА-пленках [10].

В случае алифатических спиртов увеличение размеров молекулы пластификатора понижает ее активность: например, этанол в 2 раза менее активен, чем вода [11]. Для оксиароматических соединений обнаружена возможность как обратимого, так и необратимого связывания с макромолекулами ПКА, входящими в аморфную фазу [9]. Необратимость связывания обусловлена вхождением модифицирующих молекул в плотноупакованные области аморфной фазы, недоступные для молекул воды, используемой для извлечения фенолов из ПКА.

Недавно в качестве перспективных модификаторов ПКА были предложены полифторированные спирты (**ПФС**) общей формулы $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$. Эти молекулы активно взаимодействуют с мак-

[1] Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы "Развитие научного потенциала высшей школы" РНП.2.1.2.2203 и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32871).

E-mail: organic@vstu.ru (Сторожакова Надежда Александровна).

ромолекулами ПКА благодаря наличию протонодонорных групп HO и HCF_2 (последние оказываются более кислыми из-за сильного электроноакцепторного влияния атомов фтора). При пятикратном избытке полифторированного спирта происходит полное растворение ПКА, сопровождающееся заметным экзотермическим эффектом [12–14].

Квантово-химические расчеты межмолекулярных взаимодействий для ПКА, модифицированного ПФС, выявили увеличение порядка связей между ассоциированными группами, указывающее на упрочнение водородных связей – NH··O=C< между соседними макромолекулами под влиянием ПФС уже при достаточно низких концентрациях пластификатора (одна молекула ПФС на несколько макромолекул ПКА) [14, 15].

Задача настоящего исследования – изучение методом рентгеновской дифракции влияния одного из представителей класса полифторированных спиртов – 1,1,5-тригидроперфторпентанола (**ТПФП**) на структуру неориентированных ПКА-пленок, сформированных из растворов в муравьиной кислоте.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПКА-пленки получали по методике [1, 16] медленным испарением раствора ПКА в муравьиной кислоте с добавлением ТПФП с последующей сушкой пленки при 60°C до постоянной массы. Толщина пленок составляла 40 мкм. Концентрацию ТПФП в пленке определяли методом потенциометрического титрования с F-селективным электродом раствора, полученного сожжением навески пластифицированного полимера в токе кислорода на платиновом катализаторе и растворением газообразных продуктов окисления в воде [17].

Дифрактограммы трех пленок ПКА, включая серийный образец и образцы с содержанием ТПФП в пленке 0.02 и 0.25 мас. %, снимали на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 в геометрии Брегга–Брентано (на отражение) и Дебая–Шеррера (на просвет). Параметры съемки: излучение CuK_α (λ = 1.5418 Å), графитовый монохроматор на вторичном пучке, режим генератора 36 кВ × 20 мА, $\theta/2\theta$-сканирование, шаг по углу 0.05 град, скорость сканирования 1 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные дифрактограммы исследованных пленок ПКА при съемке "на отражение" приведены на рис. 1. Дифрактограммы всех трех образцов однотипны: в них доминируют два узких дифракционных пика на ~20.1 и 24.5 град, наложенные на широкое аморфное гало. Еще два пика существенно меньшей интенсивности наблюдаются на углах рассеяния 38.7 и 40.9 град. Узкие дифракционные пики относятся к α-фазе кристаллического ПКА. В соответствии с результатами рентгеноструктурного исследования, проведенного Holmes и соавторами [7], α-ПКА имеет моноклинную структуру с параметрами a = 9.56, b = 17.24, c = 8.01 Å, β = 67.5°. С учетом этих кристаллографических данных наблюдаемым дифракционным особенностям можно приписать следующие индексы (в скобках указаны теоретические значения 2θ, рассчитанные из приведенных выше параметров элементарной ячейки): 200 (20.11°), 002/202 (24.05/24.78°), 402 (38.67°) и 400 (40.87°). Центр тяжести аморфного гало в экспериментальных дифрактограммах наблюдается на угле рассеяния ~21.1°, что согласуется с результатами Murthy и соавторов [18], исследовавших фазовые переходы в ПКА при повышении температуры.

Несмотря на общую схожесть, дифрактограммы пленок пластифицированного ПКА проявляют ряд отличий от исходного непластифицированного полимера. В частности, высота аморфного гало (для дифрактограмм, нормированных на пиковую интенсивность линии 200 α-фазы) максимальна для исходного серийного ПКА. В то же время соотношение интенсивностей линий 200 и 002/202 существенно увеличивается для пленок, модифицированных ТПФП. Для более детального количественного описания наблюдаемых изменений нами был проведен профильный анализ дифрактограмм в области углов рассеяния 6°–36°. Для этого из экспериментальных дифрактограмм был вычтен линейный фон некогерентного рассеяния, а наблюдаемые особенности были смоделированы четырьмя функциями типа Пирсон VII (Pearson VII). Результаты такого профильного анализа представлены на рис. 2, а также в таблице. Как видно, формирование пленки ПКА под влиянием полифторированного спирта приводит к изменению структуры пленки, что выражается в увеличении интегральной интенсивности линий

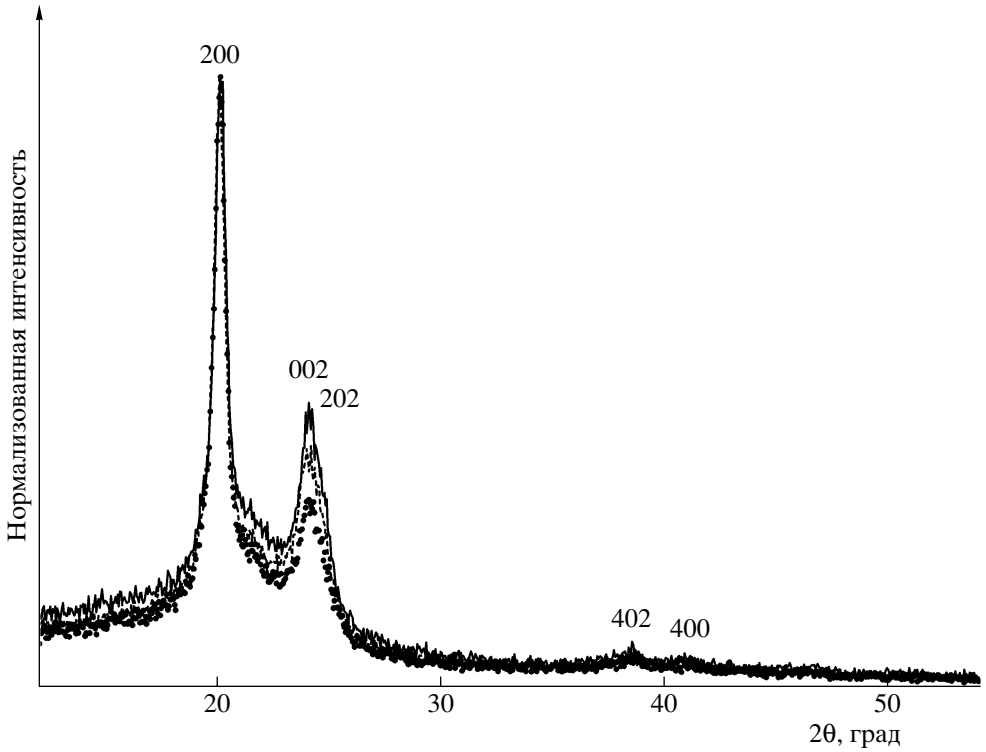


Рис. 1. Экспериментальные дифрактограммы пленок ПКА, модифицированных ТПФП: сплошная линия – серийный ПКА; пунктирная линия – ПКА с 0.02% ТПФП; точки – ПКА с 0.25% ТПФП. Съемка "на отражение".

кристаллической α-фазы (степень кристалличности увеличивается с ~33% в исходном серийном ПКА до 45% в образце с 0.25 мас. % ТПФП), а также в некотором сужении дифракционных линий (полная ширина пиков на половине высоты уменьшается с 0.63° до 0.61°), что свидетельствует об увеличении размера упорядоченных доменов (областей когерентного рассеяния). Следует отметить также перераспределение интенсивностей линий, соответствующих α-фазе: высота линий 002 и, особенно, 202 относительно 200 уменьшаются с ростом концентрации ТПФП. Такие изменения интенсивностей могут отражать эволюцию морфологии пленки, приводящую к модификации средней ориентации полимерных цепочек относительно плоскости пленки. По

Положение (2θ), относительная интегральная интенсивность (*I*) и ширина (*w*) дифракционных линий по результатам профильного анализа

Образец	2θ, град	*I*, %	*w*, град	2θ, град	*I*, %	*w*, град
	α-ПКА			аморфный ПКА		
Серийный ПКА	20.11 (200)	20	0.63	21.13	67.5	6.40
	24.05 (002)	8				
	24.78 (202)	4.5				
ПКА + 0.02% ТПФП	20.11 (200)	26	0.62	21.14	61.0	7.11
	24.05 (002)	9				
	24.78 (202)	4				
ПКА + 0.25% ТПФП	20.11 (200)	33	0.61	21.09	55.0	6.80
	24.05 (002)	8				
	24.78 (202)	4				

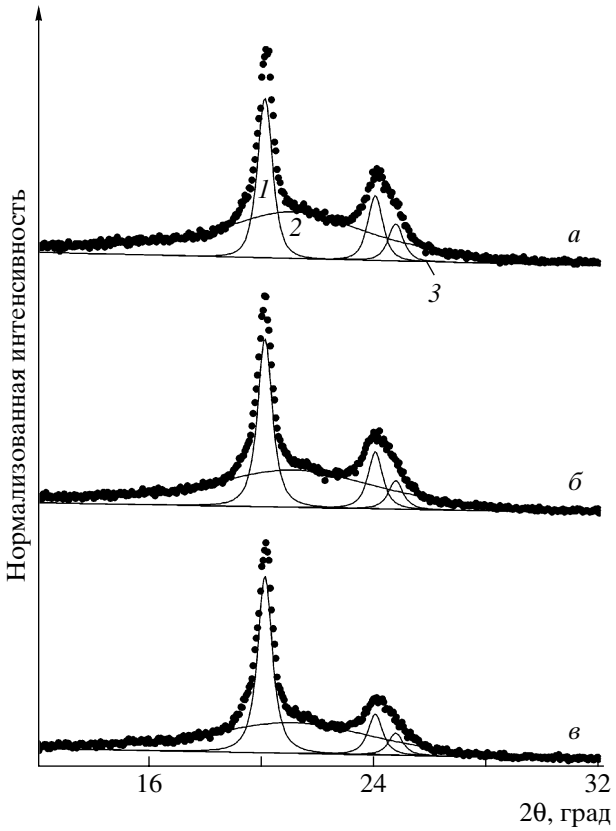


Рис. 2. Результаты профильного анализа экспериментальных дифрактограмм отражения пленок ПКА, модифицированных ТПФП: *1* – α-ПКА, *2* – аморфный ПКА, *3* – линейный фон; *а* – серийный ПКА, *б* – ПКА с 0.02 ТПФП, *в* – ПКА с 0.25% ТПФП.

предварительным данным оптической микроскопии введение ТПФП в ПКА приводит к изменению типа морфологии с глобулярного на ленточно-сферолитный.

Для получения дополнительной информации о предпочтительной ориентации молекул ПКА в неориентированных пленках, были проведены дополнительные рентгенодифракционные измерения в геометрии Дебая–Шеррера (на "просвет"), дающие информацию о структурных элементах, ориентированных параллельно плоскости образца (в случае дифракционной геометрии Брегга–Брентано, в экспериментальных дифрактограммах проявляются элементы структуры, предпочтительно ориентированные перпендикулярно поверхности исследуемого образца). Дифрактограммы трех исследованных образцов при съемке на "просвет" представлены на рис. 3. Помимо существенного уширения дифракционных линий по сравнению с дифрактограммами отражения (рис. 1) из-за несоблюдения условий угловой фокусировки расходящегося рентгеновского пучка в геометрии Дебая–Шеррера, наблюдается существенное перераспределение относительных интенсивностей дифракционных линий. Так, дублет 002/202 оказывается существенно более интенсивным, чем линия 200. Этот результат в совокупности с обсужденными выше дифракционными измерениями в геометрии Брегга–Брентано подтверждает текстурирование в неориентированных пленках ПКА. Необходимо однако отметить, что дифрактограммы трех исследованных образцов при съемке на "просвет" неразличимы в пределах экспериментальной погрешности измерений, что, по всей видимости, указывает на меньшую чувствительность данной методики к небольшим изменениям структуры/морфологии полимерных образцов по сравнению с дифрактограммами отражения.

На основании исследований Holmes с соавторами [7], структура α-фазы ПКА может быть описана следующим образом: молекулярная ось полимера совпадает с кристаллографической осью *b*; полимерные молекулы находятся в плоской зигзагообразной конформации ("ленты"), объединенные в слои (приблизительно в кристаллографической плоскости *ab*) за счет водородных связей C=O··H–N. Соседние H-связанные ленты в слое сдвинуты относительно друг друга в направлении *b* на 3/14 трансляции, что обеспечивает оптимальное для образования водородных связей взаимное расположение карбонильных и амидных групп. Молекулы из соседних слоев, наложенных друг на друга в направлении *c*, расположены по типу "голова к хвосту". Элементарная ячейка содержит четыре элементарных звена $–HN–(CH_2)_5C(O)–$.

Таким образом, дифракционная линия 200 соответствует упорядоченности вдоль кристаллографической оси *a*, т.е. вдоль направления водородных связей между полимерными цепочками в слоях; дифракционная линия 002 определяется параллельным наложением H-связанных слоев друг на друга; "смешанная" линия 202 более чувствительна ко взаимным ориентациям соседних H-связанных слоев. Из сопоставления дифрактограмм отражения и пропускания можно заключить, что в пленках ПКА, формируемых из муравьинокислых растворов, кристаллиты α-модифи-

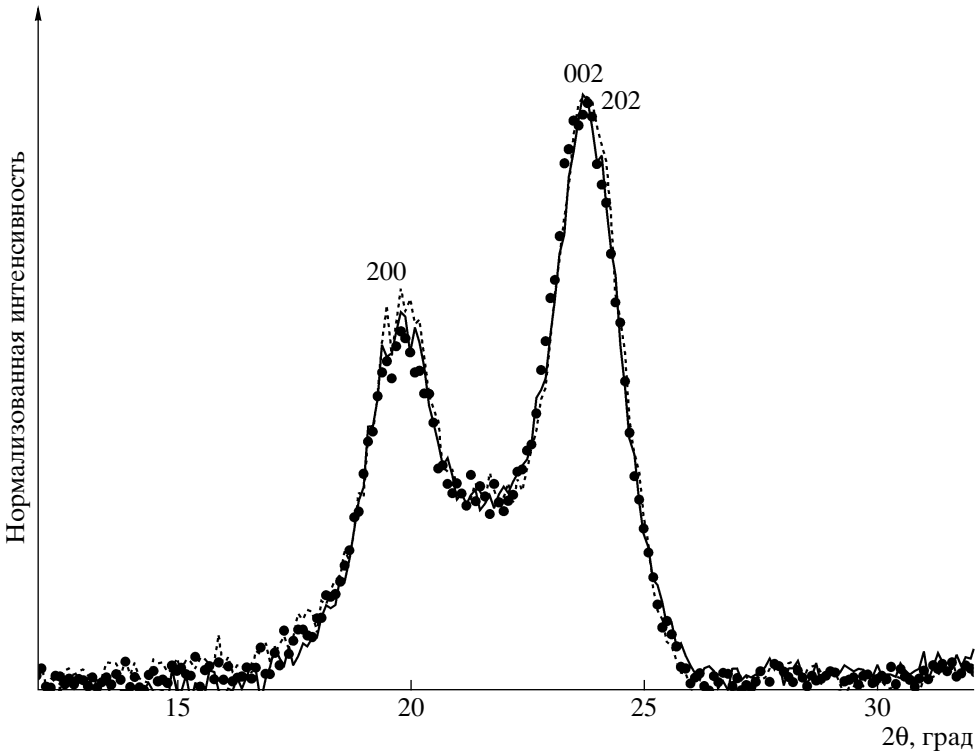


Рис. 3. Экспериментальные дифрактограммы пленок ПКА, модифицированных ТПФП: сплошная линия – серийный ПКА; пунктирная линия – ПКА с 0.02% ТПФП; точки – ПКА с 0.25% ТПФП. Съемка "на просвет".

кации ПКА располагаются таким образом, что водородно-связанные слои (кристаллографическая ось *a*) предпочтительно ориентируется перпендикулярно плоскости пленки.

Влияние ТПФП в процессе формирования пленок ПКА из раствора в муравьиной кислоте можно свести к повышению доли полимерных молекул в плоской *транс*-конформации (судя по всему, аморфный ПКА включает молекулы с большой долей *гош*-дефектов [18]) и способствованию формирования протяженных водородно-связанных слоев, ориентированных перпендикулярно плоскости пленки, как элементов структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кудрявцев Г.И., Носов Н.М., Волохина А.В.* Полиамидные волокна. М.: Химия, 1976.

2. *Кукин Г.Н.* Текстильное материаловедение. М.: Легпромбытиздат, 1992.

3. *Дануссо Ф.* // Успехи химии. 1970. Т. 39. № 2. С. 304.

4. *Лебедева Т.Л., Шаповалов С.В., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 12. С. 1986.

5. *Хувинк Р., Ставерман А.* Химия и технология полимеров. М.; Л.: Химия, 1996. С. 1123.

6. *Каргин В.А., Слонимский Г.А.* Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Химия, 1967.

7. *Holmes D.R., Bunn C.W., Smith D.J.* // J. Polym. Sci. 1955. V. 17. P. 159.

8. *Перепечко И.И., Яковенко С.С.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 1166.

9. *Аржаков М.С., Нечаева Е.В., Редько Н.В., Волков А.В., Волынский А.А., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 1. С. 66.

10. *Гинзбург Б.М., Султонов Н., Шепелевский А.А.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 285.

11. *Разумовский Л.П., Маркин В.С., Заиков Г.Е.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 863.

12. *Storozhakova N.A., Zheltobryukhov V.F., Zauer E.A., Rakhimov A.I.* // Russian Polymer News. New Jersy, USA. 2000. V. 5. № 3. P. 38.

13. *Storozhakova N.A.* // Russian Polymer News. New Jersy, USA. 2002. V. 7. № 4. P. 57.

14. *Сторожакова Н.А., Головančиков А.Б., Татарников М.К., Кузьмин В.С., Рахимов А.И., Федунов Р.Г.* // Хим. волокна. 2002. № 4. С. 41.

15. *Storozhakova N.A., Fedunov R.G., Babkin V.A., Rakhimov A.I., Danilin A.P., Zaikov G.E.* // J. Balkan Tribological Association. 2004. T. 10. № 3. P. 318.

16. *Сёренсон У., Кембел Т.* Препаративные методы химии полимеров / Под ред. Рафикова С.Ф. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.

17. *Мидгли Д., Торенс К.* Потенциометрический анализ воды / Под ред. Майрановского С.Г. М.: Мир, 1980. С. 404.

18. *Murthy N.S., Curran S.A., Aharoni S.M., Minor H.* // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 3215.

Effect of 1,1,5-Trihydroperfluoropentanol on the Structure of Unoriented Poly(ε-caproamide) Films

I. A. Novakov[a], N. A. Storozhakova[a], Ya. V. Zubavichus[b], A. P. Krasnov[b], and V. V. Priimak[a]

[a] *Volgograd State Technical University, pr. Lenina 28, Volgograd, 400131 Russia*

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

e-mail: organic@vstu.ru

Abstract—A change in the X-ray patterns of unoriented poly(ε-caproamide) films cast from poly(ε-caproamide) solutions in formic acid in the presence of 1,1,5-trihydroperfluoropentanol has been examined. It was been shown that the polyfluorinated alcohol increases the proportion of polymer molecules in the planar *trans* conformation owing to their transition from the *gauche* conformation constituting the amorphous phase and facilitates formation of hydrogen-bonded layers of macromolecules oriented perpendicular to the film plane.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 3, с. 565–570

УДК 541(64+14):542.954

СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТИОФЕНОВЫЕ И ДИБЕНЗОТИОФЕНОВЫЕ ЗВЕНЬЯ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ[1]

© 2007 г. М. Л. Кештов*, Е. И. Мальцев, Д. А. Лыпенко**, М. А. Брусенцева**, М. А. Сосновый**, В. А. Васнев*, А. С. Перегудов*, А. В. Ванников**, А. Р. Хохлов***

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

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

Поступила в редакцию 06.07.2006 г.
Принята в печать 02.10.2006 г.

Синтезированы новые *бис*-(α-дикетоны), содержащие тиофеновые и дибензотиофеновые группы. Взаимодействием этих мономеров с ароматическими тетрааминами в условиях высокотемпературной поликонденсации получена серия новых полифенилхиноксалинов, сочетающих высокие термические и механические характеристики с растворимостью в органических растворителях. Полифенилхиноксалины интенсивно флуоресцируют в растворе и в виде тонких пленок с максимумами в интервале 432–522 (тиофенсодержащие) и 450–530 нм (дибензотофеновые).

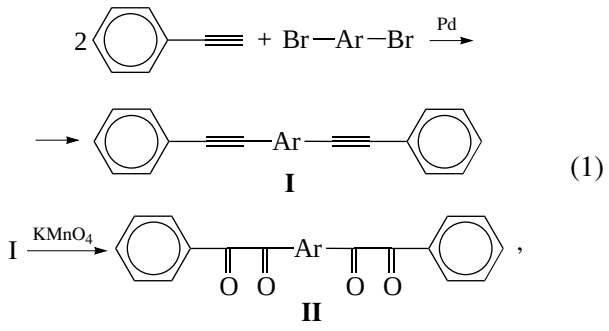
Сопряженные полимеры являются объектом исследования из-за больших возможностей их практического применения, например, в светоиспускающих диодах [1]. Известно, что для получения высокоэффективных светоиспускающих диодов необходимо соблюдение баланса электронов и дырок, что, в частности, достигается введением в макромолекулы электроноакцепторных фрагментов – пиридиновых, оходиазоловых, хинолиновых и хиноксалиновых [2–4]. Можно предположить, что полифенилхиноксалины (**ПФХ**) будут иметь высокое электронное сродство благодаря присутствию четырех электроотрицательных гетероатомов. Перспективным подходом для улучшения квантового выхода является не только соблюдение баланса дырочной и электронной проводимости, но и создание монослойных биполярных (донорно-акцепторных) эмиссионных полимеров. В настоящей работе для решения указанной задачи использовано сочетание тиофен- и хиноксалинсодержащих фрагментов в макромолекулах ПФХ, которые, как известно, обладают высокой термической и окислительной стабильностью, хорошими механическими, пленкообразующими свойствами и растворимостью в органических растворителях [5]. С этой целью были синтезированы и исследованы новые ПФХ, звенья которых содержат хиноксалиновые фрагменты в качестве электронно-инжектирующих и транспортных единиц и тиофеновые – в качестве дырочно-транспортных фрагментов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

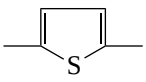
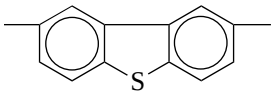
Для получения новых ПФХ были синтезированы не описанные ранее *бис*-(α-дикетоны), содержащие тиофеновые и дибензотиофеновые группы. Указанные соединения получали взаимодействием дибромароматических соединений с двукратным мольным количеством фенилацетилена по реакции Соногашира, а образующиеся (бисфенилэтинил)арилены I были окислены до целевых *бис*-(α-дикетонов) (II):

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

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



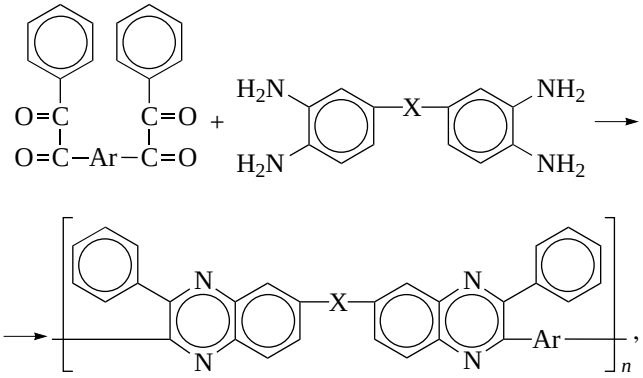
(1)

где Ar =  (а),  (б).

Строение промежуточных соединений I и целевых продуктов II было подтверждено данными элементного анализа, КР и ЯМР-спектроскопии. В частности, в КР-спектрах соединений I в области 2200–2220 $см^{-1}$ присутствуют сильные полосы поглощения, характерные для ацетиленового фрагмента. Слабые полосы вблизи 1660–1680 $см^{-1}$ относятся к валентным колебаниям групп CO в α-дикетонных фрагментах соединения II. ПМР-спектры соединения Iб содержат сигналы ароматических протонов в интервале 7.3–8.7 м.д., а в случае IIб они сдвинуты в более слабое поле и находятся в области 7.5–9.1 м.д. Кроме упомянутых выше сигналов в спектрах ЯМР ^1H соединения Iб также присутствует два дублета δ = 8.03 (*J* = 8.1, 2H, H), δ = 7.65 (*J* = 8.1, 2H, H) и два мультиплета при δ = 7.59 (4H, H), δ = 7.43 (6H, H), а в случае IIб – три дублета и два хорошо разрешенных триплета при δ = 8.29 (д, *J* = 8.2, 2H, H), δ = 8.04 (д, *J* = 8.2, 2H, H), δ = 7.98 (д, *J* = 8.05, 4H, H) и δ = 7.76 (т, *J* = 7.2, 2H, H), δ = 7.63 (т, *J* = 7.2, 2H, H). Аналогичные отнесения сигналов приведены и для Iа, IIа (экспериментальная часть). Отнесение сигналов в спектре ЯМР ^1H было сделано по соотношению интегральных интенсивностей сигналов и на основании величин констант спин-спинового взаимодействия.

В углеродных спектрах соединений Iа и Iб в области δ = 80–150 м.д. обнаруживаются 8 и 12 интенсивных сигналов соответственно, по два из которых (δ = 80–90 м.д.) относятся к ацетиленовым фрагментам, а 6 и 10 из оставшихся – к ароматическим углеродам. Характерной особенностью спектров ЯМР ^{13}C соединений IIа и IIб является наличие слабопольных сигналов в области 190–200 м.д., свойственных α-дикетонным фрагментам. Кроме перечисленных сигналов между 120 и 150 м.д. присутствуют также 6 и 10 интенсивных сигналов, относящихся к 6 и 10 различным типам атомов углерода ароматических фрагментов соединений IIа и IIб.

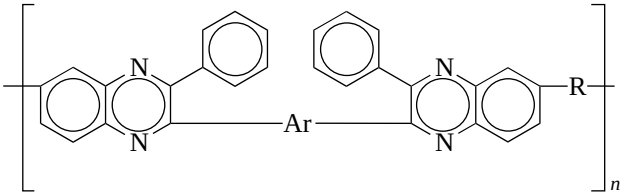
Поликонденсацией *бис*-(α-дикетонов) II с ароматическими тетрааминами были получены ПФХ в соответствии с приведенной ниже схемой

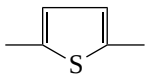
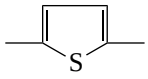
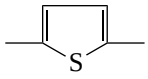
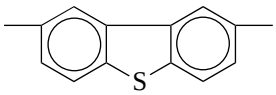
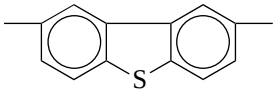
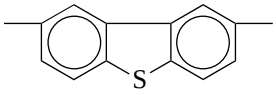


где X = – (ПФХ-1, ПФХ-4), –O– (ПФХ-2, ПФХ-5), $–CH_2–$ (ПФХ-3, ПФХ-6).

Синтез ПФХ осуществляли согласно методикам [6] в *м*-крезоле при 150°C в токе аргона в течение 7 ч. Реакции протекали гомогенно и приводили к образованию полимеров с приведенными вязкостями 0.91–1.10 дл/г. Высокие вязкостные характеристики ПФХ достаточны для получения на их основе прочных и эластичных пленок. В ИК-спектрах всех полимеров присутствуют полосы поглощения вблизи 1640 $см^{-1}$, характерные для валентных колебаний связей C=N в хиноксалиновых циклах; отсутствие полос поглощения в области 1600–1660 и 3200–3400 $см^{-1}$, относящихся к валентным колебаниям групп CO и NH_2, свидетельствует о высокой степени завершенности реакции. В спектрах ЯМР ^{13}C полифенилхиноксалинов также отсутствуют сигналы в области ~200 м.д., свойственные карбонильным группам *бис*-(α-дикетонных) фрагментов, что указывает на низкую концентрацию концевых групп. В протонных спектрах ПФХ-3 в области 7.2–8.0 м.д. присутствуют три мультиплета, относящиеся к 10 ароматическим атомам водорода, и один синглет при δ_H = 6.37 м.д., принадлежащий тиофеновому фрагменту. Характерной особенностью ПФХ-3 является наличие сильнопольного сигнала при δ_H = 4.37 м.д., свойственного протонам метиленового фрагмента. Хотя протонные спектры

Некоторые характеристики ПФХ общей формулы



Полимер	–Ar–	–R–	$\eta_{пр}$, (*м*-крезол, 25°C), дл/г	$T_{размягч}$, °C	$T_{10\%}$, °C (воздух)	Свойства пленок при растяжении		$\lambda^{макс}_{погл}$, нм	$\lambda^{макс}_{фл}$, нм
						σ, МПа	ε, %		
ПФХ-1		–	1.10	345	550	74	14	414/428	522/530
ПФХ-2		–O–	0.95	280	520	70	21	422/419	471/515
ПФХ-3		$–CH_2–$	0.91	270	495	68	25	426/421	465/518
ПФХ-4		–	0.99	380	560	78	4	374/375	441/482
ПФХ-5		–O–	1.01	320	555	74	5	378/377	438/465
ПФХ-6		$–CH_2–$	1.10	310	530	73	5	381/381	432/450

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

ПФХ-3 сложны, отношение интегральных интенсивностей алифатической и ароматической частей соответствует предложенной структуре. В ЯМР ^{13}C спектрах ПФХ-3 в области 127–152 м.д. наблюдаются 14 сигналов, семь из которых ключевые, и один характерный сильнопольный сигнал, принадлежащий атому углерода метиленовой группы. Такие же соотнесения были сделаны и для остальных полимеров.

Большинство ПФХ частично или полностью растворимы в апротонных диполярных растворителях (ДМФА, ДМСО, N-метилпирролидоне) в *м*-крезоле, ТГФ и хлороформе. Исключение составляет ПФХ-4, который растворяется только в трифторуксусной и метансульфоновой кислотах. Хорошая растворимость в хлороформе и трифторуксусной кислоте позволила получить на основе этих полимеров пленки, механические свойства которых приведены в таблице. Все пленки обладают хорошими деформационно-прочностными свойствами. Предел прочности при растяжении и деформации лежит в интервале 68–78 МПа и 4–25% соответственно.

Термо- и термоокислительная стабильность полимеров были оценены с помощью ТГА при скорости нагревания 20 град/мин (таблица). Температура 10%-ной потери массы для всех полимеров на воздухе находится в пределах 495–560°C.

Температуры размягчения ПФХ оценены с помощью термомеханического анализа, результаты которого также представлены в таблице. Как видно, ПФХ обнаруживают высокие значения температур размягчения, которые варьируются в области 269–380°C в зависимости от структуры тетрааминного компонента и понижаются с увеличением гибкости полимерной цепи.

Некоторые оптические характеристики спектров поглощения и флуоресценции ПФХ в растворе и в тонких пленках также даны в таблице. Все полимеры имеют максимумы спектров поглощения в хлороформе в интервале 374–426 нм,

свойственные π-π*-переходам. Спектры поглощения ПФХ-1–ПФХ-3, содержащих тиофеновые фрагменты, характеризуются батохромным сдвигом по сравнению с дибензотиофеновыми аналогами ПФХ-4–ПФХ-6.

ПФХ сильно флуоресцируют в хлороформе. В них наблюдаются максимумы спектров флуоресценции в интервале 432–522 нм. ПФХ-2–ПФХ-6 испускают синий свет, в то время как ПФХ-1 обнаруживает зеленую эмиссию с максимумом 522 нм.

В таблице приведены максимумы спектров поглощения и флуоресценции пленок ПФХ, которые находятся в области 375–428 и 450–530 нм. Спектры флуоресценции в тонких пленках имеют батохромный сдвиг по отношению к растворам; видимо, это связано с образованием агрегатов и эксимеров в пленках. Сравнение спектральных свойств синтезированных тиофенсодержащих полимеров с их фениленовыми аналогами показало, что введение в макроцепи полимера тиофенового фрагмента сопровождается некоторыми спектральными изменениями. Максимумы спектров поглощения тиофенсодержащих ПФХ сдвигаются в красную область по сравнению с обычными ПФХ [7–9]. Уменьшение энергии π-π*-перехода при замене фенильного радикала на тиофеновый фрагмент связано с индуктивным эффектом, уменьшением ширины щели и увеличением планарности полимерной цепи [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

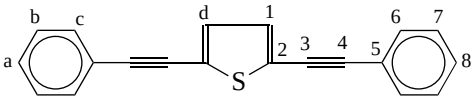
Очистку исходных веществ и растворителей проводили по известным методикам.

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

Спектры поглощения тонкослойных структур регистрировали с помощью спектрофотометра РС-2000.

Спектры флуоресценции полимерных слоев записывали на спектрофлуориметре модели "Hitachi 850".

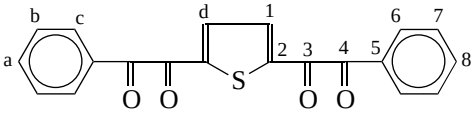
2,5-*Бис*-(фенилэтинил)тиофен (Ia)



К раствору 1.210 г (5 ммолей) 2,5-дибромотиофена и 1.020 г (10 ммолей) фенилацетилена в 50 мл триэтиламина в токе аргона добавляли 0.035 г (0.05 ммоля) $PdCl_2 \cdot (Ph_3P)_2$, 0.013 г (0.05 ммоля) Ph_3P, 0.019 г (0.01 ммоля) CuI. Реакционную массу кипятили 10 ч, затем охлаждали до комнатной температуры, образовавшийся осадок отфильтровали и промывали 10%-ным раствором HCl (по 50 мл 2 раза), водой до нейтральной реакции и спиртом. Полученный продукт белого цвета сушили в вакууме, выход 1.780 г (90%). $T_{пл}$ = 88–89°C (из бутанола). КР (см$^{-1}$): 2202 (C≡C). ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$; δ, м.д.): 7.20 (с, 2H, H_d), 7.38 (м, 6H, H_a, H_c), 7.56 (м, 4H, H_b). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; δ, м.д.): 82.17 (C≡C^3), 93.95 (C≡C^4), 122.42 (C^5), 124.48 (C^2), 128.27 (C^7), 128.53 (C^8), 131.34 (C^6), 131.71 (C^1).

Найдено, %:	C 84.52;	H 4.28;	S 11.41.
Для $C_{20}H_{12}S$ вычислено, %:	C 84.47;	H 4.25;	S 11.27.

2,5-*Бис*-(фенилглиоксалил)тиофен (IIa).

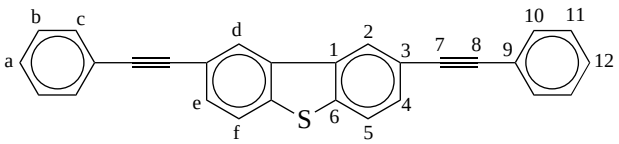


В трехгорлую колбу загружали 2.373 г (6 ммоля) соединения Ia, 116 мл ацетона, 1.8 мл ледяной уксусной кислоты, 9 мл воды и 3.78 г $KMnO_4$. Реакционную массу кипятили 2–3 ч до исчезновения малиновой окраски. Горячую реакционную смесь отфильтровали от коричневого осадка, который тщательно промывали горячим ацетоном. Фильтрат и ацетон от промывки объединяли и упаривали на роторном испарителе. Оставшийся осадок промывали водой до нейтральной реакции, сушили в вакууме и кристаллизовали из бутанола. Получили тетракетон в виде лимонно-желтого порошка; выход 1.94 г (93%). $T_{пл}$ = 95–97°C. КР (см$^{-1}$): 1661 (C=O). ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$; δ, м.д.): 7.54 (т, J = 7.3 Гц, 4H, H_b), 7.69 (т, J = 7.3 Гц, 2H, H_a), 7.84 (с, 2H, H_d), 8.05 (д, J = 8.1, 4H, H_c). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; δ, м.д.): 128.94 (C^7), 130.25 (C^6), 131.93 (C^1), 135.18

(C^5), 135.76 (C^8), 146.11 (C^2), 184.97 (C^3=O), 190.57 (C^4=O).

Найдено, %:	C 69.03;	H 3.41;	S 9.39.
Для $C_{20}H_{12}SO_4$			
вычислено, %:	C 68.95;	H 3.47;	S 9.20.

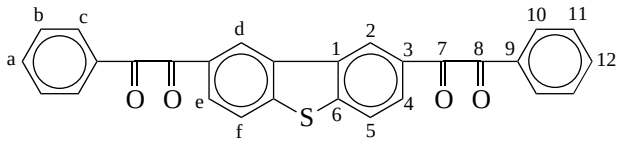
2,8-*Бис*-(фенилэтинил)дибензотиофен (Iб)



К раствору 1.71 г (5 ммолей) 2,8-дибромдибензотиофена и 1.02 г (10 ммолей) фенилацетилена в 50 мл триэтиламина в токе аргона добавляли 0.035 г (0.05 ммоля) $PdCl_2 \cdot (Ph_3P)_2$, 0.013 г (0.05 ммоля) Ph_3P, 0.019 г (0.01 ммоля) CuI. Реакционную массу кипятили 10 ч, затем охлаждали до комнатной температуры, образовавшийся осадок отфильтровали и промывали 10%-ным раствором HCl (по 50 мл 2 раза), водой до нейтральной реакции и спиртом. Полученный продукт белого цвета сушили в вакууме, выход 1.80 г (94%). $T_{пл}$ = 171.7°C (из бутанола). КР (см$^{-1}$): 2202 (C≡C). ЯМР ^{1}H (ДМСО-d; δ, м.д.): 7.43 (м, 6H, H_a, H_b), 7.58 (м, 4H, H_c), 7.65 (д, J = 8.1 Гц, 2H, H_f), 8.03 (д, J = 8.1, 2H, H_e), 8.63 (с, 2H, H_d). ЯМР ^{13}C (ДМСО-d; δ, м.д.): 89.79 (C≡C^8), 92.31 (C≡C^7), 119.21 (C^9), 122.61 (C^6), 123.76 (C^2), 125.62 (C^{12}), 129.10 (C^{11}), 130.36 ($C^{4, 5}$), 131.63 (C^{10}), 134.95 (C^3), 139.67 (C^1).

Найдено, %:	C 87.52;	H 4.23;	S 8.23.
Для $C_{28}H_{16}S$			
вычислено, %:	C 87.47;	H 4.20;	S 8.00.

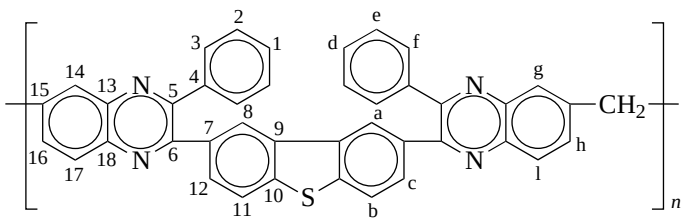
2,8-*Бис*-(фенилглиоксалил)дибензотиофен (IIб)



В трехгорлую колбу загружали 2.3 г (6 ммоля) соединения Iб, 116 мл ацетона, 1.8 мл ледяной уксусной кислоты, 9 мл воды и 3.78 г $KMnO_4$ и кипятили реакционную массу 2–3 ч до исчезновения малиновой окраски. Горячую реакционную смесь отфильтровали от коричневого осадка, который тщательно промывали горячим ацетоном. Фильтрат и ацетон от промывки объединяли и упаривали на роторном испарителе. Оставшийся осадок промывали водой до нейтральной реакции, сушили в вакууме и кристаллизовали из бутанола. Получили тетракетон в виде лимонно-желтого порошка; выход 2.368 г (88%). $T_{пл}$ = 238–240°C. КР (см$^{-1}$): 1675 (C=O). ЯМР ^{1}H (ДМСО-d; δ, м.д.): 7.63 (т, J = 7.6 Гц, 4H, H_b), 7.76 (т, J = 7.6 Гц, 2H, H_a), 7.98 (д, J = 8.1 Гц, 4H, H_c), 8.04 (д, J = 8.1, 2H, H_f), 8.29 (д, J = 8.1, 2H, H_e). 9.05 (с, 2H, H_d). ЯМР ^{13}C (ДМСО-d, δ, м.д.): 124.53 (C^2), 124.70 (C^5), 128.32 (C^4), 129.65 (C^{11}), 129.87 (C^3), 130.08 (C^{10}), 132.69 (C^9), 135.12 (C^6), 135.69 (C^{12}), 146.59 (C^1), 194.46 (C^7), 194.54 (C^8).

Найдено, %:	C 75.03;	H 3.70;	S 20.
Для $C_{28}H_{16}SO_4$			
вычислено, %:	C 75.00;	H 3.57;	S 7.14.

Полифенилхиноксалин 6



К суспензии 0.4605 г (2 ммоля) 3,3,4,4-тетрааминодифенилоксида в 5 мл *м*-крезола прибавляли 0.897 г (2 ммоля) соединения IIб. Реакционную массу выдерживали 2 ч и при перемешивании 25°C, далее нагревали при 120°C в течение 5 ч. Раствор полимера охлаждали и выливали в 10-кратный избыток ацетона, осадок полимера отфильтровали, промывали спиртом, сушили в вакууме при 100°C. Приведенная вязкость ПФХ-6 равна 1.10 дл/г (*м*-крезол, 0.5 г/дл, 25°C). ЯМР ^{1}H

($CDCl_3$; δ, м.д.): 8.38 (с, 2H, H_i), 8.07 (с, 2H, H_g), 8.01 (с, 2H, H_a), 7.61–7.00 (м, 16H, $H_{b, c, h, d, e}$), 4.40 (с, 2H, $C\underline{H}_2$). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; δ, м.д.): 153.49 (C^6), 153.01 (C^5), 152.54 (C^{10}), 142.30 (C^7), 141.31 (C^{15}), 141.19 (C^9), 140.28 (C^{18}), 138.94 (C^4), 135.55 (C^{13}), 131.6 (C^{16}), 129.7 (C^{17}), 129.3 (C^2), 128.77 (C^1), 128.50 (C^3), 128.42 (C^{12}), 128.25 (C^{11}), 123.24 (C^{14}), 122.13 (C^8), 38.90 ($\underline{C}H_2$),

Аналогично синтезировали остальные ПФХ, характеристики которых приведены в таблице.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Akcelrud L.* // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. № 3. P. 875.
2. *Karastatiris P., Mikroyaninidis J., Spiliopoulos I., Kulkarn A., Jeneke S.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 11. P. 7867.
3. *Jandke M., Strohriegl P., Barleb S., Werner E., Brutting W.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 11. P. 6434.
4. *Beak J.B., Chen L.C.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2004. V. 42. № 12. P. 3587.
5. *Hergenrother P.* // J. Appl. Polym. Sci. 1974. V. 18. № 6. P. 1779.
6. *Русанов А.Л., Кештов М.Л., Беломоина Н.М., Микитаев А.К.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1584.
7. *Hugest G., Bryce M.* //J. Mater. Chem. 2005. V. 15. № 1. P. 94.
8. *Thomas K.R., Lin J.T., Tao Y.T., Chuen C.H.* // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. № 6. P. 3516.
9. *Hagnauer G.L., Mulligan G.* // Macromolecules. 1973. V. 6. № 2. P. 477.
10. *Perepichka I.F., Perepichka D.F., Meng H., Wudl F.* // Adv. Mater. 2005. V. 17. № 13. P. 2281.

Synthesis and Photophysical Properties of Polyphenylquinoxalines with Thiophene and Dibenzothiophene Units in the Backbone

M. L. Keshtov[a], E. I. Mal'tsev[b], D. A. Lypenko[b], M. A. Brusentseva[b], M. A. Sosnovyi[b], V. A. Vasnev[a], A. S. Peregudov[a], A. V. Vannikov[b], and A. R. Khokhlov[a]

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

[b] Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia

e-mail: keshtov@ineos.ac.ru

Abstract—New bis(α-diketones) containing thiophene and dibenzothiophene groups were synthesized. Via the reaction of these monomers with aromatic tetramines under high-temperature polycondensation conditions, a series of new polyphenylquinoxalines combining high thermal and mechanical characteristics with solubility in organic solvents were prepared. Polyphenylquinoxalines exhibit intense fluorescence in solution and in thin films with maxima in the region of 432–522 and 450–530 nm in the case of thiophene-containing and dibenzothiophene derivatives, respectively.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 3, с. 571–576

УДК 541.64:547.315.3

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N,N-ДИАЛЛИЛ-N,N-ДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА С ВИНИЛОВЫМ ЭФИРОМ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ[1]

© 2007 г. А. И. Воробьёва*, Д. Р. Сагитова, Г. Р. Садыкова*, Л. Н. Паршина***, Б. А. Трофимов***, Ю. Б. Монаков*, ****

**Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук 450054 Уфа, пр. Октября, 71*

***Уфимская государственная академия экономики и сервиса 450078 Уфа, ул. Чернышевского, 145*

****Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук 664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1*

Поступила в редакцию 12.07.2006 г.
Принята в печать 07.10.2006 г.

Радикальная сополимеризация N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида (M_1) с виниловым эфиром этиленгликоля (M_2) в водной среде протекает с высокими скоростями с образованием статистических сополимеров. Значения эффективных констант сополимеризации, равные $r_1 = 2.18$, $r_2 = 0.01$, свидетельствуют, что АМАХ является более активным сополимером. Суммарный порядок реакции по сомономерам равен 2.4; по инициатору – 0.5; эффективная энергия активации 97.4 ± 2 кДж/моль. M_1 вступает в сополимеризацию по обеим двойным связям с формированием через стадию циклизаций пирролидиниевых структур в цепи.

Водорастворимые полимеры на основе N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида (**АМАХ**) имеют важное практическое значение. Гомополимер и ряд сополимеров АМАХ выпускают в промышленном масштабе; они находят широкое применение в качестве флокулянтов, электролитов в гальванотехнике, структураторов почв, лечебных препаратов в животноводстве, додубливающих реагентов в кожевенных производствах и т.д. [1–4]. Определенный интерес могут представлять также сополимеры АМАХ с виниловым эфиром этиленгликоля (**ВЭЭГ**), поскольку полимеры на его основе обладают дезинтоксикационной и высокой пленкообразующей активностью, а также адгезией к различным материалам [5]. Ранее сополимеризация АМАХ с ВЭЭГ была изучена в растворе в метаноле [6]. С учетом возможного применения указанных сополимеров в виде водных растворов представлялось интересным выяснить возможность протекания реакции в водной среде – в более технологичных условиях, а также сопоставить полученные данные с результатами при проведении реакции в метаноле [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

АМАХ (M_1) синтезировали из диметиламина и хлористого аллила по методике [7]. Чистоту контролировали элементным анализом, по содержанию двойных связей и методом ЯМР ^{13}C. Виниловый эфир этиленгликоля синтезировали винилированием этиленгликоля ацетиленом по методике [8]; $T_{кип} = 62°C$ (30 мм рт. ст.), $n_D^{20} = 1.4360$. Чистоту контролировали методами ГЖХ, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Ацетон для синтеза АМАХ квалификации о.с.ч. перегоняли над свежепрокаленным K_2CO_3 ($T_{кип} = 56°C$).

Инициатор – персульфат калия, а также используемые для переосаждения сополимеров метанол и ацетон после очистки общепринятыми методами по своим характеристикам соответствовали литературным данным.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда поддержки ведущих научных школ (грант НШ-9342.2006.3).

E-mail: monakov@anrb.ru (Монаков Юрий Борисович).

Сополимеризацию изучали в водном (бидистиллят) растворе в вакууме в присутствии персульфата калия на начальных степенях превращения гравиметрическим методом при суммарной концентрации мономеров 1.00–3.55 моль/л, [персульфат калия] = (1.25–1.75) × 10^{-2} моль/л в температурном интервале 55–80°C. При достижении определенной степени конверсии полимеризацию прерывали охлаждением и последующим осаждением в ацетон. Очистку сополимеров проводили трехкратным переосаждением из метанольных растворов в ацетон. Очищенные сополимеры сушили в вакууме до постоянной массы при 50°C. Состав сополимеров рассчитывали по результатам элементного анализа.

Эффективные константы сополимеризации рассчитывали методами Майо–Льюиса и Келена–Тюдеша.

Характеристическую вязкость [η] определяли методом вискозиметрии (вискозиметр Уббелоде, 1 N водный раствор NaCl, 25 ± 0.01°C).

Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре "Bruker AM-300" с рабочей частотой 75.5 МГц с широкополосным подавлением по протонам и в режиме JMOD. В качестве растворителей использовали CD_3OD и D_2O; внутренний стандарт – тетраметилсилан и 2,2-диметил-2-силапентан-5-сульфокислота соответственно. ИК-спектры записывали на спектрометре "Specord IR-75" в микрослое. ГЖХ-анализ выполняли на приборе ЛХМ-80, детектор по теплопроводности, газ-носитель гелий (расход 2 л/ч), колонка 3000 × 3 мм, жидкая фаза Siloxane DS-550, 5% на носителе Chromaton N-AW-HMDS, температура анализа 100 ± 1°C.

Дериватографические измерения осуществляли в атмосфере воздуха на дериватографе Q-1000 фирмы МОМ при скорости нагревания 5 град/мин. Термомеханические испытания проводили на порошкообразных образцах, спрессованных в таблетки. Давление прессования 185 МПа, время прессования 5 мин. Измерения выполняли методом постоянного нагружения образцов при равномерном подъеме температуры со скоростью 2.5 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования показали, что сополимеризация АМАХ (M_1) с ВЭЭГ (M_2) в водной среде протекает с образованием сополимеров со статическим распределением мономерных звеньев в макроцепи. Состав сополимеров в зависимости от состава исходной смеси представлен ниже.

M_1, мол. доли	0.95	0.90	0.80	0.70	0.60	0.50	0.40	0.30	0.20	0.10
m_1, мол. доли	0.90	0.84	0.80	0.79	0.77	0.75	0.71	0.66	0.60	0.52

Попытки определить эффективные константы сополимеризации во всем интервале соотношений мономеров известными методами (Майо–Льюиса, Келена–Тюдеша и Файнемана–Росса) были безуспешными. Оказалось, что известное уравнение сополимеризации, используемое для расчета эффективных констант сополимеризации, для исследуемой системы приемлемо только при содержании АМАХ в исходной мономерной смеси не более 50 мол. %. В указанной области соотношений мономеров значения эффективных констант сополимеризации, определенные методами Майо–Льюиса и Келена–Тюдеша, равны: $r_1 = 2.18 \pm 0.03$, $r_2 = 0.01 \pm 0.005$. При расчете относительной активности мономеров методом Файнемана–Росса обнаружено, что экспериментальная кривая состава сополимера не спрямляется в координатах этого метода. Неприменимость указанного метода расчета констант сополимеризации полярных мономеров в полярных средах отмечена рядом авторов [9, 10].

Полученные данные однозначно свидетельствуют о значительно большей активности АМАХ в исследуемой системе – сополимеры почти во всем интервале соотношений мономеров в исходной смеси обогащены звеньями АМАХ.

Сравнительный анализ результатов исследования сополимеризации АМАХ с ВЭЭГ в водной среде и полученных ранее по сополимеризации

указанной системы в среде метанола, где r_1 = = 1.50 ± 0.05, r_2 = 0.18 ± 0.01 [6], позволяет сделать вывод, что при проведении реакции в водной среде происходит заметное понижение относительной активности ВЭЭГ. Несомненно, что влияние среды (органическая, водная) на относительную активность при сополимеризации полярных мономеров, к каким относится АМАХ и ВЭЭГ, зависит от многих факторов.

Уменьшение относительной активности ВЭЭГ при проведении реакции в водной среде обусловлено, в первую очередь, более прочными водородными связями ВЭЭГ–растворитель. УФ-спектральные исследования смесей АМАХ с ВЭЭГ в растворе метанола выявили наличие межмолекулярных ассоциативных взаимодействий [6], которые в водной среде не проявляются. Высокая избирательная сольватирующая активность воды по отношению к ВЭЭГ и наличие водородных связей ВЭЭГ–вода приводят к вытеснению ВЭЭГ из сольватных слоев растущих цепей. Кроме того, не исключено, что в водной среде понижаются силы электростатического отталкивания ионизированной молекулы АМАХ от растущего радикала, оканчивающегося звеном АМАХ. В результате этих факторов макроцепь обогащается четвертичной аммонийной солью по сравнению с процессом сополимеризации этой системы в метаноле.

Значения параметра резонансной стабилизации Q, отражающего реакционную способность, и полярного фактора e для АМАХ, рассчитанные на основании полученных данных методом Алфрея–Прайса, равны 0.12 и –1.70 соответственно. (Значения Q = 0.08 и e = –0.77 для ВЭЭГ взяты для расчета из работы [5].) Необходимо отметить, что значения параметров Q и e для АМАХ, из данных по сополимеризации изученных ранее систем [10], сильно различаются, т.е. находятся в зависимости от природы сомономера и растворителя. Существенное изменение параметров Q и e полярных мономеров (влияние среды на значения этих параметров) отмечено во многих работах [11, 12].

В результате кинетических исследований установлено, что при сополимеризации АМАХ с ВЭЭГ в водной среде порядок реакции по инициатору равен 0.5; это свидетельствует о бимолекулярном обрыве растущих цепей. При определении порядка реакции по мономеру (по сумме мономеров) обнаружено, что наблюдается отклонение от линейной зависимости скорости реакции от концентрации мономеров – порядок реакции равен 2.4 (рис. 1). Заметное увеличение значения порядка реакции по мономеру в водной среде по сравнению с метанолом [6], вероятно, связано с бóльшим проявлением возрастания константы скорости реакции роста цепи в результате электростатических взаимодействий полярных реагирующих частиц (растущего радикала и молекулы мономера). Подобное явление отмечено в работах по исследованию гомополимеризации АМАХ в водной среде [13]. На кинетику процесса при проведении реакции в водной среде и в метаноле влияет также высокая вязкость системы.

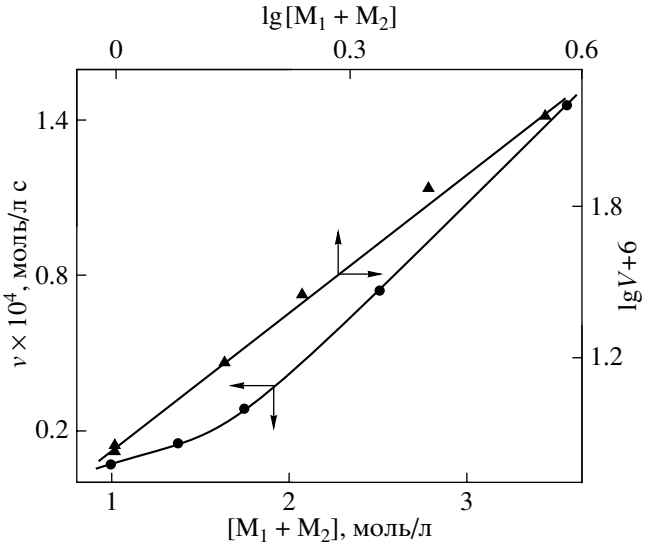


Рис. 1. Зависимость начальной скорости сополимеризации АМАХ с ВЭЭГ от общей концентрации мономеров и ее полулогарифмическая анаморфоза. $[M_1] : [M_2] = 0.7 : 0.3$, [персульфат калия] = 1.50×10^{-2} моль/л, T = 70°C.

Кроме приведенных выше факторов, наблюдаемых при сополимеризации АМАХ с ВЭЭГ в водном растворе, несомненно, в кинетику процесса вносят значительный вклад водородные связи, образующиеся между ВЭЭГ и растворителем. Все эти факторы и определили специфические особенности протекания реакции в водной среде, заметно выходящие за рамки существующей теории.

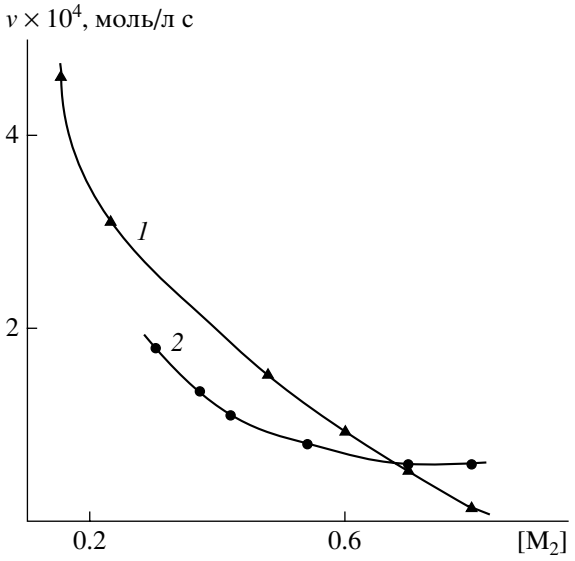


Рис. 2. Зависимость начальной скорости сополимеризации АМАХ с ВЭЭГ (M_2) от состава исходной смеси мономеров. $[M_1 + M_2] = 3.2$ моль/л, $T = 70$°C. *1* – вода, [персульфат калия] = 1.75×10^{-2} моль/л, *2* – метанол, [ДАК] = 1.63×10^{-2} моль/л.

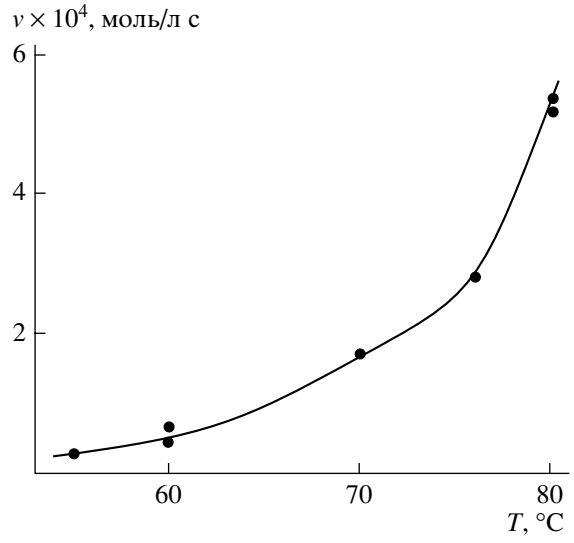


Рис. 3. Температурная зависимость начальной скорости сополимеризации АМАХ с ВЭЭГ. Вода, $[M_1 + M_2] = 3.2$ моль/л, $[M_1] : [M_2] = 0.7 : 0.3$, [персульфат калия] = 1.75×10^{-2} моль/л.

Исследования показали, что увеличение содержания ВЭЭГ в исходной смеси мономеров приводит к значительному понижению скорости реакции (рис. 2, кривая *1*), что связано с низкой активностью ВЭЭГ в радикальной полимеризации. Подобная зависимость скорости реакции наблюдалась ранее и при проведении сополимеризации в метаноле (рис. 2, кривая *2*). Однако при высоких концентрациях АМАХ в исходной смеси сополимеризация в водной среде протекает с гораздо большими скоростями, чем в метаноле.

Значение эффективной энергии активации сополимеризации, найденное из аррениусовской зависимости, составляет 97.4 ± 2 кДж/моль (рис. 3) и находится, как и при проведении реакции в метаноле (E_a = 94.9 ± 2 кДж/моль), в пределах, характерных для радикальной полимеризации при вещественном инициировании.

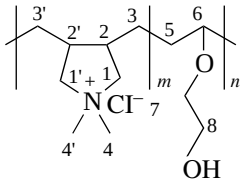
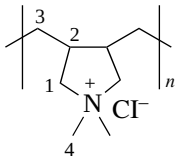
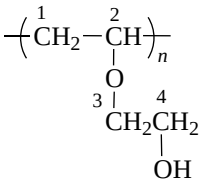
Методом ЯМР-спектроскопии установлено, что АМАХ вступает в реакцию сополимеризации с ВЭЭГ в водной среде (как и в растворе метанола [6]) с участием обеих двойных связей. В результате внутримолекулярной циклизации реакция протекает с образованием пирролидиниевых циклов в полимерной цепи (таблица).

Сополимеры представляют собой белые гигроскопичные порошки, растворимые в воде и метаноле и не растворимые в ТГФ, ДМСО, ДМФА, ацетоне, хлорсодержащих углеводородах, бензоле, этилацетате и т.д.

Водные растворы сополимеров обладают полиэлектролитным эффектом – с разбавлением приведенная вязкость растет. Значение характеристической вязкости (1 N раствор NaCl, 25 ± ± 0.01°C) зависит от соотношения сомономерных звеньев в макроцепи – с увеличением звеньев ВЭЭГ [η] понижается. В частности, при повышении содержания звеньев ВЭЭГ в сополимере от 12 до 22 мол. % происходит уменьшение [η] от 0.68 до 0.10 дл/г. При содержании ВЭЭГ в сополимере 30 мол. % и более полиэлектролитный эффект проявляется даже при очень высоких концентрациях низкомолекулярного полиэлектролита.

Результаты термомеханических испытаний и термического анализа свидетельствуют о том, что сополимер АМАХ с ВЭЭГ (состав 0.5 : 0.5) имеет область высокоэластического состояния: температура стеклования составляет 46°C, температура текучести равна 72°C. Температура на-

Спектры ЯМР ^{13}C сополимеров АМАХ с ВЭЭГ и гомополимеров АМАХ и ВЭЭГ

Структура	Сигналы атомов С, м.д.							
	C_1	C_1'	C_2	C_2'	C_3	C_3'	C_4	C_4'
	триплет		дублет		триплет		квартет	
	72.62 *цис*	74.24 *транс*	40.56 *цис*	45.40 *транс*	35.56 *цис*	35.92 *транс*	55.01 *цис*	57.24 *транс*
	70.48		40.5		28.6		56.35 54.79	
	41.94		76.43		71.97		63.04	

Примечание. В первой структуре C_5 – триплет при 28.70 м.д.; C_6 – дублет при 78.24 м.д.; C_7 и C_8 – триплеты при 71.76 и 63.42 м.д. соответственно.

чала интенсивного разложения сополимеров лежит выше 200°С.

Таким образом, АМАХ сополимеризуется с ВЭЭГ с образованием сополимеров, характеризующихся статистическим распределением звеньев в макроцепи. Относительная активность АМАХ значительно выше ВЭЭГ, причем активность ВЭЭГ в водной среде ниже, чем в органической. Природа растворителя существенно влияет на кинетические параметры процесса – начальная скорость реакции и порядок реакции по мономеру в водной среде значительно выше, чем в метаноле. Независимо от среды в реакцию сополимеризации АМАХ вступает с участием обеих двойных связей через внутримолекулярную циклизацию с образованием пирролидиниевых структур в макроцепи.

Авторы благодарят Р.Р. Муслухова и С.И. Кузнецова (ИОХ УНЦ РАН) за проведение спектральных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бояркина Н.М., Крючков В.В., Пархамович Е.С., Амбург Л.А., Топчиев Д.А., Кабанов В.А.* // Пласт. массы. 1987. № 8. С. 17.

2. *Леплянин Г.В., Толстиков Г.А., Воробьёва А.И., Шурупов Е.В., Абдрашитов А.М., Бикбаева Г.Г., Сатаева Ф.А., Козлов В.Г.* А.с. 1530631 СССР // Б.И. 1989. № 47. С. 122.

3. *Леплянин Г.В., Воробьёва А.И., Толстиков Г.А., Зайнчковский В.И., Сороковой В.С., Черемисинов Д.А., Шахов А.Г.* Пат. 2095056 Россия. 1997.

4. *Кунакова Р.В., Воробьёва А.И., Абрамов В.Ф.* Пат. 2145978 Россия. 2000.

5. *Жубанов Б.А., Шайхутдинов Е.М., Осадчая Э.Ф.* Простые виниловые эфиры в радикальной полимеризации. Алма-Ата: Наука, 1985.

6. *Воробьёва А.И., Онина С.А., Мусина И.Д., Колесов С.В., Муслухов Р.Р., Паршина Л.Н., Опари-*

на Л.А., Трофимов Б.А., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 2. С. 364.

7. *Harada S., Arai K.* // Makromol. Chem. 1967. B. 107. S. 64.
8. *Трофимов Б.А.* Гетероатомные производные ацетилена. М.: Наука, 1981.
9. *Савинова И.В., Зубов В.П., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 7. С. 1666.
10. *Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д.* Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
11. *Гайсина Х.А.* Дис. … канд. хим. наук. Уфа: ИОХ УНЦ РАН, 1998.
12. *Семчиков Ю.Д., Рябов А.Д., Кашаева В.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 5. С. 381.
13. *Wandrey Ch., Jaeger W., Reinisch G.* // Acta Polymerica. 1981. B. 32. № 4. S. 197.

Copolymerization of N,N-Diallyl-N,N-dimethylammonium Chloride with Ethylene Glycol Vinyl Ether in Aqueous Medium

A. I. Vorob'eva[a], D. R. Sagitova[b], G. R. Sadykova[a], L. N. Parshina[c], B. A. Trofimov[c], and Yu. B. Monakov[a, b]

[a] *Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences, pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia*

[b] *Ufa State Academy of Economics and Service, ul. Chernyshevskogo 145, Ufa, 450078 Bashkortostan, Russia*

[c] *Favorskii Institute of Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences, ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia*

e-mail: monakov@anrb.ru

Abstract—The radical copolymerization of N,N-diallyl-N,N-dimethylammonium chloride (M_1) with ethylene glycol vinyl ether (M_2) in an aqueous medium proceeds at a higher initial rate up to an M_2 mole fraction of 0.6. The overall reaction order in comonomers is 2.4, and the activation energy is 97.4 ± 2 kJ/mol. The monomer M_1 enters into copolymerization by both of the double bonds with the formation of pyrrolidinium structures in the chain through the cyclization stage.

Сдано в набор 8.11.2006 г. Подписано к печати 19.01.2007 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Цифровая печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 6.0 тыс. Уч.-изд. л. 23.9 Бум. л. 12.0
Тираж 247 экз. Зак. 2138

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, 2007, том 49, № 4, с. 581–592

СИНТЕЗ, ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:542.952:547.39

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ПЕРИФЕРИЧЕСКИХ ГРУПП НА СВОЙСТВА ДЕНДРОНИЗОВАННЫХ АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ[1]

© 2007 г. А. Ю. Билибин*, Н. В. Гирбасова*, А. В. Мацук*, И. И. Мигунова*, И. В. Мухина*, Г. Г. Егорова*, В. П. Алябьева*, Л. Н. Андреева, С. В. Бушин****

** Санкт-Петербургский государственный университет. Химический факультет*
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26
*** Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук*
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 11.01.2006 г.
Принята в печать 21.11.2006 г.

Радикальной полимеризацией мономеров синтезированы две серии новых акриловых полимеров, несущих в боковой цепи дендроны на основе *L*-аспарагиновой кислоты с концевыми гексилоксикарбонильными группами, присоединенные к полимерной цепи как непосредственно, так и через жесткий спейсер. Изучена способность мономеров к полимеризации. Свойства новых полимеров сопоставлены со свойствами аналогов, имеющих концевые метоксикарбонильные группы дендронов. При введении жесткого спейсера уменьшается экранированность реакционных центров и повышается способность мономеров к полимеризации. Замена метильных концевых групп дендронов на гексильные в полимерах без спейсера уменьшает степень полимеризации, а для полимеров со спейсером приводит к более высокомолекулярным продуктам, чему способствуют дифильная природа полимеров и дополнительное повышение жесткости цепи. Только для этой серии удалось получить полимер с дендроном третьей генерации.

ВВЕДЕНИЕ

Дендронизованные полимеры можно получить различными путями. Первые два подхода подразумевают использование в качестве сердечника готовой полимерной цепи с функциональными группами. Целевые продукты получают дивергентно – наращивая послойно AB_n мономеры на молекулу полимера, и конвергентно – присоединяя дендроны к якорным группам полимера. Третий подход заключается в формировании сердечника в процессе полимеризации несущих дендроны мономеров. Многочисленные исследования в области синтеза дендримеров с полимерным сердечником показали, что с увеличением номера генерации дендронов резко возрастает роль стерического фактора, особенно в случае гибкоцепных полимеров [1–3]. Так, при полимеризации мономеров уже третьей генерации чаще всего получаются олигомеры, состоящие буквально из нескольких мономерных звеньев [4, 5]. Некоторое повышение степени полимеризации (иногда до нескольких десятков звеньев) наблюдалось в тех случаях, когда удавалось провести полимеризацию в концентрированных растворах [6–8] или даже в массе [9, 10]. Большое значение может иметь способность мономеров к самоорганизации [11].

Росту ММ полимеров должно способствовать разнесение дендронов вдоль полимерной цепи, т.е. применение сополимеризации дендронизованных и недендронизованных мономеров (что используется при поликонденсации в синтезе

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 03-03-32333 и 03-03-32822, 06-03-32926 и 06-03-32601).

E-mail: girbasova@yandex.ru (Гирбасова Нина Владимировна).

дендронизованных поли-*пара*-фениленов и полиуретанов [9, 12]), а также снижение стерических препятствий у полимеризующейся группы за счет присоединения дендронов через спейсер. В работе Ritter [13], исследовавшего полимеризацию метакриловых мономеров с дендронами на основе аспарагиновой кислоты, были применены оба эти подхода (сополимеризация со стиролом и присоединение дендрона через длинный алифатический спейсер). Однако полимеры были практически не изучены, а значения приведенной вязкости свидетельствовали о низкой ММ полученных продуктов. По сравнению с полимерами акрилового ряда стирольные мономеры, в которых дендрон присоединен по функциональной группе ароматического ядра, можно рассматривать как менее стерически затрудненные. В работах Schlüter, в которых были получены полимеры с дендронами второй и третьей генерации с высокой ММ, дендрон отделен от полимеризующейся группы не только ароматическим кольцом, но и коротким гибким спейсером [7]. Однако в недавнем обзоре тех же авторов показано, что введение этиленоксидной группы между полимеризующейся группой и дендроном может не оказывать заметного влияния на степень полимеризации даже при использовании различных методов полимеризации [2].

Таким образом, практически отсутствуют работы, в которых было бы систематически исследовано влияние введения спейсера между дендроном и полимеризующейся группой, а также влияние различий в периферических группах дендронов на способность мономеров к полимеризации и поведение мономеров и полимеров в различных растворителях. Ранее мы сообщали о синтезе акриловых полимеров с дендронами на основе аспарагиновой кислоты с концевыми метоксикарбонильными группами, присоединенными амидной связью непосредственно к полимерной цепи, а также через жесткий ароматический спейсер – звено 4-аминобензойной кислоты [14, 15]. Конформационные свойства этих полимеров были изучены методами молекулярной гидродинамики, оптики и электрооптики [15–17]. Однако исследование полимеров второй серии и корректность заключений о влиянии жесткого спейсера на поведение полимеров в растворах было затруднено их нерастворимостью в слабополярных растворителях.

Параллельно с синтезом и изучением свойств дендронизованных полимеров, в которых дендроны были связаны с основной цепью ковалентно, были получены дендритные ионные комплексы полистиролсульфокислоты (**ПССК**) с дендронами, построенными также из остатков аспарагиновой кислоты, но с концевыми не только метокси-, но и гексилоксикарбонильными группами [18]. Растворимость последних была намного выше, что позволило изучить их поведение не только в полярных, но и в слабополярных растворителях, таких как хлороформ и декалин [19].

Цель настоящей работы – исследование влияния периферических групп аспарагиновых дендронов на полимеризацию мономеров, несущих дендроны, ковалентно связанные как непосредственно с полимеризующейся группой, так и через жесткий спейсер. При замене метоксикарбонильных концевых групп на гексилоксикарбонильные с ростом генерации дендронов увеличивается не только объем внутренней полиамидной сферы дендримеров, но и количество периферических гексильных групп, обусловливая дифильную природу новых полимеров. В задачу работы входило также изучение поведения дендронизованных полимеров в полярных и неполярных растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дендроны, мономеры без спейсера и со спейсером получали по разработанным ранее методикам аналогично соединениям с метоксикарбонильными концевыми группами [14, 15]. Чистоту продуктов контролировали методом ТСХ. Ниже приведены их характеристики и растворители, используемые для перекристаллизации. Температуру плавления определяли на плавильном столике поляризационного микроскопа “Boetius” (“VEB Analytik”, ГДР).

Для получения мономеров со спейсером была разработана также новая методика, позволяющая получать их не из пентафторфенилового эфира N-акрилоил-4-аминобензойной кислоты (**ААБК**), а в одну стадию через хлорангидрид акрилоиламинобензойной кислоты. Методика основана на быстром образовании хлорангидрида при взаимодействии дициклогексиламмонийной соли органической кислоты с одним эквивалентом хлористого тионила при комнатной температуре [20]. Данный метод позволяет получать хлор-

ангидриды кислот, содержащих в своей структуре амидную связь, которая в обычных условиях синтеза хлорангидридов вступает в реакцию со всеми используемыми для этого реагентами.

Полимеризацию проводили в вакуумированных ампулах при 60°C при концентрации 20 мас. % в течение 48 ч. Для мономеров с дендронами первой, второй и третьей генерации использовали 1, 1.5 и 3 мол. % ДАК соответственно. Полимеры выделяли, высаждая их в метанол с последующим переосаждением из хлороформа в метанол.

Растворители очищали известными методами. Спектры ЯМР ^{1}H снимали на приборе DPX 300 в растворах $CDCl_3$ или ДМСО-d_6, а ИК-спектры – на приборе "Specord IR-75". Вязкость полимеров измеряли при 21 или 25°C в вискозиметрах Уббелоде или Оствальда.

Синтез дендронов и мономеров без спейсера [14]

Гидрохлорид дигексилового эфира L-аспарагиновой кислоты (HCl-D_1). Продукт перекристаллизовали из смеси метанол–этилацетат. Выход 89%. $T_{пл}$ = 100–102°C.

ПМР ($CDCl_3$); δ, м.д.: 0.87–0.98 (6H, $-CH_3$); 1.30–1.50 (12H, $-(C\underline{H}_2)_3-CH_3$); 1.58–1.72 (м, 4H, $-C\underline{H}_2-(CH_2)_3$); 3.21, 3.35 (оба д.д, 1H, CH_2, ^2J = = 17.9 Гц, ^3J = 4.8 Гц); 4.11–4.29 (м, 4H, $O-CH_2$); 4.54 (м, 1H, CH); 8.40–9.40 (3H, NH_3^+ Cl).

Тетрагексил-N^3-BOC-аспартоил-N^1,N^2-диаспарагинат (Boc-D_2). Продукт растворяли в петролейном эфире при комнатной температуре и выделяли фильтрованием после охлаждения в морозильной камере. Выход 80%. $T_{пл}$ = 63–65°C.

ПМР ($CDCl_3$); δ, м.д.: 0.80–1.00 (12H, $-CH_3$); 1.29–1.40 (24H, $-(C\underline{H}_2)_3-CH_3$); 1.46 (с, 9H, $C(CH_3)_3$); 1.61–1.70 (м, 8H, $-C\underline{H}_2-(CH_2)_3-$); 2.60–3.05 (м, 6H, CH_2); 4.07–4.15 (м, 8H, $O-CH_2$); 4.52 (м, 1H, OC(O)NHC<u>H</u>); 4.79–4.83 (м, 2H, CH); 6.02 (д, 1H, NHC(O)O, J = 7.6 Гц); 6.71 (д, 1H, NH, J = 7.6 Гц); 7.59 (д, 1H, NH, J = 8.4 Гц).

Октагексил-N^7-Boc-аспартоил-N^5,N^6-диаспартоил-N^1,N^2,N^3,N^4-тетра-аспарагинат (Boc-D_3). Продукт, выпавший из реакционной смеси вместе с дициклогексилмочевиной, растворяли в хлороформе. После фильтрования удаляли хлороформ в вакууме. Перекристаллизовали из изопропилового спирта. Выход 59%. $T_{пл}$ = 146–148°C.

Найдено, %:	C 60.82;	H 8.97;	N 6.40.
Для $C_{81}H_{141}N_7O_{24}$			
вычислено, %:	C 60.92;	H 8.90;	N 6.14.

ПМР ($CDCl_3$); δ, м.д.: 0.80–1.00 (24H, $-CH_3$); 1.20–1.42 (48H, $-(C\underline{H}_2)_3-CH_3$); 1.45 (с, 9H, $C(CH_3)_3$); 1.52–1.70 (м, 16H, $-C\underline{H}_2-(CH_2)_3-$); 2.56–3.00 (м, 14H, CH_2); 4.06–4.11 (м, 16H, $O-CH_2$); 4.45 (м, 1H, OC(O)NHC<u>H</u>); 4.60–4.86 (м, 6H, CH); 5.99 (д, 1H, NHC(O)O, J = 7.6 Гц); 7.14 (д, 1H, NH, J = 8.4 Гц); 7.20, 7.50 (оба д, 1H, NH, J = 7.6 Гц); 7.63, 7.76 (оба д, 1H, NH, J = 8.4 Гц); 7.88 (д, 1H, NH, J = 6.8 Гц).

Дигексил-N-акрилоил аспарагинат (^{1}M6-1). Продукт перекристаллизовали из гексана. Выход 52%. $T_{пл}$ = 57°C.

Найдено, %:	C 64.23;	H 9.26;	N 3.97.
Для $C_{19}H_{33}NO_5$			
вычислено, %:	C 64.20;	H 9.36;	N 3.94.

ПМР ($CDCl_3$); δ, м.д.: 0.80–1.00 (6H, $-CH_3$); 1.20–1.44 (12H, $-(C\underline{H}_2)_3-CH_3$); 1.59–1.65 (м, 4H, $-C\underline{H}_2-(CH_2)_3-$); 2.91, 3.22 (оба д.д, 1H, CH_2, ^2J = = 17.4 Гц, ^3J = 4.4 Гц); 4.08, 4.17 (оба т, 4H, $O-CH_2$, J = 6.5 Гц), 4.89–4.94 (м, 1H, CH); 5.71 (д, 1H, $C\underline{H}_2$=CH, $J_{цис}$ = 10.2 Гц); 6.16 (д.д, 1H, CH_2=C<u>H</u>, $J_{цис}$ = 10.2 Гц, $J_{транс}$ = 16.7 Гц); 6.34 (д, 1H, $C\underline{H}_2$=CH, $J_{транс}$ = 16.7 Гц); 6.65 (д, 1H, NH, J = 8 Гц).

Тетрагексил-N^3-акрилоиласпартоил-N^1,N^2-диаспарагинат (^{1}M6-2). Продукт перекристаллизовали из смеси хлороформ–гексан. Выход 62%. $T_{пл}$ = 98°C.

Найдено, %:	C 62.53;	H 9.04;	N 5.61.
Для $C_{39}H_{67}N_3O_{11}$			
вычислено, %:	C 62.13;	H 8.96;	N 5.57.

ПМР ($CDCl_3$); δ, м.д.: 0.90–1.00 (12H, $-CH_3$); 1.19–1.46 (24H, $-(C\underline{H}_2)_3-CH_3$); 1.51–1.74 (м, 8H, $-C\underline{H}_2-(CH_2)_3-$); 2.61–3.04 (м, 6H, CH_2); 4.05–4.15 (м, 8H, $O-CH_2$), 4.79–4.89 (м, 3H, CH); 5.70 (д, 1H, $C\underline{H}_2$=CH, $J_{цис}$ = 10.2 Гц); 6.17 (д.д, 1H, CH_2=C<u>H</u>, $J_{цис}$ = 10.2 Гц, $J_{транс}$ = 16.7 Гц); 6.34 (д, 1H, $C\underline{H}_2$=CH, $J_{транс}$ = 16.7 Гц); 6.87 (д, 1H, NH, J = 8.7 Гц); 7.37 (д, 1H, NH, J = 8 Гц); 7.73 (д, 1H, NH, J = 8.7 Гц).

Октагексил-N^7-акрилоиласпартоил-N^5,N^6-диаспартоил-N^1,N^2,N^3,N^4-тетраспарагинат (^{1}M6-3). Про-

дукт перекристаллизовали из смеси хлороформ–гексан. Выход 28%. $T_{пл}$ = 188°C.

Найдено, %:	C 60.94;	H 8.78;	N 6.28.
Для $C_{79}H_{135}N_7O_{23}$ вычислено, %:	C 61.18;	H 8.77;	N 6.32.

ПМР ($CDCl_3$); δ, м.д.: 0.79–0.99 (24H, $-CH_3$); 1.18–1.42 (48H, $-(C\underline{H}_2)_3-CH_3$); 1.50–1.71 (16H, $-C\underline{H}_2-(CH_2)_3-$); 2.59–3.00 (м, 14H, CH_2); 4.05–4.1 (м, 16H, O–CH_2), 4.68–4.92 (м, 7H, CH); 5.66 (д, 1H, $C\underline{H}_2$=CH, $J_{цис}$ = 9.3 Гц); 6.20–6.36 (м, 2H, $C\underline{H}_2$=CH); 7.16 (д, 1H, N<u>H</u>, J = 6.8 Гц); 7.43 (д, 1H, NH, J = = 7.6 Гц); 7.52–7.59 (м, 2H, NH); 7.70 (д, 1H, NH, J = 8.4 Гц); 7.83 (д, 1H, NH, J = 7.6 Гц).

Синтез мономеров со спейсером через пентафторфениловый эфир N-акрилоиламино-4 бензойной кислоты [15]

Дигексил-(4-N-акрилоиламино)бензоиласпарагинат (^{1}M6-2). Продукт перекристаллизовали из смеси этилацетат–гексан (1 : 3). Выход 58%. $T_{пл}$ = 102–103°C.

Найдено, %:	C 65.75;	H 8.24;	N 6.10.
Для $C_{26}H_{38}N_2O_6$ вычислено, %:	C 65.80;	H 8.07;	N 5.90.

ПМР ($CDCl_3$); δ, м.д.: 0.75–0.98 (6H, $-CH_3$); 1.15–1.46 (12H, $-(C\underline{H}_2)_3-CH_3$); 1.63–1.66 (м, 4H, $-C\underline{H}_2-(CH_2)_3-$); 2.98, 3.15 (оба д.д, 1H, CH_2, ^2J = = 17.4 Гц, ^3J = 4.4 Гц); 4.10, 4.19 (оба т, 4H, O–CH_2, J = 6.5 Гц); 5.04 (м, 1H, CH); 5.82 (д, 1H, $C\underline{H}_2$=CH, $J_{цис}$ = 10.2 Гц); 6.29 (д.д, 1H, CH_2=C<u>H</u>, $J_{цис}$ = 10.2 Гц, $J_{транс}$ = 16.7 Гц); 6.48 (д, 1H, $C\underline{H}_2$=CH, $J_{транс}$ = = 16.7 Гц); 7.21 (д, 1H, NH, J = 8.0 Гц); 7.69–7.80 (д.д, 4H, ArH; с, 1H N<u>H</u>C(O)CH=CH_2).[2]

Тетрагексил-[N^3-(4-N-акрилоиламино)бензоил]аспартоил-N^1,N^2-диаспарагинат (^{2}M6-2). Продукт перекристаллизовали из этилацетата. Выход 52%. $T_{пл}$ = 146–147°C.

Найдено, %:	C 63.10;	H 8.45;	N 6.55.
Для $C_{46}H_{72}N_4O_{12}$ вычислено, %:	C 63.28;	H 8.31;	N 6.42.

ПМР ($CDCl_3$); δ, м.д.: 0.79–0.98 (12H, $-CH_3$); 1.28–1.41 (24H, $-(C\underline{H}_2)_3-CH_3$); 1.55–1.62 (м, 8H, $-C\underline{H}_2-(CH_2)_3-$); 2.68–3.07 (м, 6H, CH_2); 4.00–4.17 (м, 8H, O–CH_2), 4.79–4.88 (м, 2H, CH); 5.00 (м, 1H, C<u>H</u>NHC(O)Ar); 5.83 (д, 1H, $C\underline{H}_2$=CH, $J_{цис}$ = 10.2 Гц); 6.28 (д.д, 1H, CH_2=C<u>H</u>, $J_{цис}$ = 10.2 Гц, $J_{транс}$ = = 16.7 Гц); 6.49 (д, 1H, $C\underline{H}_2$=CH, $J_{транс}$ = 16.7 Гц); 6.91 (д, 1H, NH, J = 8.7 Гц); 7.60 (с, 1H, N<u>H</u>C(O)CH=CH_2); 7.69, 7.84 (оба д, 2H, ArH, J = = 8.7 Гц); 7.82 (д, 1H, NH)[2]; 8.09 (д, 1H, NH, J = 7.3 Гц).

Октагексил-N^7-(4-N-акрилоиламино)бензоил-аспартоил-N^5,N^6-диаспартоил-N^1,N^2,N^3,N^4-тетраспарагинат (^{2}M6-3). Продукт перекристаллизовали из метанола. Выход 47%. $T_{пл}$ = 239–241°C.

Найдено, %:	C 61.81;	H 8.45;	N 6.74.
Для $C_{86}H_{140}N_8O_{24}$ вычислено, %:	C 61.85;	H 8.45;	N 6.71.

ПМР ($CDCl_3$); δ, м.д.: 0.80–1.0 (24H, $-CH_3$); 1.19–1.42 (48H, $-(C\underline{H}_2)_3-CH_3$); 1.52–1.69 (м, 16H, $-C\underline{H}_2-(CH_2)_3-$); 2.68–2.98 (м, 14H, CH_2); 4.05–4.10 (м, 16H, O–CH_2), 4.83 (м, 6H, CH); 4.94 (м, 1H, C<u>H</u>NHC(O)Ar); 5.83 (д, 1H, $C\underline{H}_2$=CH, $J_{цис}$ = 10.2 Гц); 6.28 (д.д, 1H, CH_2=C<u>H</u>, $J_{цис}$ = 10.2 Гц, $J_{транс}$ = 16.7 Гц); 6.48 (д, 1H, $C\underline{H}_2$=CH, $J_{транс}$ = 16.7 Гц); 7.16 (д, 1H, NH, J = 7.3 Гц); 7.23 (1H, NH)[3]; 7.53–8.05 (группа сигналов 4H, ArH, 6H, NH).

Общая методика синтеза мономеров ^{2}M6-1 и ^{2}M6-2 хлорангидридным способом

К раствору 0.002 моля ААБК в 4 мл ДМФА добавляли 1.6 мл (0.004 моля) дициклогексиламина (**ДЦГА**). Через 15 мин выпавший осадок отфильтровывали, тщательно промывали диэтиловым эфиром. Выход дициклогексиламмонийной соли составил 99.6%. 0.002 моля ДЦГА соли суспендировали в 3.5 мл сухого хлороформа и добавляли по каплям раствор 0.002 моля хлористого тионила в хлороформе. Смесь перемешивали в течение 40 мин при комнатной температуре. Выпавший гидрохлорид ДЦГА отфильтровали. Одновременно с этим 0.0022 моля гидрохлорида дендрона растворяли в 6 мл хлороформа и добавляли 0.0049 моля ТЭА, перемешивали на магнитной мешалке в течение 40 мин. Раствор охлаждали до –5°C и добавляли к нему по каплям раствор хлорангидрида

[2] Константа расщепления не приведена, поскольку сигнал группы NH сливается с сигналом ароматических протонов.

[3] Константа расщепления не приведена, поскольку сигнал группы NH сливается с сигналом $CDCl_3$.

ААБК. В качестве катализатора использовали 10 мол. % 4-N,N-диметиламинопиридина. Реакционной смеси давали постепенно нагреться до комнатной температуры, перемешивали в течение нескольких часов, отгоняли хлороформ и оставшуюся массу растирали в воде. После высушивания перекристаллизовали ^{2}М6-1 из смеси этилацетат–гексан (1 : 3), выход 45%, $T_{пл}$ = 100°C; ^{2}М6-2 перекристаллизовали из этилацетата, выход 29%, $T_{пл}$ = 144–146°C. (Основные сигналы в спектрах мономеров, полученных разными способами, совпадают, но спектр мономера, синтезированного через соль ДЦГА, содержит также сигнал воды, не исчезающий после дополнительного высушивания.)

Характеристики полимеров, полученных полимеризацией в ДМСО

Полимер ^{1}Р6-1.

Найдено, %:	C 63.23;	H 9.62;	N 3.70.
Для $(C_{19}H_{33}NO_5)_n$			
вычислено, %:	C 64.20;	H 9.35;	N 3.94.

ПМР ($CDCl_3$); δ, м.д.: 0.78–1.02 (6H, $-CH_3$); 1.18–1.47 (12H, $(C\underline{H}_2)_3-CH_3$); 1.50–1.75 (4H, CH_2); 1.20–2.50 (3H, $[-C\underline{H}_2-C\underline{H}-]_n$); 2.53–3.40 (2H, CH_2); 3.59–4.40 (4H, $O-CH_2$); 4.42–5.21 (1H, CH); 7.82–8.19 (1H, NH) (все сигналы уширены).

Полимер ^{1}Р6-2.

Найдено, %:	C 61.22;	H 9.31;	N 5.26.
Для $(C_{39}H_{67}N_3O_{11})_n$			
вычислено, %:	C 62.13;	H 8.96;	N 5.57.

ПМР ($CDCl_3$); δ, м.д.: 0.80–1.02 (12H, $-CH_3$); 1.14–1.46 (24H, $-(C\underline{H}_2)_3-CH_3$); 1.45–1.78 (8H, CH_2); 1.20–2.50 (3H, $[-C\underline{H}_2-C\underline{H}-]_n$); 2.42–3.31 (6H, CH_2); 3.59–4.50 (8H, $O-CH_2$); 4.52–5.39 (3H, CH); 6.87–9.21 (3H, NH) (все сигналы уширены).

Полимер ^{2}Р6-1.

Найдено, %:	C 67.23;	H 8.62;	N 5.30.
Для $(C_{26}H_{38}N_2O_6)_n$			
вычислено, %:	C 65.80;	H 8.07;	N 5.90.

ПМР ($CDCl_3$); δ, м.д.: 0.70–0.98 (6H, $-CH_3$); 0.99–1.43 (12H, $-(C\underline{H}_2)_3-CH_3$); 1.45–1.86 (4H, $-C\underline{H}_2-(CH_2)_3-$); 1.20–2.50 (3H, $[-C\underline{H}_2-C\underline{H}-]_n$); 2.52–3.41 (2H, CH_2); 3.63–4.61, 4H, $O-CH_2$); 4.71–5.47 (1H, CH); 6.56–8.62 (5H, NH, ArH) (все сигналы уширены).

Полимер ^{2}Р6-2.

Найдено, %:	C 62.03;	H 8.21;	N 6.46.
Для $(C_{46}H_{72}N_4O_{12})_n$			
вычислено, %:	C 63.28;	H 8.31;	N 6.42.

ПМР ($CDCl_3$); δ, м.д.: 0.70–0.98 (12H, $-CH_3$); 1.00–1.46 (24H, $-(C\underline{H}_2)_3-CH_3$); 1.48–1.86 (8H, CH_2); 1.20–2.50 (3H, $[-C\underline{H}_2-C\underline{H}-]_n$); 2.48–3.39 (4H, $-CH_2$); 3.47–4.50 (8H, $O-CH_2$); 4.52–5.87 (3H, CH); 6.20–9.30 (6H, NH, ArH) (все сигналы уширены).

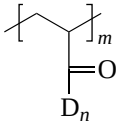
Полимер ^{2}Р6-3.

Найдено, %:	C 59.71;	H 8.26;	N 6.72.
Для $(C_{86}H_{140}N_8O_{24})_n$			
вычислено, %:	C 61.85;	H 8.45;	N 6.71.

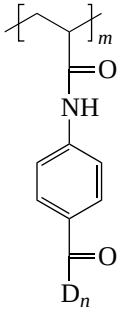
ПМР ($CDCl_3$); δ, м.д.: 0.71–1.00 (38H {24H}, $-CH_3$); 1.04–1.45 (69H {48H}, $-(C\underline{H}_2)_3-CH_3$); 1.50–1.65; 1.20–2.20 (39H {16H}, $(-C\underline{H}_2-(CH_2)_3-$); {3H}, $[-C\underline{H}_2-C\underline{H}-]_n$); 2.71–3.18 (14H, CH_2); 3.60–4.40 (16H, $O-CH_2$); 4.66–5.06 (7H, CH); 6.61–8.66 (7H {12H}, NH, ArH) (все сигналы уширены). Интенсивность сигналов протонов гексильных фрагментов завышена. В фигурных скобках приведены интенсивности сигналов после добавления ТФУК, соответствующие структуре полимера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения наиболее полной картины влияния жесткого спейсера и концевых групп дендронов на процесс полимеризации и свойства полимеров нами были получены акриловые мономеры, несущие дендроны первой–третьей генерации с концевыми гексилоксикарбонильными группами, присоединенными амидной связью как непосредственно к полимеризующейся группе (полимеры серии 1), так и через жесткий спейсер – остаток 4-аминобензойной кислоты (полимеры серии 2).



Серия 1



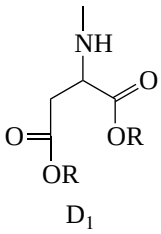
Серия 2

Здесь n = 1–3.

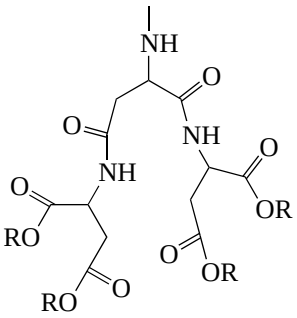
Таблица 1. Растворимость мономеров

Мономер	Растворимость								
	этилацетат	хлороформ	гексан	бензол	толуол	диоксан	ДМСО	ДМАА	декалин
^{1}M6-1		++	Δ (↓)	+	+	+	+	+	Δ
^{1}M6-2	+	++	кип. (↓)	+	+	+	+	+	–
^{1}M6-3	кип. (↓)	++	–	о. гель		–	–	–	
^{2}M6-1	+	++	–	Δ	Δ	Δ (↓)	Δ	+	–
^{2}M6-2	кип. (↓)	++	–	н/о гель	–	н/о гель	Δ	Δ	–
^{2}M6-3	кип.	++	–	–		–	Δ	Δ	–

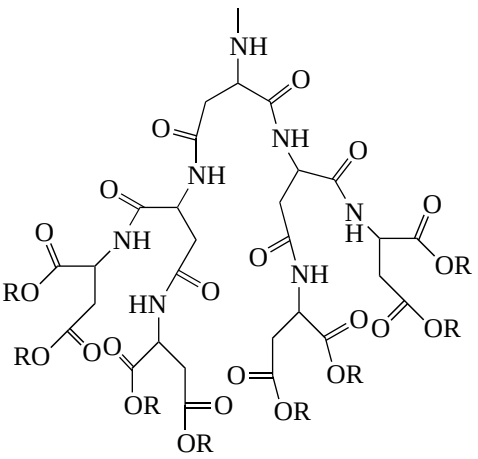
Примечание. ++ – неограниченно растворяется, + – ограниченно растворяется, Δ – растворяется при нагревании до 40°C, кип. – растворяется при кипении, (↓) – выпадает из раствора при охлаждении, гель – образует обратимый или необратимый гель при охлаждении.



D_1



D_2



D_3

(R = C_6H_{13}, CH_3).

В дальнейшем полимеры обозначаются как ^{x}P*y*-*z*, где *x* – номер серии, *y* – количество атомов углерода в концевых сложноэфирных группах, *z* – номер генерации дендрона. Следует отметить, что растворимость мономеров с концевыми гексильными группами дендронов (табл. 1) для первой серии не сильно отличалась от растворимости аналогов с метильными концевыми группами. Однако мономер с дендроном третьей генерации был практически не растворим в ДМСО, но прекрасно растворялся в хлороформе. Мономеры второй серии в отличие от метильных аналогов (которые растворялись только в амидных растворителях) хорошо растворялись в хлороформе. Характерной особенностью мономеров второго ряда является способность к структурированию растворов. Так, в бензоле и в диоксане мономеры с дендронами первой и второй генерации растворяются при нагревании, но при охлаждении мономеры с дендроном второй генерации образуют необратимый гель, не растворяющийся при повторном нагревании. Как и для метильных аналогов, наблюдалось общее понижение растворимости мономеров с повышением генерации дендронов, связанное с ростом разветвленных полиамидных структур. Это ограничивало выбор растворителей, отвечающих необходимым требованиям. Изучение полимеризации синтезированных мономеров проводили в условиях, отработанных ранее – при 60°C с использованием ДАК в качестве инициатора [14].

Полимеризация мономеров серии 1 (^{1}M6-1,2,3)

В табл. 2 приведены результаты полимеризации новых мономеров, а также, для сравнения, их метильных аналогов, полученных ранее. В связи с плохой растворимостью мономеров в ДМСО максимально достижимой даже при нагревании до 40°C была концентрация около 20 мас. %. В процессе синтеза полимеры выпадали из раствора. Характеристическая вязкость полученных в

Таблица 2. Результаты полимеризации мономеров серии 1

Полимер	Растворитель	Выход, %	$[\eta]^{21}$, дл/г (в хлороформе)	Полимер	Растворитель	Выход, %	$[\eta]^{25}$, дл/г (в хлороформе) [14]
^{1}P6-1	ДМСО	80	0.82	^{1}P1-1	ДМСО	76–90	1.3–1.7
	Диоксан	61	0.08				
	Диоксан/ДМСО	83	0.46*				
^{1}P6-2	ДМСО	64	0.12	^{1}P1-2	ДМСО	42–83	0.16–0.29
	Диоксан	55	0.04				
	Бензол	71	0.06				
	Диоксан/ДМСО	43	0.10*				
^{1}P6-3	Хлороформ	Конверсия 20%		^{1}P1-3	ДМСО	Конверсия 20%	
	Бензол (гель)	0	–		ДМСО (радиационно)	85	0.02

* После фильтрования (образуют агрегаты).

ДМСО полимеров (^{1}P6-1, ^{1}P6-2) оказалась ниже вязкости аналогичных полимеров с метоксикарбонильными периферическими группами (^{1}P1-1, ^{1}P1-2). Для выявления влияния растворителя полимеризацию мономеров с дендронами первой и второй генераций проводили в различных растворителях при концентрации 20 мас. %.

Для повышения степени полимеризации необходимо, чтобы полимер не выпадал из раствора. При проведении процесса в диоксане полимеры остались в растворе, но (судя по значениям характеристической вязкости) степень их полимеризации оказалась значительно ниже, чем при проведении полимеризации в ДМСО. Использование смешанных растворителей – диоксан–ДМСО (1 : 1) улучшило растворимость мономеров – они растворились без нагревания, но не улучшило растворимости полимеров, которые все же выпали из растворов. Характеристическая вязкость полимеров была выше, чем при полимеризации в диоксане, но ниже, чем в ДМСО. Полученные в смеси растворителей полимеры не образовывали гомогенных растворов, а имели ярко выраженную склонность к агрегации. Природу агрегатов не исследовали. Вязкость измеряли после фильтрования.

Известно, что упорядочение мономеров в растворах зачастую способствует увеличению скорости реакций полимеризации [11]. Предполагая, что тиксотропное поведение может быть связано с каким-то относительно упорядоченным состоянием мономеров в растворе, мы провели реакцию полимеризации мономера с дендроном третьей генерации в бензольном геле. Мономер вернулся в неизмененном виде. Поскольку мономер с дендроном третьей генерации хорошо растворим только в хлороформе, была предпринята попытка осуществить полимеризацию в минимальном количестве хлороформа с 5 мол. % ДАК. После 48 ч при 60°C в запаянной ампуле в атмосфере аргона конверсия мономера, по данным ПМР, составила менее 20%.

Таким образом, ДМСО оказался наиболее подходящим растворителем для проведения полимеризации. Тот факт, что при полимеризации мономеров первого ряда не удалось достичь таких высоких значений степеней полимеризации, как для их метильных аналогов, по-видимому, связан с некоторым увеличением экранированности двойной связи из-за общего роста объема заместителя. Вероятно, дополнительным фактором является плохая растворимость мономеров и нерастворимость полимеров.

Предварительные исследования растворов полимеров в неполярных растворителях и растворах ДХУК с хлористым литием показали, что вновь полученные полимеры с непосредственным присоединением дендронов к полимеризуемой группе ведут себя аналогично изученным ранее полимерам с метоксикарбонильными концевыми группами дендронов [16, 17]. Таким образом, можно утверждать, что длина концево-

Таблица 3. Результаты полимеризации мономеров с дендронами первой–третьей генерации серии 2

Полимер	Образец, №	Растворитель	Выход, %	$[\eta]^{21}$, дл/г (в бромоформе)	$[\eta]^{25}$, дл/г (в хлороформе)	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$	P
^{2}P6-1	1	ДМСО	63	1.04		3313	6990
	2	»	61	0.51		937	1977
	3	»	57	0.40		597	1260
	4	»	72	0.59		1099	2318
	5	Диоксан/ДМАА	49	0.13*		130	273
	6	Диоксан/ДМСО	48	0.30*		390	822
^{2}P6-2	1	ДМСО	62	0.14		545	625
	2	»	62	0.14	0.21	764	876
	3	»	57	0.13		510	584
	4	»	80	0.17	0.26	1056	1211
	5	Диоксан/ДМАА	55	0.05		21.1	24
	6	ДМАА	46	0.05		30.5	35
	7	Диоксан/ДМСО	57	0.08		89.4	102
^{2}P6-3	1	ДМСО	53		0.14	51	30
	2	»	57		0.11	34	20
^{2}P1-1 [15]		ДМСО	65–70			500	1390
^{2}P1-2 [15]		ДМСО	85–94			120–230	202–388
^{2}P1-3 [15]		ДМСО	94			4.7	4

* После фильтрования (образуют агрегаты).

го фрагмента существенно не влияет на конформационные свойства полимеров.

Полимеризация мономеров серии 2 (^{2}M6-1,2,3)

Результаты полимеризации мономеров, в которых полимеризуемая группа отделена от дендрона жестким ароматическим спейсером, приведены в табл. 3. Полимеризацию проводили в стандартных условиях: концентрация мономера 20 мас. %, инициатор ДАК, 60°C). Полимеры этого ряда оказались легко растворимы в хлороформе и бромоформе, что позволило измерить их характеристическую вязкость и определить ММ ($M_{D\eta}$) по экспериментальным значениям характеристической вязкости [η] и коэффициента поступательной диффузии D.

Для сравнения в табл. 3 представлены значения $M_{D\eta}$, определенные в *о*-толуидине, и рассчитанные из них степени полимеризации (P) для метильных аналогов этого ряда [15]. Мономеры серии 2 так же, как и серии 1, имели низкую растворимость в ДМСО, и максимальной оказалась концентрация 21% для первой генерации и 23% для второй. Полимеры этого ряда тоже оказались не растворимы в ДМСО (в отличие от метильных аналогов), и по мере увеличения ММ иногда уже через 1 ч начинали выпадать из раствора.

Однако, несмотря на это, полимеризация в ДМСО мономеров с дендронами первой и второй генерации давала более высокомолекулярные продукты, чем в случае метильных аналогов. Это следует из сравнения степеней полимеризации, рассчитанных из $M_{D\eta}$, для обеих серий (табл. 3). В чистом диоксане не удалось осуществить полимеризацию, поскольку мономеры необратимо выпадали из раствора в процессе охлаждения при дегазации ампул. Полимеризацию провели в смешанных растворителях с диоксаном, а также в ДМАА. Во всех опытах получались полимеры с меньшей ММ, хотя в ДМАА не выпали из раствора. Полимеры, полученные в смеси растворителей, как и полимеры серии 1, не давали гомогенных растворов, проявляя повышенную склонность к агрегации. Таким образом, несмотря на то, что полимеры выпадают из раствора, и для

этой серии полимеров ДМСО оказался лучшим растворителем для проведения полимеризации.

Мономер серии 2 с дендроном третьей генерации в отличие от аналога без спейсера оказался растворим в ДМСО. Его полимеризацию осуществляли в ДМСО в тех же условиях. Согласно ПМР-спектру, реакция прошла с конверсией, близкой к 100%. ММ полимеров составили $(30–50) \times 10^3$, что соответствует степени полимеризации 20–30. По сравнению с олигомерами, которые удалось получить ранее для метильных аналогов только радиационной полимеризацией, степень полимеризации возросла в 5–7 раз. Такие значения для гибкоцепного полимера с дендронами третьей генерации являются весьма высокими [1, 2]. Обращает на себя внимание тот факт, что характеристическая вязкость полимера в хлороформе составила 0.11–0.14 дл/г. Для полимеров с дендронами второй генерации с такой же приблизительно степенью полимеризации (табл. 3, ^{2}P6-2, образцы 5 и 6) значения вязкости были существенно ниже. Однако ранее было показано, что характеристическая вязкость для изученных нами полимеров уменьшается с ростом номера генерации дендрона при одной и той же степени полимеризации [18, 21].

Ранее для метильных аналогов было показано, что равновесная жесткость цепи значительно повышается при введении жесткого спейсера между дендроном и основной цепью. Так, корректное сравнение жесткости цепи для полимеров с дендроном второй генерации без спейсера и со спейсером в ДХУК с хлористым литием дает величины длины сегмента Куна 66 и 170 Å соответственно [15]. Для других дендронизованных полимеров методами малоуглового нейтронного рассеяния было установлено, что при низких генерациях (первой, второй) боковых дендритных заместителей равновесная жесткость цепи хотя и увеличивается, но длина сегмента Куна не превосходит 100 Å. При переходе к третьей генерации жесткость макромолекулы резко возрастает [22, 23].

В нашем случае для полученных ранее коротких олигомеров с дендронами третьей генерации невозможно было определить величину сегмента Куна. Но, по-видимому, увеличение объема бокового заместителя из-за присутствия концевых гексилоксикарбонильных групп привело к значительному дополнительному повышению жесткости цепи. Этот факт облегчил реакцию полимеризации, позволив нам получить полимер с гораздо более высокой степенью полимеризации.

Исследование мономеров и полимеров методом ИК- и ПМР-спектроскопии

Мономеры обеих серий были изучены методом ИК-спектроскопии. Было обнаружено появление внутримолекулярного водородного связывания в мономерах с увеличением генерации дендронов (с более разветвленной структурой). Для мономеров серии 1 наблюдался сдвиг полосы валентных колебаний групп NH от 3428 см$^{-1}$ (для ^{1}M6-1) до 3420 и 3409 см$^{-1}$ (для ^{1}M6-2 и ^{1}M6-3 соответственно) и одновременное появление полосы групп NH, связанных водородными связями при частоте 3340 (для ^{1}M6-2) и 3344 см$^{-1}$ (для ^{1}M6-3). По спектру интенсивность полос валентных колебаний групп NH, связанных водородными связями, увеличивалась с 30% для ^{1}M6-2 до 60% для ^{1}M6-3 от общей интенсивности полосы поглощения групп NH. Для мономеров серии 2 сдвига полосы поглощения свободных групп NH не наблюдалось, но также появились полосы групп NH, связанных водородными связями при частоте 3330 см$^{-1}$ (для ^{2}M6-2) и 3350 см$^{-1}$ (для ^{2}M6-3).

Полученные полимеры серии 2 были изучены методом ИК-спектроскопии в разбавленных растворах (4 мг/мл) хлороформа, чтобы свести к минимуму возможность межмолекулярного водородного связывания. Для полимера с дендроном первой генерации было обнаружено помимо полосы поглощения свободных групп NH при 3425 см$^{-1}$ появление групп NH, связанных водородными связями при 3327 см$^{-1}$. Для полимеров с дендронами второй и третьей генераций полоса поглощения полностью сместилась в область водородносвязанных групп NH (до 3317 для ^{2}P6-2 и 3300 см$^{-1}$ для ^{2}P6-3). Сравнение этих результатов с данными ИК-спектров для соответствующих мономеров позволяет предположить, что в молекулах полимеров существуют внутримолекулярные водородные связи как внутридендронные, так и между дендронами, причем степень этого связывания увеличивается с ростом генерации дендронов.

В спектре ПМР полимера второго ряда с дендроном третьей генерации, снятом в дейтерохлороформе, интенсивность сигналов протонов пе-

Таблица 4. Растворимость полимеров

Полимер	Растворимость						
	хлороформ	бензол	толуол	диоксан	ДМСО	ДМАА	декалин
[1]P1-1	++	+		++	++		
[1]P1-2	++			+	++		
[1]P1-3 (олигомер)	++	–		–	++		
[1]P6-1	++	о. гель	–	+	–		+
[1]P6-2	++	о. гель	–	Δ	–		+
[2]P1-1	–	–		–	++	+	–
[2]P1-2	–	–		–	++	+	–
[2]P6-1	++	–	–	+	–	+	Δ
[2]P6-2	++	Δ	Δ	Δ	–	+	–
[2]P6-3	++	–	–	–	–	Δ, о. гель	–

риферических гексильных групп сильно завышена (почти в 2 раза) по сравнению с интенсивностью сигналов внутренней сферы полимера – ароматических протонов и протонов амидных групп. Этот факт можно объяснить низкой сольватацией внутренней части полимера хлороформом. В хлороформе компактизуется внутренняя сфера за счет внутримолекулярного водородного связывания, в то время как сольватированные алифатические фрагменты создают "оболочку", препятствующую диффузии растворителя к внутренней сфере. При добавлении нескольких капель трифторуксусной кислоты к раствору полимера в дейтерохлороформе резко изменяется вид ПМР-спектра: интенсивность сигналов протонов внешней и внутренней сферы приходит в соответствие со структурой полимера, что обусловлено разрывом внутримолекулярных водородных связей.

Растворимость полимеров

Рассмотрим влияние различных составных частей макромолекул на растворимость и другие характеристики полимеров. Растворимость полимеров без спейсера мало отличается от растворимости метильных аналогов. Растворимость исследуемых полимеров со спейсером (табл. 4) при введении гексилоксикарбонильных периферических фрагментов изменилась по сравнению с аналогичными полимерами с метоксикарбонильными концевыми группами дендронов. Все полимеры хорошо растворимы в хлороформе, при нагревании почти все растворимы в диоксане. Однако полимеры обоих рядов утратили растворимость в ДМСО.

Растворимость новых полимеров обеих серий имеет тенденцию к понижению с ростом номера генерации дендронов. По проведенным исследованиям можно предварительно сделать вывод, что на растворимость полимеров влияет главным образом жесткость цепи, определяющаяся наличием жесткого бензамидного спейсера, с заторможенным вращением вокруг двух амидных связей, причем значительно возрастающая с увеличением генерации дендрона. Однако метильные аналоги со спейсером с близкой жесткостью цепи растворялись в ДМСО. По-видимому, жесткость цепи новых полимеров выше вследствие увеличения объема бокового заместителя и, кроме того, здесь начинает играть роль дифильная природа полимера, имеющего несольватирующиеся в ДМСО гексильные периферические группы.

Наличие разветвленной полиамидной внутренней сферы в структуре исследуемых полимеров обусловливает их необычное поведение в растворах. Для этих полимеров характерна способность к образованию структурированных растворов. Полимеры серии 1 с дендронами первой и второй генераций образуют обратимые гели в бензоле. Изученные ранее полимеры со спейсером с дендронами второй генерации с концевыми

метоксикарбонильными группами образовывали обратимые гели в амидных растворителях, таких как ДМАА и N-метилпирролидон. Новый полимер серии 2 с дендронами второй и третьей генерации также образует обратимые гели в ДМАА. Кроме того, в процессе выделения полимеров были обнаружены необычные свойства, связанные с их дифильной природой. Вследствие селективной сольватации либо амидной, либо алифатической части макромолекул полимеры со временем начинают растворяться в растворителях, из которых поначалу выпадали. Так, высажденный из хлороформа в петролейный эфир полимер с дендроном первой генерации со спейсером (^{2}P6-1) через несколько часов растворился в осадителе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на нерастворимость полимеров обеих серий в ДМСО, он является наилучшим растворителем для проведения полимеризации.

Замена концевых фрагментов на гексильные ухудшила способность к полимеризации мономеров с непосредственным присоединением дендронов к полимеризующейся группе.

Введение жесткого спейсера, позволившего отодвинуть дендрон от реакционного центра, уменьшает экранированность двойной связи и значительно повышает жесткость полимерной цепи. Дополнительное увеличение жесткости цепи вследствие роста объема дендрона, а также возможность некого упорядочения при раздельной сольватации внутренней и наружной частей полимера привели к улучшению способности мономеров этого ряда к полимеризации по сравнению с метильными аналогами. Были получены не только более высокомолекулярные образцы полимеров с дендронами первой и второй генерации, но удалось значительно (от 4 до 20–30) повысить степень полимеризации для мономера с дендроном третьей генерации.

Жесткость спейсера в значительной мере определяет жесткость макромолекулы. Для полимеров серии 2, несмотря на увеличение количества гексильных фрагментов в расчете на мономерное звено с ростом генерации дендрона, не только не происходит увеличения растворимости в неполярных растворителях, но, напротив, повышение жесткости цепи приводит к ухудшению растворимости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schlüter A.D., Rabe P.R.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. № 5. P. 864.
2. *Afang Zhang, Lijin Shu, Zhishan Bo, Schlüter A.D.* // Macromol. Chem. Phys. 2003. V. 204. № 2. P. 328.
3. *Yoshida M., Fresco Z.M., Ohnishi S., Fréchet J.M.J.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 2. P. 334.
4. *Scrivanti A., Fasan S., Matteoli U., Seraglia R., Chessa G.* // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. № 2. P. 326.
5. *Chen Y.-M., Chen Ch.-F., Liu W.-H.* // Macromol. Chem., Rapid Commun. 1996. V. 17. № 6. P. 401.
6. *Chen Y.-M., Liu W.-H., Cao J.-G., Chen Ch.-F., Xi F.* // Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 200. № 10. P. 2240.
7. *Shu L., Schlüter A.D.* // Chem. Phys. 2000. V. 201. № 2. P. 239.
8. *Vetter S., Koch S., Schlüter A.D.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2001. V. 39. № 11. P. 1940.
9. *Jahromi S., Coussens B., Meijerink N., Braam A.W.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 38. P. 9753.
10. *Neubert I., Amoulong-Kirstein E., Schlüter A.D.* // Macromol. Chem., Rapid. Commun. 1996. V. 17. № 8. P. 517.
11. *Percec V., Ahn C.-H., Cho V.D., Jamieson A.M., Kim J., Leman T., Shmidt M., Gerle M., Möller M., Prokhorova S.A., Sheiko S.S., Cheng S.Z.D., Zhang A., Ungar G., Yerdley D.J.P.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 34. P. 8619.
12. *Bo Zh., Schlüter A.D.* // Chem. Eur. J. 2000. V. 6. № 17. P. 3235.
13. *Niggeman M., Ritter H.* // Acta Polymerica. 1996. B. 47. S. 351.
14. *Гирбасова Н.В., Мигунова И.И., Распопова И.Р., Билибин А.Ю.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 4. С. 550.
15. *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.
16. *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.

17. *Цветков Н.В., Иванова В.О., Ксенофонтов И.В., Гирбасова Н.В., Билибин А.Ю.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 2. С. 253.

18. *Bilibin A.Y., Moukhina I.V., Girbasova N.V., Egorova G.G.* // Macromol. Chem. Phys. 2004. V. 205. № 8. P. 1660.

19. *Цветков Н.В., Андреева Л.Н., Беляева Е.В., Бушин С.В., Иванова В.О., Кудрявцева Т.М., Мухина И.В., Гирбасова Н.В., Егорова Г.Г., Билибин А.Ю.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 5. С. 815.

20. *Matsuda F., Iton Sh., Hatfori N., Yanagiya M., Matsumoto T.* // Tetrahedron. 1985. V. 41. № 18. P. 3625.

21. *Билибин А.Ю., Егорова Г.Г., Гирбасова Н.В., Саратовский С.В., Мухина И.В.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 197.

22. *Forster S., Neubert I., Schlüter A.D., Linder P.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 12. P. 4043.

23. *Quali N., Mery S., Skoulios A.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 16. P. 6185.

Properties of Dendronized Acrylic Polymers: Effect of Composition and Structure of Peripheral Groups

A. Yu. Bilibin[a], N. V. Girbasova[a], A. V. Matsuk[a], I. I. Migunova[a], I. V. Mukhina[a], G. G. Egorova[a], V. P. Alyab'eva[a], L. N. Andreeva[b], and S. V. Bushin[b]

[a] *Faculty of Chemistry, St. Petersburg State University, Universitetskii pr. 26, St. Petersburg, 198504 Russia*

[b] *Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

e-mail: girbasova@yandex.ru

Abstract—Two series of new acrylic polymers carrying *L*-aspartic acid-based dendrons in side chains with terminal hexyloxycarbonyl groups that are both directly and via a rigid spacer attached to polymer chains have been synthesized by the free-radical polymerization of monomers. The polymerization ability of the monomers has been studied. The properties of new polymers are compared with the properties of polymer analogs containing terminal methoxycarbonyl groups of dendrons. Upon incorporation of the rigid spacer, the shielding of reactive centers decreases and the polymerizability of the monomers increases. The replacement of terminal methyl groups in dendrons with hexyl groups in spacer-free polymers leads to a reduction in the degree of polymerization, while in the case of polymers containing spacers, high-molecular-mass products arise. This phenomenon is facilitated by the amphiphilic nature of the polymers and the additional enhancement in the rigidity of chains. A polymer carrying the third-generation dendron has been synthesized only for the latter series.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 4, с. 593–601

УДК 541(127+64):547.538.141

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КИНЕТИКИ "ЖИВОЙ" РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ АЛКОКСИАМИНА В РАМКАХ ГИПОТЕЗЫ ВТОРИЧНОГО ИНГИБИРОВАНИЯ[1]

© 2007 г. С. А. Курочкин, В. П. Грачев, Г. В. Королев

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

Поступила в редакцию 20.06.2006 г.
Принята в печать 03.10.2006 г.

Исследована кинетика радикальной полимеризации стирола при 120°C в присутствии алкоксиамина в качестве агента "живой" полимеризации, образующегося in situ, в условиях стократного варьирования начальной концентрации 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила. Скорость процесса на стационарном участке снижается с ростом исходной концентрации 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила. Путем компьютерного моделирования кинетики показано, что это связано с возможностью вторичного ингибирования процесса алкоксиамином и(или) гидроксиламином, образующимися в системе в ходе полимеризации.

ВВЕДЕНИЕ

"Живая" радикальная полимеризация стирола в присутствии алкоксиаминов, впервые осуществленная в начале 90-х годов, уже достаточно изученный процесс [1, 2] и описывается известной схемой.

$$\left.\begin{array}{l} RX \xrightarrow{k_d} R^{\bullet} + X^{\bullet} \\ R^{\bullet} + X^{\bullet} \xrightarrow{k_c} RX \end{array}\right\} \text{обратимое ингибирование} \quad (1), (2)$$

$$R^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} R^{\bullet}\} \text{ рост цепи} \quad (3)$$

$$R^{\bullet} + R^{\bullet} \xrightarrow{k_t} P\} \text{ квадратичный обрыв цепи} \quad (4)$$

Схема 1

Ключевую роль в этом процессе играет реакция обратимого ингибирования полимеризации (1) и (2) нитроксильными радикалами X, позволяющая временно переводить растущие полимерные цепи в "спящую" форму RX с последующим актом реинициирования.

После каждого акта инициирования (реакция (1), с достаточно высокой скоростью протекающая при температурах выше 110°C) образовавшиеся из RX (алкоксиамин) радикалы способны вступать в реакцию продолжения цепи (3) с двойной связью стирола.

Многократное повторение такого цикла (активация–рост–дезактивация цепи) обеспечивает постепенное (в отличие от обычной радикальной полимеризации, когда длина полимерной цепи практически мгновенно приобретает свое конечное значение) ступенчатое наращивание макромолекулы, причем рост всех полимерных цепей происходит синхронно. Такой ступенчатый синхронный рост цепей и придает данному процессу главное достоинство – возможность получения полимеров заданной ММ с узким ММР.

При этом приведенная скорость полимеризации (отнесенная к текущей концентрации мономера) при условии отсутствия квадратичного обрыва цепи (4) должна иметь постоянное значение (в силу практически мгновенного установления равновесия реакций (1) и (2)) и быть равной

$$\left(\frac{w}{[M]}\right)_{\text{равн}} = k_p\sqrt{\frac{k_d}{k_c}[RX]_{\text{равн}}} \quad (5)$$

Учитывая, что бóльшая часть радикалов находится в "спящей" форме [1], т.е. $[RX]_{\text{равн}} \approx [RX]_0$, в соответствии с уравнением (5), скорость полимеризации должна была бы зависеть от начальной

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32543).

E-mail: oligo@icp.ac.ru (Курочкин Сергей Александрович).

концентрации введенной добавки алкоксиамина. Однако в радикальном процессе растущие полимерные радикалы неизбежно будут необратимо погибать по реакции (4) (в отличие от ионной живой полимеризации [3]), и это приведет к достаточно быстрому уменьшению в системе концентрации растущих ПС-радикалов, которая определяет скорость полимеризации.

Если в реакционной системе имеет место дополнительное инициирование со скоростью w_i (термическое самоинициирование, характерное для стирола при температурах выше 110°C, или вещественное инициирование за счет специально введенных высокотемпературных инициаторов), то решение всей схемы уравнений "живой" радикальной полимеризации стирола в присутствии алкоксиамина с учетом дополнительного инициирования в стационарном приближении дает выражение для приведенной скорости, аналогичное классическому уравнению радикальной полимеризации [1]

$$\left(\frac{w}{[\mathrm{M}]}\right)_{\text{стац}} = k_p\sqrt{\frac{w_i}{k_t}} \qquad (6)$$

Уравнение (6) показывает, что от начальной концентрации алкоксиамина стационарная скорость не зависит и определяется лишь соответствующим набором констант. Нулевой порядок стационарной скорости "живой" радикальной полимеризации по начальной концентрации алкоксиамина подтверждает ряд независимых исследований [4–7]. Однако в этих работах интервал варьирования исходной концентрации алкоксиамина как правило колеблется в пределах одного десятичного порядка около $[\mathrm{RX}]_0 \approx 1 \times 10^{-2}$ моль/л и не превышает концентрацию $[\mathrm{RX}]_0 = 5 \times 10^{-2}$ моль/л. Алкоксиамин в упомянутых работах либо вводили в систему в готовом виде, либо синтезировали in situ введением в мономер стабильного нитроксильного радикала и пероксида бензоила в соотношении нитроксил : пероксид бензоила = 1 : 1.2 [4]; при этом концентрацию образующегося алкоксиамина считали равной концентрации введенного нитроксила.

Добавка таких небольших количеств алкоксиамина позволяет получать ПС с длиной цепи порядка нескольких сотен или тысяч мономерных единиц при конверсии 100%. Для получения более короткоцепных полимеров (десятки мономерных единиц) необходимо либо останавливать полимеризационный процесс при малых степенях превращения, либо использовать более высокие начальные концентрации алкоксиамина.

В настоящей работе изучена кинетика "живой" радикальной полимеризации стирола в условиях более широкого варьирования начальной концентрации 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (**ТЕМПО**), охватывающих область высоких значений $[\mathrm{X}]_0$. Максимальная концентрация ТЕМПО была ограничена пределом растворимости пероксида бензоила, который берется в количествах, превышающих эквимольные в 1.2 раза. Наряду с экспериментальными данными приводятся результаты компьютерного расчета кинетики полимеризации стирола в присутствии алкоксиамина различной концентрации. Рассмотрены возможные механизмы "живой" радикальной полимеризации стирола в присутствии алкоксиамина с учетом отклонений наблюдаемых в эксперименте кинетических закономерностей от теории.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пероксид бензоила очищали перекристаллизацией из раствора в хлороформе, ТЕМПО – возгонкой. Стирол промывали 10%-ным раствором NaOH, водой до нейтральной реакции, перегоняли под вакуумом, в среде аргона проводили предварительную полимеризацию перегнанного стирола при 80–90°C и перемораживали вакуумом. Алкоксиамин синтезировали in situ, добавляя в стирол ТЕМПО и пероксид бензоила в соотношении 1 : 1.2.

Кинетические закономерности "живой" радикальной полимеризации стирола изучали калориметрическим методом на дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1 (типа Кальве) в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения в изотермических условиях (120°C). Значение теплоты полимеризации стирола принимали равным 73.8 кДж/моль. Реакционные смеси перед полимеризацией дегазировали до остаточного давления 0.01 мм рт. ст. Полученные полимерные продукты анализировали методом ГПХ на гель-хроматографе фирмы "Waters", откалиброванном на ПС-стандартах.

Для расчетной части работы составляли систему обыкновенных дифференциальных уравнений, учитывающих скорость изменения концентрации каждого из компонентов в соответствии с выбранной схемой полимеризации, с задачей начальных условий. Систему обыкновенных дифференциальных уравнений с начальными условиями решали численно методом прогноза – коррекции. Влияние конверсии на константы скорости элементарных реакций не учитывалось.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кинетические кривые в координатах приведенная скорость $w/[M]$–конверсия C и C–время t. Из рис. 1а следует, что лишь на очень малых глубинах полимеризации (от $C = 0.02$ для кривых *3*, *4* до $C = 0.05$–0.1 для кривых *1*, *2*, *5*) наблюдается нестационарность различного типа (в зависимости от концентрации ТЕМПО), а затем устанавливается стационарный режим ($w/[M]$ = const для кривых *1*, *2*, *4*, *5* или слабый рост $w/[M]$ для кривой *3*) в широком интервале конверсий (вплоть до $C \geq 0.6$). Наличие стационарного участка на кинетических кривых согласуется с теорией "живой" радикальной полимеризации. Однако вопреки теоретическому уравнению (6) и ранее наблюдаемым экспериментальным данным [4–7] стационарная скорость полимеризации падает с концентрацией ТЕМПО (рис. 1а), что совершенно не соответствует общепринятой теории "живой" радикальной полимеризации.

Поскольку полимеризация проводилась до высоких конверсий ($C = 0.75$–0.95), параметр полидисперсности M_w/M_n для ПС, образующегося в процессе обычной радикальной полимеризации, значительно выше теоретического значения ($M_w/M_n = 1.5$ при обрыве цепей рекомбинацией) и равен в контрольном опыте при $[ТЕМПО]_0 = 0$ величине 2.91. Из таблицы видно, что в присутствии ТЕМПО величина M_w/M_n по сравнению с контрольным экспериментом существенно снижается, что свидетельствует о реализации режима "живых" цепей в условиях наших экспериментов.

В литературе отсутствуют данные о процессах "живой" радикальной полимеризации при таких высоких концентрациях нитроксильных радикалов, какие использовались в настоящей работе.

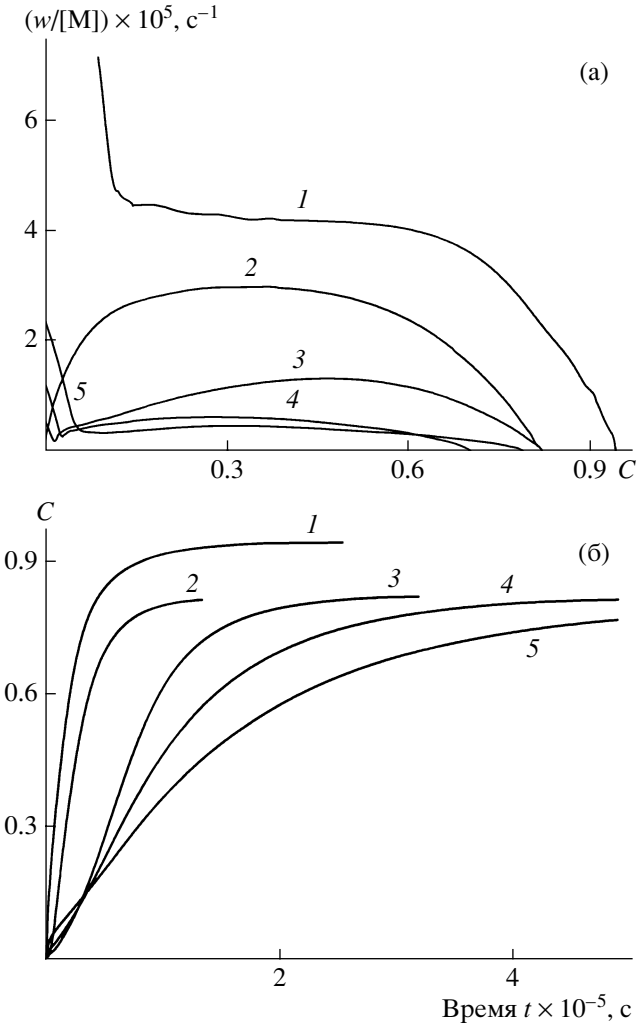


Рис. 1. Кинетика полимеризации стирола при 120°C, представленная в координатах $w/[M]$–C (а) и C–t (б). $[ТЕМПО]_0 \times 10^2$ = 0.9 (*1*), 4.4 (*2*), 21.7 (*3*), 43.5 (*4*) и 87.0 моль/л (*5*); $[ТЕМПО]_0$: : [пероксид бензоила]$_0$ = 1.2.

Однако даже в области относительно низких концентраций нитроксилов [4–7] с повышением начальной концентрации нитроксильных радикалов уже наблюдается некоторое снижение стационарной скорости процесса.

Причиной таких зависимостей может быть увеличение времени, требующегося для установления истинного равновесия реакции обратимого ингибирования при повышении начальной концентрации ТЕМПО, и наблюдаемая стационарность на самом деле является кажущейся. Действительно, если полагать, что с ростом концентрации алкоксиамина время установления стационарного состояния $\tau_{ст}$ становится соизме-

Исходные концентрации ТЕМПО и пероксида бензоила, расчетные и экспериментальные молекулярно-массовые характеристики полимеров (T = 120°C)

$[ТЕМПО]_0 \times 10^2$, моль/л	$[Пероксид\ бензоила]_0 \times 10^2$, моль/л	$M_{расчет}$, кг/моль	M_n, кг/моль	M_w, кг/моль	$\frac{M_w}{M_n}$
0	1.1*	–	118	346	2.91
0.9	0.7	100	60	116	1.93
4.4	3.6	20	18	27	1.50
21.7	18.1	4	4.6	6.5	1.41
43.5	36.3	2	4.4	6.3	1.43
87.0	72.5	1	1.7	2.1	1.24

* Температура полимеризации 60°C.

римым с временем завершения полимеризационного процесса $t_к$, т.е. $\tau_{ст} \approx t_к$, то плато на кривых рис. 1а может возникать в результате суммирования факторов автоускорения и автоторможения. Для проверки данной гипотезы были выполнены компьютерные расчеты кинетики "живой" радикальной полимеризации стирола при 120°C при разной начальной концентрации алкоксиамина $[RX]_0$. Расчет кинетики основывался на схеме 1, которая была дополнена реакциями, описывающими процесс термического самоинициирования стирола по механизму Майо [8] (для краткости в дальнейшем эту совокупность реакций будем называть базовой схемой)

$$\left.\begin{array}{l} M + M \xrightarrow{k_{dim}} D \\ D + M \xrightarrow{k_i} R^{\bullet} + R^{\bullet} \end{array}\right\} \begin{array}{c} \text{термическое} \\ \text{инициирование} \end{array} \qquad (7)$$

(D – димер стирола). Для расчета были выбраны следующие константы скорости элементарных реакций: димеризации стирола $k_{dim} = 1.2 \times 10^{-7}$ л/моль с [9], термического самоинициирования стирола $k_i = 4.5 \times 10^{-7}$ л/моль с [9], роста цепи $k_p = 896$ л/моль с [10], гомолитической диссоциации алкоксиамина $k_d = 8 \times 10^{-4}$ $с^{-1}$ [1], линейного обрыва цепи нитроксилом $k_c = 8 \times 10^7$ л/моль с [1] и квадратичного обрыва цепи $k_t = 1.45 \times 10^8$ л/моль с [10].

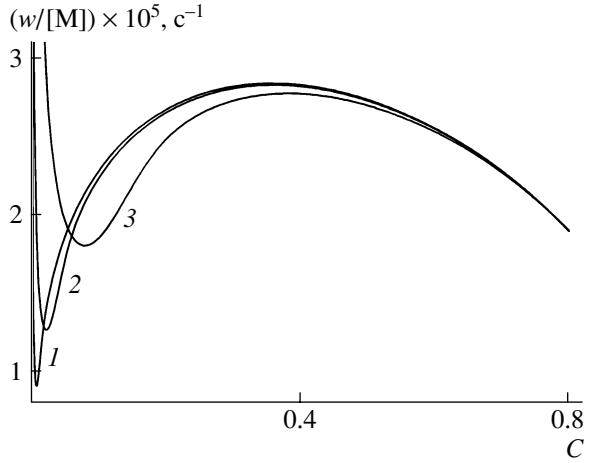


Рис. 2. Кинетика "живой" радикальной полимеризации стирола при 120°C, рассчитанная на основе кинетической базовой схемы при начальной концентрации алкоксиамина $[RX]_0 = 0.0087$ (*1*), 0.087 (*2*) и 0.87 моль/л (*3*). Здесь и на рис. 4–6 $[M]_0$ = 8.7 моль/л, $k_{dim} = 1.2 \times 10^{-7}$ л/моль с, $k_i = 4.5 \times 10^{-7}$ л/моль с, $k_p = 896$ л/моль с, $k_d = 8 \times 10^{-4}$ $с^{-1}$, $k_c = 8 \times 10^7$ л/моль с, $k_t = 1.45 \times 10^8$ л/моль с.

Результаты проведенного расчета представлены на рис. 2. Видно, что с ростом концентрации $[RX]_0$ конверсия, при которой устанавливается стационарный режим, сдвигается в сторону увеличения. Однако к существенному снижению стационарной скорости повышение $[RX]_0$ не приводит. Этот расчет подтверждает правомерность уравнения (6), указывая на отсутствие зависимости стационарной скорости полимеризации от начальной концентрации алкоксиамина. Иными словами, такая кинетическая схема не описывает экспериментально наблюдаемую зависимость $w_{ст}$ от $[RX]_0$.

Следует отметить, что при увеличении концентрации $[RX]_0$ начальная скорость полимеризации $(w/[M])_0$ растет. Это следует как из модельных, так и из экспериментальных кинетических

кривых, и связано с тем, что равновесная концентрация свободных радикалов определяется равенством скоростей реакций (1) и (2), откуда при условии, что $[X]_{равн} = [R]_{равн}$ и константа равновесия обратимого ингибирования $K = k_d/k_c = 1 \times 10^{-11}$ моль/л [1], имеем

$$[R]_{равн} = \sqrt{K[RX]_{равн}} \approx \sqrt{K[RX]_0}$$

Поскольку в реакционной системе протекает реакция квадратичного обрыва цепи (4), вывод из цикла обратимого ингибирования части свободных радикалов будет приводить к уменьшению их равновесной концентрации $[R]_{равн}$ (ситуация $[X]_{равн} > [R]_{равн}$), определяющей скорость полимеризации. Скорость термического самоинициирования стирола, согласно механизму, предложенному Майо, зависит от концентрации димера D, которая постепенно возрастает в реакционной системе в течение некоторого промежутка времени, достигая своего стационарного значения. В начальной стадии процесса, когда концентрация D, а следовательно, и скорость термического самоинициироания стирола мала, $[R]_{равн}$ и $w/[M]$ закономерно уменьшаются, что и соответствует нисходящей ветви начальных участков экспериментальных и модельных кинетических кривых.

По мере накопления D концентрация свободных радикалов будет повышаться и приближаться к стационарной, определяемой равенством

$$w_i = k_t[R]^2_{стац}$$

При этом скорость полимеризации также увеличится, что соответствует восходящей ветви начальных участков кинетических кривых. Одновременное протекание всей совокупности реакций приведет к наблюдаемому сложному характеру изменения скорости полимеризации в начальный нестационарный период "живой" радикальной полимеризации.

Обращает на себя внимание, что кривая *1* на рис. 1а, соответствующая самой низкой концентрации алкоксиамина, по характеру отличается от остальных экспериментальных кривых, а также от модельных кривых (рис. 2). На ней отсутствует участок с возрастающей скоростью после начального падения ее в результате снижения концентрации радикалов за счет квадратичного обрыва цепи. Учитывая, что подъем скорости полимеризации на модельных кривых обусловлен термическим инициированием стирола, скорость которого медленно увеличивается во времени и связана с накоплением димера D (реакция (7)), следует предположить, что механизм инициирования при низких концентрациях алкоксиамина отличается от механизма, предложенного Майо. Характер изменения скорости полимеризации при низкой концентрации алкоксиамина может быть описан при условии постоянства скорости дополнительного инициирования. Действительно, в работах [11, 12] показано, что скорость термического инициирования при полимеризации стирола в массе в интервале конверсий 0–60% постоянна или даже слабо растет и не подчиняется механизму Майо. Видимо, алкоксиамин как-то влияет на совокупность реакций, обеспечивающих процесс термического инициирования. С увеличением концентрации алкоксиамина в реакционной системе меняется механизм термического самоинициирования при радикальной полимеризации стирола в массе, в результате чего изменяется и характер кинетических кривых.

Таким образом, расчет показал, что наблюдаемое в эксперименте снижение стационарной скорости "живой" радикальной полимеризации с повышением начальной концентрации ТЕМПО не является следствием увеличения времени на установление стационарности процесса.

В работах [13, 14] изучался каталитический распад пероксидных инициаторов в присутствии стабильных нитроксильных радикалов, где авторы делают вывод о возможном непосредственном взаимодействии пероксидов с нитроксилами. Приводятся данные, свидетельствующие об образовании в результате распада пероксида бензоила продуктов, не являющихся свободными радикалами. Из таблицы следует, что при высоких концентрациях пероксида бензоила и ТЕМПО средняя ММ образцов завышена по сравнению с расчетной. Возможно, это связано с уменьшением инициирующей способности пероксида бензоила и соответственно сокращением количества зародившихся цепей образовавшегося алкоксиамина, что также свидетельствует о протекании побочной реакции с участием пероксида бензоила.

В работах [15, 16] по изучению эффективности ингибирования стабильными нитроксильными радикалами полимеризации стирола при 60°C,

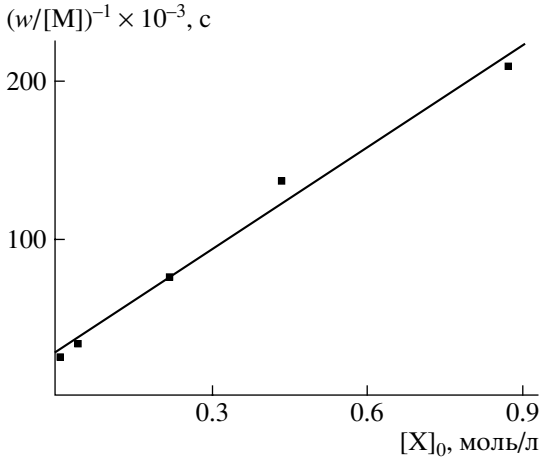


Рис. 3. Зависимость наблюдаемой экспериментально стационарной скорости полимеризации стирола от начальной концентрации ТЕМПО в координатах уравнения (9).

инициированной пероксидом бензоила, авторы наблюдали по окончании индукционного периода уменьшение стационарной скорости по сравнению со скоростью неингибированной полимеризации, возрастающее с повышением начальной концентрации ингибитора. Здесь также был сделан вывод об образовании в результате взаимодействия пероксида бензоила с нитроксилом побочного продукта (вторичного ингибитора), обусловливающего замедление реакции по окончании индукционного периода.

Все сказанное выше дает основание полагать, что и наблюдаемое нами уменьшение стационарной скорости полимеризации с увеличением исходной концентрации ТЕМПО может определяться присутствием в реакционной среде побочного продукта, выступающего в роли слабого ингибитора.

Таким образом, схема "живой" радикальной полимеризации стирола должна быть дополнена еще одним элементарным актом ингибирования растущих радикалов побочным продуктом Y:

$$R^{\bullet} + Y \xrightarrow{k_y} P \qquad (8)$$

Если допустить, что количество образовавшегося побочного продукта Y пропорционально начальной концентрации ТЕМПО ($[Y]_0 = \alpha[X]_0$), а ингибитор слабый и в соответствии со свойствами слабых ингибиторов его концентрация практически не изменяется во времени ($d[Y]/dt \approx 0$), то получим следующее выражение для стационарной скорости "живой" радикальной полимеризации стирола с учетом реакции вторичного ингибирования:

$$\frac{1}{w/[M]} = \frac{1}{k_p\sqrt{w_i/k_t}} + \frac{k_y[Y]_0}{k_p w_i} = \frac{1}{(w/[M])_0} + \frac{k_y\alpha[X]_0}{k_p w_i}, \qquad (9)$$

где $(w/[M])_0$ – стационарная скорость термической полимеризации стирола в отсутствие реакции вторичного ингибирования.

На рис. 3 приведена зависимость наблюдаемой стационарной скорости от исходной концентрации ТЕМПО в координатах, соответствующих уравнению (9). Отсекаемый отрезок на оси ординат равен обратному значению стационарной скорости термической полимеризации стирола. Отсюда скорость термического самоинициирования стирола при 120°C $w_i = 2.51 \times 10^{-7}$ моль/л с. Из тангенса угла наклона прямой, подставляя известные значения, находим произведение константы скорости слабого ингибирования на долю ТЕМПО, превратившегося в побочный продукт Y, равное $k_y\alpha = 49.3$ л/моль с. Для слабых ингибиторов выполняется неравенство $k_y < k_p$. Отсюда для $k_p = 896$ л/моль с получаем, что доля ТЕМПО, превратившегося в побочный продукт Y, превышает 5.5%.

Таким образом, согласующийся с экспериментом механизм "живой" радикальной полимеризации стирола должен быть дополнен элементарным актом линейного обрыва цепи на слабом ингибиторе. Компьютерный расчет дополненной схемы процесса проводился с учетом расхода слабого ингибитора Y, а величина α варьировалась в пределах 5.5–50%. Результаты расчета представлены на рис. 4. Видно, что, как и в случае обычного механизма "живой" радикальной полимеризации стирола, устанавливается стационарное состояние, и конверсия, при которой это происходит, также зависит от начальной концентрации $[RX]_0$. Но при этом скорость полимеризации на стационарном участке кинетической кривой становится в согласии с экспериментом зависимой от $[RX]_0$. Увеличение α и соответственно уменьшение k_y приводит к снижению стационарной скорости для одинаковых концентраций

$[RX]_0$. Особенно заметно это проявляется при высоких концентрациях алкоксиамина. Но очевидно, что при высоких значениях α (больше 20%) дальнейшее ее изменение уже не сопровождается существенным снижением $(w/[M])_{стац}$.

Компьютерным моделированием показано, что кинетическая базовая схема, дополненная реакцией (8) линейного обрыва цепи на побочном продукте взаимодействия пероксида бензоила и ТЕМПО, может быть применена для рассмотрения механизма “живой” радикальной полимеризации стирола при высоких концентрациях алкоксиамина.

В качестве вариантов конкретизации природы вторичных ингибиторов Y были предложены два возможных химических соединения, способных замедлять скорость “живой” радикальной полимеризации стирола при высоких концентрациях алкоксиамина.

Алкоксиамин. Растущий ПС-радикал при атаке лабильной связи С–О алкоксиамина может образовывать по реакции радикального замещения “мертвую” цепь с полимерным радикалом алкоксиамина, а нитроксил при этом окажется в свободном состоянии:

$$R_1^{\bullet} + R_2X \xrightarrow{k_{RX}} R_1 - R_2 + X^{\bullet} \qquad (10)$$

В данном случае стационарная скорость “живой” радикальной полимеризации стирола, согласно базовой схеме с учетом реакции (10), будет определяться уравнением

$$\frac{1}{w/[M]} = \frac{1}{k_p\sqrt{w_i/k_t}} + \frac{k_{RX}[X]_0}{k_p w_i} \qquad (11)$$

при условии, что

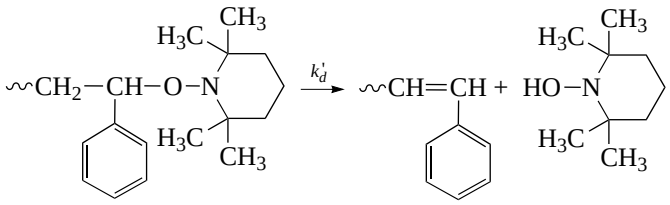
$$[R]\frac{k_c + k_{RX}}{k_d} \gg 1 \qquad (12)$$

Очевидно, что условие (12) выполняется при всех экспериментальных случаях, рассмотренных выше, так как $[R] \geq 5 \times 10^{-8}$ моль/л, а $\frac{k_c + k_{RX}}{k_d} \approx$

$\approx \frac{1}{K_{равн}} = 10^{11}$ л/моль.

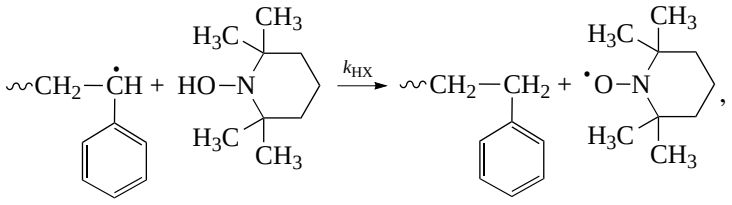
Уравнение (11) аналогично выражению (9), поскольку величина α в этом случае равна единице. Следует отметить, что в такой схеме “живой” радикальной полимеризации концентрация слабого ингибитора постоянна. Тогда константа слабого ингибирования алкоксиамином $k_{RX} = 49.3$ л/моль с. Компьютерный расчет кинетики “живой” радикальной полимеризации стирола, основанный на базовой схеме, дополненной реакцией (10), представлен на рис. 5. Видно, что с увеличением концентрации введенного алкоксиамина стационарная скорость полимеризации в согласии с экспериментом уменьшается.

Гидроксиламин. Гидроксиламин образуется в результате внутримолекулярного диспропорционирования алкоксиамина по реакции



(13)

Полученный таким путем гидроксиламин может обрывать растущую полимерную цепь с регенерацией ТЕМПО по реакции



(14)

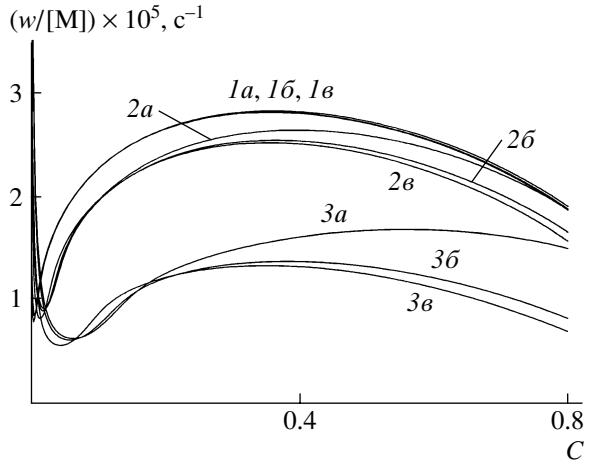


Рис. 4. Кинетика "живой" радикальной полимеризации стирола при 120°C, рассчитанная на основе кинетической базовой схемы, дополненной реакцией (8), при $[RX]_0$ = 0.0087 (*1*), 0.087 (*2*) и 0.87 моль/л (*3*) и долях ТЕМПО, превратившегося в побочный продукт; α = 5.5 (*а*), 20 (*б*) и 50% (*в*). $k_y\alpha$ = 49.3 л/моль с.

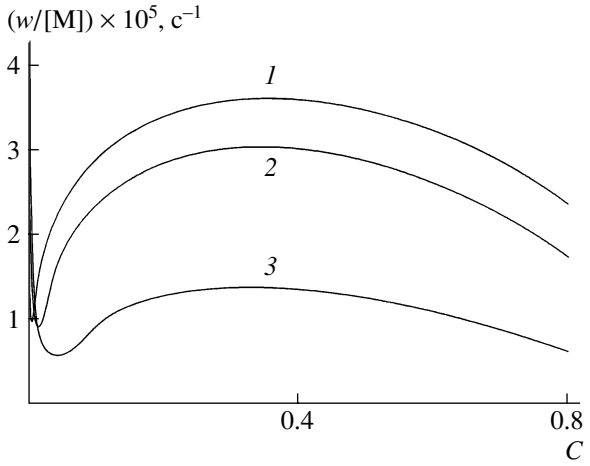


Рис. 5. Кинетика "живой" радикальной полимеризации стирола при 120°C, рассчитанная на основе кинетической базовой схемы, дополненной реакцией (10), при $[RX]_0$ = 0.0087 (*1*), 0.087 (*2*) и 0.87 моль/л (*3*). k_{RX} = 49.3 л/моль с.

тем самым снижая концентрацию активных растущих полимерных радикалов, что способствует уменьшению скорости полимеризации.

Анализ базовой схемы с учетом реакций (13) и (14) приводит к выражению для стационарной скорости "живой" радикальной полимеризации стирола

$$\frac{1}{w/[M]} = \frac{1}{k_p\sqrt{w_i/k_t}} + \frac{\alpha k_{HX}[X]_0}{k_p w_i} \qquad (15)$$

при условии, что

$$[R]\frac{k_c}{k_d} + \frac{k'_d}{k_{HX}}\frac{k_c}{k_d} \gg \frac{k'_d}{k_d} + 1$$

При этом в уравнении (15)

$$\alpha = \frac{1}{[R]\dfrac{k_{HX}}{k'_d} + 1} \qquad (16)$$

Выражение (16) показывает, что в соответствии с указанной выше схемой полимеризации значение α не постоянно, а зависит от концентрации свободных радикалов в полимеризационной системе, которая в свою очередь определяется концентрацией алкоксиамина.

Такой механизм был рассмотрен в расчетной работе [9], где также сделан вывод о независимости стационарной скорости "живой" радикальной полимеризации стирола от начальной концентрации алкоксиамина, однако авторы опять-таки ограничились лишь невысокими концентрациями алкоксиамина. Нами был проведен компьютерный расчет приведенной выше схемы "живой" радикальной полимеризации стирола в присутствии алкоксиамина при существенно более высоких начальных концентрациях. Результаты расчета

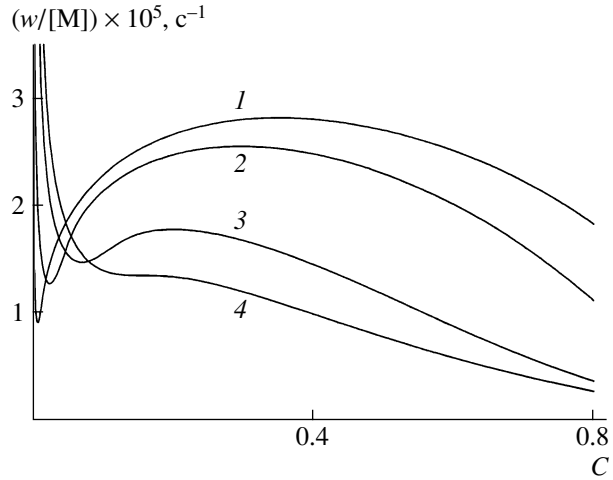


Рис. 6. Кинетика "живой" радикальной полимеризации стирола при 120°C, рассчитанная на основе кинетической базовой схемы, дополненной реакциями (13) и (14), при $[RX]_0$ = 0.0087 (*1*), 0.1 (*2*), 0.5 (*3*) и 0.87 моль/л (*4*). $k'_d = 1.1 \times 10^{-5}$ c^{-1} [9], k_{HX} = 70 л/моль с [9].

представлены на рис. 6. Видно, что скорость полимеризации снижается с повышением начальной концентрации RX.

Сравнивая оба представленных выше возможных варианта вторичного ингибирования "живой" радикальной полимеризации стирола, трудно отдать предпочтение какому-либо из них. Тем более, что в полимеризующейся системе могут иметь место обе реакции слабого ингибирования, и наблюдаемое снижение стационарной скорости "живой" радикальной полимеризации стирола с увеличением концентрации присутствующего в полимеризационной системе алкоксиамина может являться следствием одновременного ингибирования полимеризации и алкоксиамином, и гидроксиламином.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Королев Г.В., Марченко А.П.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
2. *Заремский М.Ю., Голубев В.Б.* // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1689.
3. *Шварц М.* Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971.
4. *Заремский М.Ю., Стояченко Ю.И., Плуталова А.В., Лачинов М.Б., Голубев В.Б.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 389.
5. *Заремский М.Ю., Стояченко Ю.И., Плуталова А.В., Голубев В.Б., Лачинов М.Б.* // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 1. С. 165.
6. *Catala J.M., Bubel F., Hammouch S.O.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 24. P. 8441.
7. *Jousset S., Hammouch S.O., Catala J.M.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 24. P. 6685.
8. *Mayo F.R.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 5. P. 1289.
9. *He J., Li L., Yang Y.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 6. P. 2286.
10. *Кузуб Л.И., Перегудов Н.И., Иржак В.И.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 10. С. 1791.
11. *Заремский М.Ю., Баранова Т.Ю., Лачинов М.Б., Голубев В.Б.* // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 2002. Т. 43. № 1. С. 61.
12. *Korolev G.V., Grachov V.P., Irzhak V.I., Estrin Ya.I., Kazakov A.I.* Thermal Polymerization of Styrene – Model Correction, Program of the 40 International Symposium on Macromolecules "MACRO 2004". Paris, 2004. P. 73.
13. *Карташева З.С., Касаикина О.Т., Гагарина А.Б., Эмануэль Н.М.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. № 4. С. 885.
14. *Карташева З.С., Касаикина О.Т., Гагарина А.Б., Эмануэль Н.М.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 5. С. 1173.
15. *Гольдфейн М.Д., Рафиков Э.А., Степухович А.Д., Скрипко Л.А.* // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 3. С. 672.
16. *Трубников А.В., Гольдфейн М.Д., Степухович А.Д., Рафиков Э.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 6. С. 419.

The Kinetics of Living Free-Radical Polymerization of Styrene in the Presence of Alkoxyamine: Interpretation within the Framework of Secondary Inhibition Hypothesis

S. A. Kurochkin, V. P. Grachev, and G. V. Korolev

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

e-mail: oligo@icp.ac.ru

Abstract—The kinetics of the free-radical polymerization of styrene at 120°C in the presence of alkoxyamine as a living polymerization agent has been studied. This compound forms in situ with a 100-fold variation in the initial concentration of 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy. The rate of the process at the stationary stage decreases with an increase in the initial concentration of 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy. The computer simulation of the kinetic features of the process under study demonstrates that this tendency is related to the possible secondary inhibition of the process by alkoxyamine and/or hydroxylamine arising in the system in the course of polymerization.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 4, с. 602–609

УДК 541.64:547.1'128

ИССЛЕДОВАНИЕ АНИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ α,ω-*БИС*-(ТРИМЕТИЛСИЛОКСИ)ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА С ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНАМИ

© 2007 г. Д. И. Шрагин*, В. М. Копылов, П. В. Иванов*, И. Б. Сокольская**, А. А. Савицкий****

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

***Федеральное государственное унитарное предприятие "Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений" 111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38*

Поступила в редакцию 22.06.2006 г.
Принята в печать 15.11.2006 г.

Методами ГЖХ, ГПХ и ЯМР ^{29}Si исследована анионная сополимеризация α,ω-*бис*-(триметилсилокси)полидиметилсилоксана с 1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетравинилциклотетрасилоксаном в присутствии α,ω-*бис*-(тетраметиламмонийокси)полидиметилсилоксанолята. Показано, что в начале процесса происходит равновесная гомополимеризация циклического сомономера, и лишь при конверсии последнего более 90% в реакцию вступает линейный полидиметилсилоксан. Обнаружено, что постоянное значение молекулярной массы достигается раньше, чем устанавливается равновесие линейные силоксаны–циклосилоксаны и статистическое распределение звеньев в сополимере. Найдена зависимость суммарного содержания циклосилоксанов при равновесии от соотношения диметилсилокси- и метилвинилсилоксизвеньев в реакционной системе.

Органосилоксановые сополимеры с заданной ММ получают, как правило, посредством равновесной сополимеризации органоциклосилоксанов в присутствии различных регуляторов ММ, например гексаорганодисилоксанов [1]. Другим возможным способом получения полиорганосилоксановых сополимеров является равновесная сополимеризация органоциклосилоксанов с линейными полиорганосилоксанами [2–5]. В обоих случаях наряду с линейным сополимером в продуктах реакции в значительных количествах (более 10%) присутствуют низкомолекулярные органоциклосилоксаны [6].

В работе [7] определены состав сополимеров и низкомолекулярных продуктов реакции при анионной сополимеризации октаметилциклотетрасилоксана с октафенилциклотетрасилоксаном, а также показано, что уже на ранних стадиях процесса протекают реакции передачи цепи на полимер. В работах [8–10] исследовано распределение силоксановых звеньев в циклических и линейных продуктах реакции при равновесии. Однако сам процесс формирования полимерной цепи сополимеров изучен еще недостаточно. Поэтому представляет интерес подробно исследовать сополимеризацию органоциклосилоксанов с линейными полиорганосилоксанами.

Настоящая работа посвящена изучению анионной сополимеризации α,ω-*бис*-(триметилсилокси)полидиметилсилоксана (**ТМСМС**) с 1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетравинилциклотетрасилоксаном в присутствии α,ω-*бис*-(тетраметиламмонийокси)полидиметилсилоксанолята (**ТМАС**) методами ГЖХ, ГПХ и спектроскопии ЯМР высокого разрешения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ТМСМС формулы $(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_nSi(CH_3)_3$, где $n = 45 \pm 5$ (по данным ЯМР ^{29}Si) фирмы "Wacker Chemie"; 1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетравинилциклотетрасилоксан (**V_4**) фирмы "Dow Corning"; октаметилциклотетрасилоксан (**D_4**) фирмы "Dow Corn-

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

ing"; толуол (ос. ч.), декан (ч.), уксусную кислоту (х. ч.). По методике [11] получали ТМАС формулы $(CH_3)_4NO[Si(CH_3)_2O]_{30}N(CH_3)_4$.

Молекулярно-массовые характеристики определяли методом ГПХ (насос фирмы "Knauer", колонки стирогелевые "Shodex", детектор рефрактометрический, растворитель толуол, калибровка по полистиролу).

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

ГЖХ проводили на хроматографе модели 3700 МОЗ "Хроматограф" (колонка длиной 3 м, фаза 10% SE-30 на Хромосорбе W, газ-носитель гелий) с детектором по теплопроводности и программируемым подъемом температуры от 80 до 280°C при скорости нагревания 20 град/мин.

Сополимеризацию и анализ микроструктуры сополимеров проводили следующим образом. В двугорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и трубкой, заполненной натронной известью, загружали 201.0 г (0.058 моля) ТМСМС, 111.3 г (0.324 моля) V_4 и 0.72 г (0.01 мас. % в пересчете на $(CH_3)_4NOH$)) толуольного раствора ТМАС (0.67% N). Реакцию проводили при 70°C до равновесия, определяемого по достижению постоянного соотношения между циклическими продуктами реакции. Затем разлагали ТМАС при 140°C в течение 3 ч. Методика синтеза сополимеров с соотношением звеньев D : V = 1 : 1, 4 : 1, 8 : 1, где D = $[Si(CH_3)_2O]$, V = = $[Si(CH_3)(CH{=}CH_2)O]$, аналогична приведенной выше. Полиметилвинилсилоксан (**ПМВС**) синтезировали полимеризацией 1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетравинилциклотетрасилоксана в присутствии ТМАС.

По ходу реакции отбирали пробы реакционной массы, нейтрализовывали ТМАС небольшим количеством уксусной кислоты и определяли содержание V_4 в реакционной смеси с помощью ГЖХ (в качестве внутреннего стандарта использовали декан, который вводили в пробу в количестве 10 мас. %).

Идентификацию циклосилоксанов проводили сравнением времен удерживания низкомолекулярных продуктов сополимеризации и индивидуальных метилвинилциклосилоксанов и диметилциклосилоксанов.

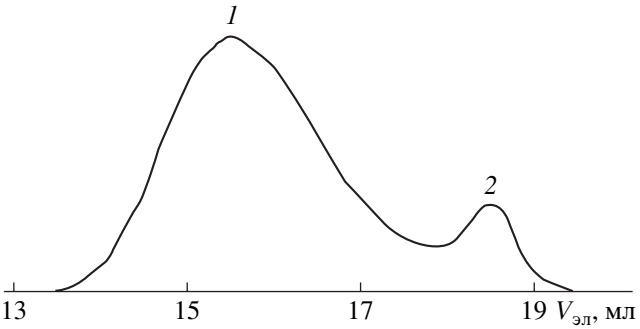


Рис. 1. Хроматограмма образца реакционной массы: *1* – полимерный пик, *2* – пик, соответствующий циклосилоксанам.

Значения ММ и суммарное содержание органоциклосилоксанов находили методом ГПХ. Типичная хроматограмма представлена на рис. 1.

Микроструктуру полученных сополимеров определяли с помощью спектроскопии ЯМР ^{29}Si. Анализ спектров ЯМР на ядрах ^{29}Si позволил провести надежную интерпретацию наблюдаемых спектральных сигналов различных структурных фрагментов в ТМСМС, ПМВС и полидиметилметилвинилсилоксановых сополимерах. Сигнал в области 6–8 м.д. относится к триметилсилоксизвеньям M = $[Me_3SiO]$, сигнал в области –(20–23) м.д. к диметилсилоксановым звеньям D = $[Me_2SiO]$ линейного полимера [8]. Сигнал в области –(34–36) м.д. мы приписали метилвинилсилоксановым звеньям V = [MeViSiO] линейного ПМВС. Сигналы в области –(17–19) м.д. относятся к диметилсилоксановым звеньям в циклосилоксанах, а в области –(32–34) м.д. – к метилвинилсилоксановым звеньям в циклосилоксанах [8].

В силоксановых сополимерах на хим. сдвиг данного атома кремния оказывают влияние заместители у первого соседнего с ним атома кремния. Поэтому в спектре ЯМР ^{29}Si сополимера наблюдается триплетное расщепление сигнала и может быть распознана триадная структура [12]. Более того, влияние второго соседнего атома кремния может вызвать дальнейшее триплетное расщепление каждой из триадных линий, и в спектре ЯМР ^{29}Si можно наблюдать пентадную структуру.

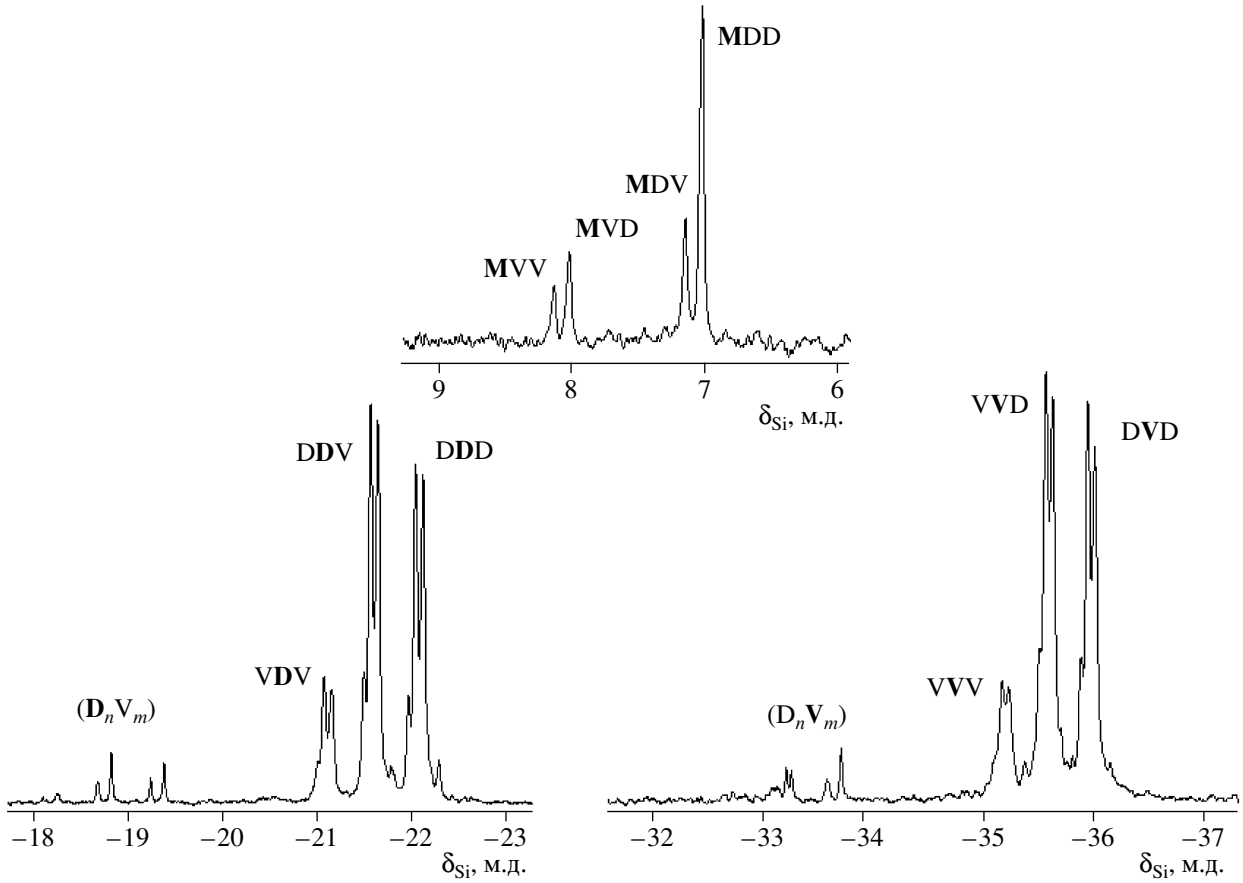


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{29}Si статистического сополимера $Me_3SiO\{[SiMe_2O]_2[SiMeViO]_1\}_nSiMe_3$.

При сополимеризации ТМСМС с V_4, как в сополимере, так и в циклических продуктах реакции возможно возникновение следующих триад звеньев: D–**D**–D (**I**); D–**D**–V (**II**); V–**D**–V (**III**), V–**V**–V (**IV**), V–**V**–D (**V**), D–**V**–D (**VI**), **M**–D–D (**VII**), **M**–D–V (**VIII**), **M**–V–V (**IX**), **M**–V–D (**X**).

Для отнесения триадных последовательностей были проанализированы спектры ЯМР ^{29}Si равновесных полидиметилметилвинилсилоксанов с соотношением звеньев D : V = 1 : 1, 2 : 1, 4 : 1, 8 : 1. Спектр ЯМР ^{29}Si сополимера с соотношением звеньев D : V = 2 : 1 представлен на рис. 2. Результаты ЯМР-спектроскопии приведены в табл. 1.

Сигнал в области –(21.9–22.4) м.д. был отнесен к центральному звену триады I, поскольку это основной сигнал в спектре ТМСМС. Сигнал в области –(21.4–21.7) м.д. был приписан центральному звену триады II, так как интенсивность этого сигнала максимальна при соотношении звеньев D : V = 1 : 1 и равна интенсивности сигнала триады I для сополимера с соотношением звеньев D : V = 2 : 1, что и должно наблюдаться при статистическом распределении звеньев в сополимере. При дальнейшем уменьшении содержания звеньев V в сополимере интенсивность указанного сигнала становится меньше по сравнению с сигналом триады I. Сигнал в области –(21.0–21.2) м.д. был отнесен к центральному звену триады III, поскольку его относительная интенсивность наименьшая среди сигналов звеньев D при соотношении D : V = 2 : 1, 4 : 1, 8 : 1. Аналогичным образом было проведено отнесение сигналов центральных звеньев в V-центрированных триадах IV–VI и сигналов звеньев M в триадах VII–X. Мы ограничились триадным уровнем рассмотрения микроструктуры сополимерной цепи, так как пентадный уровень был неразрешен за исключением сигналов звеньев M в равновесных сополимерах.

Микроструктуру сополимеров анализировали на уровне триадных последовательностей. Для этого из спектров ЯМР ^{29}Si были рассчитаны экспериментальные значения коэффициента микро-

Таблица 1. Химические сдвиги и интегральные интенсивности сигналов атомов кремния в спектрах ЯМР ^{29}Si синтезированных сополимеров

Триада	Хим. сдвиг, м.д.	Интегральная интенсивность сигнала триады* (%), при соотношении звеньев D : V в сополимере			
		8 : 1 (R = 1.01)	4 : 1 (R = 1.04)	2 : 1 (R = 1.04)	1 : 1 (R = 1.00)
D**V**D	–(35.9–36.1)	78 (79)	59 (64)	43 (44)	24 (25)
D**V**V	–(35.4–35.7)	18 (20)	35 (32)	44 (44)	48 (50)
V**V**V	–(35.1–35.3)	4 (1)	6 (4)	13 (12)	28 (25)
D**D**D	–(21.9–22.4)	72 (79)	56 (64)	41 (44)	24 (25)
V**D**D	–(21.4–21.7)	24 (20)	37 (32)	45 (44)	48 (50)
V**D**V	–(21.0–21.2)	4 (1)	7 (4)	14 (12)	28 (25)
MDD	6.9–7.0	78 (79)	67 (64)	44 (45)	25 (25)
MDV	7.0–7.2	11 (10)	17 (16)	23 (22)	25 (25)
MVD	7.9–8.0	11 (11)	17 (20)	22 (22)	25 (25)
MVV	8.0–8.2			11 (11)	25 (25)

* Указана в процентах от суммарной интенсивности сигналов отдельно для D, V-центрированных триад и триад, включающих звено M. Значения в скобках рассчитаны в предположении статистического распределения звеньев в сополимере [14].

гетерогенности “degree of randomness” R [13] (табл. 1). Параметр R характеризует распределение мономерных звеньев в сополимере и вычисляется на основании содержания триадных последовательностей по следующей формуле:

$$R = (DVD + VDV)/(2DDD + DVD + VDV) +$$

$$+ (DVD + VDV)/(2VVV + DVD + VDV)$$

При $R > 1$ полимер имеет склонность к чередованию звеньев и, в крайнем случае, при $R = 2$ является полностью чередующимся сополимером. При $R < 1$ полимер блочный и, в пределе $R = 0$, представляет собой полностью блок-сополимер либо смесь двух гомополимеров. Значение $R = 1$ свидетельствует о полностью статистическом распределении звеньев в сополимере.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сополимеризацию ТМСМС с V_4 проводили в присутствии 0.01 мас. % ТМАС (в пересчете на $(CH_3)_4NOH$) при 70°C и соотношении звеньев D : V = 1 : 1, 2 : 1, 4 : 1, 8 : 1:

$$(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_{45}Si(CH_3)_3 +$$

$$+ [Si(CH_3)(CH=CH_2)O]_4 \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons (CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_n[Si(CH_3)(CH=CH_2)O]_m \cdot$$

$$\cdot Si(CH_3)_3 + \{[Si(CH_3)_2O]_p[Si(CH_3)(CH=CH_2)O]\}_q,$$

циклы

где p = 0–4, q = 0–4.

Контроль за ходом сополимеризации осуществляли путем отбора проб реакционной массы во времени и их анализа методами ГЖХ, ГПХ и ЯМР ^{29}Si. На основании полученных данных можно выделить две стадии протекания сополимеризации.

На первой стадии (в течение ~1.5 ч), по данным ГЖХ, наблюдается уменьшение содержания V_4 и появление пяти-, шести- и семизвенных метилвинилциклосилоксанов. Их образование подтверждается данными спектроскопии ЯМР на ядрах ^{29}Si (возникают сигналы с δ = –(34.4–34.8) м.д. (рис. 3)). Одновременно с этим, по данным ГПХ (рис. 4), резко возрастают значения M_n и M_w высокомолекулярной фракции. В спектрах ЯМР ^{29}Si этот факт находит отражение в появлении сигнала звеньев V (δ = –35.1 м.д. (рис. 3)) линейного ПМВС (вероятность образования циклического полимера крайне мала [6]). Кроме того, наличие в системе метилвинилсилоксанового гомополимера и ТМСМС (не вступившего в реакцию) отра-

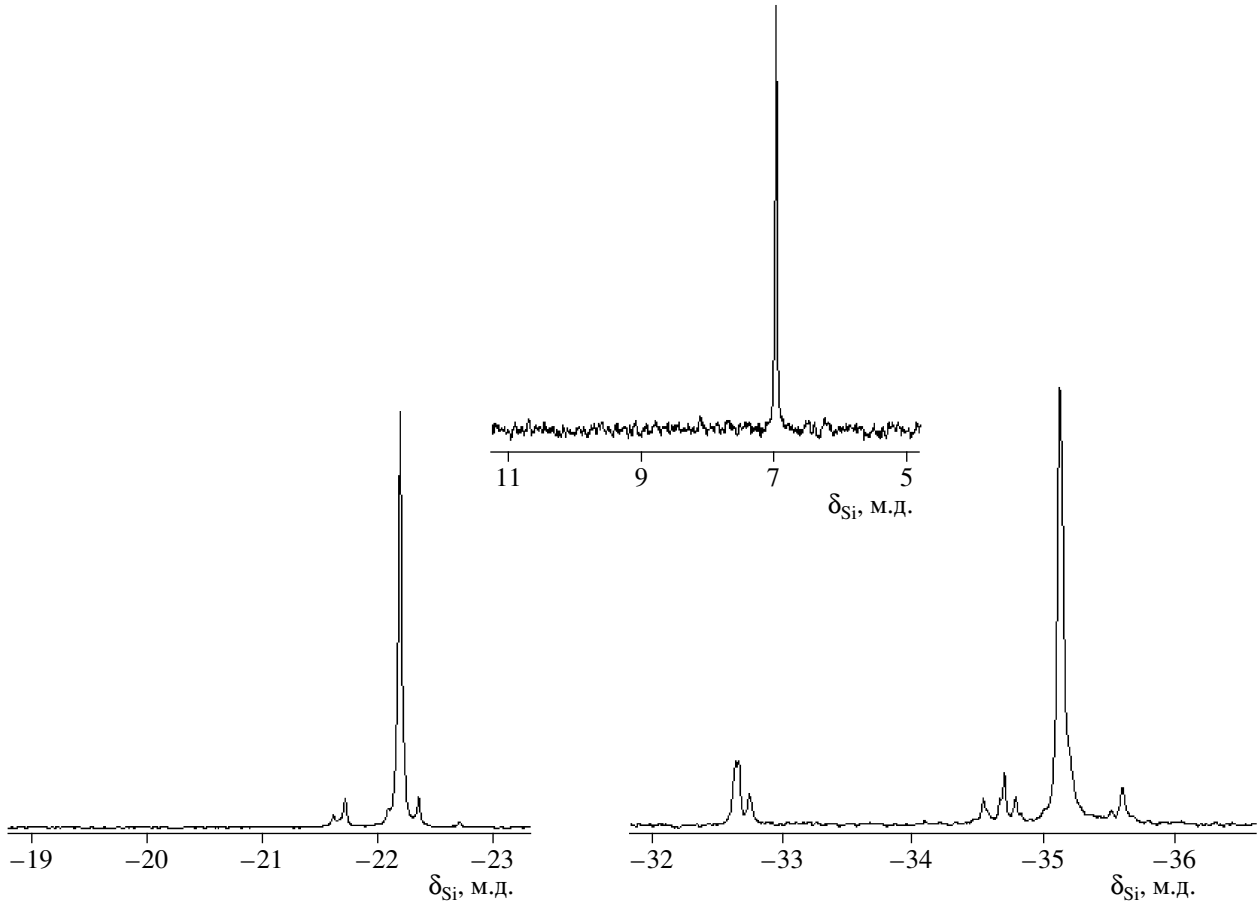


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{29}Si образца реакционной массы (соотношение звеньев D : V = 2 : 1) при конверсии V_4, равной 80%.

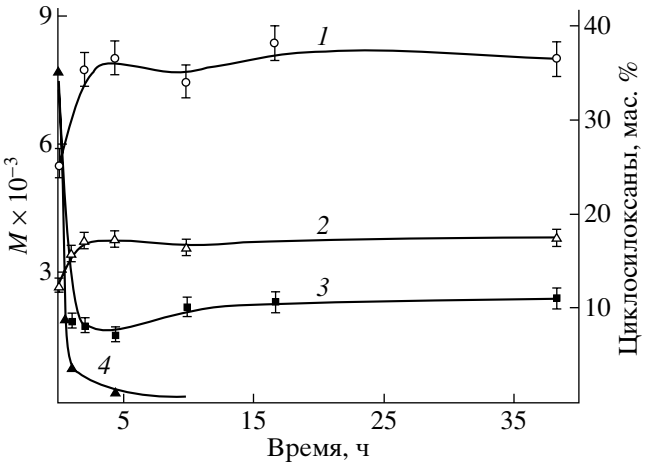


Рис. 4. Изменение молекулярно-массовых характеристик в процессе сополимеризации ТМСМС с V_4 для системы с соотношением звеньев D : V = 2 : 1. *1* – M_w, *2* – M_n, *3* – суммарное содержание циклосилоксанов, *4* – содержание V_4.

жается на величине параметра *R*, близкой к нулю (рис. 5, время 0–2 ч).

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что на первой стадии сополимеризации протекает равновесная гомополимеризация V_4 с образованием полиметилвинилсилоксана и метилвинилциклосилоксанов.

На второй стадии (конверсия V_4 более 90%, время ~2 ч), по данным ГЖХ, в реакционной массе появляются смешанные циклосилоксаны, содержащие как метилвинил-, так и диметилсилоксановые звенья. По мере дальнейшего протекания реакции происходит постепенное уменьшение содержания метилвинилциклосилоксанов и увеличение количества смешанных циклосилоксанов с метилвинил- и диметилсилоксановыми звеньями. При этом, по данным ГПХ, значения M_n и M_w высокомолекулярной фракции через 2–3 ч после начала реакции достигают своей постоянной вели-

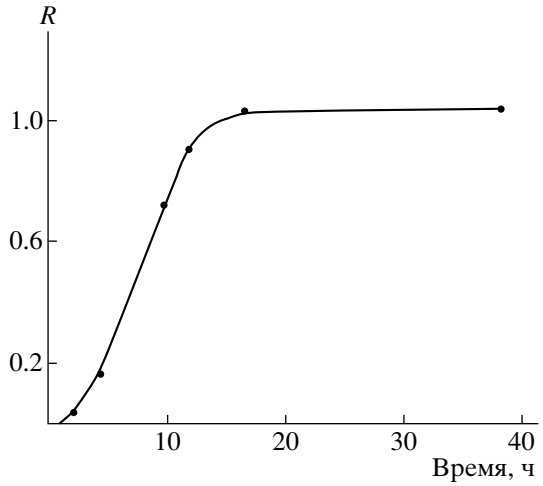


Рис. 5. Изменение параметра *R* при сополимеризации ТМСМС с V_4.

чины (рис. 4), которая определяется концентрацией звеньев M, являющихся ограничителями роста цепи в полимерной системе. Спектроскопия ЯМР ^{29}Si показывает, что в это же время образуются диметилметилвинилсилоксановый сополимер и смешанные циклосилоксаны (рис. 6).

Из рис. 6 следует, что в спектре присутствуют сигналы концевых звеньев M, соответствующие их положению в триадах VII (7.0 м.д.) и IX (8.1 м.д.); сигналы звеньев D, относящиеся к центральным звеньям в триадах I–III, сигналы звеньев V, отвечающие центральным звеньям в триадах IV–VI, сигналы звеньев D в циклосилоксанах с δ = = –(18.0–19.0) м.д. и сигналы звеньев V в циклосилоксанах с δ = –(32.8–34.8) м.д. Появление сигналов, соответствующих триадам II, III, V, VI, указывает на то, что произошло образование сополимера. При этом величина параметра $1 > R > 0$ (рис. 5) свидетельствует о блочном характере распределения звеньев в сополимере.

Наглядно процесс перераспределения силоксановых звеньев в процессе сополимеризации можно представить в виде зависимости параметра *R* от времени (рис. 5). Из рисунка следует, что

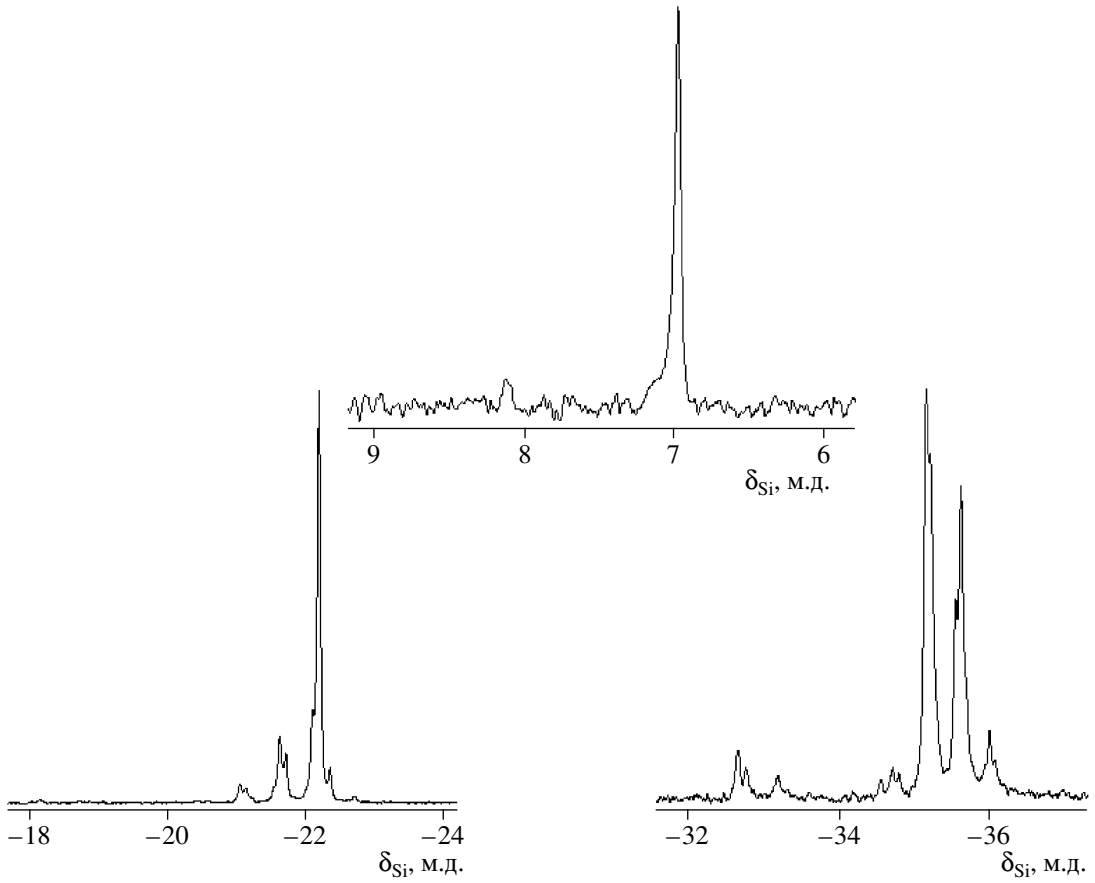


Рис. 6. Спектр ЯМР ^{29}Si образца реакционной массы (соотношение звеньев D : V = 2 : 1) при конверсии V_4 более 95%.

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики синтезированных сополимеров

Соотношение звеньев D : V в сополимере	Номер пика на хроматограмме	M_n	M_w	M_w/M_n	Содержание, мас. %
8 : 1	1	2950	5800	1.96	89.5
	2	350	380	1.09	10.5
4 : 1	1	3300	6200	1.88	89.0
	2	350	380	1.09	11.0
2 : 1	1	3850	8000	2.08	88.5
	2	370	400	1.08	11.5
1 : 1	1	4500	10800	2.41	87.0
	2	350	380	1.09	13.0

в начальный период времени значение R близко к нулю. Этот участок соответствует гомополимеризации V_4, после чего значение R увеличивается со временем, достигая единицы через 16 ч, и, кроме того, отражает формирование диметилметилвинилсилоксанового статистического сополимера. При дальнейшем протекании реакции R не изменяется, подтверждая достижение статистического распределения звеньев. Необходимо отметить, что по данным ГЖХ, соотношение между циклическими продуктами реакции перестает изменяться также через 16 ч после начала реакции.

Из спектров ЯМР ^{29}Si равновесных сополимеров были рассчитаны соотношения триад, содержащих звено M (табл. 1). Наблюдаемые значения интегральных интенсивностей сигналов атомов кремния звеньев M хорошо согласуются со значениями, рассчитанными для статистического распределения.

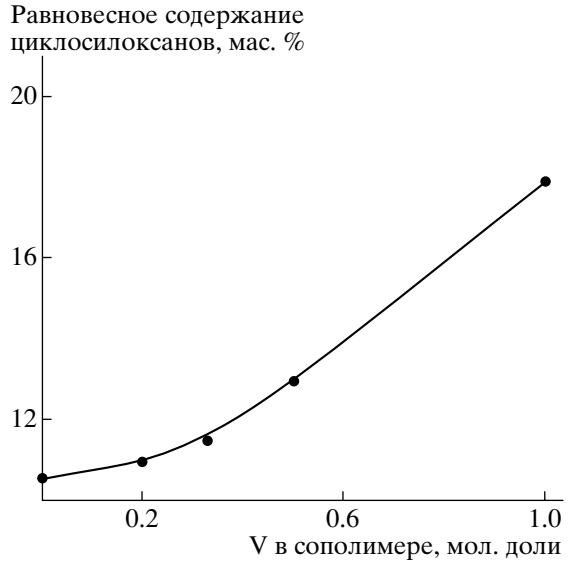


Рис. 7. Зависимость равновесного содержания циклосилоксанов от мольной доли звеньев V в сополимере.

С помощью ГПХ были определены молекулярно-массовые характеристики равновесных сополимеров с соотношением звеньев D : V = 1 : 1, 2 : 1, 4 : 1 и 8 : 1 (табл. 2). Все полученные сополимеры характеризуются показателем полидисперсности, равным 1.96–2.41. Подчеркнем, что при введении в полимерную цепь звеньев V относительное содержание концевых звеньев M уменьшается. Это закономерно приводит к повышению M_n и M_w с увеличением доли звеньев V. На рис. 7 представлена зависимость равновесного содержания циклосилоксанов от соотношения звеньев D : V. Как видно, с ростом доли метилвинилсилоксановых звеньев равновесное содержание циклосилоксанов нелинейно увеличивается. Эту зависимость можно описать следующим уравнением:

$$Y = 5.7X^2 + 1.9X + 10.5$$

(Y – равновесное содержание циклосилоксанов, X – мольная доля звеньев V в реакционной массе), которое может быть использовано для определения количества образующихся циклосилоксанов при синтезе диметилметилвинилсилоксановых сополимеров. Увеличение равновесного содержания циклосилоксанов с ростом мольной доли звеньев V в реакционной массе соответствует литературным данным [6], согласно которым с увеличением объема заместителя у атома кремния равновесный выход циклосилоксанов возрастает.

Таким образом, процесс сополимеризации ТМСМС с V_4 можно представить как двустадийный. На первой стадии наблюдается равновесная гомополимеризация V_4 с образованием ПМВС и метилвинилциклосилоксанов. На второй стадии за счет реакций межцепного обмена между ПМВС и ТМСМС происходит формирование сополимера. Реакции равновесной деполимеризации последнего приводят к смешанным циклосилоксанам, содержащим как диметил-, так и метилвинилсилоксановые звенья. В начале второй стадии образуется сополимер блочной структуры, устанавливается постоянное значение ММ сополимера. Далее, по достижении равновесия линейные силоксаны–циклосилоксаны получаем сополимер со статистическим распределением звеньев и смешанные циклосилоксаны. Установлена зависимость их суммарного содержания при равновесии от соотношения звеньев D и V.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соболевский М.В., Скороходов И.И., Гриневич К.П., Королёва Т.В., Назарова Д.В., Соболевская Л.В., Лотарев М.Б., Телегина Н.П., Кумлева Л.А., Родзевич Н.Е.* / Под ред. Соболевского М.В. Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение. М.: Химия, 1985.
2. Pat. 3779987 USA, 1973.
3. Pat. 3903047 USA, 1975.
4. Pat. 4157337 USA, 1979.
5. Pat. 5475077 USA, 1995.
6. *Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А.* Силоксановая связь. Новосибирск: Наука, 1976.
7. *Андрианов К.А., Завин Б.Г., Саблина Г.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 5. С. 1156.
8. *Ziemelis Maris J., Saam John C.* // Macromolecules. 1989. V. 22. № 5. P. 2111.
9. *Babu G.N., Christopher S.S., Newmark R.A.* // Macromolecules. 1987. V. 20. № 11. P. 2654.
10. *Brewer J.R., Tsuchihara K., Morita R., Johnes J.R., Bloxsidge J.P., Kagao S., Otsuki T., Fujishige S.* // Polymer. 1994. V. 35. № 23. P. 5109.
11. *Андрианов К.А., Ногайдели А.И., Хубулава Э.И., Копылов В.М., Хананашвили Л.М., Колчина А.Г., Сычева Н.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2619.
12. *Engelhardt G., Jancke H.* // Polym. Bull. 1981. V. 5. № 11. P. 577.
13. *Czerwinski Wojciech K.* // Polymer. 1997. V. 38. № 6. P. 1381.
14. *Рот Г.-К., Келлер Ф., Шнайдер Х.* Радиоспектроскопия полимеров. М.: Мир, 1987.

Study of Anionic Copolymerization of α,ω-Bis(trimethylsiloxy)polydimethylsiloxane with Organocyclosiloxanes

D. I. Shragin[a], V. M. Kopylov[b], P. V. Ivanov[a], I. B. Sokol'skaya[b], and A. A. Savitskii[b]

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

[b] *State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, sh. Entuziastov 38, Moscow, 111123 Russia*

e-mail: dshragin@mail.ru

Abstract—Anionic copolymerization of α,ω-bis(trimethylsiloxy)polydimethylsiloxane with 1,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7-tetravinylcyclotetrasiloxane in the presence of α,ω-bis(tetramethylammoniumoxy)polydimethylsiloxanolate was studied by means of gas–liquid chromatography, gel-permeation chromatography, and ^{29}Si NMR techniques. It was shown that the equilibrium homopolymerization of the cyclic comonomer initially took place and it was not until its conversion became greater than 90% that linear poly(dimethylsiloxane) was involved in the reaction. It was found that a constant molecular mass is reached before the linear siloxane–cyclosiloxane equilibrium and a random distribution of units in the copolymer are established. The dependence of the total amount of cyclosiloxanes at equilibrium on the dimethylsiloxy-to-methylvinylsiloxy unit ratio in the reaction system was determined.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 4, с. 610–617

УДК 541(64+127):542.952

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ГОМОПОЛИМЕРОВ, ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ И ГЕЛЬ-ФРАКЦИИ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

© 2007 г. И. А. Новаков*, Я. С. Выгодский, М. А. Ваниев*, Т. В. Волкова**, В. В. Лукьяничев*, Н. В. Сидоренко***

**Волгоградский государственный технический университет
400131 Волгоград, пр. В.И. Ленина, 28*

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

Поступила в редакцию 13.03.2006 г.
Принята в печать 23.11.2006 г.

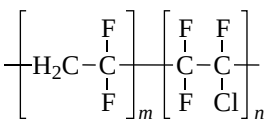
Изучены закономерности образования гомополимеров, привитых сополимеров и гель-фракции в процессе полимеризации мономер-полимерных систем. Установлено, что образование привитых сополимеров происходит при конверсии мономеров до 30–40%, а интенсивное накопление гомополимеров соответствует степени превращения, при которой начинается автоускорение. Посредством электронной микроскопии выявлены особенности структуры композитов. Показано, что одним из способов целенаправленного регулирования свойств материалов является применение сомономеров с двумя двойными связями.

Мономер-полимерные системы на основе стирола, его производных и акрилатов в комбинации с каучуками (ПБ, СКС, НК, СКЭП и т.д.) нашли широкое применение при получении ударопрочных ПС, АБС-пластиков, привитых сополимеров и материалов со структурой взаимопроникающих сеток. В работах [1–3] обобщены основные термодинамические, кинетические и структурные закономерности процессов, протекающих при полимеризации мономеров в присутствии этих каучуков. Особенности полимеризации мономер-полимерных систем, содержащих ПИ, полисульфоны (**ПСФ**), полифениленоксиды (**ПФО**) и фторкаучуки (**ФК**) в качестве модифицирующих добавок исследованы мало. Ранее показано, что использование систем такого состава позволяет создавать материалы с новым комплексом свойств [4–8]. Была изучена радикальная полимеризация стирола в присутствии ПСФ и ПФО, раствора фторкаучука в ММА, инициированная системой пероксид–третичный ароматический амин [9]. Отличительной особенностью процесса является то, что он протекает в присутствии растворенного матричного высокомолекулярного компонента. Получаемый композит представляет собой сложную для идентификации смесь полимера 1 (ПСФ, ПФО или ФК) и гомополимера 2 (образующегося из мономера), а также привитого сополимера, частично сшитых структур и остаточного мономера. Содержание той или иной фазы зависит от природы и количества растворенного полимера, концентрации инициатора и связано с глубиной превращения мономера. Информации, касающейся этих аспектов полимеризации систем ароматический полиэфир–стирол и фторкаучук–акрилат в массе, недостаточно.

Цель настоящей работы – исследование особенностей образования гомополимеров, привитых сополимеров и гель-фракции в процессе полимеризации некоторых мономер-полимерных систем и оценка свойств композитов.

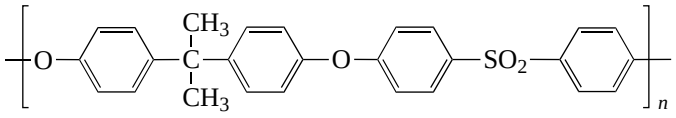
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве матричных полимеров использовали фторкаучук марки СКФ-32 со следующей формулой элементарного звена:

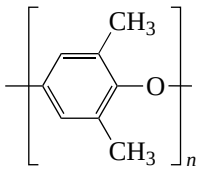


Объектами исследований также являлись ароматические полиэфиры ПСФ

E-mail: vaniev@vstu.ru (Ваниев Марат Абдурахманович).



с $M = 4.0 \times 10^4$ и ПФО марки Арилокс 100 ($M = 3.0 \times 10^4$)



Данные полимеры характеризуются высокой теплостойкостью, ударной прочностью, атмосферо-, износо- и химической стойкостью. Мономером-растворителем для ПСФ и ПФО служил стирол, а для фторкаучука – ММА.

Очистку мономеров проводили известными способами. С целью оценки возможности увеличения количества гель-фракции вводили добавки ДВБ и олигоэфиракрилата марки ТГМ-3.

Инициирование полимеризации осуществляли системой, состоящей из пероксида бензоила и активатора его распада N,N-диметиланилина (**ДМА**). Применение указанной инициирующей окислительно-восстановительной системы целесообразно в связи с ее способностью частично подавлять гомополимеризацию [10]. Концентрацию пероксида бензоила варьировали при мольном соотношении пероксид бензоила : ДМА = 2 : 1. Для сравнения использовали ДАК, не подвергающийся индуцированному распаду.

Разделение продуктов полимеризации осуществляли методами избирательной экстракции, селективного фракционирования и седиментационного центрифугирования при частоте вращения 8.0×10^3 об/мин [11]. Количество гомополимера 2, привитого сополимера и исходного полимера 1 определяли с использованием методик [12, 13]. Растворители (МЭК, ДМСО, ДМФА, толуол, циклогексанон, тетрахлорметан) подбирали таким образом, чтобы вначале отделить гомополимер 2 от полимера 1 и привитой части. Затем отделяли привитой сополимер путем повторного растворения с последующим центрифугированием. Степень прививки G рассчитывали по количеству привитого полимера, отнесенному к массе исходного полимера 1. Так как в процессе радикальной полимеризации изменение ММ привитых цепей незначительно, оно не учитывалось. Количество гель-фракции оценивалось путем седиментационного центрифугирования.

Надмолекулярную структуру композитов исследовали с помощью электронного микроскопа УМВ-100К с использованием угольных реплик при увеличении в 10^4 раз. Поверхность образцов подвергали травлению в течение 80 мин. Статистическую обработку размеров частиц осуществляли в соответствии с работой [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было описано ранее [14], в реакциях полимеризации на степень прививки наибольшее влияние оказывают природа и концентрация инициатора, температура, а также количество растворенного полимера и наличие в его макромолекулах потенциальных центров прививки. Считается, что наиболее эффективно процесс протекает по α-углеродному атому двойной связи. Использованные нами в качестве матричных высокомолекулярные соединения не содержат связей >C=C<, поэтому представляло особый интерес исследовать возможность и особенности получения привитых сополимеров с их участием под действием перечисленных факторов.

Зависимости степени прививки от содержания пероксида бензоила в реакционной системе представлены на рис. 1, из которого следует, что с ростом содержания инициатора до 3.0–3.5% увеличивается выход привитого сополимера, и в дальнейшем он не изменяется. Это не противоречит результатам работы [15] о существовании определенной, "пороговой" концентрации инициатора, выше которой она не влияет на степень прививки. Отличительной особенностью является то, что при комнатной температуре "пороговая" концентрация инициирующей системы имеет большую величину. Максимальные значения G достигаются при содержании окислительно-восстановительной системы в несколько раз больше, чем при гомолитическом распаде пероксида бензоила при повышенной температуре и более низ-

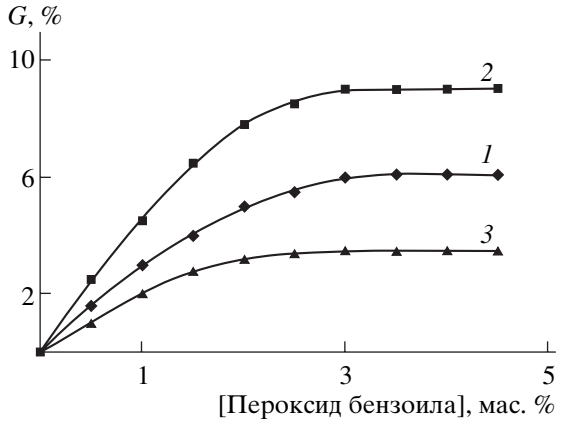


Рис. 1. Влияние количества пероксида бензоила на степень прививки *G* в зависимости от состава полимеризующихся систем стирол : ПСФ = 75 : 25 (*1*), 55 : 45 (*2*) и ММА : ФК = 85 : 15 (*3*). Здесь и на рис. 3 и 4 начальная температура 25°C.

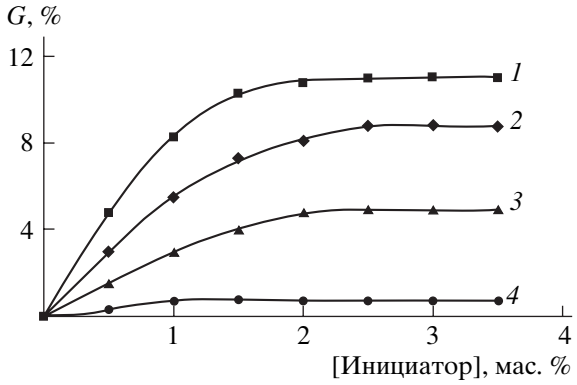


Рис. 2. Влияние количества пероксида бензоила (*1–3*) и ДАК (*4*) на степень прививки *G* в зависимости от состава полимеризующихся систем стирол : ПСФ = 55 : 45 (*1*), 75 : 25 (*2*) и ММА : ФК = = 85 : 15 (*3*, *4*). Начальная температура 70°C.

кой вязкости полимеризующейся системы. Вероятно, наблюдаемые отличия определяются эффективностью и скоростью инициирования, а также протеканием реакции в высоковязких средах. Поскольку в результате окислительно-восстановительной реакции из одной молекулы пероксида бензоила образуется один, а не два радикала, эффективность инициирования посредством окислительно-восстановительной системы существенно ниже [16]. Следовательно, в условиях конкуренции между мономером и активными фрагментами растворенного полимера за инициирующие радикалы это может приводить к тому, что при малых концентрациях пероксида бензоила количество первичных бензоатных радикалов оказывается недостаточным для активации макромолекул матричного полимера и последующей привитой полимеризацией за счет передачи цепи на него. Увеличение содержания пероксида бензоила в составе окислительно-восстановительной системы приводит к повышению числа привитых цепей. Определенное влияние на степень прививки оказывает и доля растворенного полимера (рис. 1, кривые *1* и *2*). Чем его больше в реакционной смеси, тем выше показатели *G*. По-видимому, это связано с ростом вязкости системы по мере увеличения содержания полимера 1, что обусловливает образование микрообъемов с более высокой концентрацией активных центров. Данное обстоятельство приводит к прогрессирующей прививке за счет ускорения передачи цепи на полимер уже в начале полимеризации.

На рис. 2 представлена зависимость степени прививки от концентрации инициатора в материалах, полученных при 70°C под действием пероксида бензоила и ДАК. Из приведенных данных следует, что повышение температуры полимеризации в присутствии пероксида бензоила обеспечивает увеличение *G* в 1.3–1.7 раз в зависимости от состава полимеризующейся системы. Как и следовало ожидать, повышение температуры реакции способствует росту степени прививки, очевидно, из-за изменения энергии активации передачи цепи на полимер 1. При использовании слабого инициатора прививки ДАК доля привитых сополимеров в образцах незначительна (кривая *4*).

Таким образом, на примере пар стирол–ПСФ и ММА–ФК были установлены оптимальные концентрации пероксида бензоила (2.0–3.5 мас. %), позволяющие проводить сополимеризацию компонентов мономер-полимерной системы с наибольшим выходом привитого сополимера.

Анализ полученных и литературных данных [17–19] позволил предположить возможные направления течения прививки при полимеризации мономеров в присутствии матричных полимеров.

Благоприятным местом для прививки могут быть группы ~CH_2~ и CH_3 [17]. Было предположено, что в случае использования ПФО прививка ПС может осуществляться по одной из метильных групп в положении 2 и(или) 6, а при сополимеризации ПСФ – стирольных систем – по аналогичным группам CH_3 полимерной цепи.

Таблица 1. Изменение количества гель-фракции в зависимости от состава мономер-полимерной системы и конверсии мономеров

Мономер-полимерная система	Состав, мас. %	Содержание гель-фракции (%) при конверсии		
		70%	80%	95%
Стирол–ПФО	85 : 15	Не обнаружена	5	9
	55 : 45	4	7	8
Стирол–ПСФ	80 : 20	3	4	7
	50 : 50	4	6	6
	50 : 50*	30	43	59
ММА–ФК	95 : 5	Не обнаружена	3	5
	85 : 15	2	5	8
	85 : 15**	26	37	48

* Состав дополнительно содержит 5 мас. % ДВБ на 100 мас. % мономер-полимерной системы.
** Состав дополнительно содержит 5 мас. % ТГМ-3 на 100 мас. % мономер-полимерной системы.

При полимеризации мономер-полимерных композиций ММА–ФК наиболее вероятным местом прививки является метиленовая группа фторкаучука. Это обусловлено тем, что атом водорода при вторичном атоме углерода стерически более доступен, а энергия связи С–Н понижена индуктивным влиянием соседних атомов фтора [18]. Поэтому акцептирование такого атома водорода может приводить к образованию центра прививки.

В ходе процесса привитые сополимеры образуются параллельно с гомополимером 2, причем в итоге доля последнего больше, чем привитого. В продуктах отверждения также присутствует и гель-фракция, образующаяся в результате разветвлений и частичного сшивания фазы полимера 1 на поздних стадиях (табл. 1).

Кинетику накопления гомополимера и изменение значений G в зависимости от конверсии мономера иллюстрируют рис. 3 и 4. Видно, что при степенях превращения 30–40% превалирует образование привитых сополимеров. Содержание гомо-ПС при указанной конверсии X не превышает 15%, а концентрация растворенного ПСФ и ПФО существенно не влияет на его количество. Тем не менее, уже при X = 3–5% реакционная система характеризуется микрогетерогенностью [20]. В данный период в реакционной массе содержится еще много непрореагировавшего мономера. По мере протекания реакции происходит накопление гомополимера 2 и привитого сополимера за счет реакций роста и передачи цепи на полимер. Скорость таких процессов при одинаковых условиях инициирования в изученных композициях различна. Особенно четко это прослеживается для систем стирол–ПСФ и стирол–ПФО (рис. 3). В области конверсий до 25% в данных системах образуется больше привитого сополимера, чем ПС. Иными словами, преимущественно протекают реакции передачи цепи на полимер 1. Затем, с ростом глубины превращения мономера, скорость этих реакций снижается и происходит интенсивное накопление ПС за счет реакции гомополимеризации. С увеличением концентрации матричного полимера 1 степень прививки возрастает. Подобный эффект наблюдали и авторы статьи [21].

В реакционной смеси ММА–ФК вначале, до конверсии мономера около 5%, процессы образования гомо- и привитых сополимеров протекают практически одновременно. Вместе с тем уже при X = 10–15% преобладает гомополимеризация ММА. Причиной этого явления могут быть, во-первых, большая реакционная способность ММА по сравнению со стиролом; во-вторых, меньшая доля растворенного ФК в системе. При конверсии мономеров более 30–40% преимущественно протекает реакция гомополимеризации.

Установлена зависимость момента обращения фаз от количества полимера 1 в составе мономер-полимерной системы. Так, например, при содержании ПСФ 20 мас. % начало инверсии фаз наблюдается при X = 10–20%, а полное ее заверше-

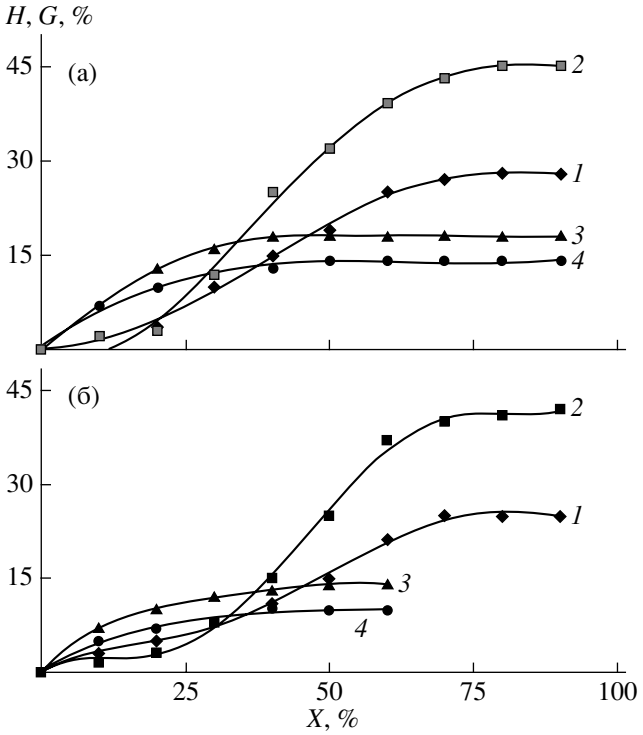


Рис. 3. Влияние конверсии мономера *X* на выход гомополимера *H* (*1*, *2*) и степень прививки *G* (*3*, *4*) в зависимости от состава полимеризующейся системы. а: стирол : ПСФ = 50 : 50 (*1*, *3*) и 80 : 20 (*2*, *4*); б: стирол : ПФО = 55 : 45 (*1*, *3*) и 85 : 15 (*2*, *4*).

ние соответствует $X = 25\%$. В то же время при его доле 50% объемы фаз выравниваются только при конверсии около 40%. Аналогичные зависимости отмечены и для систем ФК–ММА. Из-за сравнительно небольшой концентрации ФК инверсия фаз имеет место при конверсии ММА 10–15% [20]. Полученные результаты свидетельствуют о возможности смещения момента обращения фаз при полимеризации мономер-полимерной системы в ту или иную сторону путем изменения исходной концентрации полимера 1. После инверсии при соответствующих *X* значительно увеличивается скорость образования гомополимера 2, обусловленного гель-эффектом.

На заключительных стадиях при $X > 70\%$ обнаруживается нерастворимая гель-фракция, образующаяся в результате разветвлений и частичного сшивания фазы полимера 1 по механизму рекомбинационного обрыва. С увеличением глубины превращения количество ее несколько повышается (табл. 1).

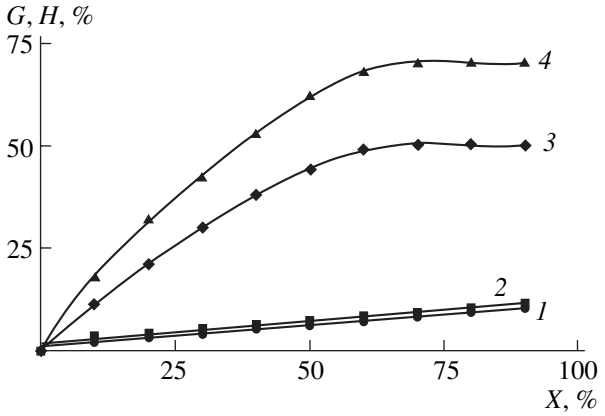


Рис. 4. Влияние конверсии мономера *X* на степень прививки *G* (*1*, *2*) и выход гомополимера *H* (*3*, *4*) в зависимости от состава полимеризующейся системы ММА : ФК = 95 : 5 (*1*, *4*) и 85 : 15 (*2*, *3*).

Введение добавок сомономеров с двумя двойными связями обеспечивает дополнительное структурирование материалов, на что указывает повышение доли нерастворимой фазы до 26–59%. Такой методологический подход является одним из дополнительных вариантов целенаправленного регулирования свойств композитов, создаваемых из мономер-полимерных систем. В частности, при осуществлении трехмерной радикальной полимеризации ММА с аллилметакрилатом в присутствии полиимида получены сшитые, нерастворимые сополимеры с повышенной термостойкостью [22].

Своеобразие условий полимеризации компонентов мономер-полимерных систем приводит к образованию композитов со сложной морфологической структурой, во многом определяющей их перерабатываемость и свойства. В табл. 2 даны значения показателя текучести расплава (**ПТР**) при 320°C и нагрузке 0.5 МПа, ударной вязкости по Изоду A_1 и деформационной теплостойкости по Вика *D* чистых ПФО, ПСФ и ПС, их механических смесей, полученных из расплавов, а также продуктов сополимеризации по исследуемому методу.

Величины ударной вязкости и теплостойкости механических смесей имеют примерно аддитивные значения, а сополимеры характеризуются более низкими показателями индекса расплава. В целом композиты сохраняют признаки термопластичных материалов, однако литьевые свойства

Таблица 2. Влияние состава материала на некоторые свойства

Материал	ПТР, г/10 мин	A_1, кДж/м^2	D, °C
ПФО	7.0	95	170
ПСФ	9.2	110	180
ПС	24.5	18	90
Механическая смесь расплавов			
ПФО : ПС (45 : 55)	14.0	60	125
ПСФ : ПС (50 : 50)	15.0	68	136
Продукты полимеризации мономер-полимерных систем при конверсии около 96%			
ПФО : стирол (45 : 55)	10.6	80	143
ПСФ : стирол (50 : 50)	11.7	85	156
ПСФ : стирол (50 : 50) + 5% ДВБ	Не определяется	31	205

их изменяются из-за образования привитых и частично сшитых структур. Этим же обусловлено и увеличение показателей ударной вязкости и теплостойкости в продуктах сополимеризации по сравнению с механическими смесями. Последние имеют два существенных недостатка: во-первых, вследствие высокой вязкости расплавов трудно достичь однородного перемешивания и получения материала, в котором размер и форма частиц дисперсной фазы были бы заранее известны и способны сохраняться в процессе смешения; во-вторых, две фазы связаны друг с другом только слабыми физическими связями, и материал характеризуется более низкими значениями ударной вязкости. Кроме того, ПФО и ПСФ по сравнению с ПС имеют более высокую температуру расплава. Гомогенизация смеси через расплав указанных термопластов может приводить к термодеструкции полистирольной составляющей.

Метод привитой полимеризации в растворе мономера позволяет добиться лучшего межфазного взаимодействия. Продукты сополимеризации характеризуются более высокими показателями ударной вязкости, что обусловлено специфическими взаимодействиями между макромолекулами матричного полимера 1 и полимеризующегося мономера. Главный результат этих взаимодействий – образование привитых сополимеров и гель-фракции. Они играют определяющую роль в формировании переходного слоя на границе раздела фаз и повышении ударопрочностных свойств. Добавка ДВБ приводит к получению трехмерно-сшитого композита, что отражается на увеличении деформационной теплостойкости и снижении показателей ударной вязкости.

Исследования структуры образцов, проведенные с помощью электронной микроскопии, свидетельствуют о том, что независимо от исходного соотношения компонентов мономер-полимерной системы композиты на их основе представляют собой сложные микрогетерофазные системы. Надмолекулярная структура характеризуется наличием сферических образований, равномерно распределенных в объеме. Их количество и размеры увеличиваются по мере повышения доли исходного полимера в составе мономер-полимерной системы. Размер элементов надмолекулярной структуры колеблется в пределах 0.5–15.0 мкм. Именно материалы со структурой типа б и в на рис. 5 обладают повышенной ударопрочностью.

Таким образом, установлены особенности образования гомополимеров, привитых сополимеров и гель-фракции при полимеризации в массе систем ароматический полиэфир–стирол и фторкаучук–ММА. Выявлено, что интенсивное накопление гомополимера соответствует степеням превращения, при которых начинается автоускорение реакции в процессе полимеризации мономеров (около 30% для стирола и 10–15% для ММА). Определены условия, обеспечивающие получение максимального количества привитого сополимера.

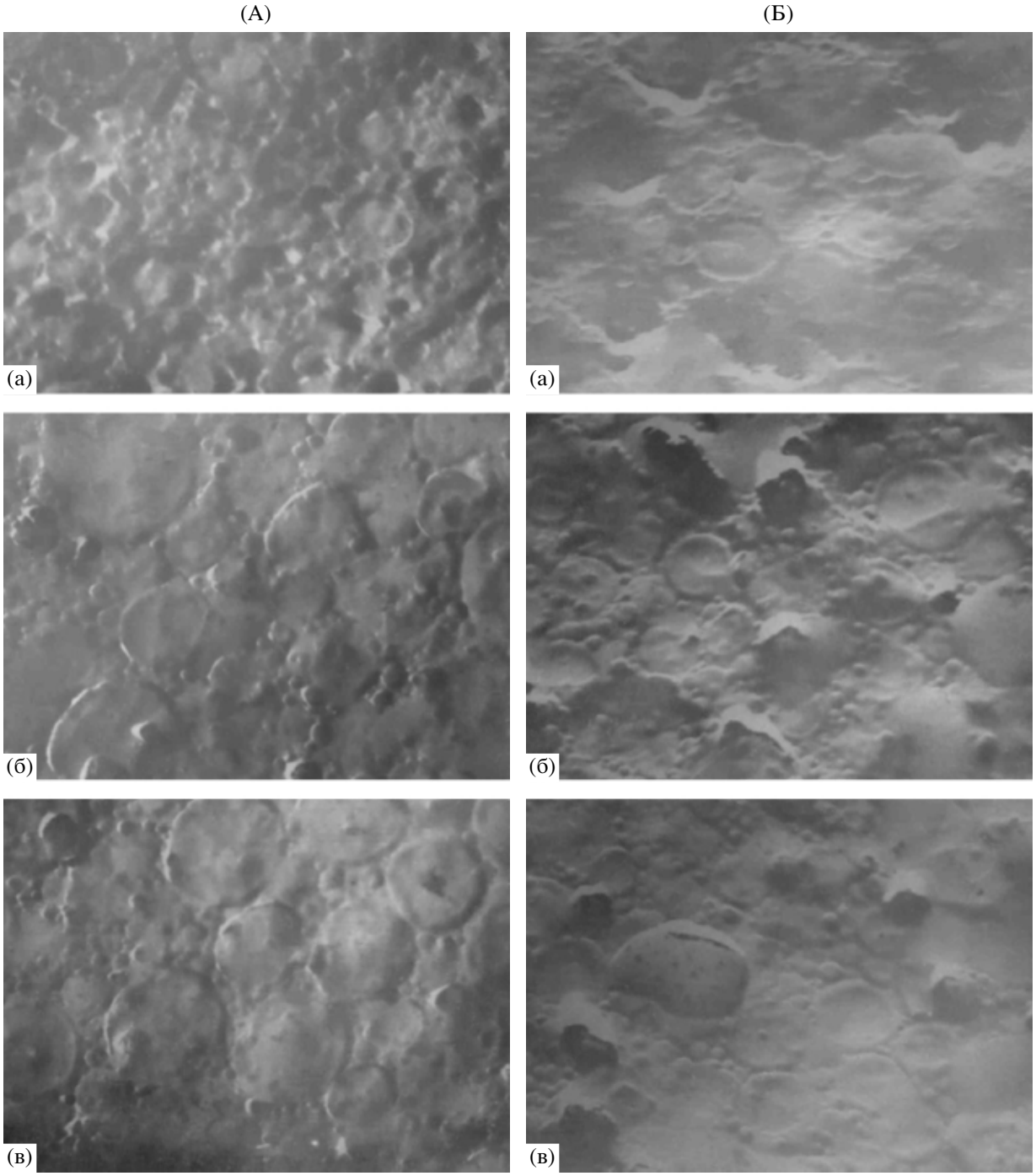


Рис. 5. Электронно-микроскопические фотографии структуры композитов на основе стирол–ПСФ (А) и ММА–ФК (Б). [ПСФ] = 15 (а), 30 (б) и 50% (в); [ФК] = 5 (а), 10 (б) и 20% (в). Увеличение 1.0×10^4.

Показано, что возможно смещение инверсии фаз в ту или иную сторону путем изменения доли растворяемого полимера. Количество гель-фракции в мономер-полимерной системе поддается регулированию как за счет изменения природы и концентрации матричного полимера, так и в результате введения полифункциональных сомономеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Krzysztof Matyjaszewski, Thomas P. Davis.* Handbook of Radical Polymerization. New York: Wiley, 2002.

2. Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers / Ed. by John Scheirs, Duane Priddy. New York: Wiley, 2003.

3. *Cheremisinoff N.* Handbook of Engineering Polymeric Materials. New York: Marcel Dekker, 1997.

4. *Выгодский Я.С., Волкова Т.В., Сахарова А.А., Сапожников Д.А., Матиева А.М.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 12. С. 2096.

5. *Выгодский Я.С., Матиева А.М., Волкова Т.В., Сахарова А.А., Сапожников Д.А.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 604.

6. *Ваниев М.А., Кирюхин Н.Н., Огрель А.М.* Пат. 2058339 Россия // Б. И. 1996. № 11.

7. *Ваниев М.А., Огрель А.М., Кирюхин Н.Н., Маркина Е.В.* Пат. 2069674 Россия // Б. И. 1996. № 33.

8. *Ваниев М.А., Огрель А.М., Кирюхин Н.Н., Егорова А.В.* Пат. 2189992 Россия // Б. И. 2002. № 27.

9. *Новаков И.А., Выгодский Я.С., Ваниев М.А., Волкова Т.В., Лукасик В.А., Гресь И.М.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 7. С. 1095.

10. *Ивата Х., Сузуки М., Икада И.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 4. С. 313.

11. Методы исследования ударопрочных полистиролов/Под ред. Гальперина В.М. Л.: Химия, 1975.

12. *Попова Г.С., Будтов В.П., Рябикова В.М., Худобина Г.В.* Анализ полимеризационных пластмасс. Л.: Химия, 1988.

13. *Поздеева Р.М., Поликарпов В.В., Луховицкий В.И.* // Пласт. массы. 1983. № 10. С. 8.

14. *Берлент У., Хофман А.* Привитые и блоксополимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.

15. *Иванчев С.С.* Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1985.

16. *Лешин В.В., Абрамова Л.И., Колегов В.И.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 374.

17. Полимеризация виниловых мономеров / Под ред. Хэма Д. М.: Химия, 1972.

18. Фторполимеры / Под ред. Кнунянца И.Л. М.: Мир, 1975.

19. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров / Под ред. Дженкинса А., Ледвиса А. М.: Мир, 1977.

20. *Ваниев М.А.* Дис. … канд. техн. наук. Волгоград: Волгоградский гос. техн. ун-т, 1996.

21. *Тевлина А.С., Иванкин А.Н., Акулова Т.П.* // Пласт. массы. 1983. № 2. С. 22.

22. *Выгодский Я.С., Волкова Т.В., Сахарова А.А., Сапожников Д.А., Никифорова Г.Г., Бузин М.И.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 7. С. 1125.

Formation of Homopolymers, Graft Copolymers, and a Gel Fraction During Polymerization of Monomer–Polymer Systems

I. A. Novakov[a], Yu. S. Vygodskii[b], M. A. Vaniev[a], T. V. Volkova[b], V. V. Lukyanichev[a], and N. V. Sidorenko[a]

[a] *Volgograd State Technical University, pr. Lenina 28, Volgograd, 400131 Russia*

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

e-mail: vaniev@vstu.ru

Abstract—The formation of homopolymers, graft copolymers, and the gel fraction in the course of polymerization of monomer–polymer systems has been studied. It has been demonstrated that the graft copolymers form at monomer conversions up to 30–40% and the intense accumulation of homopolymers corresponds to the degree of conversion at which autoacceleration begins. Structural features of the polymer composites have been revealed by electron microscopy measurements. The use of comonomers containing two double bonds has been shown to provide a way of controlling the properties of polymeric materials.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 4, с. 618–624

УДК 541.64:547(538.141+256.2)

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И ГЕКСЕНА-1 НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ $TiCl_4$–$Al(C_6H_{13})_3$ · $Mg(C_6H_{13})_2$[1]

© 2007 г. И. В. Василенко, С. В. Костюк, Л. В. Гапоник, Ф. Н. Капуцкий

Учреждение Белорусского государственного университета "Научно-исследовательский институт физико-химических проблем"
220030 Минск, ул. Ленинградская, 14

Поступила в редакцию 20.04.2006 г.
Принята в печать 10.11.2006 г.

Исследована сополимеризация стирола и гексена-1 на каталитической системе $TiCl_4$–$Al(C_6H_{13})_3$ · · $Mg(C_6H_{13})_2$. Изучены микроструктура полимерной цепи, молекулярно-массовые характеристики и теплофизические свойства полученных сополимеров, которые содержат в своем составе от 15 до 65 мол. % стирола и состоят преимущественно из изотактических блоков полистирола и полигексена-1.

ВВЕДЕНИЕ

Сополимеризация стирола с α-олефинами на катализаторах Циглера–Натта представляет большой научный и практический интерес и исследуется достаточно интенсивно [1–13]. Введение в цепь ПС даже небольшого количества α-олефинов приводит к модификации свойств сополимеров, что позволяет существенно расширить их ассортимент. Наиболее эффективными катализаторами сополимеризации стирола и этилена являются моноциклопентадиенильные [3, 4, 6] или циклопентадиениламидные [7, 9, 10] производные титана, а также некоторые *анса*-цирконоцены [2, 8], активированные полиметилалюмоксаном. В зависимости от типа каталитической системы образуются статистические, чередующиеся или блок-сополимеры, содержащие 20–80% звеньев стирола и характеризующиеся однородностью состава и отсутствием примесей гомополимеров [1–4, 6–10, 12]. В то же время сополимеризация стирола с пропиленом [13–18] и, особенно, с высшими α-олефинами [11, 19–24] исследована явно недостаточно. Как правило, металлоценовые катализаторы характеризуются довольно низкой активностью в сополимеризации стирола с пропиленом по сравнению с этиленом [13] и практически не эффективны в сополимеризации стирола с высшими α-олефинами [11, 23]. Это, по-видимому, связано с разным типом внедрения по связи металл–углерод молекул стирола (вторичное внедрение по типу 2-1) и α-олефина (первичное внедрение по типу 1-2). Напротив, традиционные катализаторы Циглера–Натта позволяют получать сополимеры стирола как с пропиленом [14–18], так и с высшими α-олефинами [19–22, 24], хотя в большинстве случаев образование сополимеров достоверно не установлено. Учитывая это, несомненный интерес представляет исследование сополимеризации стирола с высшими α-олефинами на традиционных катализаторах Циглера–Натта, а также изучение состава и структуры образующихся сополимеров.

Ранее было найдено, что использование алкилалюминиймагниевых соединений ($AlMg(C_6H_{13})_5$) в качестве металлоорганической компоненты катализатора Циглера–Натта позволяет получать сверхвысокомолекулярный ПС с высокой степенью изотактичности [25, 26]. Недавно также было показано, что каталитическая система $TiCl_4$–$Al(C_6H_{13})_3$ · $Mg(C_6H_{13})_2$ обладает высокой активностью в полимеризации гексена-1 [27]. Цель настоящей работы – исследование сополимеризации стирола и гексена-1 на каталитической системе $TiCl_4$–$Al(C_6H_{13})_3$ · $Mg(C_6H_{13})_2$, а также изучение влияния гексена-1 на микроструктуру и молекулярно-массовые характеристики образующихся сополимеров.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (код проекта Х04М-130).

E-mail: kostjuks@bsu.by (Костюк Сергей Викторович).

Сополимеризация стирола и гексена-1 на каталитической системе $TiCl_4$–$Al(C_6H_{13})_3 \cdot Mg(C_6H_{13})_2$ ([Ti] = 0.03 моль/л, [Ti] : [$AlMg(C_6H_{13})_5$] = 1 : 2, [стирол + гексен-1] = 2.4 моль/л, температура полимеризации 45°C, продолжительность полимеризации 4 ч)

Опыт, №	Мольное соотношение стирол : гексен-1	Активность, г/г Ti ч	Выход, %	Содержание звеньев стирола в сополимере, мол. % (ЯМР)	T_c, °C	$T_{пл}$, °C	Растворимость, %		Вид продукта
							н-пентан	МЭК	
1	100 : 0	17.6	40.3	–	100	222	7	53	Порошок
2*	0 : 100	60.5	85.8	–	–51	–	100	26	Каучукоподобный
3	51 : 49	10.9	27.2	16	–	–	–	42	
4	67 : 33	10.2	25.0	25	–	–	79	48	
5	80 : 20	10.8	26.2	43	87	–	69	68	
6	86 : 14	6.4	15.4	48	–	217	50	80	Порошок
7	89 : 11	13.4	31.7	67	93	218	46	89	

* Продолжительность полимеризации 2 ч.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гексен-1 фирмы "Aldrich" и *н*-гексан сушили и дважды перегоняли над CaH_2. Стирол обрабатывали 10%-ным раствором KOH, многократно промывали водой, сушили $CaCl_2$, затем CaH_2 и дважды перегоняли над CaH_2 при пониженном давлении. $Al(C_6H_{13})_3 \cdot Mg(C_6H_{13})_2$ синтезировали согласно методике [28]. Все операции по синтезу катализаторов и сополимеризацию осуществляли в атмосфере аргона.

Гомо- и сополимеризацию стирола и гексена-1 проводили в *н*-гексане при 45°C. Катализатор получали восстановлением $TiCl_4$ раствором $Al(C_6H_{13})_3 \cdot Mg(C_6H_{13})_2$ в *н*-октане в течение 10 мин при 20°C, затем добавляли растворитель, повышали температуру до 45°C и вводили в реактор мономер или смесь мономеров. Реакцию прекращали введением в реактор смеси этанола и HCl (10%-ный раствор). Сополимер отделяли от реакционной массы, многократно промывали спиртом и сушили в вакууме при 60–75°C до постоянной массы.

Сополимеры фракционировали экстракцией их кипящими *н*-пентаном и МЭК в течение 6 ч.

Микроструктуру и состав сополимеров стирола и гексена-1 определяли методом спектроскопии ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C. Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C растворов сополимеров в $CDCl_3$ с концентрацией ~0.02 г/мл снимали на приборе "Bruker AC-400" при 25°C с рабочей частотой 400 и 100.6 МГц соответственно. При записи спектров ЯМР ^{13}C время сканирования составляло 12–14 ч. Содержание стирола в сополимере рассчитывали из данных спектров ЯМР ^1H образцов, не растворимых в МЭК, по формуле $m_1 = 12I_{ар}/(9I_{ар} + 5I_{ал})$, где m_1 – содержание стирола, мол. %, $I_{ар}$ – интенсивность сигнала ароматических протонов (6.2–7.3 м.д.), $I_{ал}$ – интенсивность сигнала алифатических протонов (0.6–2.6 м.д.).

ММ и ММР полимеров определяли на гельхроматографе "Shimadzu", снабженном двумя колонками (PL gel, 5 мкм, 300 мм, 500 и 100 Å) при температуре 30°C. В качестве растворителя использовали ТГФ, скорость элюирования 1 мл/мин. Систему колонок калибровали по ПС-стандартам с узким ММР ($M_w/M_n \le 1.05$).

Температуру стеклования T_c и температуру плавления $T_{пл}$ сополимеров оценивали методом ДСК на анализаторе фирмы "Mettler Toledo" со скоростью нагревания 10 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по сополимеризации стирола и гексена-1 представлены в таблице. Как видно, активность каталитической системы $TiCl_4$–$Al(C_6H_{13})_3 \cdot Mg(C_6H_{13})_2$ в сополимеризации стирола и гексена-1 ниже, чем в гомополимеризации каждого из мономеров. С увеличением содержания стирола в исходной смеси мономеров активность катализа-

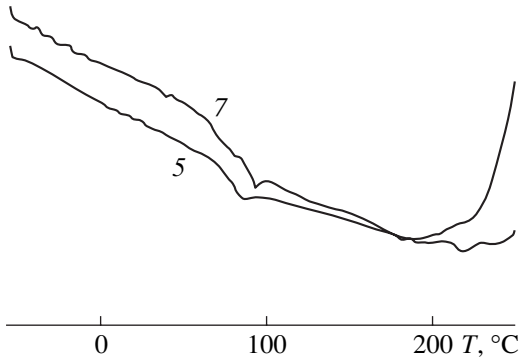


Рис. 1. Термограммы сополимеров стирола с гексеном-1. Здесь и на рис. 5 номера кривых соответствуют номерам опытов в таблице.

тора изменяется незначительно, в то время как вид сополимера меняется от каучукоподобного до порошкообразного.

В ранних исследованиях одним из основных доказательств образования сополимеров, а также методом анализа состава полученных продуктов являлось их фракционирование [19–22]. Сопоставление данных по фракционированию полученных сополимеров *н*-пентаном и МЭК показало, что с повышением содержания звеньев стирола в сополимере его растворимость в *н*-пентане уменьшается, а в МЭК – увеличивается (таблица). Это свидетельствует не только об экстракции примесей соответствующих гомополимеров, но и о частичной растворимости в МЭК сополимеров, обогащенных стиролом, а в *н*-пентане – гексеном-1. В данном случае фракционирование сополимеров не дает полной информации об их составе и строении.

Состав и строение полученных сополимеров также исследовали методами ДСК и спектроскопии ЯМР ^{13}C.

Термограммы ДСК полученных сополимеров представлены на рис. 1. Образец с высоким содержанием стирола в сополимере (рис. 1, кривая *7*) характеризуется наличием двух эндотермических пиков, соответствующих температурам стеклования (T_c = 93°C) и плавления ($T_{пл}$ = 218°C), значения которых ниже по сравнению с T_c и $T_{пл}$ изотактического ПС (таблица). Это указывает на образование сополимеров, а не смеси гомополимеров. Увеличение доли гексена-1 в сополимере постепенно понижает его T_c и $T_{пл}$ вплоть до полного исчезновения соответствующих им пиков в исследованном интервале температур (25–300°C) в сополимерах, обогащенных гексеном-1 (рис. 1, таблица). Полученные данные можно объяснить образованием в полимерной цепи блоков изотактического ПС, длина которых уменьшается с увеличением доли гексена-1 в сополимере (например, до одной–двух молекул стирола). Это в свою очередь может приводить к потере свойств (температуры плавления, стеклования), характерных для изотактического ПС [10]. Более низкая температура плавления сополимера по сравнению с изотактическим полистиролом (таблица) связана, вероятно, с уменьшением степени кристалличности [17] или длины изотактических последовательностей стирола в сополимере [29].

На рис. 2 приведен спектр ЯМР ^{13}C не растворимой в МЭК фракции сополимера гексена-1 и стирола, а также предполагаемая структура образующегося сополимера. Как видно, спектр характеризуется набором из 12 резонансных сигналов. Шесть сигналов с хим. сдвигами при 40.6 (1S), 42.9 (2S), 125.7 (6S), 127.4 (5S), 128.1 (4S) и 146.3 м.д. (3S) соответствуют звеньям стирола, а шесть других сигналов 14.1 (6H), 23.2 (5H), 28.7 (4H), 32.4 (2H), 34.6 (3H) и 40.3 м.д. (1H) – последовательностям гексена-1 в сополимере. Следует отметить, что в приведенных спектрах хим. сдвиги, соответствующие последовательностям стирол–гексен-1–стирол (SHS), стирол–гексен-1–гексен-1 (SHH), а также HSH и SSH, не обнаружены, что может быть обусловлено трудностью получения качественных спектров ЯМР ^{13}C из-за высокой вязкости анализируемых растворов даже при низкой их концентрации (~0.02 г/мл). Более того, учитывая блочную структуру образующегося сополимера, концентрации указанных выше последовательностей будут достаточно низкими, поэтому их определение в исследуемых образцах методом спектроскопии ЯМР ^{13}C может быть затруднено из-за высокой молекулярной массы сополимера ($M_w > 10^6$) [30]. С другой стороны, узкий сигнал атома бензольного кольца при 146.3 м.д. (3S), соответствующий стерическим [mmmm] пентадам изотактического ПС [17, 24, 31], а также сигнал атома углерода при 34.6 м.д. (3H), приписываемый [mmmm] пентадам изотактического полигексена-1 (рис. 3) [32, 33], указывают на наличие в сополимере блоков изотактических полистирола и полигексена-1 [24]. Учитывая изложенное, на основании данных

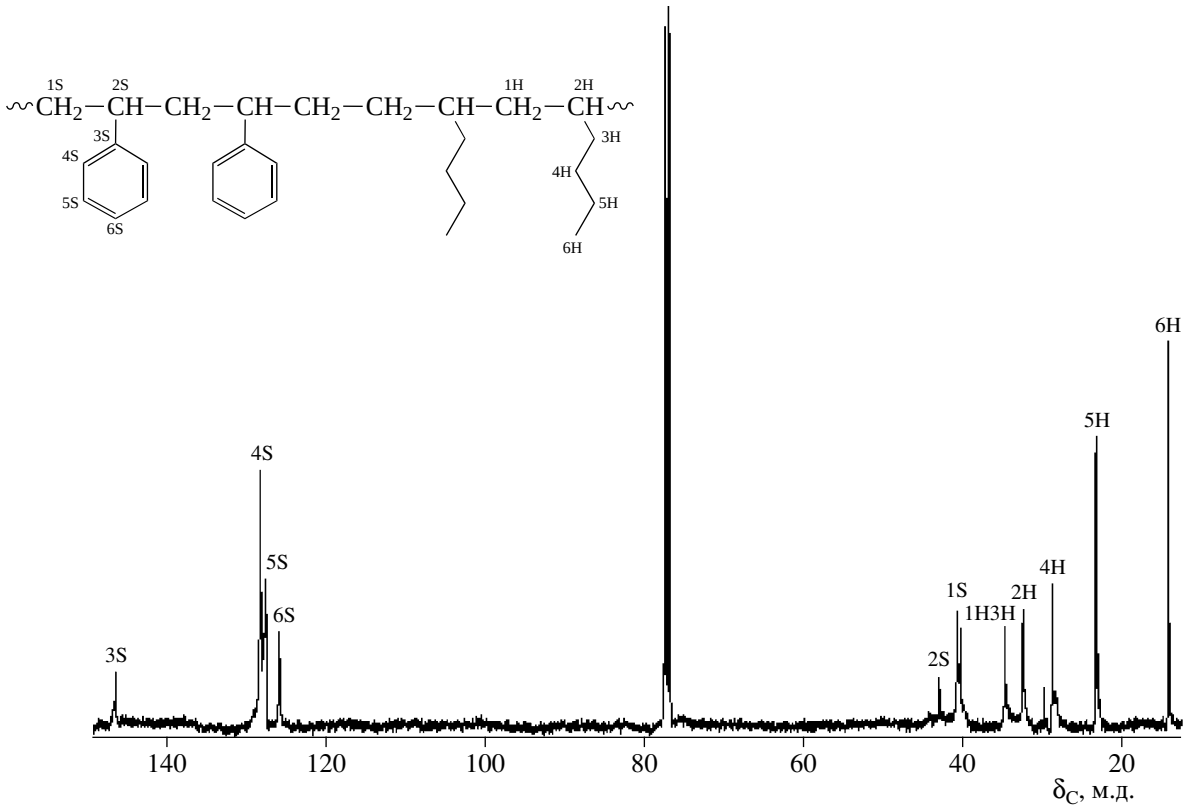


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{13}C не растворимой в МЭК фракции сополимера гексена-1 и стирола, полученного на каталитической системе $TiCl_4$–$Al(C_6H_{13})_3 \cdot Mg(C_6H_{13})_2$ (таблица, опыт 5).

спектроскопии ЯМР ^{13}C мы можем привести только предполагаемую структуру образующихся сополимеров (рис. 2).

Из спектров ЯМР ^{13}C также видно, что экстракция сополимера МЭК способствует значительному сужению сигнала 3S атома бензольного кольца за счет удаления фракции низкомолекулярного атактического ПС (рис. 3а), существенно не влияя при этом на вид сигнала 3H атома углерода, соответствующего [mmmm] пентадам изотактического полигексена-1 (рис. 3б). Более того, степень изотактичности блоков полигексена-1 в сополимере, рассчитанная по отношению интенсивности частичного сигнала атома углерода при 34.6 м.д. (3H) к интенсивности всего сигнала (33.6–34.6 м.д.) [34], составляет 65%, в то время как полигексен-1, полученный на той же каталитической системе, содержит не более 35% изотактических [mmmm] пентад [27]. Увеличение степени изотактичности последовательностей гексена-1 в сополимере по сравнению с гомополимером может быть связано с ростом стереоселективности катализатора в присутствии стирола, способного дополнительно координироваться за счет π-электронов бензольного кольца к электроноакцепторному атому переходного металла, что может приводить к модификации активных центров полимеризации in situ.

Анализ данных ГПХ полистирола, полигексена-1 и их сополимеров указывает на явное различие в форме пиков и ширине ММР (рис. 4). Если ПС и сополимер стирола с гексеном-1 характеризуются унимодальным (с расширением в низкомолекулярную область) и достаточно узким ММР, то кривая распределения полигексена-1 полимодальна, а его ММР – широкое (рис. 4). С увеличением доли гексена-1 в сополимере кривые ММР становятся бимодальными и даже полимодальными, ММ полученных сополимеров уменьшается, а ММР расширяется (рис. 5). Это, по-видимому, связано с образованием неоднородных по составу сополимеров, содержащих фракции, обогащенные одним из сомономеров и(или) наличием примесей гомополимеров. Такое поведение исследуемой каталитической системы в сополимеризации стирола с гексеном-1 обусловлено, ве-

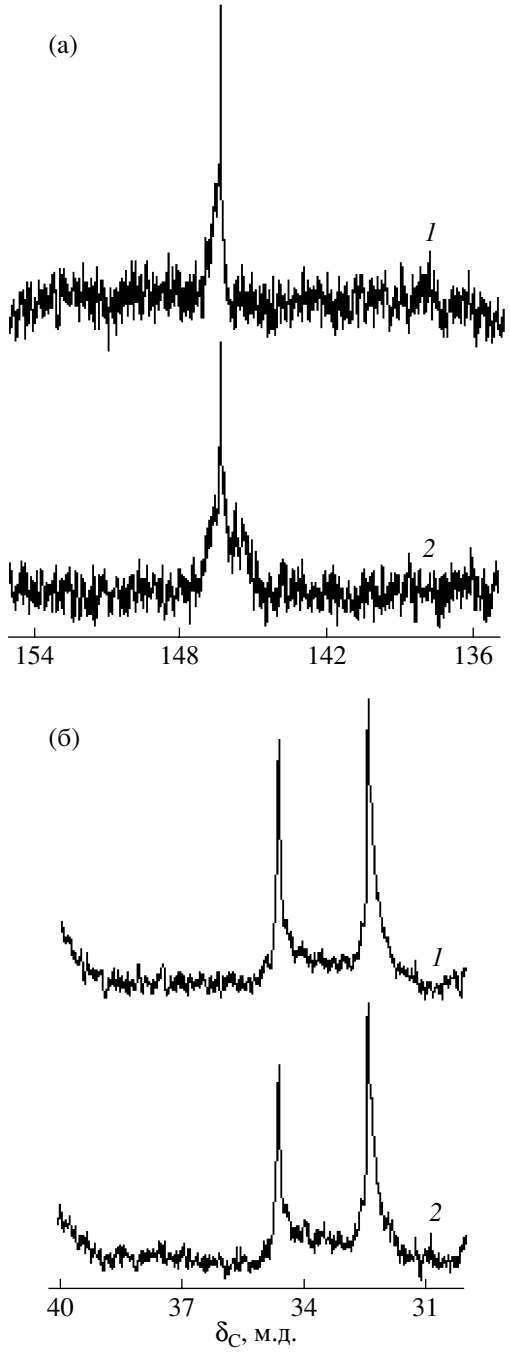


Рис. 3. Фрагменты спектров ЯМР ^{13}C: а – 3S атом углерода бензольного кольца последовательностей стирола; б – атом углерода 3H последовательностей гексена-1. *1* – Сополимер, не растворимый в МЭК; *2* – сополимер до экстракции МЭК.

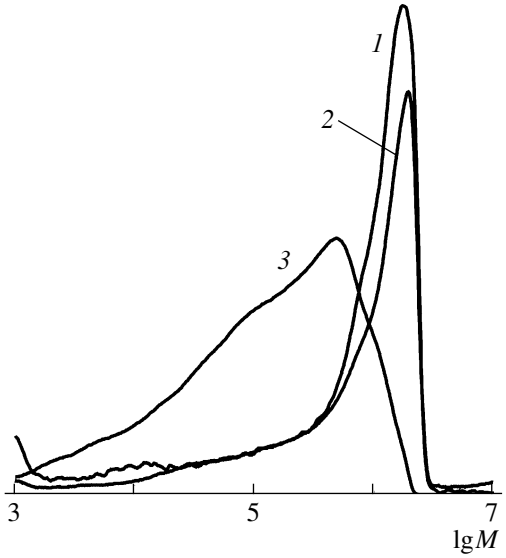


Рис. 4. Кривые ММР полимеров, полученных на каталитической системе $TiCl_4$–$Al(C_6H_{13})_3$ · · $Mg(C_6H_{13})_2$: *1* – полистирол, *2* – сополимер стирол–гексен-1 (таблица, опыт 6), *3* – полигексен-1 после экстракции МЭК. $M_w \times 10^{-6}$ = 1.51 (*1*), 1.57 (*2*) и 0.48 (*3*); M_w/M_n = 1.21 (*1*), 1.29 (*2*) и 7.10 (*3*).

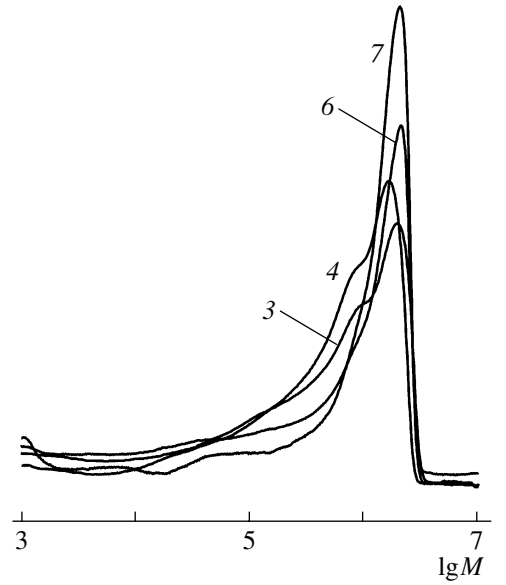


Рис. 5. Кривые ММР не растворимых в МЭК сополимеров стирола с гексеном-1. $M_w \times 10^{-6}$ = = 1.03 (*3*), 1.12 (*4*), 1.57 (*6*) и 1.63 (*7*); M_w/M_n = = 2.66 (*3*), 1.77 (*4*), 1.29 (*6*) и 1.18 (*7*).

роятно, наличием нескольких типов активных центров, отличающихся своей активностью в отношении каждого из сомономеров, что, в принципе, является общим свойством традиционных катализаторов Циглера–Натта [17, 18, 35]. Приведенные данные подтверждают образование сополимера в исследуемой системе и указывают на участие стирола в формировании или модификации активных центров полимеризации.

Для определения констант сополимеризации стирола с гексеном-1 на каталитической системе

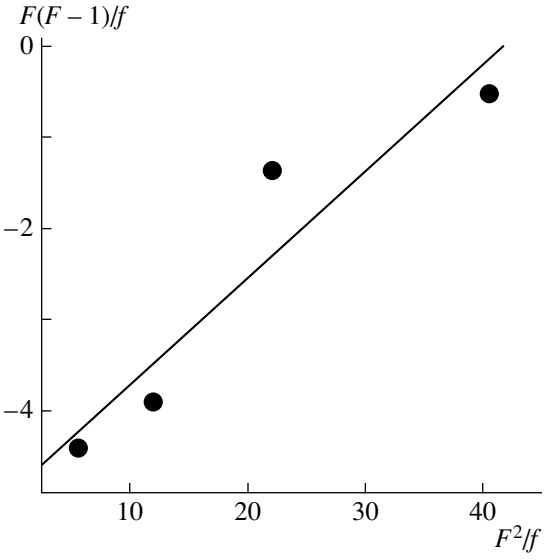


Рис. 6. Зависимость Файнемана–Росса для сополимеризации стирола (M_1) и гексена-1 (M_2) на каталитической системе $TiCl_4$–$Al(C_6H_{13})_3 \cdot Mg(C_6H_{13})_2$. $r_1 = 0.12$, $r_2 = 4.89$, $r_1r_2 = 0.59$.

$TiCl_4$–$Al(C_6H_{13})_3 \cdot Mg(C_6H_{13})_2$ использовали уравнение Файнемана–Росса [36]

$$F(F-1)/f = (F^2/f)r_1 - r_2,$$

где F и f – соответственно отношение мольных концентраций сомономеров в исходной смеси и в сополимере. Состав сополимера рассчитывали из данных спектров ЯМР ^1H. Основываясь на полученных результатах, были определены константы сополимеризации стирола (r_1) и гексена-1 (r_2), которые составили 0.12 и 4.89 (рис. 6). Необходимо отметить, что близкие значения r_1 и r_2 получены для сополимеризации стирола с 5-метилгексеном-1 ($r_1 = 0.89$, $r_2 = 3.67$) на каталитической системе α-$TiCl_3$–$AlEt_3$ при 45°C [21]. Статистический анализ, проведенный в указанной работе, показал, что при мольном соотношении стирола и 5-метилгексена-1 в равномольной смеси мономеров 50 : 50 образующийся сополимер содержит короткие блоки поли-5-метилгексена-1 (до шести молекул), разделенных одной–двумя молекулами стирола. Если мольное соотношение стирол : 5-метилгексен-1 было 80 : 20, в сополимере образовывались короткие блоки полистирола, что хорошо согласуется с полученными в настоящей работе результатами.

Таким образом, проведенные исследования показали, что каталитическая система $TiCl_4$–$Al(C_6H_{13})_3 \cdot Mg(C_6H_{13})_2$ позволяет синтезировать сополимеры стирола с гексеном-1, содержащие в своем составе 15–65 мол. % звеньев стирола. Состав и структура полученных сополимеров изучены методами ДСК, спектроскопии ЯМР и ГПХ. Установлено, что сополимеры состоят из блоков преимущественно изотактических ПС и полигексена-1, а также характеризуются достаточно высокой молекулярной массой ($M_w \sim 1 \times 10^6$–1.8×10^6) и относительно узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1.2$–2.7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Longo P., Grassi A., Oliva L.* // Makromol. Chem. 1990. B. 191. № 10. S. 2387.
2. *Ren J., Hatfield G.R.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 7. P. 2588.
3. *Oliva L., Mazza S., Longo P.* // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. № 10. P. 3115.
4. *Wu Q., Ye Z., Gao Q., Lin S.* // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. № 8. P. 1715.
5. *Longo P., Proto A., Oliva P., Sessa I., Zambelli A.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1997. V. 35. № 13. P. 2697.
6. *Xu G., Lin S.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 4. P. 685.
7. *Sernetz F.G., Mülhaupt R., Amor F., Eberle T., Okuda J.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1997. V. 35. № 8. P. 1571.
8. *Arai T., Ohtsu T., Suzuki S.* // Macromol. Rapid Commun. 1998. V. 19. № 6. P. 327.
9. *Skeril R., Sindelar P., Salajka Z., Varga V., Cisarova I., Pinkas J., Horacek M., Mach K.* // J. Macromol. Catalysis A. 2004. V. 224. № 1–2. P. 97.
10. *Yokota K., Kohsaka T., Ito K, Ishihara N.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. № 21. P. 5041.
11. *Rabagliati F.M., Cancino R.A., Martinez de Ilarduya A.M., Munoz-Guerra S.* // Eur. Polym. J. 2005. V. 41. № 5. P. 1013.
12. *Capacchione C., Proto A., Ebeling H., Mulhaupt R., Okuda J.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2006. V. 44. № 6. P. 1908.
13. *Kirillov E., Razavi A., Carpentier J.-F.* // J. Macromol. Catalysis, Chemical. 2006. V. 249. P. 230.

14. *Черновская Р.П., Лебедев В.П., Минскер К.С., Разуваев Г.А.* // Высокомолек. соед. А. 1964. Т. 6. № 7. С. 1313.

15. *Разуваев Г.А., Минскер К.С., Шапиро И.* // Высокомолек. соед. А. 1962. Т. 4. № 12. С. 1833.

16. *Lin S., Xu G.* // Polymer. 1996. V. 37. № 3. P. 421.

17. *Talapatra S., Rao P.V.C., Ravindranathan M.* // Eur. Polym. J. 1998. V. 35. № 6. P. 1073.

18. *Soga K., Yanagihara H.* // Macromolecules. 1989. V. 22. № 7. P. 2875.

19. *Overberger C.G., Miyamichi K.* // J. Polym. Sci. A. 1963. V. 1. P. 2021.

20. *Baker B., Tait P.J.T.* // Polymer. 1967. V. 8. P. 225.

21. *Anderson I.H., Burnett G.M., Tait P.J.T.* // J. Polym. Sci. 1962. V. 56. P. 391.

22. *Kissin Yu.V., Goldfarb Yu.A., Krentsel B.A., Uyliem H.* // Eur. Polym. J. 1972. V. 8. № 3. P. 487.

23. *Rabagliati F.M., Cancino R.A., Rodriguez F.J.* // Polym. Bull. 2001. V. 46. № 6. P 427.

24. *Gao F., Lin S.* // J. Polym.Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 14. P. 2909.

25. *Gaponik L.V., Antipova A.M., Morozova T.K., Mardykin V.P.* // J. Appl. Polym. Sci. 1989. V. 38. P. 1975.

26. *Антипова А.М., Морозова Т.К., Гапоник Л.В., Мардыкин В.П.* // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 3. С. 182.

27. *Василенко И.В., Костюк С.В., Гапоник Л.В., Капуцкий Ф.Н.* // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. № 2. С. 295.

28. *Мардыкин В.П., Гапоник Л.В., Морозова Т.К.* // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1987. № 2. С. 67.

29. *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.

30. *Ечевская Л.Г., Захаров В.А., Семиколенова Н.В., Микенас Т.Б., Соболев А.П.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 3. С. 390.

31. *Schellenberg J., Tomotsu N.* // Prog. Polym. Sci. 2002. V. 27. № 9. P. 1925.

32. *Asakura T., Demura M., Nishiyama Y.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 9. P. 2334.

33. *Asanuma T., Nishimori Y., Ito M., Uchikawa N., Shiomura T.* // Polym. Bull. 1991. V. 25. № 5. P. 567.

34. *Kothandaraman H., Saroja Devi M.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. № 7. P. 1283.

35. *Сигаева Н.Н., Широкова Е.А., Муллагалиев И.Р., Ионова И.А., Будтов В.П., Монаков Ю.Б.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 8. С. 1269.

36. *Fineman F., Ross S.D.* // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. № 2. P. 259.

Copolymerization of Styrene and 1-Hexene with a $TiCl_4$–$Al(C_6H_{13})_3$ · $Mg(C_6H_{13})_2$ Catalytic System

I. V. Vasilenko, S. V. Kostyuk, L. V. Gaponik, and F. N. Kaputskii

Research Institute of Physicochemical Problems, Belarussian State University, Leningradskaya ul. 14, Minsk, 220030 Belarus

e-mail: kostjuks@bsu.by

Abstract—The copolymerization of styrene and 1-hexene with the $TiCl_4$–$Al(C_6H_{13})_3$ б $Mg(C_6H_{13})_2$ catalytic system has been investigated. The microstructure of polymer chains, molecular-mass characteristics, and thermophysical properties of the resulting copolymers have been studied. These copolymers contain 15 to 65 mol % styrene and mostly consist of isotactic polystyrene and poly(1-hexene) blocks.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 4, с. 625–632

УДК 541.64:547(245+246)

СИНТЕЗ ПОЛИФЕНИЛГЕРМАНОСИЛАНОВ И ПОЛИФЕНИЛГЕРМАНОКАРБОСИЛАНОВ[1]

© 2007 г. Н. А. Попова*, Н. Н. Молоткова, М. Г. Кузнецова*, А. А. Савицкий*, В. И. Жунь*, О. Л. Лепендина***, Б. М. Ужинов******

**Федеральное государственное унитарное предприятие "Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений"*
111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38
***Институт пластических масс им. Г.С. Петрова*
111024 Москва, Перовский пр., 35
****Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук*
119991 Москва, ул. Вавилова, 28
*****Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет*
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 20.04.2006 г.
Принята в печать 15.11.2006 г.

Фенилзамещенные полигерманосиланы и полигерманокарбосиланы синтезированы по реакции Вюрца–Киппинга дехлорированием смесей дихлорфенилсиланов ($PhSi(R)Cl_2$ (R = H, Ph, винил) и дифенилдихлоргермана в присутствии ультрамелкодисперсной суспензии натрия. Синтезированные полимеры исследованы методами рентгенофлуоресцентного анализа, спектроскопии ИК-Фурье, УФ и ЯМР ^1H, ЯМР ^{13}C, ЯМР ^{29}Si. Максимумы пиков УФ-спектров полимеров в растворах в ТГФ находятся в интервале длины волн 300–375 нм. Под действием УФ-облучения с длиной волны 320–380 нм наблюдалась фотолюминесцентная эмиссия с максимумами пиков в диапазоне 380–470 нм. Методом эксклюзионной хроматографии показано, что все полимеры и сополимеры имеют узкую форму кривой ГПХ, а индекс полидисперсности не превышает 1.5. По данным динамического ТГА, уменьшение массы этих полимеров уже при 500°C достигает 80%. В результате формирования разветвленных структур винилзамещенные сополимеры имеют более широкую форму кривой ГПХ (индекс полидисперсности ~6), а выход неорганического остатка при 900°C составляет 40%.

π-Сопряженные полимеры, применяемые при производстве электролюминесцентных приборов с тонкослойными покрытиями, привлекают все большее внимание, как с точки зрения теоретических исследований, так и в связи с возможностью использования в производстве плоских дисплеев и светоизлучающих диодов [1–4]. По сравнению с неорганическими фотолюминесцентными материалами и органическими мономерами [5–8] фотолюминесцентные полимерные материалы имеют ряд преимуществ, в частности возможность реализации трех основных цветов (красный, зеленый, голубой) за счет контроля π-π*-перехода путем направленного регулирования строения и состава полимерных молекул. Несмотря на то, что полимерные источники красного и зеленого цвета, имеющие долговременную стабильность и хорошие эксплуатационные характеристики, уже разработаны, до сих пор существует настоятельная потребность в надежных излучателях голубого цвета. Известно [9–11], что ряд органических полимеров с фенильными заместителями и фениленовыми группами в основной цепи способны не только флуоресцировать в голубой области видимой части спектра, но и изменять длину волны эмиссии благодаря процессам переноса энергии. При создании голубых светоизлучающих диодов по полимерной технологии наиболее важной проблемой является возможность π-π-взаимодействия полимеров в твердом состоянии, способствующего появлению дополнительной полосы

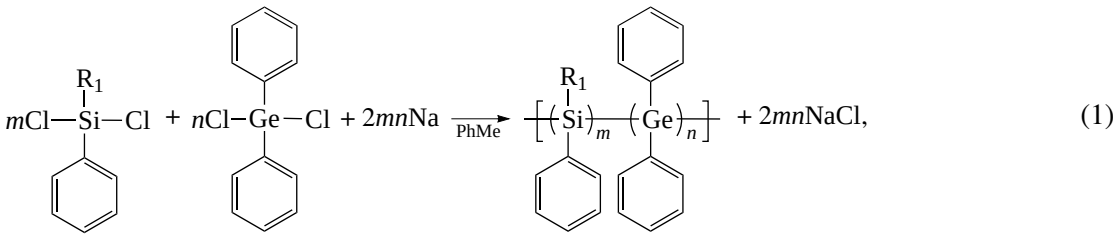
[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 04-03-32553 и 05-03-42749).

E-mail: popova-n@yandex.ru (Попова Нина Александровна).

излучения в длинноволновой области, и падение качества излучения. В ряде работ показано [12–15], что создание новых классов кремнийорганических полимеров с ароматическими группами, так называемых альтернативных полимеров на основе кремния, позволяет добиться флуоресценции голубого цвета относительно высокого качества благодаря участию *d*-орбиталей атомов кремния и понижению уровня LUMO. В настоящей работе синтезированы кремний-, германийорганические сополимеры с фенильными и другими органическими заместителями, имеющими как π-, так и σ-сопряженные связи, и исследована возможность их использования в качестве материалов, излучающих голубой свет.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакцию дехлорирования смесей фенилдихлорсиланов и дифенилдихлоргермана осуществляли в инертной атмосфере в среде толуола с использованием в качестве дехлорирующего агента ультрамелкодисперсной суспензии натрия с размером частиц ~10 мкм. Поскольку исходные соединения, промежуточные продукты синтеза и конечные полимеры неустойчивы на воздухе, синтез и выделение проводили в среде осушенного аргона. Толуол кипятили над бензофеноном с натрием и перегоняли непосредственно перед использованием. После окончания синтеза нерастворимые продукты отделяли на закрытом фильтре Шота в инертной атмосфере, а затем обрабатывали изопропиловым спиртом.



(1)

где R_1 = H, $CH{=}CH_2$, Ph.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрофотометре "Perkin-Elmer" (модель 1710), образцы готовили в виде пленок из раствора в гептане на окошках KBr или в виде таблеток, запрессованных с KBr.

Спектры ЯМР на ядрах ^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si полимеров измеряли на спектрометре АМ-360 фирмы

Таблица 1. Условия синтеза, элементный состав полимеров и выход керамического остатка при их пиролизе

Полимер, сополимер	Исходные мономеры (моли)	Условия синтеза*		Цвет	Выход полимера, %	Содержание **, %		Температура начала разложения, °C	Выход керамического остатка, % (950°C, N_2)
		T, °C*	время, ч			Si	Ge		
Полисилан	Ph_2SiCl_2	120	2	Белый	97.4	22.0/18.4	–	400	5.5
Полигерман	Ph_2GeCl_2	125	3	Бежевый	83.6	–	27.8/31.7	380	0.6
Сополимер 3	Ph_2SiCl_2 (4) + Ph_2GeCl_2 (1)	125	2	Коричневый	98.3	17.0/11.7	6.9/7.6	380	12.8
Сополимер 4	Ph_2SiCl_2 (1) + Ph_2GeCl_2 (1)	125	3	Бежевый	92.3	7.8/6.8	19.2/17.7	380	3.7
Сополимер 5	Ph_2SiCl_2 (2) + $PhHSiCl_2$ (2) + + Ph_2GeCl_2 (1)	110	10	Бежевый	96.5	18.2/14.9	10.5/9.0	300	23.4
Сополимер 6	Ph_2SiCl_2 (2) + $PhVinSiCl_2$ (2) + + Ph_2GeCl_2 (1)	120	3	Светло-коричневый	98.8	16.3/13.5	7.6/8.7	390	33.6

* Температура реакции лимитируется температурой кипения реакционной массы.
** В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено.

"Bruker". В качестве растворителя использовали дейтеробензол. Химические сдвиги приведены относительно тетраметилсилана.

Количественный анализ содержания кремния и германия выполняли методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре марки VRA-30. Содержание германия определяли по способу внешних стандартов с разбавлением.

Спектры поглощения растворов полимеров в ТГФ концентрацией 10^{-3} осново-моль/л записывали на спектрофотометре SP-3100 фирмы "Shimatzu". Спектры флуоресценции снимали на спектрофлуориметре "Эллимин-ММ" при облучении УФ-светом длиной волны 320–380 нм. Концентрация растворов полимеров в ТГФ составляла 10^{-3} осново-моль/л.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров оценивали методом эксклюзионной хроматографии в ТГФ с использованием УФ-детектора и ПС-калибровки. Термические характеристики образцов полимеров определяли с помощью термоанализатора "Mettler Toledo Star SW" при скорости нагревания 10 град/мин до 1100°C в атмосфере сухого азота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По реакции Вюрца–Киппинга синтезирован ряд гомо- и сополимеров с фенильными заместителями, основная цепь которых состоит из атомов кремния и германия (табл. 1). С целью получения сополимеров, имеющих функциональные боковые заместители (H, винил), способные участвовать в реакциях формирования межмолекулярных сшивок, в реакционную смесь вводили фенилдихлорсилан (сополимер 5) и фенилвинилдихлорсилан (сополимер 6).

Как следует из табл. 1, реакция дехлорирования проходит очень быстро до полного исчезновения металлического натрия, за исключением синтеза сополимера 5, для которого время реакции составило 10 ч. Выход во всех опытах превышал 83%, выделенные полимеры представляли собой однородные порошки от белого до коричневого цвета в зависимости от содержания германия. Согласно данным элементного анализа, соотношение атомов кремния и германия практически идеально совпадало с мольным соотношением моносиланов и моногерманов в ис-

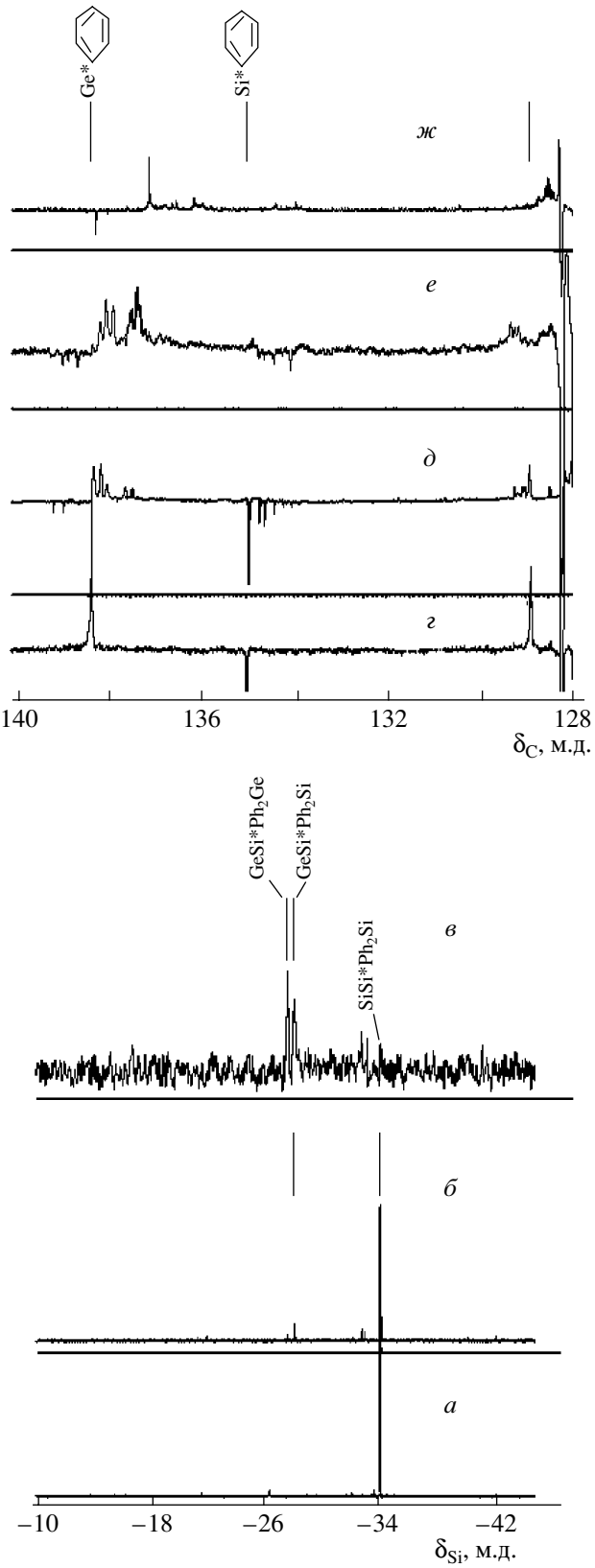


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{29}Si (а–в) и ЯМР ^{13}C (г–ж) перфенилированного полисилана (а, г), сополимеров 3 (б, д) и 4 (в, е), а также перфенилированного полигермана (ж).

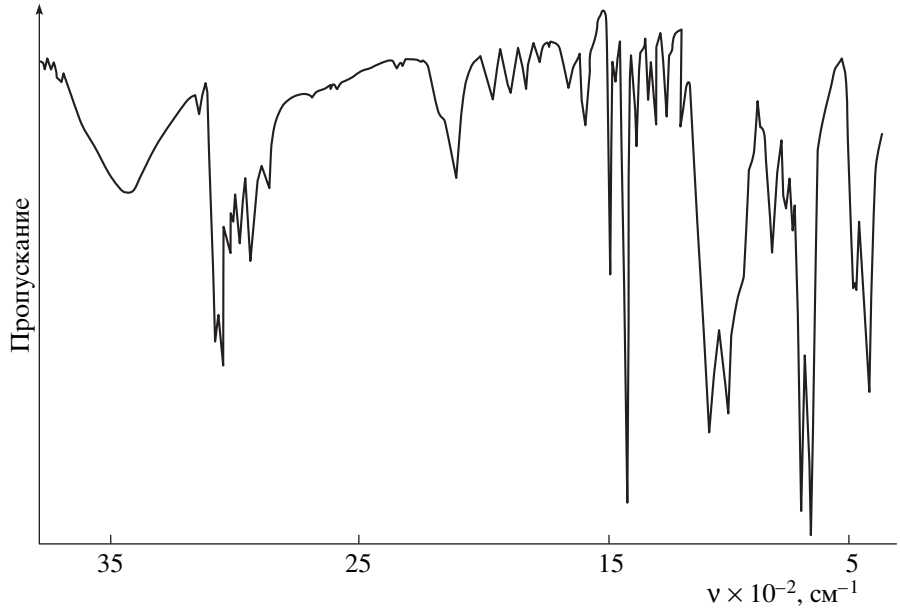


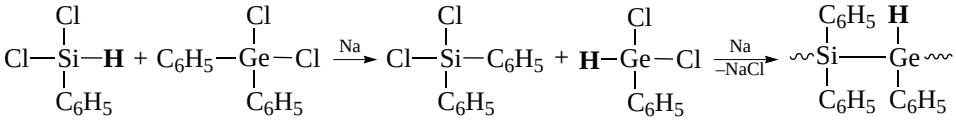
Рис. 2. ИК-спектр сополимера 5.

ходной смеси (полимеры 1 и 2, сополимеры 4 и 5); в сополимерах 3 и 6 содержание кремния было несколько выше расчетного.

Строение перфенилированных полисилана, полигермана, а также гетерополимеров смешанного строения (сополимеры 3 и 4) подтверждается данными ЯМР на ядрах ^{13}C и ^{29}Si. Так, в спектре ЯМР ^{29}Si чистого полидифенилсилана (рис. 1, спектр *а*) присутствует единственный сигнал –34.9 м.д., соответствующий атомам кремния во фрагменте $Si\underline{Si}^{*}(Ph)_2Si$. В спектре сополимера 3 (рис. 1, спектр *б*) появляются два новых сигнала в области δ_{Si} = –27.96 и –28.09 м.д., обусловленные резонансом атомов кремния во фрагментах $Ge\underline{Si}^{*}(Ph)_2Si$ и $Ge\underline{Si}^{*}(Ph)_2Ge$ соответственно. В сополимере 4 полисилановые цепочки, содержащие три и более последовательно соединенных атомов кремния, исчезают полностью (рис. 1, спектр *в*), а основными структурными звеньями в полимере являются фрагменты, состоящие из последовательно чередующихся атомов германия и кремния и двух атомов кремния. Полученные результаты находятся в полном соответствии с данными спектров ЯМР ^{13}C (методика APT). Наиболее информативные – хим. сдвиги α-атомов углерода фенильных заместителей. По положению таких сигналов можно судить о строении и составе исследуемых полимеров. Как видно из рис. 1 (спектр *г*), в спектре ЯМР ^{13}C чистого полидифенилсилана α-атому углерода фенильной группы при кремнии соответствует сигнал 135 м.д. В этой же области резонируют четвертичные атомы углерода ($Si\underline{C}^{*}_{Ph}$) сополимера 3 (рис. 1, спектр *д*). Кроме того, в области 139 м.д. появляются сигналы фенильных заместителей при атомах германия. В сополимере 4 (табл. 1, рис. 1, спектр *е*) присутствуют близкие по величинам интегральных интенсивностей сигналы α-атомов углерода фенильных групп, связанных с атомами как кремния, так и германия, что служит дополнительным подтверждением однородности строения этого сополимера. Следует отметить, что в полидифенилгермане (рис. 1, спектр *ж*) наблюдается только один сигнал при 138.3 м.д., обусловленный резонансом α-атомов углерода фенильных заместителей в группах $Ge–Ph_2$. Узкая форма сигналов указывает на небольшой размер молекул этих гомополимеров, а поскольку в спектрах полифенилсилана и полифенилгермана мы не наблюдали сигналов концевых алкоксигрупп, образующихся при обработке реакционной массы изопропиловым спиртом, наиболее вероятно, что выделенные соединения представляют собой циклические пятичленные продукты (Si_5Ph_{10} и Ge_5Ph_{10}).

В ИК-спектре сополимера 5, полученного с использованием гидридзамещенного мономера (рис. 2), помимо полос, характерных для фрагментов ≡Si–Ph и ≡Ge–Ph (табл. 2), наблюдаются

полосы, соответствующие валентным колебаниям групп ν_{Ge-H} (2100 $см^{-1}$) и ν_{Si-H} (2150 $см^{-1}$). Интенсивность полосы 2150 $см^{-1}$ значительно меньше, и она проявляется в спектре в виде плеча с частотой 2100 $см^{-1}$. Очевидно, что в ходе реакции дехлорирования смеси хлорсиланов и дифенилдихлоргермана протекает побочная реакция радикального обмена гидридных и фенильных заместителей между мономерами по схеме



(2)

Аналогичная реакция обмена между моносиланами и моногерманами наблюдалась и ранее для фенилпроизводных силанов и германов [16]. Возможно, что обменные процессы между заместителями атомов Si и Ge соседних макромолекул протекают и на более поздних стадиях поликонденсации.

Введение в реакционную массу винилфенилдихлорсилана с целью получения реакционноспособного фенилированного полигерманосилана не привело к желаемому результату, поскольку в присутствии суспензии натрия происходило преждевременное раскрытие ненасыщенных связей винильных заместителей, и в результате с хорошим выходом был выделен разветвленный полимер смешанного полигерманокарбосиланового строения, представляющий интерес как флуоресцирующий полимер и прекурсор для мультикомпонентной керамики.

Структурные особенности серии синтезированных фенилгерманосиланов хорошо согласуются с результатами исследований молекулярно-массового состава (табл. 3) и термогравиметрических характеристик (рис. 3). У полифенилсилана, полифенилгермана и сополимеров 3 и 4 распределение узкое с индексом полидисперсности не выше 1.5 (табл. 3). Соответственно, эти линейные полимеры после пиролиза до 950°C в инертной атмосфере дают незначительный выход керамического остатка, хотя все они термически стабильны до 380–400°C, а требование к термостойкости полимеров (>200°C) является существенным при производстве флуоресцирующих полимерных покрытий. У разветвленного сополимера 5, модифицированного гидридными группами, форма кривой ГПХ более широкая, соответственно наблюдается более высокий выход неорганического остатка после пиролиза (рис. 3). Для сильно разветвленного полигерманокарбосилана (сополимер 6) также характерна широкая форма кривой ГПХ с высокой долей высокомоле-

Таблица 2. Основные полосы поглощения, наблюдаемые в ИК-спектрах полимеров

ν, $см^{-1}$	Отнесение
1083	$\delta_{Ge-C_6H_5}$
1120	$\delta_{Si-C_6H_5}$
1120 (расщепленная)	$\delta_{C_6H_5-Si-C_6H_5}$
1244	$\delta_{Ge-C\ (C_6H_5)}$
1250–1330	$\delta_{C-H\ (C_6H_5)}$
1480–1590	$\delta_{C-C\ (C_6H_5)}$
3015–3080	$\nu_{C-H\ (C_6H_5)}$
1430, 1480, 1580	$\delta_{C-C\ (C_6H_5)}$
3047, 3065, 3134	$\nu_{C-H\ (C_6H_5)}$
1092	$\delta_{Si-C_6H_5}$, $\delta_{Ge-C_6H_5}$
1427, 1484	$\delta_{C-C\ (C_6H_5)}$
3016, 3047, 3068	$\nu_{C-H\ (C_6H_5)}$
998	$\delta_{Ge-C_6H_5}$
1024	$\delta_{Si-C_6H_5}$
1428, 1482, 1566	$\delta_{C-C\ (C_6H_5)}$
3026, 3061, 3082	$\nu_{C-H\ (C_6H_5)}$

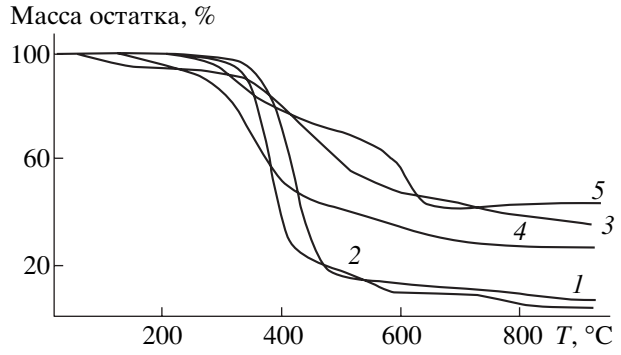


Рис. 3. Кривые ТГА полифенилсилана (*1*), полифенилгермана (*2*), сополимера 6 (*3*), сополимера 5 (*4*) при нагревании в атмосфере азота и сополимера 5 на воздухе (*5*).

кулярной составляющей (табл. 3, сополимер 6), при этом кривая уменьшения массы более пологая, а выход твердого остатка пиролиза достигает 40%. Испытания гидридзамещенного сополимера 5 в окислительной среде показали, что выход неорганического остатка повышается на 20% по сравнению с выходом в инертной атмосфере. Это указывает на способность сополимера 5 отверждаться в окислительных средах за счет формирования гермоксановых мостиков и формировать сшитые полимеры с повышенной термической стабильностью.

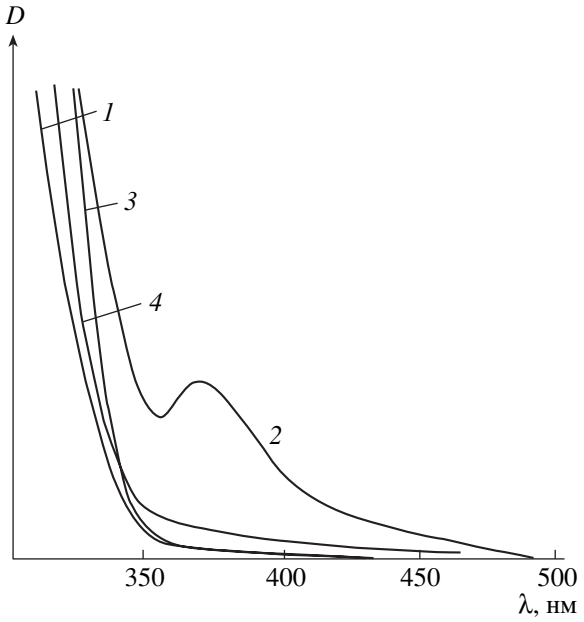


Рис. 4. Спектры поглощения полифенилсилана (*1*), сополимера 4 (*2*), сополимера 5 (*3*) и сополимера 6 (*4*).

При исследовании синтезированных полимеров методом УФ-спектроскопии (рис. 4) обнаружено, что все сополимеры, кроме сополимера 4, поглощают в ультрафиолетовой части света и имеют полосы с максимумами в области 300–325 нм, в то время как в УФ-спектре сополимера 4 появляется вторая хорошо разрешенная полоса поглощения с $\lambda_{макс}$ ~ 375 нм.

Под действием фотооблучения с $\lambda_{возб}$ = 330 нм гидрид- и винилмодифицированные сополимеры 5 и 6 флуоресцируют в области 400–480 нм, соответствующей голубой части спектра (рис. 5а). Аналогичное светло-голубое свечение мы на-

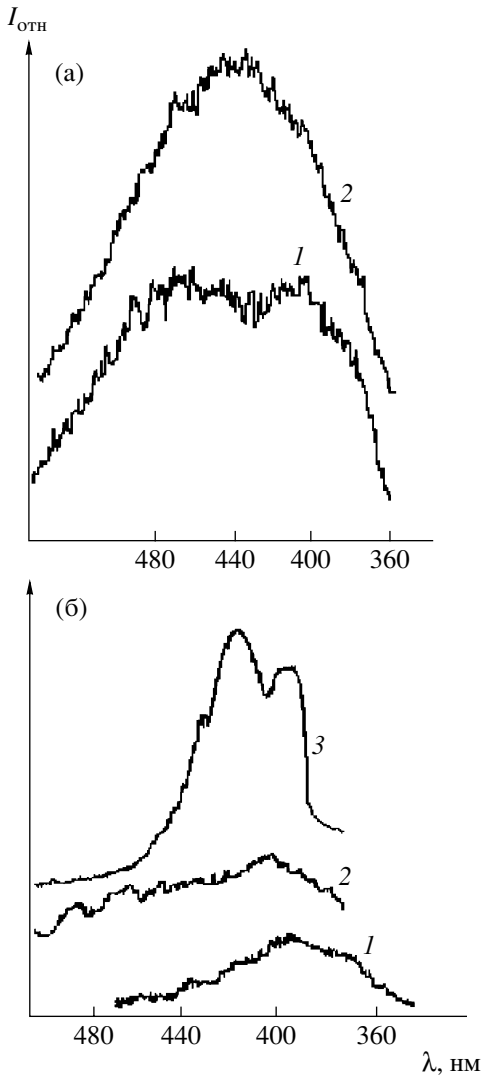


Рис. 5. Спектры флуоресценции: а – сополимеры 5 (*1*) и 6 (2); $\lambda_{возб}$ = 330 нм; б – полифенилгерман (*1*), сополимеры 3 (*2*) и 4 (*3*); $\lambda_{возб}$ = 320 (*1*), 330 (*2*) и 380 нм (*3*).

Таблица 3. Молекулярно-массовые и флуоресцентные свойства полимеров

Полимер, сополимер	M_n	M_w	M_z	M_w/M_n	λ, нм		Цвет излучения
					возбуждения	флуоресценции	
Полисилан	370	570	1200	1.54	–	–	–
Полигерман	380	560	850	1.47	320	400	Голубой
Сополимер 3	360	520	770	1.44	330	400	»
Сополимер 4	320	450	670	1.41	380	390; 410	Сине-фиолетовый
Сополимер 5	410	650	1100	1.58	330	400–480	Бледно-голубой
Сополимер 6	680	4200	44600	6.18	330	440	»

блюдали для перфенилированного полигермана и сополимера 3 (рис. 5б), подвергнутых воздействию УФ-облучения с $\lambda_{возб}$ = 320 и 330 нм. Спектры флуоресценции этих полимеров имеют широкие полосы с $\lambda_{макс}$ ~ 400 нм. При УФ-облучении ($\lambda_{возб}$ = 380 нм) сополимера 4 мы наблюдали очень интенсивное свечение сине-фиолетового цвета, а его спектр (рис. 5б) в отличие от спектров других полимеров имеет два характеристических максимума флуоресценции с λ = 390 и 410 нм, что указывает на возможность существования двух несопряженных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., Mackay K.* // Nature (London). 1990. V. 347. № 6293. P. 539.
2. *Gystafasson G., Cao Y., Treacy G.M., Klavetter F., Colaneri N., Heeger A.* // Nature (London). 1992. V. 357. № 6378. P. 477.
3. *Berggrenm M., Inganas O., Gustafsson G., Rasmusson J.* // Nature (London). 1994. V. 372. № 6505. P. 444.
4. *Kraft A., Grimsdale A.C., Holmes A.B.* // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1998. V. 37. № 4. P. 402.
5. *Zhang C., Seggern H., Kraabel B., Schmidt H.W., Heeger A.* // Synth. Met. 1994. V. 62. № 1. P. 35.
6. *Fisher T.A., Lidzey D.G., Pate M.A., Weaver M.S., Whittaker D.M.* // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. № 10. P. 1355.
7. *Chang S.C., Bharathan J., Yang Y., Helgeson R., Wudl F., Ramey M.B.* // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. № 18. P. 2561.
8. *Lupton J.M., Samuel I.D.W., Beavington R., Burn P.L., Bassler H.* // Adv. Mater. 2001. № 4. P. 258.
9. *Scin S.H., Oh D.J., Kim H.K.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2000. V. 349. № 5. P. 423.
10. *Setayesh S., Marsitzky D., Mullen K.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 6. P. 2016.
11. *Setayesh S., Grimsdale A.C., Weil T., Enkelmann V.* // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 5. P. 946.
12. *Yang Z., Sokolik I., Karasz F.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 5. P. 1188.
13. *Kim H.K., Ryu M.-K., Kim K.D., Lee S.-M.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 4. P. 1114.
14. *Jung S.H., Kim H.K., Kim S.H., Jeoung S.C.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 25. P. 9277.
15. *Yoshino Y., Nichihara Y., Ootake R., Fujii A., Ozaki M., Yoshino K., Kim H.K., Baek N.S., Choi S.K.* // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. № 12. P. 6061.
16. *Лахтин В.Г., Куракаева Н.А., Мидько А.А., Пятова Ю.И., Чернышев Е.А.* М., 2003. 14 с. Деп. в ВИНИТИ 17.10.03, № 1850.

Synthesis of Poly(phenylgermanosilanes) and Poly(phenylgermanocarbosilanes)

N. A. Popova[a], N. N. Molotkova[b], M. G. Kuznetsova[a], A. A. Savitskii[a], V. I. Zhun'[a], O. L. Lependina[c], and B. M. Uzhinov[d]

[a] *Federal State Unitary Enterprise, State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, sh. Entuziastov 38, Moscow, 111123 Russia*

[b] *Petrov Plastics Institute, Perovskii proezd 35, Moscow, 111024 Russia*

[c] *Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, ul. Vaviliva 28, Moscow, 119991 Russia*

[d] *Faculty of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

e-mail: popova-n@yandex.ru

Abstract—Phenyl-substituted poly(germanosilanes) and poly(germanocarbosilanes) have been synthesized through the Wurtz–Kipping reaction via dechlorination of mixtures of dichlorophenylsilanes ($PhSi(R)Cl_2$, where R = H, Ph, or vinyl) with diphenyldichlorogermane in the presence of an ultradisperse sodium suspension. The polymers thus synthesized have been investigated by X-ray fluorescence analysis; FTIR and UV spectroscopy and ^{1}H, ^{13}C, and ^{29}Si NMR spectroscopy. The peak maxima in the UV spectra of the polymers dissolved in THF are in the wavelength range of 300–375 nm. Under the effect of UV irradiation with a wavelength of 320–380 nm, photoluminescence emission peaking in the range of 380–470 nm is observed. Size exclusion chromatography indicates that all the (co)polymers under examination are characterized by a narrow GPC curve and their polydispersity indices are no larger than 1.5. According to dynamic TGA data, the weight loss of the polymers reaches 80% even at 500°C. Owing to formation of branched structures in vinyl-substituted copolymers, the GPC curves widen (the polydispersity index is ~6), while the yield of an inorganic residue at 900°C amounts to 40%.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 4, с. 633–638

УДК 541.64:547.8

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛАЗОЛОВ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИЕЙ ПОЛИВИНИЛГАЛОГЕНИДОВ

© 2007 г. В. А. Круглова, Л. М. Добрынина, Л. И. Верещагин

Иркутский государственный университет
664003 Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Поступила в редакцию 15.03.2006 г.
Принята в печать 15.11.2006 г.

Изучена реакция образования азолсодержащих полимеров путем нуклеофильного замещения галогена в поливинилгалогенидах на азольную группу с использованием в качестве реагентов солей различных азолов. Максимальная степень азолирования достигнута при взаимодействии полимерных субстратов с натриевой солью 4-нитро-1,2,3-триазола. Одновременно с замещением галогена на азольный фрагмент в условиях реакции неизбежно протекает дегидрогалогенирование, причем интенсивность обоих процессов существенно зависит от основности азолат-аниона, температуры и продолжительности реакции.

Полимерные производные винилазолов обладают широким спектром практически полезных свойств: комплексообразующей и сорбционной способностью, каталитической и разнообразной физиологической активностью и другими [1–3]. Введение в полимерную цепь таких высокоэнергоемких фрагментов, как функционально замещенные триазольные и тетразольные циклы [4–6], представляет несомненный интерес при создании потенциальных связующих взрывчатых, газогенерирующих и топливных композиций. В то же время синтез этих полимеров часто осложняется труднодоступностью соответствующих винилазольных мономеров или неспособностью некоторых из них к полимеризации. В отличие от хорошо известного и легко полимеризующегося 1-винилтетразола [7, 8] N-винильные производные вицинального и симметричного нитротриазолов являются малодоступными мономерами, которые к тому же не склонны к полимеризации ни по радикальному, ни по анионному механизму, а такой мономер, как 1-винил-5-трифторметилтетразол, вообще не известен. В подобных случаях подходящим способом синтеза полимерных производных винилазолов может быть химическая модификация функциональных групп других полимеров. Однако в литературе имеются сведения о получении таким путем лишь полимеров и сополимеров С-винилтетразола по реакции циклоприсоединения при взаимодействии нитрильных групп ПАН с различными азидами [9, 10]. Известно также, что ПВХ может вступать в реакцию нуклеофильного замещения атома хлора при взаимодействии с такими реагентами, как азиды натрия и лития [11, 12] и тиофенолят натрия [13]. Это позволило нам предположить возможность синтеза полимеров N-винилазолов путем полимераналогичных превращений поливинилгалогенидов (**ПВГ**) по реакции нуклеофильного замещения галогена на азольный цикл.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В реакции использовали промышленный ПВХ, полученный эмульсионной полимеризацией на Усольском объединении “Химпром”. Поливинилбромид (**ПВБ**) получали в автоклаве инициированной ДАК полимеризацией в массе винилбромида, предварительно синтезированного дегидробромированием 1,2-дибромэтана водно-спиртовой щелочью при нагревании. Молекулярные массы ПВХ и ПВБ, по данным вискозиметрии, составляли 6.5×10^4 и 1.1×10^5 соответственно. Константы K и α для ПВГ в циклогексаноне взяты из работы [14].

Синтез солей азолов осуществляли взаимодействием азола, предварительно очищенного возгонкой в вакууме, со щелочью в спиртовой среде. Обезвоживание солей, содержащих кристаллизационную воду, проводили азеотропной отгонкой с бензолом и лиофильной сушкой. Состав солей контролировали потенциометрическим титрованием.

E-mail: kruglova@chem.isu.ru (Круглова Виктория Александровна).

Реакцию модификации ПВГ осуществляли в продутых азотом запаянных ампулах при нагревании смеси реагентов в растворителе, предварительно очищенном по стандартной методике [15].

Полученные полимеры выделяли высаждением в воду (или в разбавленный раствор HCl), переосаждали из ДМФА (или из ацетона) в воду и сушили в вакууме до постоянной массы. В ряде случаев после выделения полимера в оставшемся растворе (в совокупности с промывными водами) определяли количество не вступившей в реакцию соли азола методом потенциометрического титрования с использованием 0.1 М раствора HCl в качестве титранта. Мольный состав продуктов реакции вычисляли по данным элементного анализа на азот и хлор. Ниже приведены примеры конкретных синтезов.

Модификация ПВХ натриевой солью тетразола

0.5 г ПВХ растворяли в 10 мл N-метилпирролидона, раствор заливали в ампулу, вносили 1.55 г тетразолата натрия, содержимое продували аргоном и ампулу запаивали. После выдерживания при 90°C в течение 12 ч ампулу вскрывали, полимер высаждали в десятикратный избыток воды и переосаждали из ДМФА в воду. В высушенном полимере найдено 35.31% N и 11.63% Cl, что соответствует содержанию в продукте звеньев 1-винилтетразола 37.9, винилхлорида 19.0 и виниленовых звеньев 43.1 мол. %.

Модификация ПВХ натриевой солью 4-нитро-1,2,3-триазола

В ампулу помещали 0.4 г ПВХ, 10 мл ДМФА и 1.7408 г 4-нитро-1,2,3-триазолата натрия. Ампулу продували аргоном, запаивали и выдерживали в термостате при 130°C в течение 8 ч. Полимер высаждали в 0.5 М раствор HCl, промывали водой и переосаждали из ацетона в воду. После высушивания получено 0.76 г полимера, что составляет 85% от теоретически возможного. В полимере найдено 38.26% N и 1.46% Cl, что соответствует содержанию в нем звеньев винилнитротриазола 86.2, винилхлорида 5.2 и винилена 8.6 мол. %. Количество непрореагировавшей соли, по данным потенциометрического титрования, составило 0.88 г.

ИК-спектры полимеров записывали на спектрометре "Perkin-Elmer" в пленках или таблетках с KBr. Спектры ПМР регистрировали на радиоспектрометре "Bruker WP 200 SG" с использованием в качестве растворителя дейтерированного ДМСО.

Потенциометрическое титрование осуществляли с помощью электронного pH-метра HI-8105 фирмы "Haung Instruments".

Вязкость растворов (со)полимеров измеряли при 20°C в капиллярном вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем. Плотность полимерного продукта определяли пикнометрическим методом.

Термограммы полимеров снимали на дериватографе фирмы МОМ (модель 435). Навеска образца 100 мг, скорость нагревания 6 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Отработку методики по подбору растворителя, концентрации полимера в растворе, температурного режима и других условий реакции, обеспечивающих наибольшую степень замещения галогена на азольный фрагмент, проводили на примере ПВХ с использованием тетразола в качестве стандартного реагента. Для придания нуклеофильности азолу его переводили в солевую форму с различными катионами (Na^+, K^+, Li^+) путем взаимодействия со щелочью. Раздельное введение азола и щелочи в раствор ПВХ не приводило к замещению, а вызывало при относительно невысокой температуре (60°C) почернение реакционной смеси и образование нерастворимого продукта вследствие характерного для ПВХ эффективно протекающего дегидрохлорирования в сильно основной среде [16].

При апробации различных растворителей установлено, что исследуемая реакция замещения возможна лишь в сухих амидных растворителях (табл. 1). В этой связи для последующих исследований был выбран ДМФА, достаточно хорошо растворяющий как органофильный полимер, так и соль азола.

Концентрация полимера в растворе, обеспечивающая гомогенность системы и отсутствие высаждения полимера в процессе реакции, не превышала 4–5 г/дл.

Таблица 1. Условия и результаты синтеза тетразолсодержащих полимеров на основе ПВХ

Соль тетразола (Т)	Мольное соотношение звенья ПВХ : соль тетразола	Растворитель	Концентрация ПВХ в растворе, г/дл	Температура, °С	Продолжительность реакции, ч	Содержание азота в продукте, %	Степень замещения (по азоту), %
Na-T*	1 : 1	ДМФА	5	70	7	3.37	5.8
Na-T*	1 : 1.5	ДМФА	5	70	10	13.79	23.6
Na-T	1 : 2	МП	5	90	12	35.31	60.5
Na-T*	1 : 2	МП	5	60	10	8.19	14.0
Na-T	1 : 1	ДМСО	5	60	10	3.17	5.4
Na-T	1 : 2	МП	4	90	27	41.8	71.7
Na-T	1 : 2	ДМФА	4	90	27	41.9	71.8
K-T	1 : 2	ДМФА	4	90	27	36.8	63.1
Li-T	1 : 2	ДМФА	4	90	27	34.2	59.4

* Кристаллогидрат.

Повышение температуры проведения реакции от 60 до 90°С способствовало увеличению содержания азота в полимере и степени замещения, однако при более высоких температурах наблюдалось осмоление и почернение реакционной смеси вследствие дегидрохлорирования ПВХ. По этой причине мольный состав продукта реакции, вычисленный по азоту, исходя из предположения образования бинарного сополимера, никогда не совпадал с таковым, вычисленным по хлору. К тому же из-за дегидрохлорирования оказалось невозможным использовать общепринятый в полимераналогичных превращениях способ определения степени замещения по относительному привесу высушенного после модификации полимера с учетом существенной разницы в ММ уходящей и вступающей групп. Степень азолирования полимера, найденная по данным потенциометрического титрования не вступившей в реакцию остаточной соли азола, во всех случаях оказывалась завышенной по сравнению с таковой, вычисленной по азоту. Такое расхождение в результатах станет понятным, если учесть, что соль азола расходуется не на одну, как предполагалось, а на две реакции (замещение и взаимодействие с выделяющимся HCl).

Замена натриевой соли на другие соли тетразола приводила к понижению степени замещения при прочих равных условиях на 9–12%.

Как показали результаты, наибольшая степень замещения хлора на тетразольный цикл (~72%) достигнута при концентрации ПВХ в ДМФА 4 г/дл и проведении реакции при 90°С в течение 27 ч с обезвоженной натриевой солью азола при двукратном избытке ее по отношению к ПВХ в расчете на осново-моль (табл. 1). Полученные сополимеры с тетразольными циклами в боковой цепи проявляют лучшую растворимость в органических растворителях по сравнению с полимерами, синтезированными полимеризацией 1-винилтетразола, которые растворимы лишь в ДМФА и ДМСО [7].

Разработанная методика была использована при введении в полимерную цепь нитротриазольных фрагментов. Варьирование в широком интервале температуры взаимодействия ПВХ с натриевой солью 4-нитро-1,2,3-триазола (**Na-HT**) показало, что ниже 90°С замещение практически не протекает, а наблюдается лишь частичное дегидрохлорирование полимера. При 110–115°С высокая степень азолирования наблюдается лишь при продолжительности реакции 100 ч, тогда как при 130°С уже за 8 ч образующийся сополимер содержит 0.86 мол. долей звеньев винилнитротриазола (**ВНТ**), а при 140°С близкий к этому результат достигается уже за 2 ч.

Продукт взаимодействия ПВХ с Na-HT представляет собой довольно плотный порошок (ρ = = 1.42 г/см^3) слегка коричневатого цвета, растворимый в диполярных апротонных растворителях (ДМФА, ДМСО, ДМАА, формамиде, N-метил-

пирролидоне (**МП**), гексаметаполе), а также в ацетоне и нитрометане.

Вискозиметрические исследования полимера проводили в растворе ДМФА при 20°C. Методом разбавлений изучена зависимость приведенной вязкости раствора полимера от его концентрации при варьировании последней от 1.0 до 0.143 г/дл. Методом наименьших квадратов получено уравнение Хаггинса, описывающее эту зависимость:

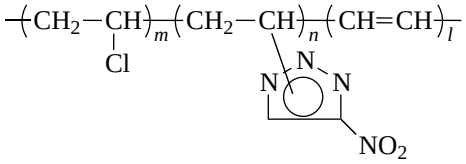
$$\eta_{уд}/c = 0.972 + 0.274c \quad (n = 5, r = 0.992)$$

Отсюда следует, что характеристическая вязкость $[\eta] = 0.972$ дл/г, а значение константы Хаггинса (0.29) свидетельствует о том, что ДМФА является хорошим растворителем для указанного полимера. По данным ДТА и динамического ТГА, полимер практически стабилен до 150°C: потеря его массы при этом составляет лишь 3% и на кривой ДТА наблюдается некоторый эндо-эффект, что может быть связано с испарением следовых количеств оставшейся воды. Интенсивное разложение полимера происходит с высокой скоростью при 240–260°C и сопровождается сильным экзо-эффектом и резкой потерей массы полимера (с 3 до 96%). Дальнейшее повышение температуры сопровождается медленным разложением остатков образца, которое полностью заканчивается при 550°C.

Строение полученного полимера доказано спектральными методами. В ИК-спектре полимера присутствуют полосы поглощения симметричных и антисимметричных валентных колебаний группы NO_2 в триазольном цикле (1330, 1540 $см^{-1}$), деформационных колебаний связей ≥C–N (830 $см^{-1}$), скелетных колебаний триазольного кольца (1210, 1485, 1560 $см^{-1}$), валентных колебаний связи C–H гетероцикла (3145 $см^{-1}$), а также очень слабая полоса остаточных связей C–Cl (720 $см^{-1}$). Незначительной интенсивности полосы поглощения при 1620 и 975 $см^{-1}$ обусловлены соответственно валентными колебаниями связи C=C и внеплоскостными деформационными колебаниями *транс*-связей H–C в виниленовых (**ВЛ**) звеньях.

В спектре ПМР продукта присутствуют сигналы метиленовых и метиновых протонов основной полимерной цепи (4.40 и 4.80 м. д.) и слабый сигнал при 5.53 м. д., обусловленный резонансом виниленовых протонов. Атом водорода триазольного кольца проявляется в виде двух сигналов (8.75 и 8.27 м. д.), принадлежащих двум изомерам, соответствующих замещению при атомах азота N_1 и N_2 гетероцикла, соотношение которых составляет 1 : 3. Аналогичного состава смесь 1-R- и 2-R-изомеров образуется при алкилировании 4-нитро-1,2,3-триазола различными электрофильными агентами RX [17].

Таким образом, в результате взаимодействия ПВХ с солью Na-НТ образуются, по данным элементного и спектрального анализов, тройные статистические сополимеры общей формулы

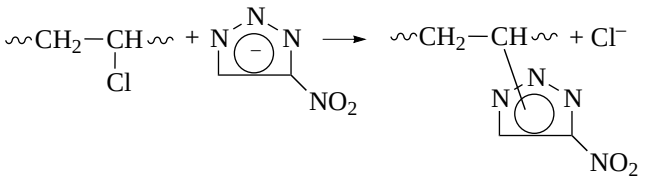


с преимущественным преобладанием звеньев 1(2)-ВНТ.

Увеличение продолжительности реакции при 140°C с 80 до 360 мин мало сказывается на содержании в сополимере звеньев ВНТ (0.83–0.85 мол. долей), но приводит к повышению содержания ВЛ-звеньев за счет винилхлоридных, а при более продолжительном нагревании происходит понижение содержания и звеньев ВНТ (табл. 2).

По-видимому, данная реакция протекает как совокупность трех параллельных процессов (удельный вклад каждого определяется температурно-временными условиями эксперимента):

– нуклеофильное замещение хлора на азольный фрагмент



– нуклеофильное элиминирование хлористого водорода

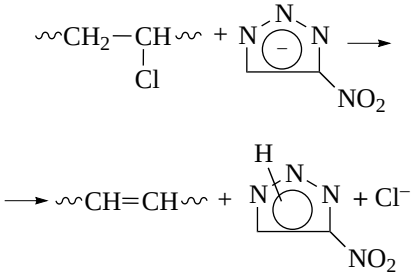


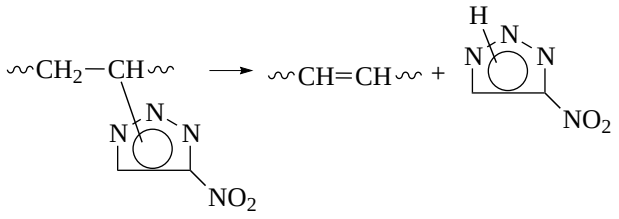
Таблица 2. Влияние продолжительности реакции ПВХ с Na-НТ на состав продукта (концентрация ПВХ в ДМФА 4 г/дл, [ПВХ] : [соль] = 1 : 2 осново-моль/моль, 140°C)

Продолжительность реакции, мин	Данные элементного анализа продукта, %		Содержание звеньев, мол. доли		
	N	Cl	ВНТ	ВХ	ВЛ
80	36.8	4.41	0.829	0.157	0.014
120	37.0	3.91	0.832	0.138	0.030
240	37.25	3.18	0.827	0.111	0.062
360	38.16	1.39	0.848	0.049	0.103
480	36.60	0.60	0.683	0.018	0.299
520	36.35	–	0.649	–	0.351

Таблица 3. Условия и результаты модификации ПВГ натриевыми солями азолов (ДМФА, соотношение ПВГ : соль азола = 1 : 2 (осново-моль/моль), концентрация полимера в растворе 4 г/дл)

Азол	pK_a азола	Исходный полимер	Температура, °C	Продолжительность, ч	Содержание азота в продукте, %	Степень замещения, %	Растворимость полимера
1,2,4-Триазол	10.1	ПВХ	140	2	22.61	38.3	–
		ПВБ	98	4	19.23	46.6	
3-Метил-1,2,4-триазол	10.79	ПВХ	140	2	16.19	24.9	–
		ПВБ	98	4	13.17	33.8	
3-Нитро-1,2,4-триазол	5.38	ПВХ	140	2	34.52	82.7	ДМФА, ДМАА
		ПВБ	98	4	36.71	90.0	
4-Нитро-1,2,3-триазол	4.84	ПВХ	140	2	37.00	88.2	Ацетон, нитрометан,
		ПВБ	98	4	40.00	100	ДМФА, ДМАА, ДМСО
Тетразол	4.90	ПВХ	90	27	41.95	71.8	Нитрометан, МП,
		ПВБ	98	4	41.52	73.3	ДМФА, ДМСО
5-Трифторметилтетразол	1.14	ПВХ	160	2	29.82	72.4	Ацетон, ДМФА, МП, ДМСО

– нуклеофильное отщепление азола



Поскольку скорость нуклеофильных реакций существенным образом зависит от основности нуклеофильного реагента, представлялось интересным изучить реакцию модификации ПВГ солями и других азолов (табл. 3). Обнаружено, что в случае азолов, близких по кислотно-основным свойствам к НТ, достигается достаточно высокая степень замещения, в то время как при реакции с солями высокоосновных 1,2,4-триазола и 3-метил-1,2,4-триазола образуются не содержащие хлора нерастворимые продукты черного цвета с относительно низкой степенью замещения. Этот факт согласуется с большей зависимостью от основности аниона реакции нуклеофильного отщепления по сравнению с реакцией замещения. Существенное понижение основности нуклеофила в случае сильнокислого 5-трифторметилтетразола приводит к необходимости проведения реакции в более жестких условиях.

При переходе от ПВХ к ПВБ, содержащему более активные в реакциях замещения атомы брома, почти во всех случаях удалось понизить температуру реакции и получить продукты с

большей степенью замещения. В реакции тетразолата натрия с ПВБ при повышении температуры реакции на 8° и понижении продолжительности процесса в 6.8 раз достигнут результат, несколько превышающий таковой для ПВХ. В случае 4-нитро-1,2,3-триазола в аналогичных условиях получен полимер со степенью замещения практически 100% (табл. 3). Очевидно, исследование взаимодействия азолатов натрия с ПВБ заслуживает в дальнейшем более пристального внимания. Вместе с тем следует отметить, что по растворимости и характеру кривых ДТА и ТГА синтезированный полимер ВНТ почти не отличается от полимера, полученного на основе ПВХ и содержащего небольшое количество нецелевых звеньев. Температура разложения этих двух образцов практически совпадает, т.е. термостойкость полимера определяется стабильностью нитротриазольного цикла. По характеру термических превращений и температуре разложения полимер ВНТ аналогичен поливинилтетразолам [8].

Таким образом, реакция поливинилгалогенидов с натриевыми солями азолов представляет собой удобный путь синтеза полимеров N-винилазолов заданной степени полимеризации, получение которых полимеризацией соответствующих мономеров затруднительно или невозможно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шаталов Г.В.* Мономеры и полимеры с азольными и азиновыми циклами. Воронеж: Изд-во Воронежского гос. ун-та, 1984.
2. *Annenkov V.V., Kruglova V.A.* // Polymeric Materials Encyclopedia. Boca Raton; New York; London; Tokyo: CRC Press, 1996. V. 9. P. 7163.
3. *Анненков В.В.* Дис. … д-ра хим. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 2001.
4. *Певзнер М.С.* // Рос. хим. журн. 1997. Т. 41. № 2. С. 73.
5. *Островский В.А., Колдобский Г.И.* // Рос. хим. журн. 1997. Т. 41. № 2. С. 84.
6. *Рогов Н.Г., Кабанова Е.П., Груздева И.Г.* // Рос. хим. журн. 1997. Т. 41. № 2. С. 115.
7. *Кижняев В.Н., Круглова В.А., Иванова Н.А., Ратовский Г.В., Бузилова С.Р., Гареев Г.А.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2490.
8. *Кижняев В.Н., Верещагин Л.И.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 2. С. 159.
9. Пат. 3096312 США. 1964 // РЖХим. 1965. 9С186.
10. *Лифшиц Р.М., Данелян Г.Г., Пименов Ю.Т.* А. с. 564307 СССР // Б.И. 1977. № 25. С. 94.
11. *Takeishi M., Okawara M.* // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1970. V. 8. № 11. P. 829.
12. *Cohen H.L.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1981. V. 19. № 5. P. 1337.
13. *Martinez G., Jerroba P., Mijangos C., Millon C.* // Rev. Plast. Mod. 1985. V. 36. № 1. P. 63.
14. *Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И.* Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
15. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
16. *Kise H.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. № 11. P. 3189.
17. *Верещагин Л.И., Кузнецова Н.И., Кириллова Л.П., Щербаков В.В., Суханов Г.Т., Гареев Г.А.* // Химия гетероцикл. соед. 1986. № 7. С. 932.

Synthesis of N-Vinylazole Polymers via Chemical Modification of Poly(vinyl halides)

V. A. Kruglova, L. M. Dobrynina, and L. I. Vereshchagin

Irkutsk State University,
ul. K. Marksa 1, Irkutsk, 664003 Russia

e-mail: kruglova@chem.isu.ru

Abstract—The formation of azole-containing polymers via nucleophilic substitution of a halogen in poly(vinyl halides) with an azole group with the use of salts of different azoles as reagents has been investigated. The maximal degree of azolation is achieved in the interaction of polymer substrates with the sodium salt of 4-nitro-1,2,3-triazole. Simultaneously with substitution of the halogen with the azole fragment, dehydrohalogenation inevitably proceeds under reaction conditions. The intensity of both processes substantially depends on the basicity of an azolate anion, temperature, and reaction duration.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 4, с. 639–653

УДК 541.64:536.7:547.245

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ КАРБОСИЛАНОВЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДЕНДРИМЕРОВ С КОНЦЕВЫМИ БУТОКСИФЕНИЛБЕНЗОАТНЫМИ МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ[1]

© 2007 г. Е. В. Агина*, Н. И. Бойко*, Р. М. Ричардсон, Б. И. Островский***, В. П. Шибаев*, Е. А. Ребров****, А. М. Музафаров******

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.*
Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы
***Бристольский университет.*
Физический факультет
Тиндалл авеню, Бристоль, BS8 1TL, Великобритания
****Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук*
119333 Москва, Ленинский пр., 59
*****Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук*
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 17.07.2006 г.
Принята в печать 11.10.2006 г.

Синтезированы две серии карбосилановых жидкокристаллических ЖК-дендримеров с концевыми протонированными и дейтерированными бутоксифенилбензоатными мезогенными группами, присоединенными к карбосилановым дендритным матрицам с первой по пятую генерации через ундециленовый спейсер. Химическое строение всех полученных новых дендримеров охарактеризовано методами ПМР-спектроскопии и ГПХ. Для дендримеров первой–четвертой генераций характерно образование смектической *C*-мезофазы в широком интервале температур, в то время как для дендримеров пятой генерации реализуются существенно более сложные колончатые супрамолекулярные структуры. Исследование структуры образующихся мезофаз методами рентгеновского и малоуглового нейтронного рассеяния показало, что в смесевых композициях дейтерированных и протонированных ЖК-дендримеров происходит сегрегация, результатом которой является образование гигантских агрегатов, состоящих из сотен химически не связанных молекул, причем размеры этих агрегатов обратимо меняются с температурой.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы все большее внимание исследователей, работающих в таких областях, как химия и физика жидких кристаллов, физикохимия высокомолекулярных соединений, а также супрамолекулярная химия, привлекают ЖК-дендримеры [1–6]. Этот интерес обусловлен поиском новых материалов для нанотехнологии и электроники, где нужны молекулы-частицы размером в несколько нанометров, способные к упорядочению и изменению свойств под действием внешних полей. ЖК-дендримеры, сочетающие в своем составе структурные единицы (мезогенные группы), способные образовывать ЖК-фазы с регулярной дендритной (сверхразветвленной) архитектурой, могли бы удовлетворить таким требованиям.

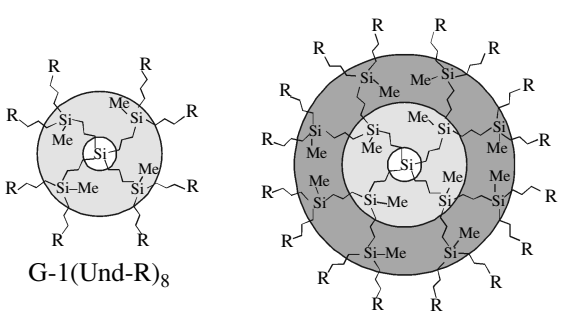
Среди широкого круга изучаемых ЖК-дендримеров выделяются карбосилановые ЖК-дендримеры, что связано с их кинетической и термодинамической стабильностью, а также широкими возможностями изменения их дендритной архитектуры за счет специфических реакций, присущих кремнию [2–6]. В работах [3, 4] было показано, что необычное строение молекул ЖК-дендримеров с концевыми мезогенными группами может приводить к иерархии их структур, нетипичной для других ЖК-систем, в частности, к образованию как ламелярной смектической мезофазы за счет взаимодействия

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32439), фондов INTAS (грант YS 03-55-706), COST Program (Chemistry, D35, WG13) и гранта "Государственной поддержки ведущих научных школ (НШ-5899.2006.3).

E-mail: werdas@mail.ru (Агина Елена Валериевна).

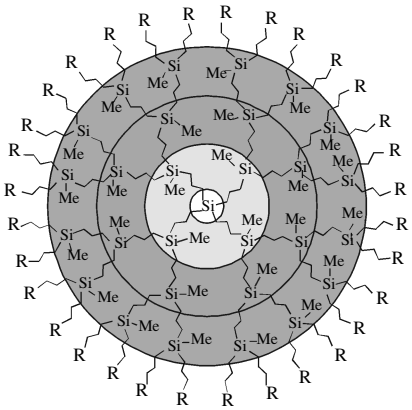
концевых мезогенных групп, так и различных типов колончатых мезофаз, образованных индивидуальными макромолекулами дендримера. Исследование таких ЖК-дендримеров методом РСА позволило выявить необычную наноструктурную организацию таких систем [5], однако более полную информацию о форме и размерах молекул можно получить, используя метод малоуглового нейтронного рассеяния (**МНР**).

Целью наших исследований является изучение формы, размера и упаковки ЖК-дендримеров в различных типах мезофаз в зависимости от номера генерации с использованием комплекса методов, включающих в себя ДСК, РСА и МНР. Поскольку МНР предполагает использование в качестве образцов смесей дейтерированных и протонированных дендримеров, были синтезированы две серии карбосилановых ЖК-дендримеров первой–пятой генераций с концевыми бутоксифенилбензоатными мезогенными группами, отличающиеся только наличием дейтерия в составе мезогенных групп дендримеров одной из синтезированных серий:

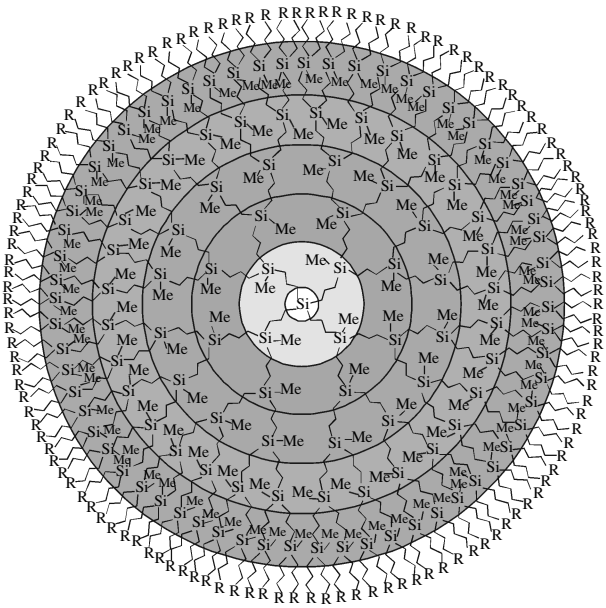


G-1(Und-R)$_8$

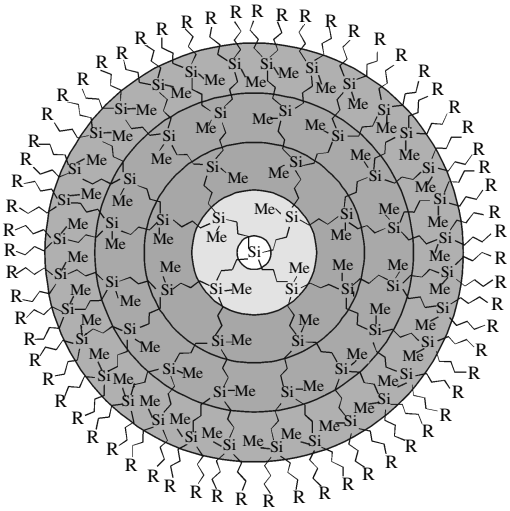
G-2(Und-R)$_{16}$



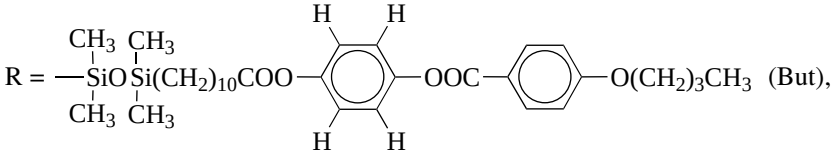
G-3(Und-R)$_{32}$

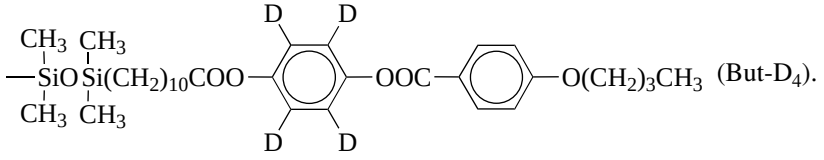


G-5(Und-R)$_{128}$



G-4(Und-R)$_{64}$





ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приборы и материалы

Спектры ЯМР ^{1}H регистрировали на приборе "Bruker WP-250". Аналитическую и препаративную ГПХ проводили на приборе KNAUER, колонки "Waters" (8 × 300 и 19 × 300 мм), наполненные ультрастирогелем 1000 Å (7 мкм). Элюент ТГФ, детекторы – рефрактометр "Waters R-410" и УФ-спектрофотометр KNAUER. Алкенилсодержащие мономеры очищали на колонке (20 × 300 мм), заполненной силикагелем-60 (фракция 40/60) производства фирмы "Merck"; элюент толуол–этилацетат (20 : 1). Для ТСХ-анализа использовали пластины Silufol UV-254. Теплоту и температуру фазовых переходов определяли методом ДСК с использованием термосистемы "Mettler TA-4000". Скорость сканирования 10 град/мин. Оптические исследования текстур и определение температур фазовых переходов проводили в скрещенных поляроидах, с помощью поляризационного микроскопа "Ломо Р-112", оборудованного нагревательным столиком с микропроцессорной регулировкой скорости нагревания "Mettler FP-800". Рентгенографические исследования проводили на специально сконструированном дифрактометре с использованием CuK_α-излучения. Для монохроматизации излучения использовали пленку Ni, рассеянное излучение регистрировали с помощью двумерного матричного детектора с выходом на компьютер для анализа и сбора данных. Расстояние образец–детектор 800 мм. Исследования методом рассеяния нейтронов выполняли на специализированном нейтронном реакторе (ILL, Гренобль, Франция) с использованием двумерного детектора D22, расстояние образец–детектор составляло 800 и 200 мм. Образцы для рентгенографии и для нейтронного рассеяния ориентировали при охлаждении из изотропной фазы в магнитном поле напряженностью 9 Тл.

Синтез мезогенсодержащих соединений

Ниже приведены методики синтеза последовательных реакций, приводящих к получению мезогенсодержащих соединений.

1,4-Гидрохинон-D_6. 30 г гидрохинона растворяли в 100 мл тяжелой воды (D_2O), добавляли 2 мл дейтерированной серной кислоты и кипятили в течение 5 дней. Дейтерированный гидрохинон высаждали из раствора при охлаждении, фильтровали, проводили повторную реакцию дейтерообмена в тех же условиях. Выход 23.5 г (75%). $T_{пл}$ = 174°C.

(4'-гидрокси-2,3,5,6-тетрадейтерофенил)-4-бутоксибензоат (I). К раствору 25.2 г (0.221 моля) полностью дейтерированного гидрохинона и 6.15 мл (44 ммоля) триэтиламина в 100 мл сухого ТГФ при перемешивании и 0°C прикапывали раствор 9.39 г (44 ммоля) хлорангидрида *n*-бутоксибензойной кислоты в 100 мл сухого ТГФ. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 72 ч, затем растворитель упаривали. Остаток растворяли в диэтиловом эфире и многократно промывали водой до pH 7. Органический слой осушали над безводным сульфатом магния, эфир упаривали. Остаток высушивали и дважды перекристаллизовывали из этанола. Выход 8.2 г (76%). $T_{пл}$ = 135–136°C. ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 250 МГц), δ, м.д.: 0.97 (т, 3H); 1.51 (м, 2H); 1.80 (м, 2H); 4.03 (т, 2H); 6.83 (д, 2H); 8.11 (д, 2H).

[4'-(деценил-9-карбонилокси)-2,3,5,6-тетрадейтерофенил]-4-бутоксибензоат (II). К раствору 8.10 г (28 ммолей) соединения I и 3.89 мл (28 ммолей) триэтиламина в 75 мл сухого ТГФ при перемешивании и 0°C прикапывали раствор 5.66 г (28 ммолей) хлорангидрида ундециленовой кислоты в 50 мл сухого ТГФ. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч, после чего добавляли 300 мл свежеперегнанного хлороформа и 30 мл воды. Слой хлороформа промывали водой до нейтральной реакции. После обезвоживания хлоридом кальция растворитель упаривали из раствора в вакууме, остаток очищали хроматографически на колонке, заполненной силикагелем ("Merck", 40–60 меш), элюент толуол–этилацетат (20 : 1). Выход 6.2 г (48%). $T_{K–N}$ = 66°C, $T_{N–I}$ = 95°C. ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 250 МГц), δ, м.д.: 0.97 (т, 3H); 1.20–1.45 (перекрывающиеся сигналы, 12H); 1.52 (м, 2H); 1.79 (м, 2H); 2.04 (м, 2H); 2.55 (т, 2H); 4.04 (т, 2H); 4.95 (дд, 2H); 5.80 (м, 1H); 6.96 (д, 2H); 8.12 (д, 2H).

[4'-(10-(диметилхлорсилил)децилкарбонилокси)-2,3,5,6-тетрадейтерофенил]-4-бутоксибензоат (III). Раствор 6.2 г (13.6 ммолей) соединения II и 4.44 мл (40.7 ммолей) диметилхлорсилана в 30 мл абсолютного толуола тщательно сушили и в токе аргона добавляли 5 мкл раствора комплекса платины с цикловинилметилдисилоксаном в ксилоле (РС-085). Реакционную смесь нагревали

в закрытом сосуде в атмосфере аргона при 30°C в течение 72 ч. Завершенность реакции контролировали по исчезновению в ПМР-спектре сигналов протонов концевой двойной углерод-углеродной связи: δ = 4.95 (м, 2H) и 5.80 (м, 1H). Продукт не выделяли ввиду сильной гигроскопичности хлорсилановых производных. ЯМР ^{1}H (C_6D_6, 250 МГц), δ, м.д.: 0.09 (с, 6H); 0.57 (т, 2H); 0.98 (т, 3H); 1.25–1.45 (перекрывающиеся сигналы, 14H); 1.4–1.6 (м, 2H); 1.7–1.8 (м, 4H); 2.55 (т, 2H); 4.05 (т, 2H); 6.96 (д, 2H); 8.12 (д, 2H).

[4'-(11,11,13,13-тетраметил-12-окса-11,13-дисилатридецилкарбонилокси)-2,3,5,6-тетрадейтерофенил]-4-бутоксибензоат (IV). К раствору 7.44 г (13.6 ммолей) соединения III и 59 мл (0.53 моля) диметилхлорсилана в 25 мл сухого ТГФ при интенсивном перемешивании и 0°C прикапывали раствор 29.9 мл (0.35 моля) пиридина и 5.14 мл (0.27 моля) воды в 25 мл сухого ТГФ. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 30 мин, затем добавляли 300 мл хлороформа и 50 мл воды. Слой хлороформа промывали несколько раз водой до нейтральной реакции. После обезвоживания хлоридом кальция растворитель упаривали из раствора в вакууме. Полученное вещество дважды очищали хроматографически на колонке, заполненной силикагелем (“Merck”, 40–60 меш), элюент толуол–этилацетат (20 : 1). Выход 5.25 г (65%). $T_{K–S}$ = 34.3°C, $T_{S–I}$ = 68°C. ЯМР ^{1}H (C_6D_6, 250 МГц), δ, м.д.: 0.05 (с, 6H); 0.15 (д, 6H); 0.52 (т, 2H); 0.99 (т, 3H); 1.2–1.4 (перекрывающиеся сигналы, 14H); 1.4–1.6 (м, 2H); 1.68–1.88 (м, 4H); 2.55 (т, 2H); 4.05 (т, 2H); 4.69 (м, 1H); 6.96 (д, 2H); 8.12 (д, 2H).

Синтез ЖК-дендримеров

G-1(Und-But-D$_4$)$_8$. Реакционную смесь, состоящую из 0.050 г (7.17×10^{-5} молей) дендритной карбосилановой матрицы G-1(All)$_8$, 0.51 г (0.86 ммоля) соединения IV, 5 мкл РС-072 и 10 мл сухого толуола, перемешивали на магнитной мешалке в закрытом сосуде (в атмосфере аргона) при 35°C (на масляной бане) в течение 72 ч. После завершения процесса реакционную смесь пропускали через силикагель для дезактивации катализатора; элюент толуол. Окончательную очистку продукта от высокомолекулярной примеси и избытка низкомолекулярного силана проводили методом препаративной ГПХ. Выход 0.305 г (80%). ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 250 МГц), δ, м.д.: –0.08 (с, 12H); 0.02 (с, 96H); 0.42–0.62 (м, 64H); 0.98 (т, 24H); 1.2–1.6 (м, 152H); 1.68–1.88 (м, 32H); 2.53 (т, 16H); 4.05 (т, 16H); 6.95 (д, 16H); 8.11 (д, 16H).

G-2(Und-But-D$_4$)$_{16}$. Аналогично методике получения дендримера G-1(Und-But-D$_4$)$_8$ из 0.100 г (5.85×10^{-5} молей) дендритной карбосилановой матрицы G-2(All)$_{16}$, 0.989 г (1.69 ммоля) соединения IV и 10 мкл РС-072 после хроматографической очистки методом препаративной ГПХ получили 0.360 г (55%) хроматографически чистого дендримера. ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 250 МГц), δ, м.д.: –0.08 (с, 36H); 0.06 (с, 192H); 0.45–0.65 (м, 144H); 1.2–1.4 (м, 300H); 1.70–1.80 (м, 32H); 2.53 (т, 32H); 3.88 (с, 48H); 6.96 (д, 32H); 8.13 (д, 32H).

G-3(Und-But-D$_4$)$_{32}$. Аналогично методике получения дендримера G-1(Und-But-D$_4$)$_8$ из 0.100 г (2.68×10^{-5} моля) дендритной карбосилановой матрицы G-3(All)$_{32}$, 0.912 г (1.56 ммоля) соединения IV и 5 мкл РС-072 после хроматографической очистки методом препаративной ГПХ получили 0.335 г (55%) хроматографически чистого дендримера. ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 250 МГц), δ, м.д.: –0.08 (с, 84H); 0.03 (с, 384H); 0.4–0.7 (м, 304H); 1.2–1.4 (м, 512H); 1.67–1.77 (м, 64H); 2.52 (т, 64H); 3.88 (с, 96H); 6.95 (д, 64H); 8.11 (д, 64H).

G-4(Und-But-D$_4$)$_{64}$. Аналогично методике получения дендримера G-1(Und-But-D$_4$)$_8$ из 0.075 г (9.65×10^{-6} молей) дендритной карбосилановой матрицы G-4(All)$_{64}$, 0.693 г (1.17 ммоля) соединения IV и 20 мкл РС-072 после хроматографической очистки методом препаративной ГПХ получили 0.250 г (57%) хроматографически чистого дендримера. ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 250 МГц), δ, м.д.: –0.08 (с, 180H); 0.04 (с, 768H); 0.45–0.65 (м, 624H); 1.2–1.4 (м, 1268H); 1.65–1.75 (м, 128H); 2.52 (т, 128H); 3.85 (с, 192H); 6.95 (д, 128H); 8.11 (д, 128H).

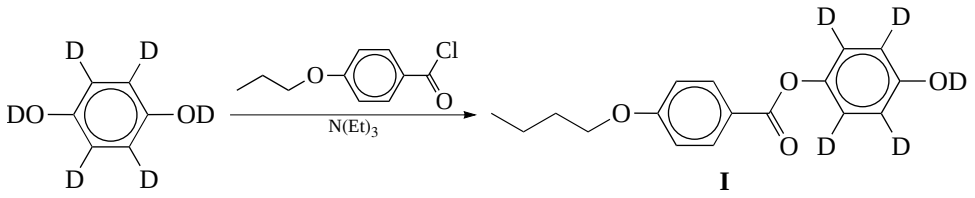
G-5(Und-But-D$_4$)$_{128}$. Аналогично методике получения дендримера G-1(Und-But-D$_4$)$_8$ из 0.100 г (6.31×10^{-6} моля) дендритной карбосилановой матрицы G-5(All)$_{128}$, 0.953 г (1.62 ммоля) соединения IV и 10 мкл РС-072 после хроматографической очистки методом препаративной ГПХ получили 0.320 г (56%) хроматографически чистого дендримера. ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 250 МГц), δ, м.д.: –0.08 (с, 372H); 0.02 (с, 1536H); 0.4–0.7 (м, 1264H); 1.2–1.4 (м, 2296H); 1.65–1.75 (м, 256H); 2.50 (т, 256H); 3.84 (с, 384H); 6.93 (д, 256H); 8.07 (д, 256H).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез ЖК-дендримеров

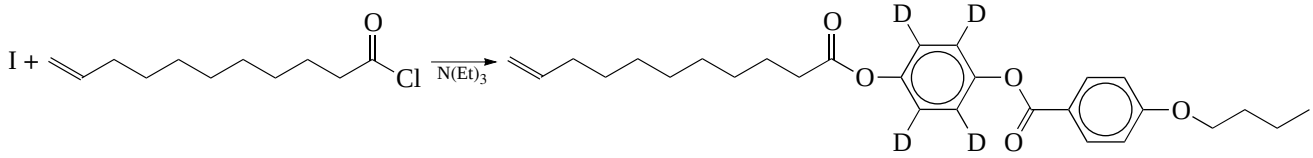
Синтез ЖК-дендримеров проводили по ранее разработанной методике [7], включающей в себя следующие стадии:

1. Синтез мезогенного фрагмента (соединение I), обеспечивающего формирование дендримером ЖК-фазы:



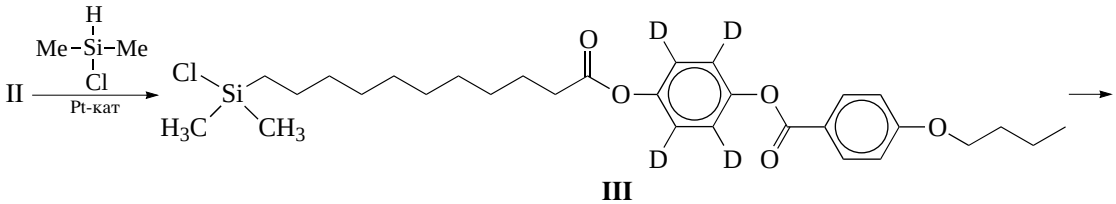
I

2. Синтез ЖК-мономера (соединение II) путем присоединения к полученному мезогену алифатического спейсера, состоящего из 10 метиленовых групп:

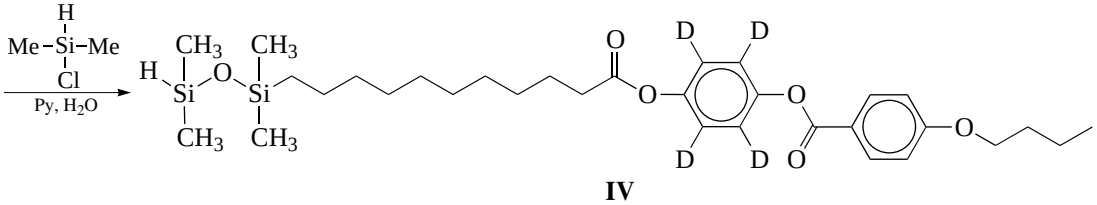


II

3. Модификация полученного мономера путем присоединения концевой реакционноспособной группы Si–H, которая может необратимо реагировать с аллильными группами дендритных матриц (соединение IV получали в две стадии через соединение III):

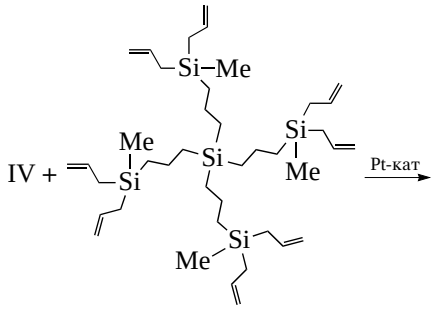


III

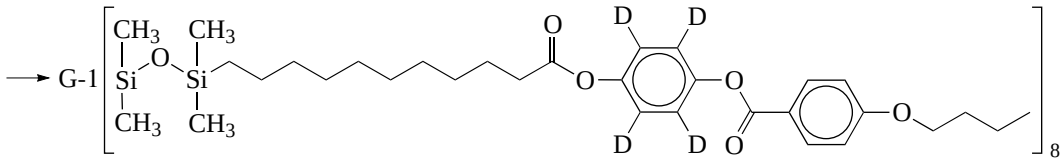


IV

4. Присоединение полученного реакционноспособного соединения к карбосилановым дендритным матрицам различных генераций:



G-1(All)$_8$



G-1(Und-But-D$_4$)$_8$

Синтез дейтерированного гидрохинона проводили по стандартной методике [8] по реакции дейтерообмена между гидрохиноном и тяжелой водой в присутствии дейтерированной серной кислоты как катализатора. Полноту прохождения реакции определяли методом ПМР-спектроскопии, сравнивая дейтерированный гидрохинон с исходным. Степень замещения протонов дейтерием составила 98%.

Синтез соединений I и II проводили по стандартным методикам путем ацилирования дейтерогидрохинона и (4'-гидроксифенил)-4-бутоксибензоата хлорангидридами *n*-бутоксибензойной и 10-ундециленовой кислот соответственно. В первом случае для получения монозамещенного производного использовали пятикратный избыток гидрохинона.

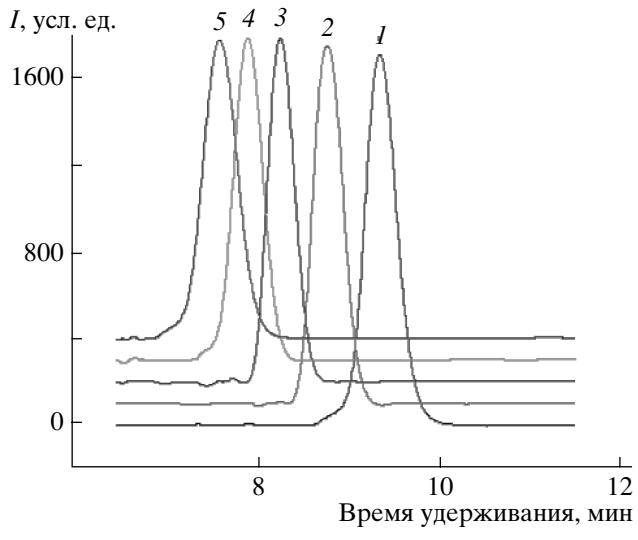


Рис. 1. ГПХ-кривые ЖК-дендримеров G-*n*(Und-But-D$_4$)$_m$; значения *n* и *m* соответственно равны 1 и 8 (*1*), 2 и 16 (*2*), 3 и 32 (*3*), 4 и 64 (*4*), 5 и 128 (*5*).

Соединение IV получали путем проведения последовательных реакций гидросилилирования соединения II диметилхлорсиланом в присутствии Pt-катализатора с последующим согидролизом полученного соединения III с 40-кратным мольным избытком диметилхлорсилана и стехиометрическим количеством пиридина и воды (в расчете на общее количество хлорсилильных групп).

Карбосилановые дендримероы синтезировали по реакции гидросилилирования в присутствии Pt-катализатора, используя во всех случаях 1,5-кратный избыток мезогенсодержащего силана для обеспечения полноты замещения концевых аллильных групп дендритных матриц. Реакцию вели до полного исчерпания аллильных групп, контроль осуществляли методом ПМР-спектроскопии по исчезновению сигналов в областях δ_1 = = 4.80 м.д. (дублет дублетов) и δ_2 = 5.74 м.д. (мультиплет), соответствующих аллильным двойным связям при кремнии. Синтезированные дендримеры очищали методом препаративной ГПХ, монодисперсность синтезированных ЖК-дендримеров доказывали методом аналитической ГПХ. На рис. 1 представлены ГПХ-кривые дейтерированных образцов пяти ЖК-дендримеров серии G-*n*(Und-But-D$_4$)$_m$. Видно, что каждому дендримеру соответствует узкий монодисперсный пик.

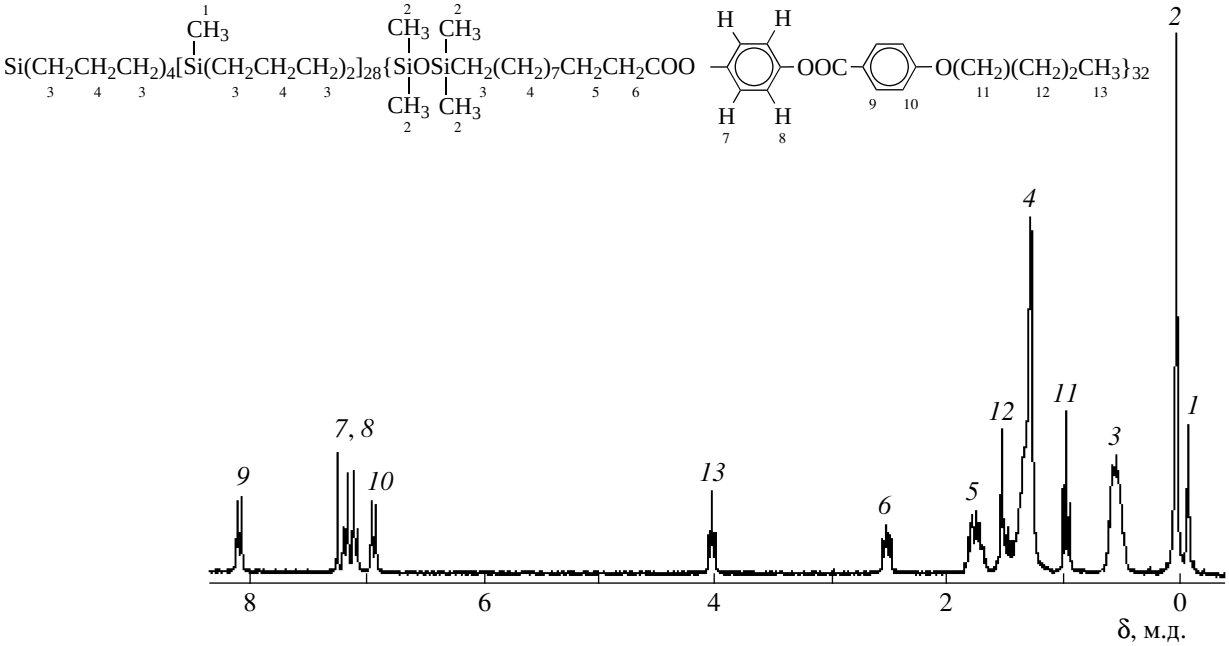


Рис. 2. ПМР-спектр ЖК-дендримера третьей генерации G-3(Und-But)$_{32}$.

Химическое строение всех полученных соединений (соединения I–IV, ЖК-дендримеры) доказывали методом ПМР-спектроскопии. На рис. 2 приведен ПМР-спектр протонированного дендримера третьей генерации. На полученных ПМР-спектрах соотношения интегральных интенсивностей сигналов протонов соответствуют их теоретически рассчитанным значениям. Что касается дейтерированных дендримеров, то отсутствие обратного дейтерообмена в ходе реакций модификации мезогенной группы подтверждали методом ПМР-спектроскопии по количественному соотношению сигналов, соответствующих протонам фенольного кольца и протонам бутоксибензойной кислоты. Степень замещения дейтерием соответствующих протонов составила в конечных дендримерах 97%.

Синтез аналогичных по химическому строению ЖК-дендримеров с первой по пятую генерации, не содержащих дейтерия в составе концевых мезогенных групп, проводили по описанным выше методикам, используя в качестве исходного вещества недейтерированный гидрохинон. На ПМР-спектрах всех синтезированных протонированных соединений помимо сигналов, характерных для их дейтерированных аналогов, присутствуют сигналы протонов бензольного кольца: δ_1 = 7.10 м.д. (дублет дублетов) и δ_2 = 7.19 м.д. (дублет дублетов) (рис. 2).

Фазовое поведение

Фазовое поведение полученных ЖК-дендримеров и структуру образуемых ими мезофаз изучали методами ДСК, поляризационно-оптической микроскопии, РСА и малоуглового нейтронного рассеяния. Следует отметить, что по данным ДСК и поляризационно-оптической микроскопии значения температуры и энтальпии фазовых переходов дейтерированных ЖК-дендримеров в пределах погрешностей измерения не отличались от соответствующих им протонированных ЖК-дендримеров. На рис. 3 приведены кривые ДСК для серии ЖК-дендримеров G-*n*(Und-But)$_m$, а в табл. 1 – данные по температурам и энтальпиям фазовых переходов для всех изученных серий дендримеров.

Из представленных данных видно, что все синтезированные дендримеры образуют ЖК-фазы, причем температурный интервал ЖК-состояния расширяется с увеличением номера генерации. Что касается структуры образуемых мезофаз, то она зависит от номера генерации ЖК-дендримера. На ДСК кривых ЖК-дендримеров с первой по четвертую генерации видны два фазовых перехода первого рода при температурах около 20 и 100–125°C; первый переход может быть отнесен к переходу из кристаллической в жидкокристаллическую фазу, а второй – к переходу в изотропный

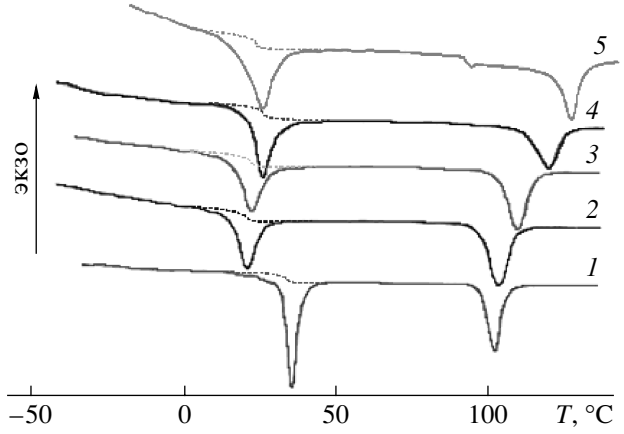


Рис. 3. ДСК-кривые ЖК-дендримеров G-*n*(Und-But-D_4)$_m$; значения *n* и *m* соответственно равны 1 и 8 (*1*), 2 и 16 (*2*), 3 и 32 (*3*), 4 и 64 (*4*), 5 и 128 (*5*).

расплав. Характер этих фазовых переходов согласуется с данными поляризационно-оптической микроскопии. Исходя из того, что в интервале существования ЖК-фазы исследованные дендримеры образуют шлирен или разрушенную веерную текстуру, тип формируемой мезофазы может быть определен как смектический. Данные РСА подтверждают образование смектической *C*-мезофазы: на малоугловых рентгенограммах ориентированных в магнитном поле дендримеров четко видны два слоевых рефлекса, соответствующих смектической фазе с малым углом наклона мезогенных групп к плоскости слоя (меньше 10°) (рис. 4).

Таким образом, ЖК-дендримеры с первой по четвертую генерации во всем температурном интервале существования ЖК-фазы образуют ламелярную структуру (смектическую *C*-мезофазу) с полным перекрыванием мезогенных групп и межслоевым расстоянием ~39–45 Å. Такая структура является микросегрегированной и может быть представлена в виде аморфных слоев карбосилановых дендритных матриц и алифатических спейсеров, чередующихся со смектическими слоями концевых мезогенных групп (рис. 5).

Исключением в данном случае является ЖК-дендример третьей генерации, на рентгенограмме которого в области 75–100°C виден дополнительный рефлекс, соответствующий межслоевому расстоянию 85 Å, что, по-видимому, указывает на образование бислоевой смектической фазы. В остальном диапазоне температур данный дендример образует монослоевую смектическую упаковку, характерную для ЖК-дендримеров первой–четвертой генераций.

Следует также отметить, что по данным РСА межслоевое расстояние d_{001} для дендримеров первой–четвертой генераций монотонно увеличивается с повышением температуры (рис. 6), в то время как угол наклона мезогенных групп по отношению к нормали к плоскости слоя в смектической *C*-фазе не зависит от температуры. Отсутствие скачкообразных изменений межплоскостного расстояния, вероятно, свидетельствует о неизменности степени перекрывания мезогенных групп во всем интервале существования ЖК-фазы. Все перечисленное выше позволяет предположить, что с ростом температуры изменяется форма дендритной матрицы. Фактически деформированная (т.е. "сильно поджатая" мезогенными группами) дендритная матрица при повышении

Таблица 1. Температуры и энтальпии фазовых переходов ЖК-дендримеров по данным поляризационно-оптической микроскопии и ДСК

Соединение, номер генерации, число мезогенных групп	Фазовые переходы, °C	
	протонированные мезогенные группы (Und-But)$_m$	дейтерированные мезогенные группы (Und-But-D_4)$_m$
H–Si-Und-But	*K* 29.7 (19.6) *SmC* 64 *N* 69.0 (9.4) *I*	*K* 27.7 (19.1) *SmC* 64 *N* 67.6 (9.2) *I*
G-1, *m* = 8	*K* 35.3 (16.5) *SmC* 101.6 (11.3) *I*	*K* 34.1 (15.9) *SmC* 102.9 (11.1) *I*
G-2, *m* = 16	*K* 19.3 (8.2) *SmC* 103.5 (9.6) *I*	*K* 21.0 (8.0) *SmC* 102.5 (9.5) *I*
G-3, *m* = 32	*K* 20.0 (8.2) *SmC* 108.3 (7.7) *I*	*K* 21.1 (8.5) *SmC* 108.6 (7.8) *I*
G-4, *m* = 64	*K* 22.6 (6.7) *SmC* 117.0 (6.6) *I*	*K* 21.2 (6.0) *SmC* 118.4 (6.4) *I*
G-5, *m* = 128	*K* 22.7 (5.8) D_{rec} 90 D_{hex} 124.3 (6.3) *I*	*K* 24.4 (5.5) D_{rec} 90 D_{hex} 125.6 (6.2) *I*

Примечание. *K* – кристаллическое состояние, *SmC* – смектическая *C*-мезофаза, D_{rec} – ортогональная колончатая мезофаза, D_{hex} – гексагональная колончатая мезофаза, *I* – изотропный расплав. В скобках – энтальпия перехода, Дж/г.

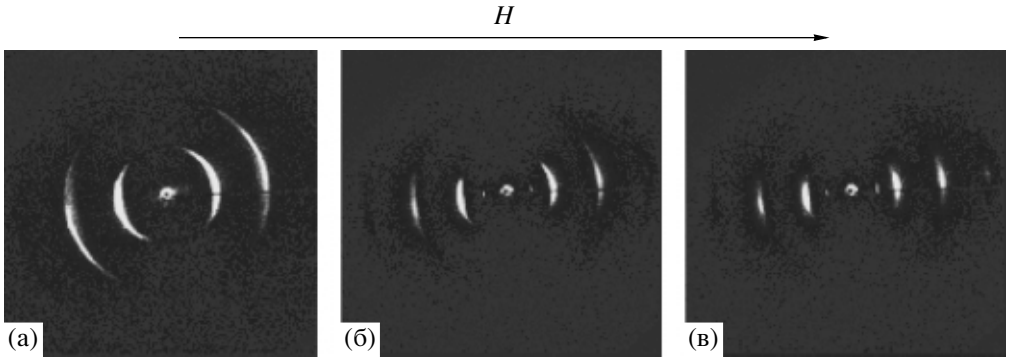


Рис. 4. Малоугловые рентгенограммы ЖК-дендримеров G-3(Und-But)$_{32}$ при 25 (а), 75 (б) и 100°C (в). *H* – направление ориентирующего магнитного поля.

температуры за счет энтропийных сил стремится "преодолеть" взаимодействие мезогенных групп и принять более "изотропную конформацию", что приводит к увеличению ее размеров и, следовательно, к монотонному росту межслоевого расстояния.

Существенные изменения фазового поведения реализуются для ЖК-дендримера пятой генерации. По данным поляризационно-оптической микроскопии этот дендример не образовывал характерных текстур даже при длительном отжиге при 110°C. В интервале температур от комнатной до 130°C, когда образец переходил в изотропный расплав, наблюдалась только нехарактерная текстура. На кривой ДСК данного ЖК-дендримера (рис. 3, кривая *5*) видны два фазовых перехода первого рода: узкий пик при температуре около 25°C, соответствующий переходу из кристаллической фазы в мезоморфное состояние, и размытый фазовый переход в области 90–125°C с суммарной энтальпией 6.3 Дж/г. Данный переход воспроизводился как при повторном нагревании, так и при охлаждении.

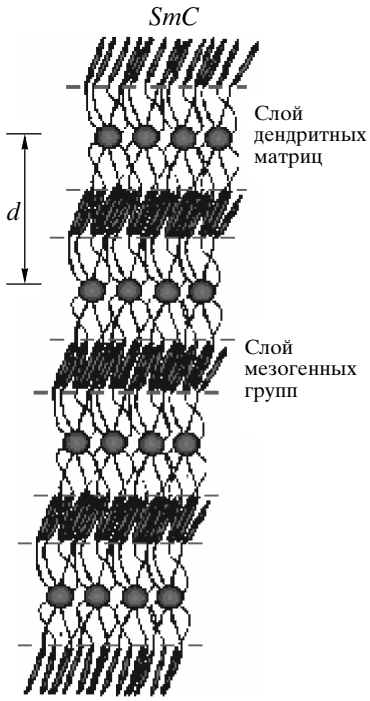


Рис. 5. Схема упаковки ЖК-дендримеров с концевыми бутоксибензоатными мезогенными группами в смектической мезофазе.

На малоугловой рентгенограмме ориентированного в магнитном поле дендримера, полученной при 30°C, отчетливо видны два слоевых рефлекса (рис. 7): первый рефлекс расщепляется на две дуги и может быть проиндексирован как (002), второй расщепляется на четыре дуги и может быть проиндексирован как (101). При температуре 30°C значения *Q* для этих рефлексов равны соответственно 0.125 и 0.140 Å^{-1}. Анализ полученных данных показал, что симметрия

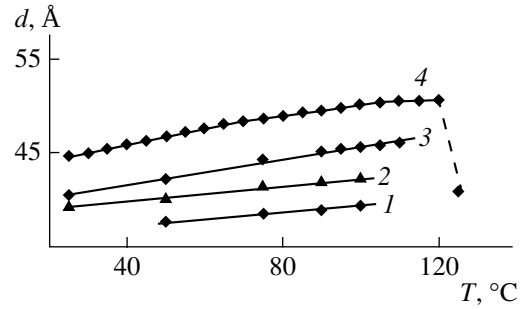


Рис. 6. Зависимость межслоевого расстояния от температуры для ЖК-дендримеров первой–четвертой генераций G-*n*(Und-But)$_m$.

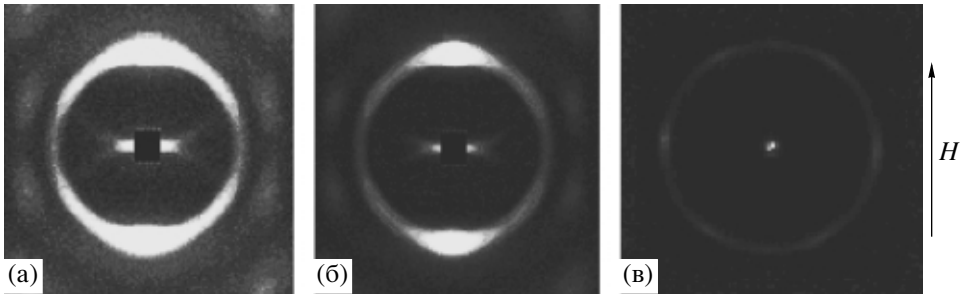


Рис. 7. Малоугловые рентгенограммы ЖК-дендримера G-5(Und-But)$_{128}$ при 30 (а), 70 (б) и 100°C (в). *H* – направление ориентирующего магнитного поля.

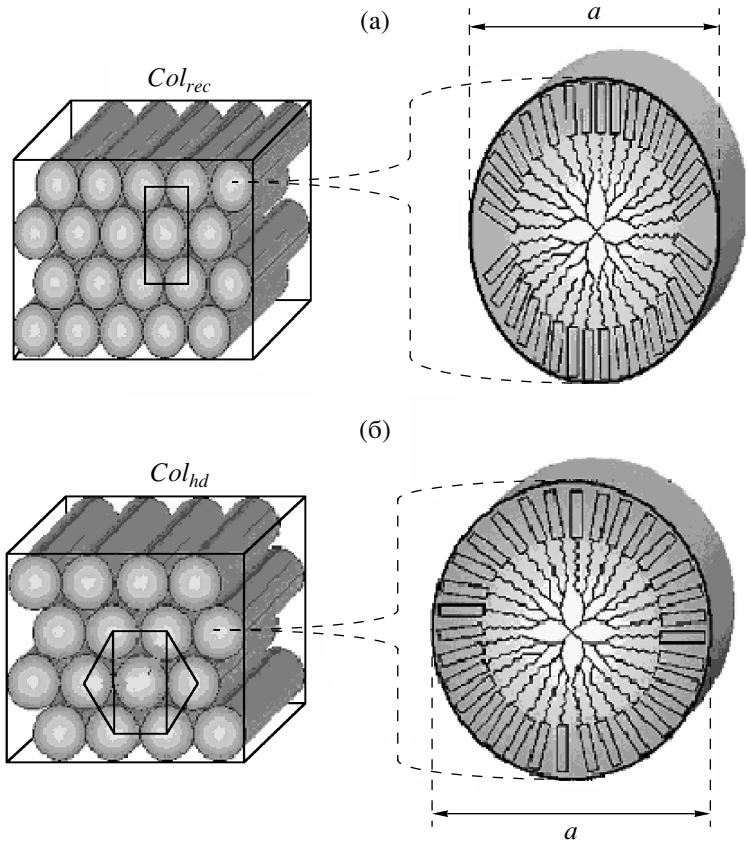


Рис. 8. Схема упаковки ЖК-дендримера пятой генерации с концевыми бутоксибензоатными мезогенными группами в колончатых мезофазах при разной температуре. Пояснение в тексте.

рентгенограммы при 30°C отвечает ортогональной центрированной двумерной решетке с параметрами элементарной ячейки a = 49.7 Å и c = 100.5 Å (рис. 8а). В направлении, перпендикулярном плоскости решетки, молекулы дендримера образуют колонки (Col_{rec}-мезофазу). Исходя из принципа плотной упаковки, можно предположить, что сечение колонок в плоскости *a*–*c* имеет эллиптическую форму. При повышении температуры изменение значений Q для этих рефлексов различается: положение рефлекса (101) сдвигается в сторону больших значений Q (т.е. меньших значений d) при повышении температуры, а положение рефлекса (002) – в сторону меньших значений Q. На рентгенограмме, полученной при 100°C, виден только один рефлекс, расщепляющийся на шесть дуг (рис. 7), поскольку рефлексы (002) и (101) имееют одно и то же волновое число Q = 0.158 Å^{-1}. Это отвечает параметрам решетки a = 46 и c = 79.5 Å. Отношение $c : a = \sqrt{3}$, что соот-

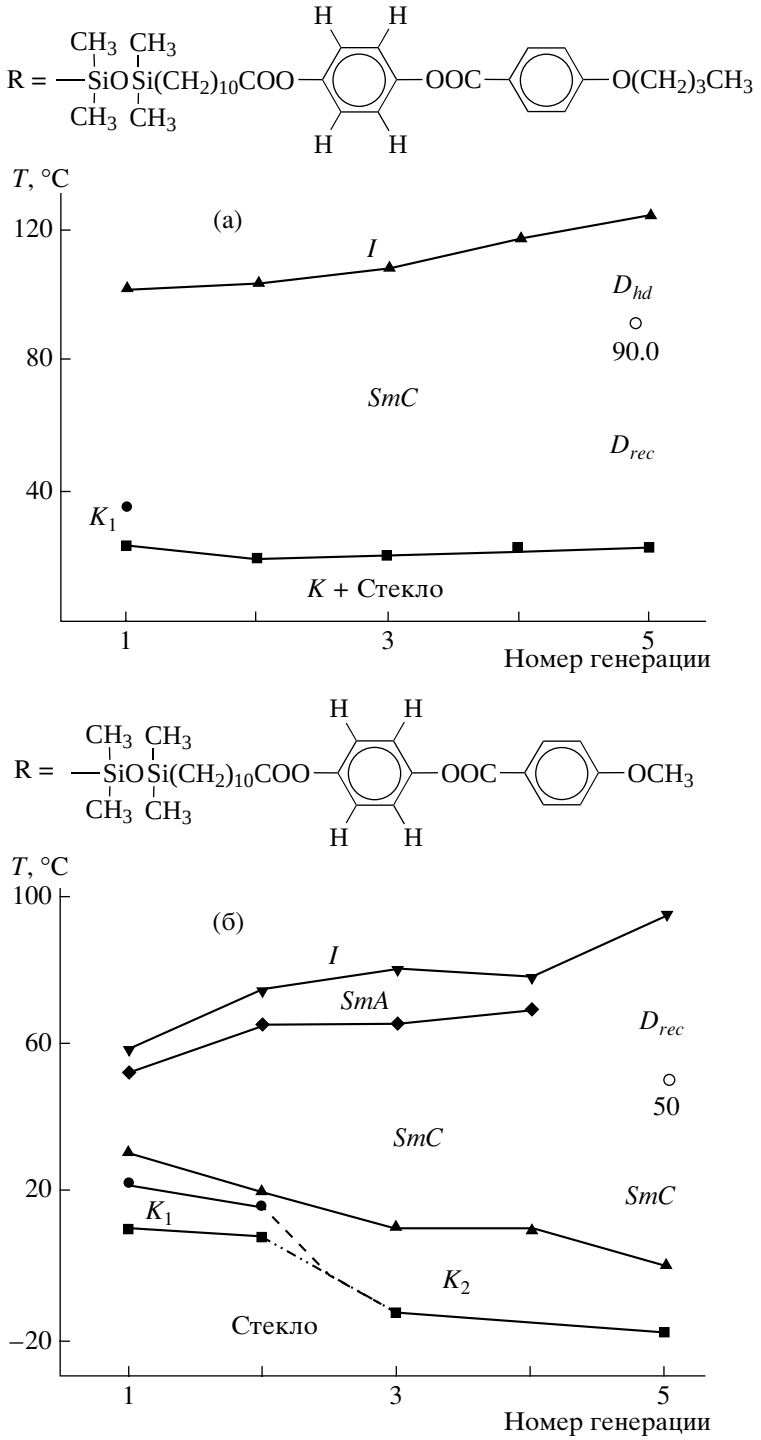


Рис. 9. Фазовые диаграммы для серии ЖК-дендримеров G-*n*(Und-But)$_m$ (а) и G-*n*(Und-Anis)$_m$ (б). Концевые мезогенсодержащие группы (R) дендримеров приведены над фазовыми диаграммами.

ветствует гексагональной решетке. Таким образом, повышение температуры выше 90°C приводит к изменению формы дендритных молекул в колонках и постепенному переходу от Col_{rec}-мезофазы к Col_{hd}-мезофазе (слабоупорядоченной колончатой структуре с гексагональным расположением колонок круглой формы) (рис. 8б), что выражается в виде размытого пика в интервале 90–125°C на кривой ДСК (рис. 3, кривая *5*).

Совокупность данных, полученных в этой и предыдущей [10] работах, позволила провести

сравнительный анализ фазового поведения карбосилановых дендримеров и выявить роль не только номера генерации, но и длины концевого алифатического заместителя в мезогенном фрагменте. Сравнение фазовых диаграмм для серий ЖК-дендримеров с концевыми бутоксифенилбензоатными (рис. 9а) и метоксифенилбензоатными [10] (рис. 9б) мезогенными группами позволило отметить следующие закономерности.

1. В обоих случаях с ростом номера генерации происходит расширение температурного интервала устойчивости ЖК-фазы, причем количественные изменения переходят в качественные, и для дендримеров пятой генерации характерно образование супрамолекулярных колончатых структур.

2. В обоих случаях происходит уменьшение значений энтальпии перехода из ЖК-фазы в изотропный расплав, что может свидетельствовать об увеличении влияния изотропной дендритной матрицы с ростом номера генерации.

3. Для серии дендримеров с бутоксифенилбензоатными мезогенными группами энтальпии и температуры изотропизации оказались выше, чем для соответствующих дендримеров с метоксифенилбензоатными концевыми группами, что объясняется увеличением длины мезогенного фрагмента и соответственно усилением взаимодействий между мезогенными группами, как это происходит в случае гребнеобразных ЖК-полимеров.

4. Дендримеры с бутоксифенилбензоатными мезогенными группами не образовывали смектическую *A*-фазу, а в случае дендримера пятой генерации вообще не образовывали ламелярных структур, формируя только колончатые супраструктуры.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод о том, что сверхразветвленная топология ЖК-дендримеров предопределяет микрофазовое разделение в синтезированных системах, приводящее к образованию ламелярных или колончатых супрамолекулярных структур, а химическая природа концевых мезогенных групп определяет конкретные характеристики образующихся мезофаз.

Нейтронное рассеяние

Для проведения экспериментов по рассеянию нейтронов в малых углах были приготовлены эквимольные смеси протонированных и дейтерированных ЖК-дендримеров, идентичных по химической структуре. Образцы готовили упариванием из разбавленных растворов ЖК-дендримеров в толуоле (2 мас. %), далее образцы ориентировали в магнитном поле напряженностью 9 Тл при охлаждении из изотропного расплава. Обработку полученных нейтронограмм проводили по формуле Дебая [11]:

$$I(Q) = I(0)\frac{2(\exp(-x) + x - 1)}{x^2},$$

где $x = Q^2\{ R_\parallel^2 \cos^2\beta + R_\perp^2 \sin^2\beta \}$, Q – вектор рассеяния, I – интенсивность рассеяния, R – проекция радиуса инерции в параллельном ($R_\parallel$) и перпендикулярном ($R_\perp$) направлении по отношению к директору, β – угол между директором и вектором рассеяния.

На рис. 10 приведены нейтронограммы дендримера третьей генерации, а также температурная зависимость интенсивности нейтронного рассеяния. Подобные нейтронограммы были получены для всех образцов. На нейтронограмме, снятой при расстоянии образец–детектор 2 м (рис. 10а), отчетливо видны слоевые рефлексы от монодоменов (d = 45 Å), которые показывают, что образец хорошо сориентирован. На нейтронограмме, снятой при расстоянии образец–детектор 8 м (рис. 10б), наблюдается сильное анизотропное рассеяние при низких значениях волнового вектора Q. Этот эффект связан с рассеянием нейтронов на анизотропных агрегатах с характерными размерами порядка 1000 Å в направлении вдоль ориентации мезогенных групп. Поскольку метод МНР “видит” контраст между атомами протия и дейтерия, обнаруженную периодичность следует связывать с наличием крупных агрегатов (содержащих в своем составе дейтерированные группы), расположенных перпендикулярно смектическим слоям, образованным мезогенными группами. Такие агрегаты могли бы появиться в случае сегрегации протонированных и дейтерированных молекул ЖК-дендримеров в отдельные домены, фиксируемые методом МНР.

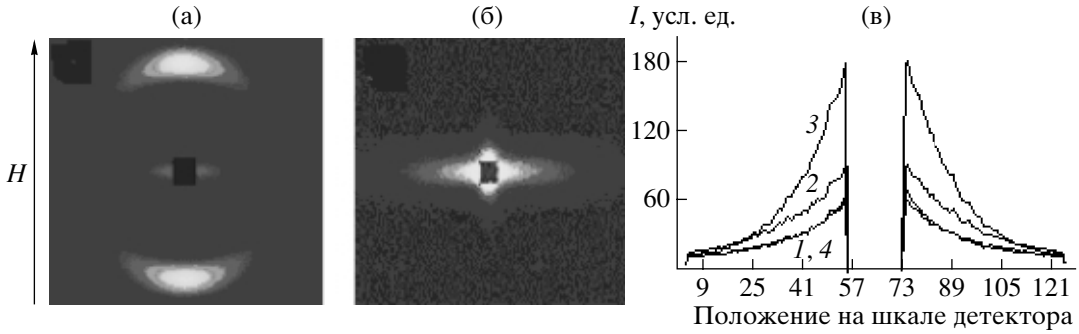


Рис. 10. Нейтронограммы ЖК-дендримера G-3(Und-But)$_{32}$ с расстоянием образец–детектор 2 (а) и 8 м (б), а также интенсивности нейтронного рассеяния (в) при нагревании образца до 25 (*1*), 50 (*2*) и 75°C (*3*) и охлаждении снова до 25°C (*4*). *H* – направление ориентирующего магнитного поля.

Анализ температурной зависимости интенсивности сигнала (рис. 10в) показал, что функция распределения плотности нейтронного рассеяния обратимо меняется с температурой. В табл. 2 приведены данные по расчету радиусов инерции для ЖК-дендримера третьей генерации при разной температуре. Из представленных данных следует, что размеры образующихся агрегатов увеличиваются с повышением температуры, и этот процесс полностью обратим. Обратимость процесса свидетельствует о том, что формирование гигантских агрегатов и увеличение их размеров с ростом температуры не являются результатом химического сшивания молекул ЖК-дендримеров под воздействием высокой температуры. В качестве возможного объяснения наблюдаемых результатов можно предположить, что параметр взаимодействия χ различен для протонированных и дейтерированных карбосилановых дендримеров с концевыми мезогенными группами, подобно тому, как и в случае полибутадиеновых каучуков [12]. Разные значения параметра взаимодействия приводят к тому, что протонированные и дейтерированные молекулы стремятся сегрегировать в отдельные микрофазы, образуя гигантские молекулярные агрегаты, видимые на нейтронограммах. Подтверждением того, что микросегрегация происходит именно по принципу "протонированные–дейтерированные молекулы", является отсутствие каких-либо гигантских периодичностей на дифрактограммах малоуглового рентгеновского рассеяния, поскольку РСА в отличие от МНР не позволяет различать атомы протия и дейтерия.

Для установления молекулярных размеров образующихся агрегатов были рассчитаны теоретические величины интенсивности рассеяния для одиночной молекулы по формуле

$$I(0) = \frac{N}{a}\phi(1-\phi)(azs\Delta b)^2,$$

где N – числовая плотность молекулы (число молекул на единицу объема), ϕ – объемная доля дейтерированных молекул (0.5 для эквимольных смесей), z – число дейтерированных групп на одну молекулу (соответствует количеству концевых мезогенных групп и зависит от номера генерации), s – число атомов дейтерия в каждой группе (четыре для производных дейтерохинона), Δb – разность длины рассеяния для протона и дейтерия, a – молекулярный размер агрегата.

Из приведенной формулы следует, что $I(0)$ прямо пропорциональна размеру молекулярного агрегата, который и был рассчитан как отношение измеренных к рассчитанным интенсивностям. Результаты расчета приведены в табл. 3. Видно, что число молекул, входящих в агрегат и ведущих себя как единая рассеивающая частица, уменьшается с ростом номера генерации. Вероят-

Таблица 2. Зависимость параллельного и перпендикулярного радиусов инерции от температуры для ЖК-дендримера G-3(Und-But)$_{32}$ по данным МНР

Температура, °C	Параллельный радиус инерции $R_{\parallel}$, Å	Перпендикулярный радиус инерции $R_{\perp}$, Å
25	455	111
50	579	101
75	1252	184
25 (охлажденный образец)	449	109

Таблица 3. Сравнение измеренных и рассчитанных значений $I(0)$ для серии G-n(Und-But)$_m$ по данным малоуглового нейтронного рассеяния

Номер генерации	$I_{расчет}(0)$, см$^{-1}$	$I_{изм}(0)$, см$^{-1}$		
		25°C	50°C	75°C
3	0.16	10 (62)	17 (106)	64 (400)
5	0.64	29 (45)	56 (88)	122 (190)

Примечание. В скобках приведено число молекул, входящих в агрегат.

но, это связано с тем, что размеры молекулы дендримера с ростом номера генерации увеличиваются, т.е. при сохранении своих линейных размеров образующийся агрегат должен состоять из меньшего числа молекул.

На основании полученных данных предложена модель, в соответствии с которой в смеси протонированных и дейтерированных ЖК-дендримеров происходит сегрегация протонированных и дейтерированных молекул в виде "продольных агрегатов" (рис. 11), причем число молекул в таком агрегате зависит от температуры. Данная модель объясняет большие значения параллельного радиуса инерции $R_{||}$, большие значения $I(0)$, зависимость $I(0)$ от температуры и отсутствие эффекта образования гигантских агрегатов по данным РСА.

Таким образом, получена новая серия карбосилановых ЖК-дендримеров с концевыми протонированными и дейтерированными мезогенными группами на основе n-бутоксибензойной кислоты. Показано, что фазовое поведение дейтерированных дендримеров в пределах погрешности измерений не отличается от фазового поведения соответствующих им протонированных дендримеров. Исследование фазового состояния синтезированных ЖК-дендримеров показало, что дендримеры с первой по четвертую генерации формируют ламелярные структуры, в которых слои мезогенных групп сегрегированы и

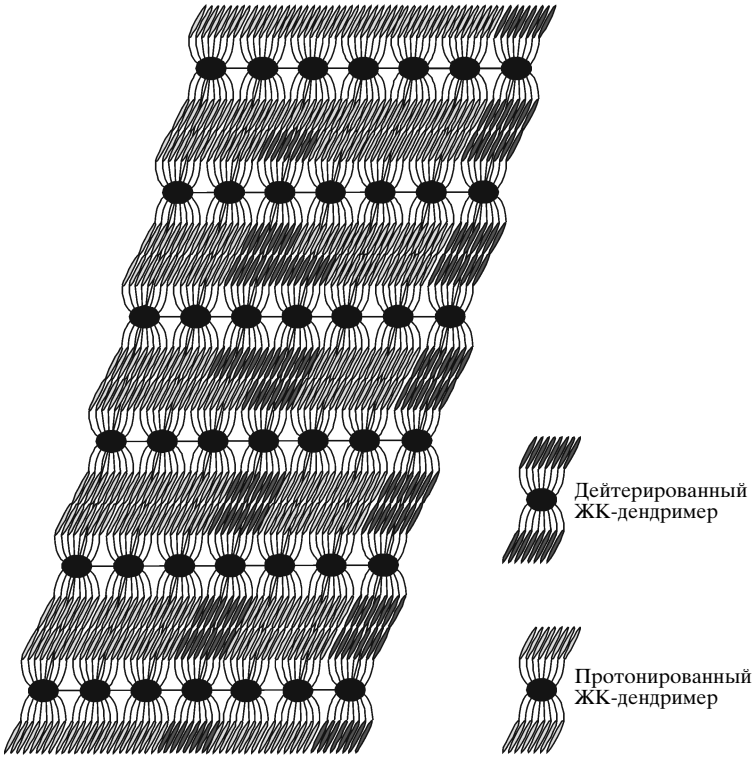


Рис. 11. Модель сегрегации смесей протонированных (светлые мезогенные группы) и дейтерированных (темные мезогенные группы) дендримеров в ЖК-фазе.

чередуются со слоями карбосилановых дендритных матриц. В то же время дендример пятой генерации образует только супрамолекулярные колончатые фазы, структурной единицей которых является целая молекула ЖК-дендримера. По результатам МНР впервые обнаружена сегрегация протонированных и дейтерированных молекул ЖК-дендримеров всех генераций в виде фибриллярных элементов (или "струн"), что проявляется на дифрактограммах нейтронного рассеяния как образование макромолекулами гигантских агрегатов с размерами ~1000 Å. Исследования таких необычных структур представляют существенный научный интерес и будут продолжены.

Авторы благодарят Т.Е. Гроховскую (МГУ) за съемку ДСК-кривых и Ю.М. Черкасова (ИСПМ РАН) за съемку ПМР-спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Barbera J., Donnio B., Gimenez R., Guillon D., Marcos M., Omenat A., Serrano J.L.* // J. Mater. Chem. 2001. V. 11. № 11. P. 2808.
2. *Kuklin A.I., Ozerin A.N., Islamov A.Kh., Muzafarov A.M., Gordeliy V.I., Rebrov E.A., Ignat'eva G.M., Tatarinova E.A., Mukhamedzyanov R.I., Ozerina L.A., Sharipov E.Yu.* // J. Appl. Cryst. 2003. V. 36. Pt 3. № 1. P. 679.
3. *Richardson R.M., Ponomarenko S.A., Boiko N.I., Shibaev V.P.* // Liq. Cryst. 1999. V. 26. № 1. P. 101.
4. *Boiko N.I., Zhu X., Vinokur R., Rebrov E.A., Muzafarov A.M., Shibaev V.P.* // Ferroelectrics. 2000. V. 243. № 9. P. 59.
5. *Ponomarenko S.A., Boiko N.I., Shibaev V.P., Richardson R.M., Whitehouse I.J., Rebrov E.A., Muzafarov A.M.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 15. P. 5549.
6. *Ponomarenko S.A., Boiko N.I., Shibaev V.P., Magonov S.N.* // Langmuir. 2000. V. 16. № 12. P. 5487.
7. *Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Бойко Н.И., Музафаров А.М., Шибаев В.П.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 8. С. 1253.
8. *Zimmerman H.* // Liq. Cryst. 1989. V. 4. № 6. P. 591.
9. *Пономаренко С.А.* Дис. … канд. хим. наук. М.: МГУ, 1999.
10. *Агина Е.В., Пономаренко С.А., Бойко Н.И., Ребров Е.А., Музафаров А.М., Шибаев В.П.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 10. С. 1757.
11. *Richardson R.M., Gray G.W., Tajbakhsh A.R.* // Liq. Cryst. 1993. V. 14. № 3. P. 871.
12. *Stark B., Frey H., Lach C., Lorenz K., Frick B.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 16. P. 5415.

Synthesis, Structure, and Phase Behavior of Carbosilane LC Dendrimers with Terminal Butoxyphenylbenzoate Mesogenic Groups

E. V. Agina[a], N. I. Boiko[a], R. M. Richardson[b], B. I. Ostrovskii[c], V. P. Shibaev[a], E. A. Rebrov[d], and A. M. Muzafarov[d]

[a] Faculty of Chemistry, Moscow State University, Leniskie gory, Moscow, 119992 Russia
[b] Faculty of Physics, University of Bristol, Tyndall Avenue, Bristol BS81TL, United Kingdom
[c] Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 59, Moscow, 119333 Russia
[d] Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia
e-mail: werdas@mail.ru

Abstract—Two series of carbosilane LC dendrimers with terminal protonated and deuterated butoxyphenylbenzoate mesogenic groups linked to carbosilane dendritic matrices of first to five generations via an undecylene spacer have been synthesized. The chemical structure of new dendrimers has been studied by ^{1}H NMR spectroscopy and gel-permeation chromatography. The dendrimers of first–fourth generations are characterized by formation of the smectic *C* mesophase in a wide temperature range, whereas much more complex columnar supramolecular structures are formed in dendrimers of the fifth generation. Structural studied of mesophases by X-ray diffraction and small-angle neutron scattering show that segregation takes place in mixtures of deuterated and protonated LC dendrimers; as a result, huge aggregates composed of hundreds of chemically unbound molecules develop and sizes of these aggregates reversibly change with temperature.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 4, с. 654–662

УДК 541(64+183)

СОРБЦИЯ ВОДЫ ПОЛИВИНИЛОВЫМ СПИРТОМ[1]

© 2007 г. Г. С. Кулагина, А. Е. Чалых, В. К. Герасимов, К. А. Чалых, Т. П. Пуряева

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

Поступила в редакцию 11.07.2006 г.
Принята в печать 26.10.2006 г.

Методами статической сорбции в широком интервале активностей пара получены изотермы сорбции воды поливиниловым спиртом. Методами ДСК, РСА и физико-механических испытаний исследованы свойства поливинилового спирта при различной относительной влажности. Показано, что для корректного термодинамического анализа изотерм сорбции сложно организованных полимерных сорбентов необходимо привлекать результаты независимых структурных исследований. Предложен способ учета влияния осмотического давления на сорбционную емкость полимера. Полученные в результате анализа парные параметры взаимодействия сопоставлены с известными из литературы.

Сорбция низкомолекулярных веществ полимерными сорбентами различного состава, природы и термической предыстории является одним из наиболее эффективных методов определения термодинамических параметров взаимодействия растворителей с полимерами, свободной энергии смешения компонентов полимерного сорбента и химического потенциала полимерного материала [1]. В работах [2–4] показано, что привлечение экспериментальных данных к анализу различных теорий растворов позволяет получать помимо термодинамической еще и структурную информацию о сорбенте – долю пор и их распределение по размерам, долю неравновесного свободного объема, природу и количество активных центров, степень кристалличности. В то же время многие вопросы, связанные с интерпретацией поведения сорбентов, имеющих сложную фазовую структуру и надмолекулярную организацию, изменяющуюся в процессе сорбции, остаются открытыми. Это касается, в частности, ПВС.

Сорбцию паров воды ПВС исследовали многие авторы [5–9], однако при интерпретации экспериментальных данных практически никем не учитывалось то, что ПВС частично кристаллический, стеклообразный и ограниченно набухающий полимер, структурные характеристики которого меняются по мере увеличения концентрации сорбата [10].

Цель настоящей работы – комплексное исследование сорбции воды ПВС с применением различных структурно-морфологических методов исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил ПВС в виде пленок и порошков с $M = (16–150) \times 10^3$ и степенью гидролиза 98–100%. Степень кристалличности образцов изменялась от 20 до 30%. Пленки готовили по традиционной методике [11] из 5%-ных водных растворов. Сушку проводили при комнатной температуре до постоянной массы, затем при 80–85°C образцы вакуумировали при остаточном давлении 10^{-3} мм рт. ст. Предварительными исследованиями методом ТГА было показано, что при таких условиях сушки остаточное содержание воды достигает 3–4 мас. %, что соответствует содержанию связанной воды (так называемая прочно связанная мода) [12].

Десорбция связанной моды растворителя происходит в интервале 130–135°C при скорости нагревания 5–10 град/мин. Приготовленные таким образом образцы содержали 0.5 мас. % воды.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32491а и 05-03-32503).

E-mail: vladger@mail.ru (Герасимов Владимир Константинович).

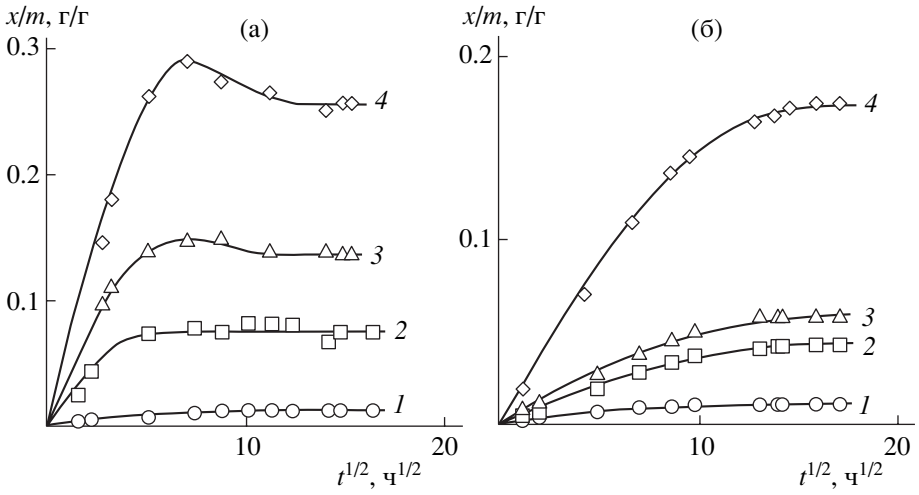


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции воды пленками (а) и порошками (б) ПВС ($M = 16 \times 10^3$) при $p/p_s = 0.4$ (*1*), 0.67 (*2*), 0.74 (*3*) и 0.95 (*4*).

Сорбционные измерения ПВС проводили в изобарно-изотермических условиях (20 ± 1°C) эксикаторным методом при разной активности паров воды (0.2–0.98), создаваемой растворами серной кислоты соответствующей концентрации [13]. Набухали пленки в воде при соотношении полимер : вода, равном 1 : 200. Изменение массы образцов в том и другом случаях фиксировали гравиметрически. Растворимость ПВС в воде определяли рефрактометрически.

Рентгеновские исследования осуществляли на дифрактометре ДРОН-3 с CuK_α-излучением. Съемку проводили в диапазоне углов $2\theta = 5°–50°$. Для измерений использовали высушенные, обводненные при разных p/p_s и набухшие в воде порошки и пленки ПВС. Для определения степени кристалличности полимера полученные дифрактограммы обрабатывали по методу Германса и Вейдингера. Размеры кристаллитов рассчитывали по методу [14].

Температуру стеклования и плавления увлажненных образцов ПВС находили методом ДСК на приборе “DSC 204 F1 Phoenix” (“Netzsch”, ФРГ) при скорости нагревания 50 град/мин.

Деформационно-прочностные характеристики пленок получали при их одноосном растяжении на разрывной машине “Instron 1121”. Скорость деформации 5 мм/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные интегральные кинетические кривые сорбции паров воды представлены на рис. 1. Для сравнения на рис. 2 показана кинетическая кривая набухания того же образца в воде. Несмотря на то, что образцы ПВС находятся в стеклообразном состоянии, все кинетические кривые имеют нормальный фиковский вид. Для пленок фиковский характер кривых сохраняется в интервале значений относительной влажности до 0.7. При $p/p_s \geq 0.75$ на кинетических кривых сорбции

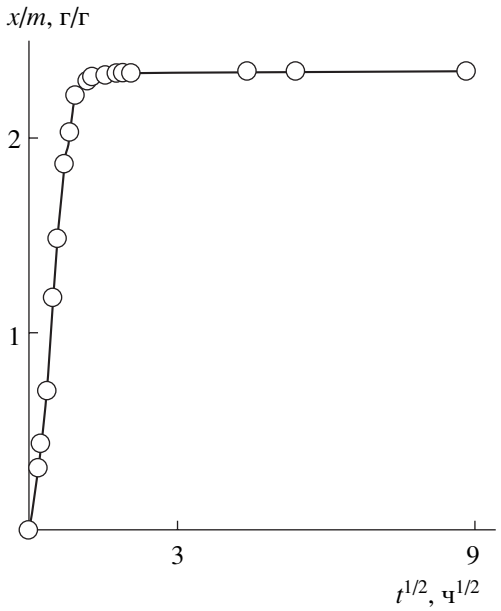


Рис. 2. Кинетическая кривая набухания пленки ПВС ($M = 16 \times 10^3$) в воде.

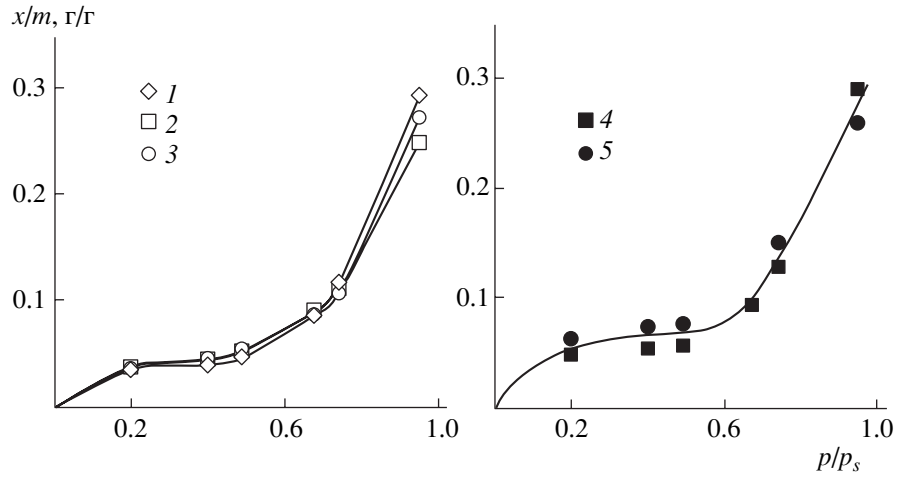


Рис. 3. Изотермы сорбции воды порошками (*1–3*) и пленками (*4, 5*) ПВС с $M \times 10^{-3}$ = 16 (*1*), 87 (*2*, *4*), 150 (*3*, *5*).

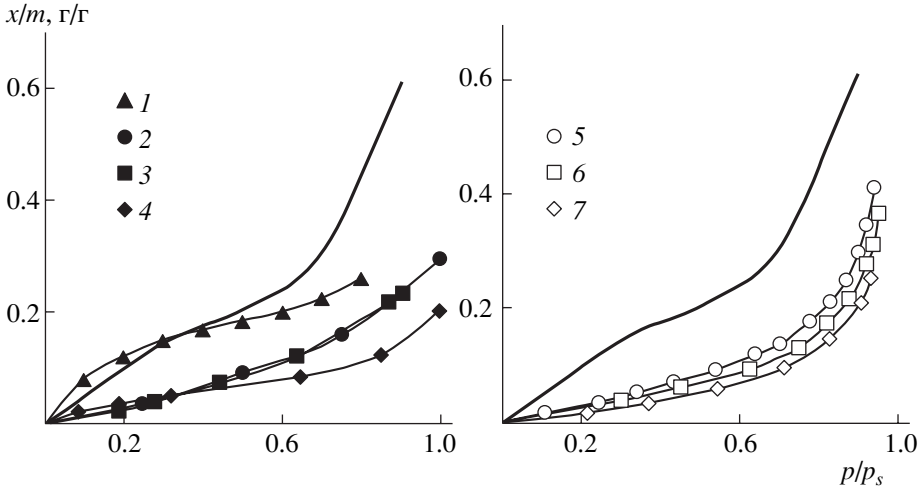


Рис. 4. Изотермы сорбции воды ПВС по литературным данным: *1* – [5], *2* – [6], *3* – [7], *4* – [8], *5–7* – [9]; полужирная кривая – расчет по групповым вкладам [22].

появляются максимумы, которые вырождаются при повторных циклах сорбция–десорбция. Как показано в работах [15–17], этот эффект связан с неравновесностью исходного состояния сорбента и самопроизвольными процессами доупорядочения и вторичной кристаллизации. Такое поведение ПВС отличает его от других стеклообразных полимеров, в которых при сорбции низкомолекулярных веществ проявляются различные аномалии кинетики установления сорбционного равновесия типа S-образности, псевдонормальной и двустадийной сорбции [2, 18].

По равновесным участкам кинетических кривых были построены изотермы сорбции паров воды порошкообразными и пленочными сорбентами (рис. 3). Для сравнения на рис. 4 представлены данные, заимствованные нами из работ Тагер [7, 8], Азизова [5], Заикова [6] и Ушакова [9]. Анализ полученных и литературных изотерм сорбции воды позволяет сделать несколько выводов. Во-первых, в соответствии с классификацией Rogers [19] все изотермы можно отнести к двум типам: вогнутые (III тип) и S-образные (IV тип) изотермы. Вогнутые изотермы характерны для образцов, подвергнутых многократным циклам сорбции–десорбции, и образца ПВС марки "Mowiol" [9]. S-образные изотермы наиболее часто встречаются для пленочных образцов после сушки. С формальной точки зрения S-образные изотермы

можно представить как суперпозицию изотерм Лэнгмюра и вогнутой изотермы. Лэнгмюровский тип превалирует при низкой активности пара, второй – при высокой.

Во-вторых, ММ сорбента слабо влияет на сорбционную емкость ПВС во всем интервале активности пара. Отмеченный в работе [9] эффект зависимости сорбционной емкости от ММ полимера марки "Mowiol", по нашему мнению, связан с различающейся степенью кристалличности сорбентов.

В-третьих, для всех изотерм сорбции в интервале значений активности пара 70–80% наблюдается резкое увеличение сорбционной емкости. Например, эффективный коэффициент растворимости[2] σ, рассчитанный при $p/p_s < 0.7$, изменяется более чем на порядок при $p/p_s > 0.8$. Существенно, что интервал влажности, в котором происходит резкое изменение σ, не зависит от сорбционной емкости образцов, изменяющейся в этом интервале p/p_s в достаточно широких пределах – от 5% для порошков до 15% для пленок. Это свидетельствует о различной структурной организации полимерных сорбентов и, как следствие, о разной доступности функциональных групп.

При контакте с водой все исследованные нами образцы ограниченно набухали в воде. Их степень набухания значительно превышала сорбционную емкость полимеров при $p/p_s = 1$. Таким образом, эффект Шредера наблюдается не только для гидрофобных сорбентов [3], но и для гидрофильных полимеров. Следует отметить, что, согласно рефрактометрическим измерениям, растворения ПВС в воде не происходило (показатель преломления воды до и после набухания ПВС оставался постоянным).

Как было отмечено выше, ПВС является стеклообразным, частично кристаллическим полимером. Диаграмма фазового состояния системы ПВС–вода представлена на рис. 5 [11, 20, 21]. Точки на линиях ликвидуса и концентрационной зависимости температуры стеклования получены в настоящей работе. Там же нанесена линия (изотерма), по которой перемещается фигуративная точка системы в процессе сорбции. Видно, что она находится ниже линии ликвидуса и

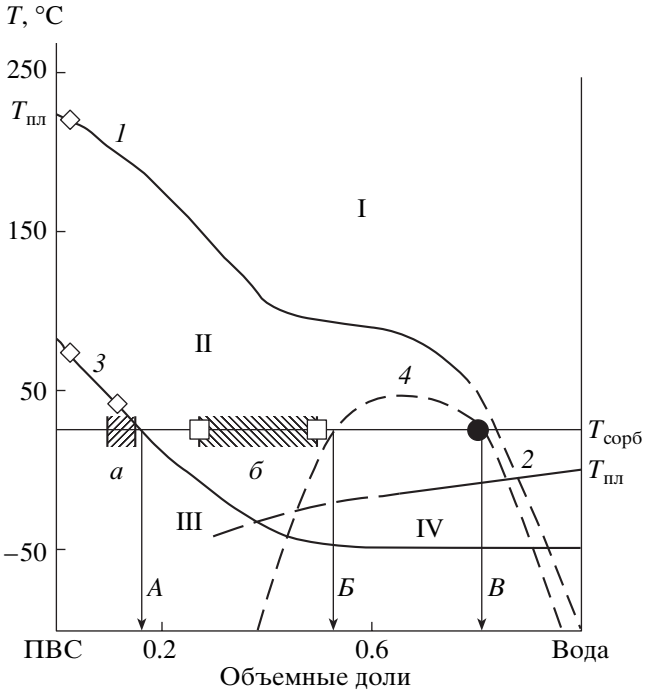


Рис. 5. Диаграмма фазового состояния системы вода–ПВС: *1* – линия ликвидуса ПВС, *2* – линия ликвидуса воды, *3* – концентрационная зависимость температуры стеклования растворов, *4* – кривая равновесного набухания. I – область истинных растворов, II – область кристаллизации ПВС, III – стеклообразное состояние, IV – область кристаллизации воды. $T_{сорб}$ – траектория движения фигуративной точки системы в процессе сорбции. Темная точка – равновесное набухание ПВС в воде; *А*, *Б*, *В*, *а*, *б* – описаны в тексте.

пересекает две пограничные кривые, одна из которых характеризует концентрационную зависимость температуры стеклования, а другая – линию равновесного набухания частично кристаллического полимера (соответственно точки А и Б на рис. 5).

Концентрация воды, отвечающая точке А, близка к точке начала интенсивного увеличения сорбционной емкости ПВС с повышением относительного давления паров (рис. 5, область *а*). Такой результат позволяет предполагать, что резкое изменение коэффициента растворимости для первоначально стеклообразного гидрофильного полимера следует связывать с расстекловыванием его аморфной части. Прямым доказательством этого является изменение модуля упругости и газопроницаемости на различных участках изотермы сорбции (рис. 6).

[2] Коэффициент растворимости оценивали как производную от сорбционной емкости по относительному давлению пара [2].

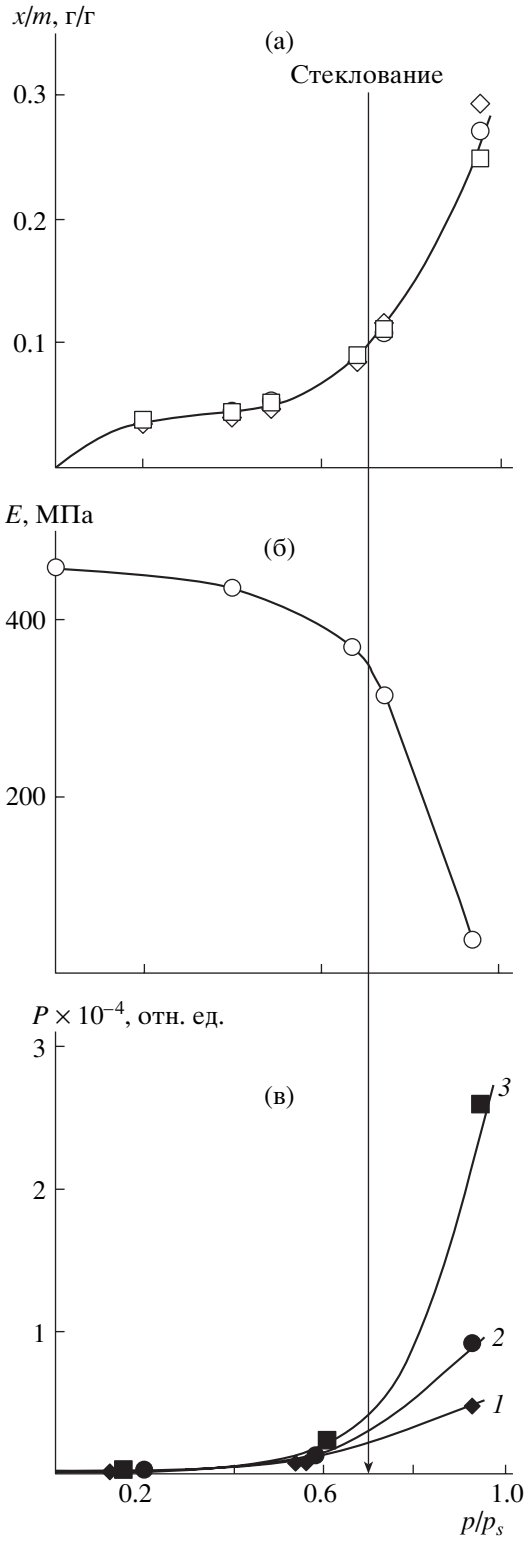


Рис. 6. Зависимости изменения сорбционной емкости порошков (на основании рис. 3) (а), модуля упругости при одноосном растяжении (б) и паропроницаемости при разных температурах (в) от относительной влажности. T = 46 (*1*), 36 (*2*) и 26°C (*3*). Вертикальной линией отмечено расстекловывание системы.

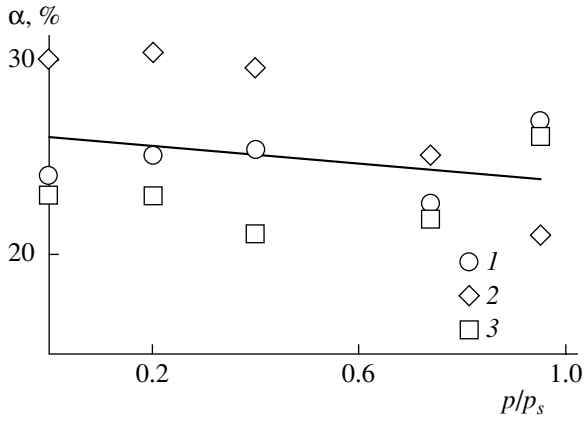


Рис. 7. Зависимость степени кристалличности от относительной влажности паров воды для ПВС с $M \times 10^{-3}$ = 16 (*1*); 87 (*2*) и 150 (*3*).

Экспериментальные значения сорбционной емкости при $p/p_s = 1$ (рис. 5, область *б*) отличаются от положения точки *Б*. Ближе всего к ней расположена точка, соответствующая изотерме, рассчитанной по методу групповых вкладов [22] в предположении полной доступности гидроксильных групп мономерных звеньев ПВС и степени кристалличности $\alpha = 0$. Наиболее удаленная точка на изотерме сорбционного процесса отвечает содержанию воды в аморфной фазе порошкообразного ПВС с $M = 150 \times 10^3$ и начальной $\alpha = 23\%$. Данные по остальным сорбентам, включая литературные, занимают промежуточное положение.

Точка *B* на изотерме соответствует равновесной степени набухания в воде. Из представленных выше результатов следует, что в данной системе отсутствует аморфное расслоение, поскольку в этом случае точка *B* находилась бы под куполом бинодальной кривой.

Вид диаграммы означает, что все изотермы сорбции относятся к водным растворам частично кристаллического полимера. Действительно, выполненное нами определение степени кристалличности оводненных образцов на различных участках изотермы сорбции показало (рис. 7), что в процессе сорбции у образцов ПВС несколько снижается степень кристалличности, оставаясь при этом довольно значительной.

Традиционно считается, что кристаллиты полимеров не участвуют в процессе сорбции [23], а сорбционная емкость кристаллизующихся полимеров аддитивно меняется с содержанием аморф-

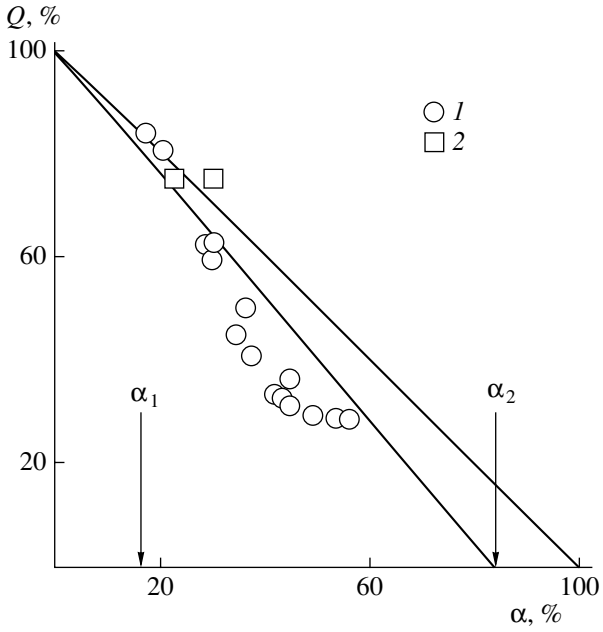


Рис. 8. Зависимость равновесной степени набухания ПВС в воде от его степени кристалличности: *1* – данные работы [24], *2* – наши данные. α_1 и α_2 – перколяционные переходы.

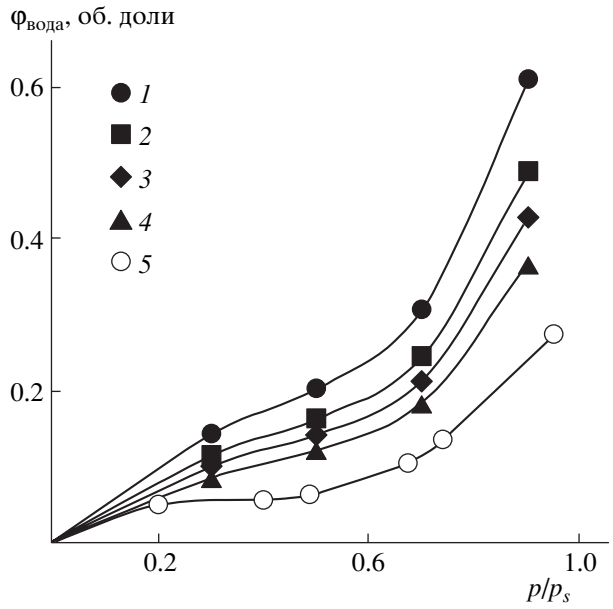


Рис. 9. Изотермы сорбции, рассчитанные по методу групповых вкладов (*1–4*) и экспериментальная (*5*) для ПВС с $M = 150 \times 10^3$. Начальная степень кристалличности 0 (*1*), 20 (*2*), 30 (*3*), 40 (*4*) и 23 (*5*).

ной фазы $S = S_a(1 - \alpha)$. Действительно, такой эффект имеет место и в системе ПВС–вода, что подтверждают данные, полученные в работе [24] и дополненные нашими измерениями (рис. 8). Следует обратить внимание на то, что при построении аддитивной модели в качестве кристаллической фазы с нулевой сорбционной емкостью, по нашему мнению, необходимо принимать степень кристалличности не 1, а 0.84, что, согласно теории протекания [25], соответствует образованию монокристалла с дефектами-включениями, которые становятся недоступными для сорбата. Видно, что основная масса экспериментальных точек находится вблизи аддитивной кривой. Некоторое отклонение в меньшую сторону наблюдается только в средней области степеней кристалличности. Это, как мы считаем, связано с тем, что зависимость $S(\alpha)$ строили по начальной степени кристалличности ПВС, которая изменяется в процессе сорбции воды.

Если следовать изложенной выше идеологии, то экспериментально полученные изотермы должны быть близки к изотерме сорбции, рассчитанной из групповых вкладов с учетом степени кристалличности реальных образцов. Результаты расчетов представлены на рис. 9. Видно, что учет кристаллитов как недоступной для растворителя фазы не позволяет согласовать между собой теоретические и экспериментально полученные данные. Как правило, сорбционная емкость аморфной фазы реальных образцов ниже рассчитанных практически во всем диапазоне относительной влажности. Исключение составляет только изотерма сорбции, опубликованная в работе [5], которая соответствует изотерме сорбции аморфного ПВС. Однако такой результат вызывает удивление, поскольку в этой же работе приводятся данные для других температур в интервале 40–80°C, которые при экстраполяции к температуре 20°C дают совершенно иные результаты. Расхождение по сорбционной емкости достигает одного десятичного порядка.

Столь существенное расхождение между экспериментальными и теоретическими изотермами сорбции для частично кристаллического ПВС заставляет предположить наличие сетки поперечных связей, узлами которой являются кристаллиты, зацепления, водородные связи. Впервые такое предположение было выдвинуто в работах [26, 27] и апробировано на системах целлюлоза–вода и гексан–ПЭ.

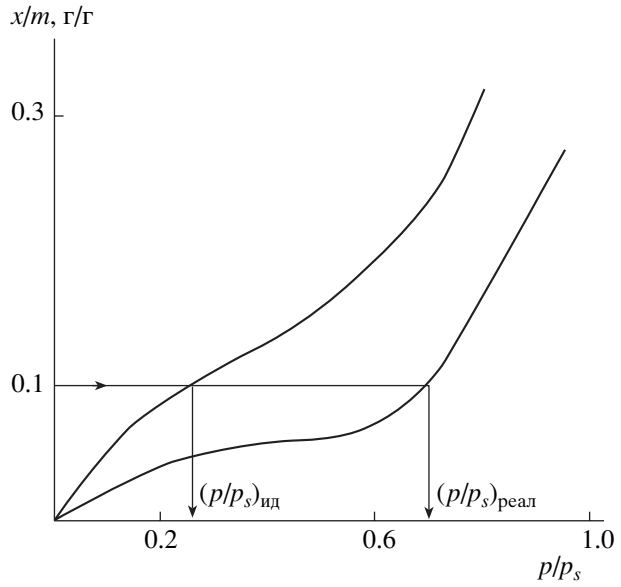


Рис. 10. Схема расчета осмотического давления. Пояснения в тексте.

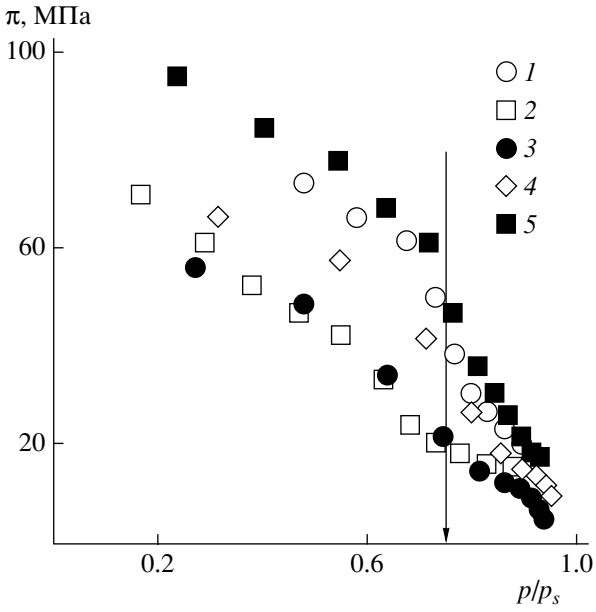


Рис. 11. Зависимость осмотического давления от относительной влажности, рассчитанная по изотермам сорбции: *1* – наши данные, *2* – [7], *3–5* – [9]. Стрелкой отмечена область расстекловывания.

В отличие от Simha и Rogers [27], которые трансформировали уравнение Флори–Ренера для описания процессов сорбции в полимерах при $T > T_c$, мы полагаем, что при $T < T_c$ следует использовать более простой и более общий способ расчета параметров сетчатых структур. В основе расчета лежит предположение о том, что разница между реальной изотермой сорбции и теоретической изотермой сорбции, полученной методом групповых вкладов с учетом влияния кристаллитов, не связанных в сетку, определяется осмотическим давлением набухшего полимера.

Тогда при одной и той же сорбционной емкости разница между химическими потенциалами базовой и реальной изотермами соответствует осмотическому давлению π, обусловленному наличием сетки. Для оценки этой величины мы воспользовались разностью химических потенциалов, отвечающих одной и той же сорбционной емкости обеих изотерм (рис. 10):

$$\pi = \frac{1}{V}(\Delta\mu_р - \Delta\mu_и) = \frac{RT}{V}\left[\ln\left(\frac{p}{p_s}\right)_р - \ln\left(\frac{p}{p_s}\right)_и\right]$$

Результаты расчетов для изотерм сорбции, показанных на рис. 3 и 4, представлены на рис. 11. Видно, что в области p/p_s, соответствующих стеклообразному состоянию, значения осмотического давления изменяются от 40 до 200 МПа. После расстекловывания (на рисунке отмечено стрелкой) пластифицированного полимера данная величина уменьшается до 10–30 МПа. Следует отметить, что осмотическое давление в соответствии с классическими представлениями [12] в высокоэластической области является линейной функцией содержания воды.

Из сказанного выше следует относительно простой алгоритм обработки изотерм сорбции для получения информации о термодинамических параметрах взаимодействия стеклообразных полимеров с растворителями, в частности ПВС с водой, результаты применения которого показаны на рис. 12.

Помимо собственно изотермы сорбции (рис. 12, кривая *1*) для корректной интерпретации необходимы независимые данные о степени кристалличности и ее изменении при изменении относительной влажности (рис. 7) и зависимости модуля упругости от активности пара (рис. 6). Расчет проводили в такой последовательности.

Воспользовавшись экспериментальной зависимостью модуля упругости и полученными значениями деформации сорбента по количеству сорбированной воды, оценивали напряжение

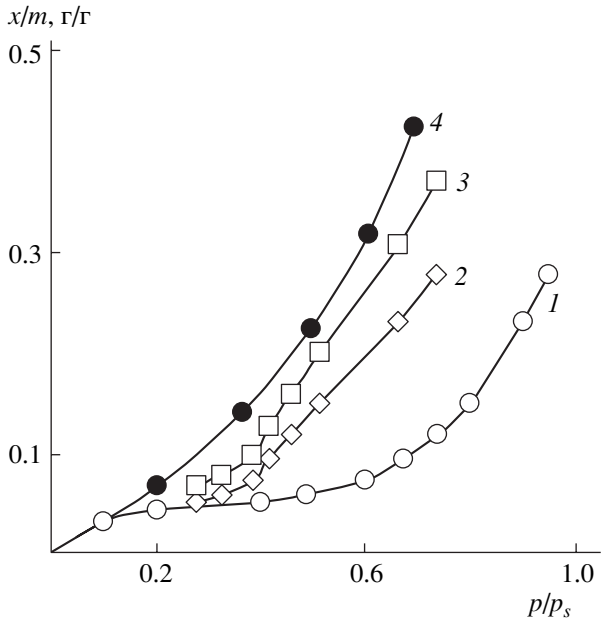


Рис. 12. Влияние на сорбционную емкость кристалличности и осмотического давления. Пояснения в тексте.

сжатия сеткой узлов различной природы. Предполагая равенство осмотического давления напряжению сжатия, оценивали смещение изотермы сорбции по шкале относительных влажностей, т.е. определяли положение изотермы сорбции для ненапряженного сорбента (рис. 12, кривая *2*).

Далее учитывали изменение сорбционной емкости, связанное с наличием кристаллической фазы, т.е. рассчитывали сорбционную емкость ненапряженного аморфного сорбента (рис. 12, кривая *3*).

Затем восстановленную изотерму обрабатывали с помощью уравнений теории полимерных растворов Флори–Хаггинса и находили численные значения парного параметра взаимодействия для каждой активности пара. Учитывая экспериментальные ошибки и большое количество предположений, проводили усреднение значений. Полученная таким образом величина χ равна $0.35 \pm \pm 0.10$, что находится в хорошем соответствии с данными парного параметра взаимодействия 0.485 [28] и 0.49 при 30°C [29] для этой системы, определенными для разбавленных растворов. Эти оценки принципиально отличаются от полученных в работах [3, 5, 6] и изменяющихся в интервале от 1 до 3. В заключение отметим, что восстановленная изотерма сорбции близка к рассчитанной по значению $\chi = 0.49$ полностью аморфной изотерме сорбции (рис. 12, кривая *4*). Оценки парного параметра взаимодействия показывают, что система ПВС–вода однофазна по аморфному расслоению.

Таким образом, в случае сложных по структурно-морфологической организации сорбентов для интерпретации механизма сорбции и расчета термодинамических параметров смешения данные по изотермам сорбции должны быть дополнены результатами прямых структурно-морфологических и физико-механических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тагер А.А.* Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978.
2. *Папков С.П., Файнберг Э.З.* Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1976.
3. *Гребенников С.Ф.* Дис. … д-ра хим. наук. Л.: Институт текстильной и легкой пром-сти, 1985.
4. *Краков В.Э.* Дис. … канд. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1986.
5. *Азизов Ш.А., Махмудов Р.Х., Магрупов М.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 10. С. 752.
6. *Iordanskii A.L., Rudakova T.E., Zaikov G.E.* Interaktion of polymers with Bioactive and corrosive media. Utrecht, The Netherlands: VSP, 1994.
7. *Тагер А.А., Аникеева А.А., Адамова Л.В., Андреева В.М., Кузьмина Т.А., Цилипоткина М.В.* // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 3. С. 659.
8. *Тагер А.А., Адамова Л.В., Крякунов А.А., Гринштейн Д.Д., Савицкая Т.А., Капуцкий Ф.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 8. С. 593.
9. *Ушаков С.Н.* Поливиниловый спирт и его производные. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1960.
10. *Зайков Г.Е., Иорданский А.Л., Маркин В.С.* Диффузия электролитов в полимерах. М.: Химия, 1984.
11. *Папков С.П.* Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974.
12. Вода в полимерах / Под ред. Роуленда С. М.: Мир, 1984.

13. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка, 1974.

14. *Мартынов М.А., Вылегжанина К.А.* Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972.

15. *Разговорова В.М., Чалых А.Е., Герасимов В.К., Фельдштейн М.М.* // Сб. статей "Структура и динамика молекулярных систем". Казань: Унипресс, 1999. Вып. VI. С. 15.

16. *Щипачева Н.А., Орлова С.П., Чалых А.Е., Васенин Р.М.* // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 9. С. 2065.

17. *Белокурова А.П., Бурмистров В.А., Щербина А.А., Росин М.В., Герасимов В.К., Чалых А.Е.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. № 6. С. 42.

18. *Малкин А.Я., Чалых А.Е.* Диффузия и вязкость полимеров. М.: Химия, 1979.

19. *Роджерс К.* Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968. С. 229.

20. *Чалых К.А., Бабаевский П.Г., Герасимов В.К.* // Сб. статей "Структура и динамика молекулярных систем". Йошкар-Ола: Изд-во Марийского гос. техн. ун-та, 2005. Вып. XII. Т. 2. С. 300.

21. *Rault J.* // Polymer. 1995. V. 36. № 8. P. 1655.

22. *Ван Кревелен Д.В.* Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.

23. *Чалых А.Е.* Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.

24. *Lee P.I.* // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. № 12. P. 3077.

25. Фракталы в физике / Под ред. Пьетронеро Л., Тозатти Э. М.: Мир, 1988.

26. *Rowen J.W., Simha R.* // J. Phys. Coll. Chem. 1949. V. 53. P. 921.

27. Конструкционные свойства пластмасс / Под ред. Бэра Э. М.: Химия, 1967.

28. *Кленин В.И.* Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1995.

29. Polymer Data Handbook. Oxford: Oxford Univ. Press, 1999.

Sorption of Water by Poly(vinyl alcohol)

G. S. Kulagina, A. E. Chalykh, V. K. Gerasimov, K. A. Chalykh, and T. P. Puryaeva

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii prospect 31, Moscow, 119991 Russia

e-mail: vladger@mail.ru

Abstract—The isotherms of water sorption by poly(vinyl alcohol) have been obtained by static sorption methods in a wide range of vapor activities. The properties of poly(vinyl alcohol) at various values of relative humidity have been studied by DSC, X-ray diffraction analysis, and mechanical testing. It has been shown that the correct thermodynamic analysis of sorption isotherms for sorbents with complex organization requires knowledge of their structural features. A method of allowing for the effect of osmotic pressure on the polymer sorption capacity is proposed. The pair interaction parameters estimated in this study are compared with the published data.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 4, с. 663–673

УДК 541.64:536.7:547.458.82

ДИФФУЗИОННОЕ И ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИСТЕМЫ ГИДРОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗА–ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ[1]

© 2007 г. В. В. Макарова*, В. К. Герасимов, А. К. Терешин*, А. Е. Чалых**, В. Г. Куличихин***

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

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

Поступила в редакцию 01.08.2006 г.
Принята в печать 26.10.2006 г.

Методом оптической интерферометрии и поляризационной микроскопии исследованы растворимость и взаимодиффузия гидроксипропилцеллюлозы различной ММ ($M_w = 8 \times 10^4$, 14×10^4, 37×10^4, 85×10^4, 115×10^4) в ПЭГ (M_w = 400, 1500) в диапазоне 18–210°С. Построены диаграммы фазового состояния и рассчитаны параметры термодинамического взаимодействия Флори–Хаггинса. Для систем гидроксипропилцеллюлоза–ПЭГ 400 реализуются жидкокристаллическое и кристаллическое равновесия. Увеличение M_w ПЭГ до 1500 приводит к появлению широкой области аморфного распада на фазы с ВКТР, тогда как при высоких концентрациях гидроксипропилцеллюлозы сохраняется линия ликвидуса. Такая суперпозиция двух видов фазового равновесия, достигаемая лишь изменением M_w олигомерного растворителя, наблюдается впервые. Для всех систем оценена кинетика диффузионного смешения и определены энергии активации процесса. На концентрационных зависимостях коэффициентов диффузии проявляются скачки в области мезоморфного перехода.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные ЖК-системы, привлекшие внимание большого числа исследователей в 70–80-е годы XX века, по-прежнему остаются актуальной темой исследований. Полимеры, как и низкомолекулярные объекты, могут формировать и термотропную (при изменении температуры), и лиотропную (при изменении концентрации раствора) ЖК-фазы. Исторически первыми были обнаружены лиотропные ЖК-фазы. После пионерской теоретической работы P. Flory [1], впервые предсказавшей возможность и в какой-то степени неизбежность образования ЖК-порядка в атермической системе жесткоцепной полимер–растворитель, в литературе появился ряд экспериментальных работ, подтвердивших предсказания теории на таких объектах, как растворы синтетических полипептидов [2], ароматических полиамидов *пара*-структуры [3, 4], дисперсии некоторых вирусов [5] и т.д. В результате в конце 90-х годов были поняты движущие силы и основные термодинамические принципы формирования ЖК-фазы в системах полимер–растворитель, фазовое равновесие в таких системах, причины уникальных оптических характеристик, а также гидродинамических и реологических свойств с необычными концентрационными и температурными зависимостями вязкости (наличие максимумов при появлении ЖК-фазы) и т.п.

Способность ЖК-растворов жесткоцепных полимеров ориентироваться даже в слабых сдвиговых и продольных течениях была использована для получения сверхпрочных и сверхвысокомодульных волокон на основе ароматических полиамидов [3, 4]. Они явились основой нового поколения композиционных материалов, широко используемых в изделиях народнохозяйственного и оборонного назначения. Появление затем термотропных линейных ЖК-полиэфиров и полиэфирамидов [6] дало импульс к получению объемных изделий из ЖК-полимеров методами литья под давлением и экструзии.

Во всех перечисленных случаях формирование ЖК-фаз было обусловлено либо высокой

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-08028).

E-mail: vvm@ips.ac.ru (Макарова Вероника Викторовна).

скелетной жесткостью макромолекул, либо вторичным структурообразованием, приводящим к жестким спиральным конформациям, типичным для белковых молекул. По энтропийным соображениям жесткие, стержнеобразные макромолекулы не могут находиться в пространстве хаотически, а должны быть определенным образом расположены относительно друг друга, формируя один из известных вариантов одномерного или двумерного упорядочения: нематический, холестерический, смектический или их модификации [7].

Для полужесткоцепных полимеров возможен и достаточно редкий случай проявления одним полимером как термотропного, так и лиотропного мезоморфизма. В этом отношении чрезвычайно интересными являются простые и сложные эфиры целлюлозы. Говоря о ЖК-производных целлюлозы, не следует концентрировать внимание только на достижении такими материалами высоких конструкционных свойств. Не менее интересными и важными представляются их функциональные свойства как сорбентов влаги, компонентов чувствительных к давлению адгезивов [8], пленок с необычными оптическими свойствами и т.п.

Среди производных целлюлозы особый интерес представляет гидроксипропилцеллюлоза (**ГПЦ**), способная формировать как термотропную, так и лиотропную ЖК-фазу холестерической структуры. Доступность и хорошая растворимость в воде и ряде органических растворителей делают ГПЦ популярным объектом исследования особенностей ЖК-упорядочения [9–11]. Достаточно высокая, но не предельная, жесткость макромолекул (длина сегмента Куна находится в диапазоне 10–20 нм), с одной стороны, позволяет получать ЖК-расплавы при $T > 120$°C, а с другой – легко формировать ЖК-растворы при концентрации более 30–40 мас. % (в зависимости от ММ).

Однако если в литературе можно найти обширные сведения о ЖК-растворах ГПЦ в низкомолекулярных растворителях, то относительно их совмещения с олигомерными или полимерными веществами информация чрезвычайно ограничена. Сказанное полностью относится к бинарным смесям ГПЦ и олигомерного ПЭГ, которые получили в настоящее время применение в качестве компонентов гидроколлоидных композиций для биомедицинского применения [12]. Особенно важным является фазовое равновесие таких систем, в частности, по причине олигомерной природы ПЭГ. Тем не менее, поскольку макромолекула ГПЦ значительно объемнее и длиннее макромолекулы ПЭГ, последний можно рассматривать как растворитель ГПЦ и анализировать бинарную систему ГПЦ–ПЭГ с позиций фазового равновесия в растворах полимеров.

Наиболее близким по природе к ПЭГ растворителем ГПЦ является вода. Поэтому во Введении есть смысл рассмотреть известные из литературы данные по фазовому равновесию в системе ГПЦ–вода. Судя по форме диаграммы, система ГПЦ–вода относится к системам с ЖК-равновесием [13–16]. Ее особенностью является наличие фазы кристаллосольвата ГПЦ $\cdot 6H_2O$, обнаруживаемой при концентрации ГПЦ более 75%. Выше линии фазового перехода кристаллосольват разрушается, в результате чего формируется двухфазная система ГПЦ + вода. Ниже пограничной линии наблюдается обычная для мезофазных полимеров цепь переходов: изотропный раствор (И), двухфазная область смеси изотропной и ЖК-фаз (И + ЖК) и, наконец, полностью ЖК-раствор, завершающийся областью существования кристаллосольвата. В принципе, это соответствует предсказаниям теории Флори и ее развитию [17].

Как уже говорилось ранее, система ГПЦ–ПЭГ с позиций фазового равновесия представляла собой достаточно редкий объект исследований. Нам известна только одна статья на эту тему [18], результаты которой являлись стартовой точкой при постановке данной работы, посвященной комплексному изучению растворимости, фазового состава и взаимодиффузии в системах ГПЦ–ПЭГ методами поляризационной и интерференционной микроскопии в широком диапазоне молекулярных масс ГПЦ и ПЭГ, температур и составов растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали образцы ГПЦ торговой марки Klucel (“Hercules”, USA) с $M_w = 8 \times 10^4$, 14×10^4, 37×10^4, 85×10^4, 115×10^4. Степень замещения гидроксильных групп глюкопиранозного цикла целлюлозы составляла 3.4–4.4. Это означает, что в некоторых случаях образуются димеры

и тримеры гидроксипропильных групп, в то время как сохраняются непрореагировавшие гидроксилы. Растворителями служили два образца ПЭГ ("Spectrum", USA) с M_w = 400 (ПЭГ 400) и 1500 (ПЭГ 1500).

Образцы ГПЦ характеризовали методом поляризационной микроскопии в интервале 18–210°C со скоростью нагревания 4 град/мин. Эти исследования показали, что при $T > 120$°C образуются ЖК-расплавы, а при 200–210°C наблюдается переход ЖК-фазы в изотропную. Растворы ГПЦ–ПЭГ (содержание ГПЦ 30, 40, 50, 60 и 70 мас. %) готовили путем длительной выдержки механических смесей компонентов (1 неделя) при комнатной температуре с последующей гомогенизацией в лабораторном смесителе экструзионного типа при 100–130°C (в зависимости от молекулярной массы ГПЦ). Микрофотографии переходных зон бинарных систем получали на модельных диффузионных ячейках с прозрачными стеклами путем замораживания диффузионной зоны при охлаждении от температуры эксперимента до комнатной.

Взаимодействие между ГПЦ и ПЭГ исследовали методом оптической интерферометрии при 18–210°C, позволяющим анализировать профили концентраций в диффузионной зоне. Пленки ГПЦ толщиной 100–120 мкм готовили прессованием в условиях кратковременного нагревания до 200°C. Формирование образцов в диффузионной ячейке и эксперимент выполняли по стандартной методике [19, 20]. Температуру эксперимента изменяли ступенчато с выдержкой не менее 30 мин на каждой ступени. Для подтверждения равновесности и обратимости получаемых пограничных концентраций измерения проводили в режиме как повышения, так и снижения температуры.

Предварительные измерения показателя преломления смесей показали, что его концентрационная зависимость аддитивна. Это свидетельствует об отсутствии изменения объема при смешении компонентов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Переходные зоны

После контакта ГПЦ с ПЭГ в диффузионной ячейке самопроизвольно возникает переходная зона, отражающая взаимодиффузию компонентов. Выше температуры изотропизации ГПЦ переходная зона (рис. 1а) состоит только из области диффузионного смешения с непрерывным изменением концентрации от одного компонента до другого. Ниже этой температуры в переходной зоне (рис. 1б) возникает фазовая граница, разделяющая области изотропного и мезоморфного состояния, обозначенная на рисунке цифрой I. Наличие ЖК-структуры в определенной области концентраций подтверждается данными поляризационной микроскопии. В скрещенных поляроидах область ЖК-растворов обладает характеристическим светопропусканием и, кроме того, проявляет типичную для холестерических жидких кристаллов радужную окраску (рис. 2а), интен-

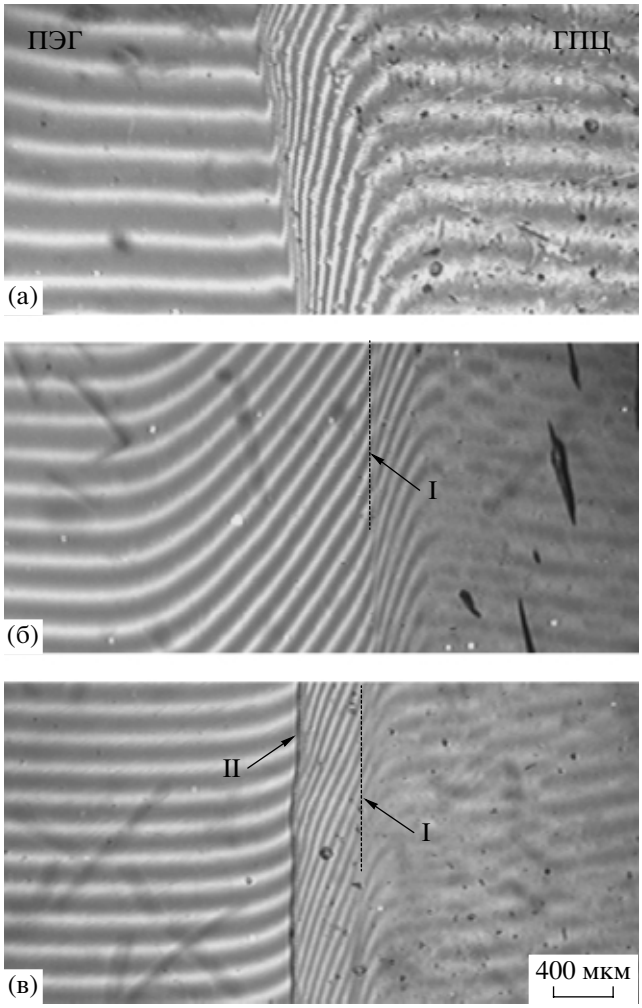


Рис. 1. Интерферограммы переходных зон систем ГПЦ ($M_w = 115 \times 10^4$)–ПЭГ 1500 при 245°C (а), ГПЦ ($M_w = 8 \times 10^4$)–ПЭГ 400 при 120°C (б) и ГПЦ ($M_w = 8 \times 10^4$)–ПЭГ 1500 при 100°C (в). Пояснения в тексте.

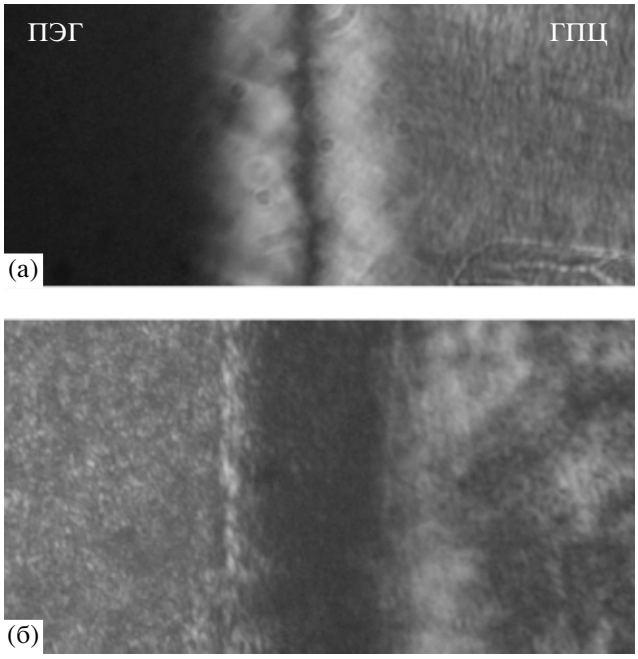


Рис. 2. Микрофотографии фронта взаимодиффузии ГПЦ ($M_w = 8 \times 10^4$) в ПЭГ 400 (а) и ПЭГ 1500 (б) в скрещенных поляроидах.

сивность которой зависит от концентрации. Для области изотропных растворов поле зрения в скрещенных поляроидах темное.

Для систем ГПЦ–ПЭГ 1500 в переходной зоне при определенных температурах наряду с мезофазной границей появляется дополнительная граница, которая обусловлена аморфным расслоением. Таким образом, повышение M_w ПЭГ от 400 до 1500 вызывает принципиальное изменение фазовой диаграммы, а именно суперпозицию кристаллического и аморфного равновесия, что находит свое отражение в переходных зонах. На рис. 1в представлена интерферограмма, на которой видны фазовые границы мезоморфного перехода и аморфного расслоения, обозначенные I и II соответственно. Данные поляризационной микроскопии показывают (рис. 2б), что свечение в скрещенных поляроидах проявляется только для мезоморфной и кристаллической областей. В данном случае кристаллические области соответствуют концентрациям вблизи неразбавленных компонентов, поскольку не только ГПЦ, но и ПЭГ 1500 при комнатной температуре находятся в кристаллическом состоянии.

По интерферограммам, основываясь на связи показателя преломления с составом, были построены профили распределения концентрации компонентов в переходной зоне. С течением времени профили расширяются, а концентрации, устанавливающиеся на фазовых границах, остаются постоянными. Многочисленными экспериментами показано [19, 20], что граничные концентрации компонентов соответствуют значениям их растворимости друг в друге и являются термодинамически равновесными, т.е. воспроизводятся в циклах повышения и понижения температуры.

Исходя из концентрационных профилей, построили изменение положения изоконцентрационных плоскостей в диффузионных координатах. Полученная линейная зависимость позволяет сделать вывод о чисто диффузионном смешении, не осложненном химическими процессами.

Фазовые диаграммы

По величинам граничных концентраций компонентов при разной температуре были построены фазовые диаграммы, представленные на рис. 3. На рис. 3а видно, что для системы ГПЦ–ПЭГ 400 во всем исследованном температурном диапазоне характерен только ЖК-переход. Слева от пограничной линии растворы изотропны, а справа – мезоморфны. В отличие от предельно жесткоцепных полимеров, для которых на переход И–ЖК практически не влияют температура и концентрация (линия фазового равновесия почти параллельна оси ординат), в случае растворов ГПЦ в ПЭГ положение пограничной линии значительно зависит от температуры и возрастает с повышением концентрации растворов. Увеличение длины цепи ГПЦ вызывает смещение линии ЖК-равновесия в сторону более высоких температур и низких концентраций, расширяя область мезоморфного состояния.

При содержании ГПЦ больше 50 мас. % окраска растворов при наблюдении в поляризационном микроскопе становится более яркой, что, по-видимому, свидетельствует об образовании полностью ЖК-растворов, возможно, с примесью неидентифицированного к настоящему времени кристаллосольвата. Этот факт позволяет нанести пунктиром гипотетическую линию равновесия между ЖК- и кристаллической фазами, положение которой зависит от молекулярной массы ГПЦ.

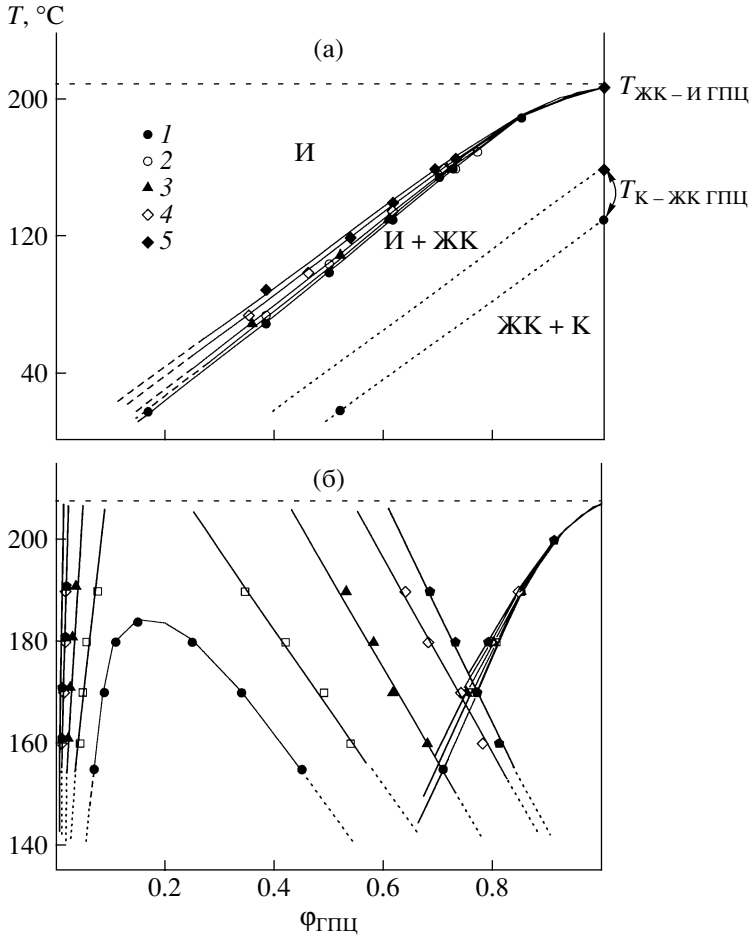


Рис. 3. Фазовые диаграммы систем ГПЦ–ПЭГ 400 (а) и ГПЦ–ПЭГ 1500 (б). $M_{w\,ГПЦ} \times 10^{-4}$ = 8 (*1*), 14 (*2*), 37 (*3*), 85 (*4*) и 115 (*5*).

Полученная в настоящей работе фазовая диаграмма в принципе схожа с приводимой в работе [18] для системы ГПЦ–ПЭГ 300 (ПЭГ 600), найденной только методом поляризационной микроскопии, что дает возможность говорить о надежности продемонстрированного подхода (основанного на анализе диффузионной зоны) для построения фазовых диаграмм достаточно сложных систем полимер–олигомер.

Для системы ГПЦ–ПЭГ 1500 характерно наличие двух типов фазового распада – жидкокристаллического и аморфного. Это приводит к суперпозиции двух видов фазового равновесия (рис. 3б), причем аморфное расслоение имеет место в области малых и умеренных концентраций, а кристаллическое – при высоких концентрациях ГПЦ. В пределах ошибки эксперимента положение линии ликвидуса данной системы совпадает с предыдущей (рис. 3а). Области аморфного расслоения для ГПЦ каждой ММ с ростом температуры сужаются, что позволяет считать системы ГПЦ–ПЭГ 1500 системами с ВКТР. Величину ВКТР, равную 185°C, экспериментально удалось определить только для ГПЦ с $M_w = 8 \times 10^4$.

Авторы работы [18] также получили необычный вид фазовой диаграммы для системы ГПЦ–ПЭГ 1000, в частности наличие дополнительной области при низких концентрациях ГПЦ, характеризующейся практически постоянной температурой перехода. Разброс точек в этой области значителен, и авторы указывают на наблюдаемый в условиях эксперимента распад на фазы. Однако более глубокого описания фазовой диаграммы в цитируемой работе не было сделано.

Положение критической точки, экспериментально зарегистрированное для системы с ГПЦ ($M_w = 8 \times 10^4$) и рассчитанное для других систем в

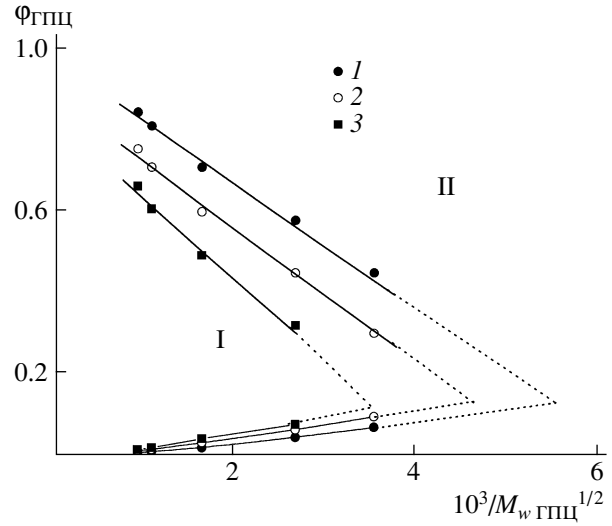


Рис. 4. Зависимость растворимости ГПЦ в ПЭГ 1500 от M_w ГПЦ при 155 (*1*), 175 (*2*) и 195°C (*3*). I и II – гетерогенная и гомогенная области соответственно.

соответствии с теорией Флори–Хаггинса, смещено в сторону превалирующего содержания ПЭГ 1500. Увеличение молекулярной массы ГПЦ приводит к расширению двухфазной области и росту ВКТР. Зависимости пределов растворимости от молекулярной массы ГПЦ спрямляются в координатах $\varphi_{ГПЦ}$–$M_w^{-1/2}$ (рис. 4), что позволяет прогнозировать значение M_w ГПЦ, при котором наступает полная совместимость с ПЭГ 1500 для данной температуры. При 155, 175, 195°C растворение должно происходить при $M_{w\,ГПЦ} = 33 \times 10^3$, 44×10^3, 82×10^3 соответственно.

Линейность зависимости ВКТР от молекулярной массы ГПЦ (в полулогарифмических координатах) и ее экстраполяция в область комнатных температур позволяют выяснить, что однофазные растворы образуются лишь для олигомерных ГПЦ ($M_w \sim 1000$).

Любопытно отметить, что для системы ГПЦ ($M_w = 85 \times 10^4$)–ПЭГ 1500 была экспериментально зарегистрирована точка пересечения бинодальной кривой и линии ЖК-ликвидуса. На отвечающей этому случаю интерферограмме фазовые границы, соответствующие аморфному расслоению и мезоморфному переходу, сливаются. Аналогичная точка пересечения двух пограничных кривых была обнаружена для системы ПММА–ПЭГ [21, 22].

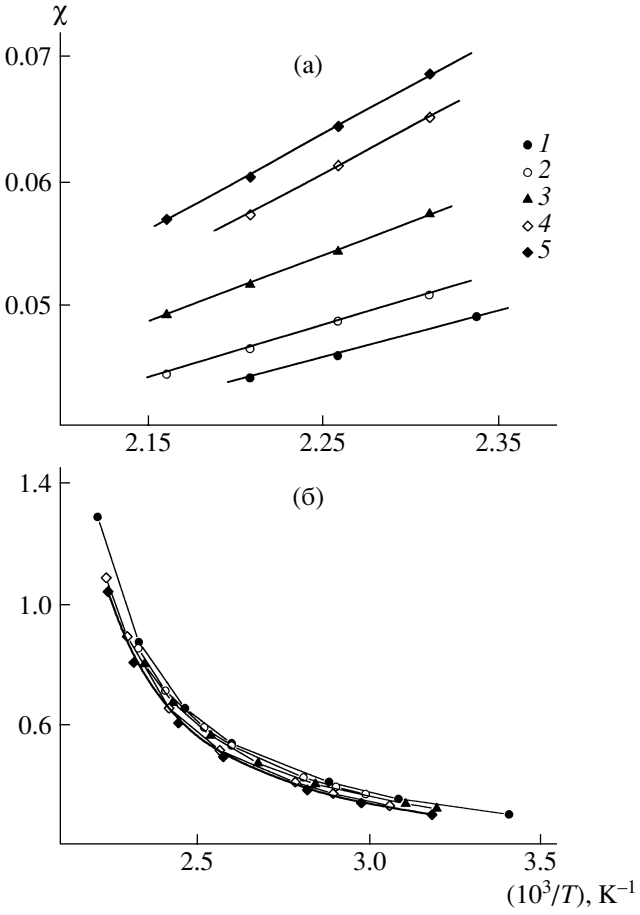


Рис. 5. Зависимость χ от обратной температуры для аморфного (а) и жидкокристаллического равновесия (б). $M_{w\,ГПЦ} \times 10^{-4} = 8$ (*1*), 14 (*2*), 37 (*3*), 85 (*4*) и 115 (*5*).

Термодинамика смешения

По концентрациям на ветвях бинодалей при постоянной температуре на основе уравнения Флори–Хаггинса были рассчитаны парные параметры взаимодействия χ по формуле [23]

$$\chi = \left(\frac{\ln(\varphi_1''/\varphi_1')}{r_1} - \frac{\ln(\varphi_2''/\varphi_2')}{r_2}\right)/2(\varphi_2' - \varphi_2''), \qquad (1)$$

где φ_i – объемная концентрация компонентов в сосуществующих фазах, r_i – степень полимеризации компонентов.

Зависимости χ от обратной температуры линейны и закономерно возрастают при увеличении молекулярной массы ГПЦ (рис. 5а). Они характеризуются положительным углом наклона, что и следовало ожидать для систем с ВКТР. Линейность зависимости χ ($1/T$) позволяет разделить

параметр Хаггинса на энтальпийную (χ_H) и энтропийную (χ_S) составляющие. Энтальпийная составляющая парного параметра взаимодействия, пропорциональная теплоте смешения, закономерно растет с повышением молекулярной массы ГПЦ. Энтропийная составляющая, характеризующая некомбинаториальность смешения, закономерно снижается с ростом молекулярной массы ГПЦ.

Как видно из представленных выше данных, увеличение M_w ПЭГ от 400 до 1500 резко меняет картину фазовых равновесий в смесях с ГПЦ. Возможно, это связано с сильной зависимостью параметра растворимости ПЭГ от его ММ [24]. Кроме того, следует иметь в виду, что ниже 80–100°C в системе возможно проявление специфических взаимодействий, в частности водородных связей, которые улучшают совместимость компонентов, особенно в случае низкомолекулярного ПЭГ.

Термодинамический анализ пограничных кривых мезоморфного перехода проводили по аналогии с кристаллическим равновесием с использованием уравнения [25, 26]

$$\chi = \left(\frac{\Delta H}{RT}\left(1-\frac{T}{T_0}\right)-\frac{\ln\varphi_2}{r_2}-\left(\frac{1}{r_2}-\frac{1}{r_1}\right)\varphi_1\right)/\varphi_1^2 \qquad (2)$$

Здесь ΔH – энтальпия плавления равновесного кристалла, R – газовая постоянная, T и T_0 – равновесная температура плавления кристаллов в растворе и монокристалла бесконечно большого размера.

По точке пересечения бинодальной кривой и линии ЖК-ликвидуса для системы ГПЦ ($M_w = 85 \times \times 10^4$)–ПЭГ 1500, используя параметры Хаггинса, рассчитанные для аморфного равновесия, оценили энтальпию мезоморфного перехода, которая составила 2.8 кДж/моль. Эту величину использовали в дальнейших расчетах.

Результаты определения χ по пограничной кривой мезоморфного равновесия представлены на рис. 5б. Видно, что для всех значений молекулярной массы ГПЦ температурные зависимости парного параметра взаимодействия образуют единую кривую. Следует заметить, что величины χ не соответствуют частично совместимым бинарным системам с ВКТР, отличаясь от них на один–два порядка. Это связано с тем, что при мезоморфном переходе в реальных экспериментах возникают малые по величине упорядоченные области, тогда как уравнения равновесной термодинамики записаны для структур бесконечно большого размера, что влечет за собой формальное увеличение парного параметра взаимодействия. Зависимость температуры фазового перехода от размера упорядоченных областей описана в работе [27]. Отсутствие независимых данных о размерах мезофазных областей не позволило провести такой анализ.

Взаимодиффузия

Из профилей распределения концентрации в диффузионных областях переходных зон с помощью метода Матано–Больцмана [20] были рассчитаны коэффициенты взаимодиффузии D_V и построены их температурные и концентрационные зависимости (рис. 6). Для смесей ГПЦ с ПЭГ 400 зависимости D_V от концентрации имеют вид выпуклых кривых с небольшим скачком (~0.1 десятичного порядка) в области мезоморфного перехода (рис. 6а). Этот эффект аналогичен описанному ранее [28] для системы линейный ПДМС–циклолинейный полиорганосилоксан. Изменение температуры не изменяет вид концентрационных зависимостей D_V, смещая только положение скачка.

Для растворов ГПЦ в ПЭГ 1500 концентрационные зависимости D_V имеют более сложный характер. Вдали от купола бинодали они повторяют вид зависимости, характерный для ГПЦ–ПЭГ 400, включая скачок D_V в области мезоморфного перехода. Однако при приближении к куполу бинодали зависимости $D_V(\varphi)$ приобретают вид кривых с переменной выпуклостью (рис. 6б). Такое поведение концентрационных зависимостей коэффициентов диффузии типично для областей гетерофазных флуктуаций, прилежащих к бинодальной кривой [29]. Ниже ВКТР на концентрационных зависимостях D_V наблюдается разрыв, поскольку расчет коэффициентов диффузии в двухфазной области невозможен.

Для понимания различий в диффузионной подвижности ГПЦ и ПЭГ рассмотрим зависимость коэффициента взаимодиффузии от молекулярной массы ГПЦ в двух концентрационных областях – разбавленной ($\varphi_{ГПЦ} = 0.05$) и концентрированной ($\varphi_{ГПЦ} = 0.95$). В первой области диффузионной средой является ПЭГ, а диффузантом

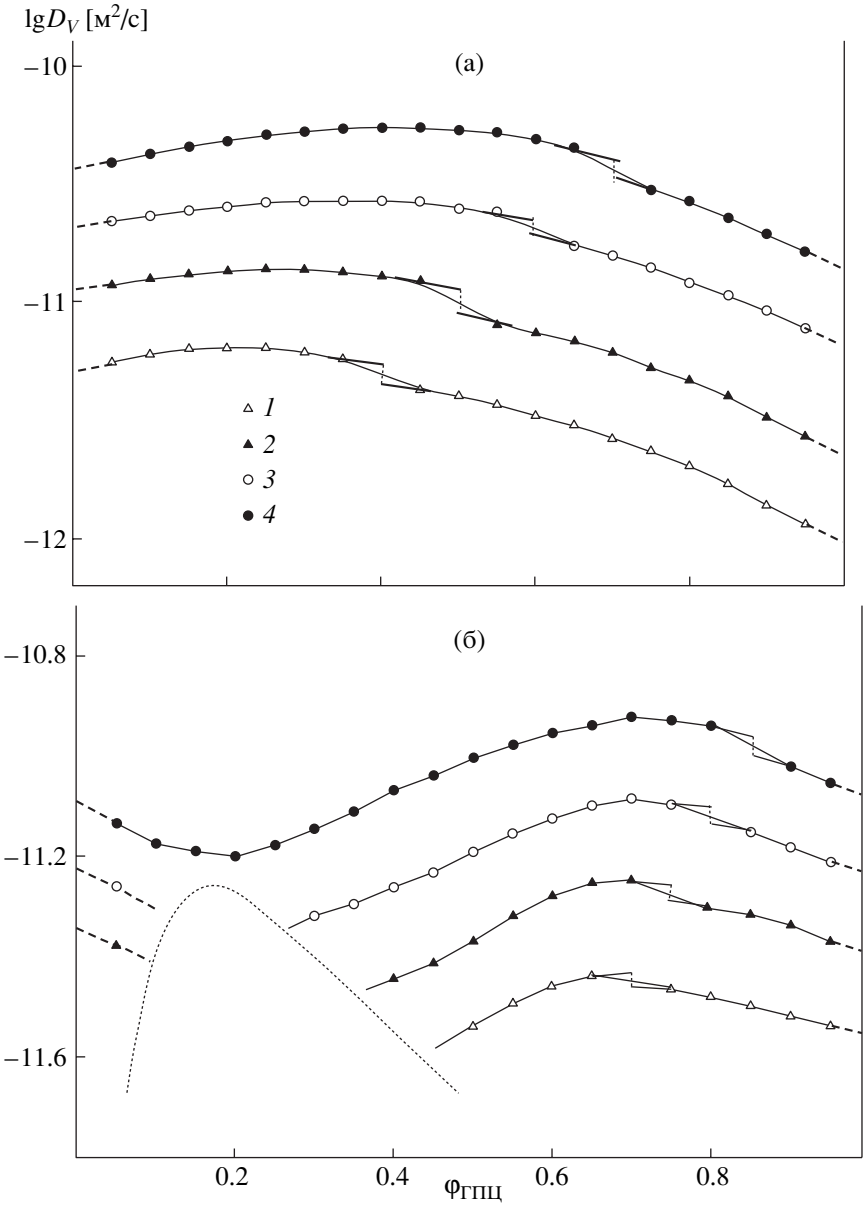


Рис. 6. Концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии в системах ГПЦ ($M_w = 8 \times 10^4$) с ПЭГ 400 (а) и ПЭГ 1500 (б). а: T = 70 (*1*), 100 (*2*), 130 (*3*) и 160°C (*4*); б: T = 155 (*1*), 170 (*2*), 180 (*3*) и 190°C (*4*).

ГПЦ, во второй области они меняются местами. На рис. 7 в логарифмических координатах представлены зависимости D_V от молекулярной массы ГПЦ при разной температуре для разбавленной области системы ГПЦ–ПЭГ 400. Видно, что все они описываются линейными зависимостями, а значение угла наклона прямых с ростом температуры колеблется от 0.29 до 0.06. Показатель степени b в уравнении $D \sim M^{-b}$ характеризует механизм диффузионного перемещения молекул. Из литературы известно [30, 31], что случай $b = 1$ соответствует раузовскому механизму диффузии, когда молекулы диффузанта перемещаются как единое целое, в то время как $b = 0.5$ отвечает рептационному механизму движения макромолекулы. Эти оценки относятся к молекулам и макромолекулам в изотропном состоянии. Полученные значения $b < 0.5$, вероятно, отражают как специфику диффузии молекул ГПЦ в ЖК-состоянии, так и олигомерную природу растворителя (ПЭГ). Величина коэффициентов взаимодиффузии систем ГПЦ–ПЭГ 400 выше, чем для системы ГПЦ–ПЭГ 1500 (при 160°C отношение D_V составляет 1.5 десятичного порядка).

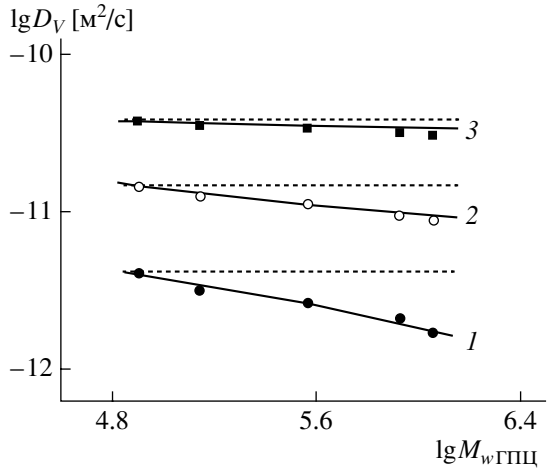


Рис. 7. Зависимость коэффициентов взаимодиффузии от молекулярной массы ГПЦ в системе ГПЦ–ПЭГ 400 при $\varphi_{\text{ГПЦ}}$ = 0.05 при 60 (*1*), 110 (*2*) и 160°C (*3*).

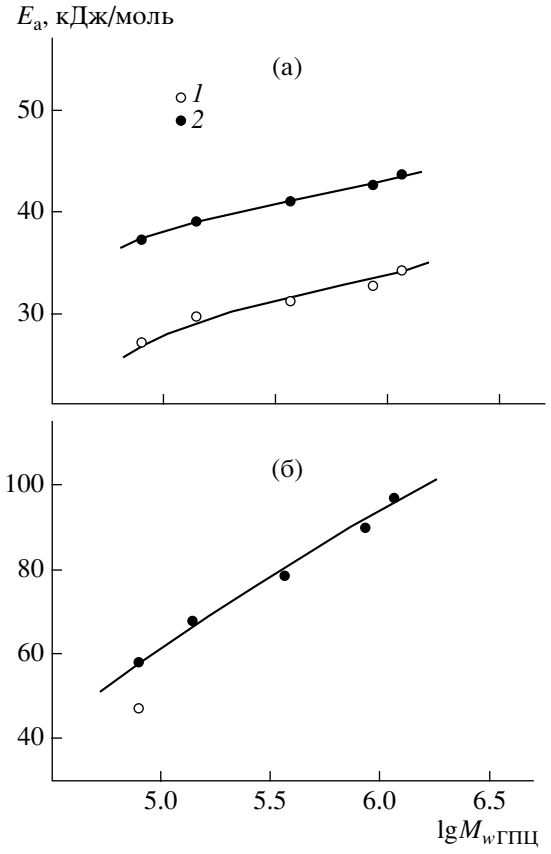


Рис. 8. Зависимость энергии активации диффузии от M_w ГПЦ в системах ГПЦ–ПЭГ 400 (а) и ГПЦ–ПЭГ 1500 (б) при $\varphi_{\text{ГПЦ}}$ = 0.05 (*1*) и 0.95 (*2*).

Повышение температуры приводит к увеличению коэффициента диффузии. Построенные в координатах уравнения Аррениуса температурные зависимости D_V линейны. Рассчитанные по угловым коэффициентам значения эффективной энергии активации диффузии E_a представлены на рис. 8. Видно, что для системы ГПЦ–ПЭГ 400 величины E_a в области разбавленного раствора ГПЦ (0.05) и концентрированного (0.95) растут с повышением молекулярной массы ГПЦ, различаясь между собой на ~10 кДж/моль (рис. 8а). Энергия активации диффузии молекул ГПЦ в среде ПЭГ (0.05) ниже, чем энергия активации ПЭГ в среде ГПЦ.

Сопоставляя энергии активации диффузии в области концентраций, где диффузантом выступает ГПЦ, а диффузионной средой ПЭГ, и малые углы наклона зависимости lgD_V от lgM_w в этой области, можно сделать следующий вывод. Низкие значения энергии активации и слабая зависимость коэффициента диффузии от ММ могут быть объяснены тем, что в процессе диффузионного перемещения молекулы ГПЦ ориентируются по диффузионному потоку. Элементарный акт движения в данном случае определяется поперечными размерами молекулы, т.е. гидродинамическим сопротивлением.

Повышение M_w ПЭГ до 1500 приводит к усилению зависимости энергии активации от молекулярной массы ГПЦ (рис. 8б). Разница значений энергий активации в разбавленном и концентрированном растворах сохраняется. Сравнение энергии активации различных ПЭГ в смеси с ГПЦ одной ММ показывает ее закономерное увеличение при переходе к ПЭГ 1500. Это очевидно, поскольку в рамках активационной теории диффузии для элементарного акта молекуле с высокой ММ требуется полость большего размера, чему должна соответствовать более высокая энергия ее образования.

Сравнение энергий активации диффузии в изотропной области и области мезоморфного состояния (до и после скачка коэффициента диффузии) показывает, что значение E_a в мезоморфной области выше на 4–5 кДж/моль значения E_a в изотропном состоянии (таблица). Иными словами, упорядоченная ЖК-структура смеси ГПЦ–ПЭГ затрудняет взаимодиффузию компонентов.

Энергии активации диффузии в изотропной ($\varphi_{ГПЦ}$ = = 0.35) и мезоморфной областях ($\varphi_{ГПЦ}$ = 0.75)

$M_{w\,ГПЦ} \times 10^{-4}$	$E_{а\,изотроп}$, кДж/моль	$E_{а\,мезофаза}$, кДж/моль
8	30.5	34.1
14	31.2	35.5
37	32.4	36.8
85	34.5	39.7
115	39.8	45.0

Таким образом, фазовое и диффузионное поведение системы ГПЦ–ПЭГ, подчиняясь классическим закономерностям, отличается и определенным своеобразием. Прежде всего это относится к изменению характера фазового равновесия с изменением ММ олигомерного ПЭГ. Для систем ГПЦ–ПЭГ 400 характерны жидкокристаллическое и кристаллическое равновесия. Увеличение M_w ПЭГ ~ в 3.7 раза приводит к распаду системы на аморфные фазы, и только при высоких концентрациях ГПЦ сохраняется линия ЖК-ликвидуса. Такая суперпозиция двух видов фазового равновесия, обусловленная только изменением ММ растворителя, весьма необычна. Что касается термодинамических и кинетических характеристик, специфическими особенностями системы с ЖК-равновесием являются скачки на концентрационных зависимостях коэффициентов диффузии в области мезофазного перехода, существенное различие абсолютных значений коэффициентов диффузии, инициированное только изменением молекулярной массы ПЭГ, меньшая величина энергии активации диффузии молекул ГПЦ в среде ПЭГ, чем ПЭГ в ГПЦ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Flory P.J.* // Proc. Royal Soc. A. 1956. V. 234. № 1. P. 73.
2. *Robinson C.* // Tetrahedron. 1961. V. 13. № 1. P. 219.
3. *Kwolek S.L.* Pat. 3 600 350 USA. 1971.
4. *Калмыкова В.Д., Кудрявцев Г.И., Папков С.П., Волохина А.В., Иовлева М.М., Милькова Л.П., Куличихин В.Г., Бандурян С.И.* // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 10. С. 707.
5. *Gray G.W.* Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals. London; New York: Acad. Press, 1962. P. 260.
6. *Economy J.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1989. V. 169. № 1. P. 5.
7. *Платэ Н.А., Куличихин В.Г., Антипов Е.М.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1743.
8. *Kulichihin V.G., Parandoosh S, Feldshtein M.M., Antonov S.V., Cleary G.W.* PCT WO 099344 A2 USA. 2003.
9. *Charlet G., Gray D.G.* // Macromolecules. 1988. V. 20. № 1. P. 33.
10. *Shimamura K., White J.L., Fellers J.F.* // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. № 7. P. 2165.
11. *Куличихин В.Г., Голова Л.К.* // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
12. *Singh P., Cleary G. W., Kulichihin V.G., Antonov S.V.* PCT WO 017807 A2 USA. 2006.
13. *Werbovij R., Gray D.* // Macromolecules. 1980. V. 13. № 1. P. 69.
14. *Conio G., Bianchi E., Ciferri A., Tealdi A., Aden M.A.* // Macromolecules. 1983. V. 16. № 8. P. 1264.
15. *Shimamura K.* // Makromol. Chem. 1983. B. 4. № 1. S. 107.
16. *Fischer H., Murray M., Keller A., Odell J.A., Wills H.H.* // J. Mater. Sci. 1995. V. 30. № 18. P. 4623.
17. *Папков С.П., Куличихин В.Г.* Жидкокристаллическое состояние полимеров М.: Химия, 1977.
18. *Seurin M.J., Gilli J.M., Bosch A. Ten, Sixou P.* // Polymer. 1984. V. 24. № 8. P. 1073.
19. *Малкин А.Я., Чалых А.Е.* Диффузия и вязкость полимеров. М.: Химия, 1979.
20. *Авдеев Н.Н.* Дис. … канд. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1990.
21. *Бурдин А.Б., Тагер А.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 5. С. 850.
22. *Суворова А.И., Тюкова И.С., Хасанова А.Х., Надольский А.Л.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 1. С. 35.
23. *Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М.* Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
24. *Дементьева О.В.* Дис. … канд. хим. наук. М.: ИФХ РАН, 1998.
25. *Манделькерн Л.* Кристаллизация полимеров. М.; Л.: Химия, 1966.

26. *Чалых А.Е., Герасимов В.К.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 63.

27. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. М.: Мир, 1984. Т. 3.

28. *Авгонова Ф.А.* Дис. … канд. физ.-мат. наук. М.: ИФХ РАН, 2000.

29. *Чалых А.Е.* Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.

30. *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.

31. *Doi M., Edwards S.F.* The Theory of Polymer Dynamics. Clarendon: Oxford, 1989.

Diffusion and Phase Behavior of a Hydroxypropylcellulose–Poly(ethylene glycol) System

V. V. Makarova[a], V. K. Gerasimov[b], A. K. Tereshin[a], A. E. Chalykh[b], and V. G. Kulichikhin[a]

[a] *Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

[b] *Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia*

e-mail: vvm@ips.ac.ru

Abstract—The solubility and interdiffusion of hydroxypropylcellulose samples of various molecular masses ($M_w = 8 \times 10^4$, 14×10^4, 37×10^4, 85×10^4, and 115×10^4) in poly(ethylene glycol) ($M_w = 400$ and 1500) in the range 18–210°C have been studied by optical interferometry and polarization microscopy methods. Phase diagrams have been constructed, and Flory–Huggins thermodynamic interaction parameters have been calculated. For the hydroxypropylcellulose–poly(ethylene glycol) 400 system, an LC equilibrium with a narrow two-phase region has been realized. An increase in the M_w of hydroxypropylcellulose to 1500 leads to the appearance of a wide region of amorphous phase segregation with an UCST, whereas the liquidus line is conserved at high concentrations of hydroxypropylcellulose. Such a superposition of two kinds of phase equilibrium that is achieved only with a change in M_w of the oligomeric solvent has been observed for the first time. For all the systems under examination, the kinetics of diffusion mixing has been estimated and the activation energies of the process have been calculated. The concentration dependences of diffusion coefficients demonstrate jumps in the mesomorphic-transition region.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 4, с. 674–683

НАНОКОМПОЗИТЫ

УДК 541.64:546.46

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ С НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛА В ВОДНО-СОЛЕВЫХ СРЕДАХ[1]

© 2007 г. О. Е. Литманович, А. А. Литманович

Московский автомобильно-дорожный институт
(Государственный технический университет)
125829 Москва, Ленинградский пр., 64

Поступила в редакцию 05.07.2006 г.
Принята в печать 02.10.2006 г.

Исследовано влияние концентрации добавок низкомолекулярной соли в реакционной среде на размерные характеристики наночастиц меди в золях, образующихся при восстановлении ионов Cu^{2+} в присутствии катионного полиэлектролита и неионогенных полимеров с гидрофильной (полиэтиленоксид) и гидрофобной (поли-N-винилпирролидон) основной цепью. Образование золя с узким распределением наночастиц металла по размерам (диаметрам) указывает на псевдоматричный характер процесса формирования металлической фазы в исследованных условиях. Особенности влияния присутствия нейтральной соли и ее концентрации в реакционной среде при синтезе золя меди на средний размер наночастиц металла обусловлены изменением природы либо характера (в случае взаимодействия противоположно заряженных макромолекул полиэлектролита и наночастиц меди) нековалентных взаимодействий, стабилизирующих комплекс макромолекула–наночастица, при переходе от бессолевой водной среды к водно-солевой с достаточно большой концентрацией нейтральной соли.

Ранее экспериментально было показано и теоретически обосновано, что узкое распределение по размерам наночастиц, образующихся при восстановлении ионов металла в растворе полимера с достаточно высокой ММ (превышающей "критическую"), и малый среднеквадратичный диаметр частиц металла, имеющих, как правило, сферическую форму, свидетельствуют о псевдоматричном характере процесса формирования новой фазы, а именно – прекращении роста частицы из-за экранирования ее поверхности вследствие образования термодинамически устойчивого комплекса макромолекула–наночастица при достижении определенного размера частицы [1–5].

Исследование характера температурных зависимостей среднеквадратичного диаметра наночастиц меди, сформированных в водном растворе полимера, позволило установить, что в зависимости от природы полимера (полиэлектролит или неионогенный полимер), гидрофильно-гидрофобного баланса цепей полимера (два аналога – поли-N-винилпирролидон и поли-N-винилкапролактам), отсутствия или наличия заряда на поверхности частиц металла (в частности, из-за уменьшения концентрации потенциалопределяющих ионов восстанавливаемого металла по ходу реакции) нековалентные взаимодействия макромолекул с частицами металла в том или ином температурном интервале могут иметь разную природу: ван-дер-ваальсовые (гидрофобные), кулоновские, взаимодействия диполей полярных групп полимера с заряженной поверхностью частицы (обозначим их для простоты как дипольповерхностные) [3, 5, 6].

Разная природа взаимодействий макромолекул с наночастицами металла предопределяет и разную степень влияния нейтрального низкомолекулярного электролита, содержащегося в дисперсионной среде золей, на устойчивость соответствующего комплекса макромолекула–наночастица и, как следствие, на устойчивость золя к агрегации и окислению металла [3].

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32642) и ведомственной целевой программы "Развитие научного потенциала высшей школы (2006–2008)" (код проекта РНП 2.1.1.4914).

E-mail: lit@chem.madi.ru (Литманович Ольга Евгеньевна).

При исследовании влияния добавок NaCl или в реакционную среду при синтезе золей меди в растворах поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата (катионного полиэлектролита – **КПЭ**) и поли-N-винилпирролидона (**ПВП**), или в готовые золи, полученные в бессолевых водных растворах этих полимеров, был обнаружен ряд аномальных явлений [3]. Они косвенно указывали на то, что либо характер, либо природа кооперативных нековалентных взаимодействий макромолекул данного полимера с наночастицами металла могут изменяться при увеличении концентрации нейтрального низкомолекулярного электролита в дисперсионной среде золя.

В настоящей работе рассмотрены особенности взаимодействия противоположно заряженных макромолекул и сферических частиц меди, образующихся в водно-солевых растворах катионного полиэлектролита, в рамках современной теории таких взаимодействий [7]; кроме того, исследовано влияние присутствия солей (ионной силы) на термодинамическое качество растворителя (водной среды) и термодинамические параметры образования устойчивого комплекса макромолекула–наночастица меди в случае формирования металлической фазы в растворах неионогенных полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Золи меди получали при тех же концентрациях сульфата двухвалентной меди и восстановителя, что и в работе [5]. Использовали КПЭ поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфат с $M = 2.5 \times 10^6$ (г. Волжский), ПЭО с $M = 4 \times 10^4$ ("Shukert", Германия) и ПВП с $M = 6 \times 10^4$ ("Loba", Австрия) в концентрациях 0.01, 0.07 и 0.02 осново-моль/л соответственно. Концентрация полимера во всех случаях соответствовала большому избытку макромолекул в дисперсионной среде по отношению к частицам [4], а ММ использованных полимеров значительно превышала "критическую" при всех исследованных условиях синтеза [1, 2]. Для варьирования ионной силы дисперсионной среды применяли хлорид натрия (NaCl) и сульфат натрия (Na_2SO_4) квалификации х. ч.

Реакцию восстановления ионов меди в водных и водно-солевых растворах полимеров проводили при 20°C по методике, описанной ранее [2, 3]. Температуру синтеза золей T_{red} в водном и водно-солевом растворе ПВП с достаточно большой концентрацией NaCl (0.4 моль/л) варьировали в интервале 7–45°C (точность термостатирования ±1°).

Методика исследования дисперсной фазы золей на просвечивающем электронном микроскопе JEM-100B ("Jeol", увеличение 10^5), измерения диаметра сферических наночастиц металла и построения гистограмм численного распределения частиц по размерам, а также методика контроля концентрации ионов Cu^{2+} в дисперсионной среде золя приведены в работе [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие катионного полиэлектролита с наночастицами металла

Ранее было показано, что устойчивость золей меди к агрегации и окислению металла в водно-солевых растворах КПЭ сначала снижается при увеличении ионной силы среды (концентрации NaCl) независимо от того, добавляется соль в готовый золь, полученный в бессолевом водном растворе КПЭ при 20°C, или золь формируется непосредственно в водно-солевом растворе полиэлектролита при данной температуре. Время до разрушения золя и окисления меди уменьшается от 50 до 7–12 суток при комнатной температуре [3]. Эти результаты подтвердили, что комплекс поликатионов с наночастицами меди, поверхность которых по окончании реакции восстановления ионов меди (являющихся потенциалопределяющими) несет избыточный отрицательный заряд [3], стабилизирован электростатическими взаимодействиями, ослабляющимися при увеличении ионной силы среды из-за дебаевского экранирования. Однако при дальнейшем увеличении концентрации соли в дисперсионной среде устойчивость такого золя к агрегации и окислению меди снова возрастает до 18–22 суток [3].

Из табл. 1 видно, что если золь меди формируется в бессолевых и солевых водных растворах катионного полиэлектролита КПЭ и неионогенного полимера ПВП при 20°C, то по окончании реакции распределение наночастиц меди по размерам во всех золях является достаточно узким. Это указывает на псевдоматричный характер формирования новой фазы и означает, что все наночастицы меди в процессе их роста успевают связаться в устойчивый комплекс с макромолеку-

Таблица 1. Влияние концентрации соли (NaCl) в реакционной среде при синтезе золя меди в присутствии КПЭ и ПВП на ширину распределения частиц по размерам ΔD и среднеквадратичный диаметр $D_{ср}$ (температура синтеза 20°C)

Система, №	NaCl, моль/л	ΔD, нм	$D_{ср}$, нм	ΔD, нм	$D_{ср}$, нм
		КПЭ		ПВП	
1	0	3–15	7.1	3–14	7.4
2	0.02	4–20	8.5	3–14	7.8
3	0.05	5–16	9.5	4–14	8.2
4	0.10	5–20	11.9	5–20	9.6
5	0.15	7–23	13.0	5–20	9.8
6	0.30	8–25	14.0	–	–
7	0.40	–	–	3–18	7.3
8	0.70	–	–	3–20	7.8
9	1.00	9–25	17.4	–	–

лами после того, как их размер достигает определенного минимального значения [4]. Следовательно, нековалентное взаимодействие длинной макромолекулы и растущей частицы металла характеризуется высокой кооперативностью, а продукт такого взаимодействия можно рассматривать как комплекс типа макромолекула–частица, константа устойчивости которого быстро возрастает с увеличением размера (площади поверхности) частицы в узком интервале ее размеров (диаметров при сферической форме) в соответствии с уравнением

$$K = \exp(-\pi D^2 \Delta G/kT), \quad (1)$$

где ΔG (Дж/м^2) – свободная энергия образования комплекса макромолекула–частица, причем предполагается, что ΔG не зависит от степени заполнения поверхности частицы адсорбционными контактами с макромолекулой, πD^2 – площадь поверхности частицы при ее сферической форме и диаметре D [4].

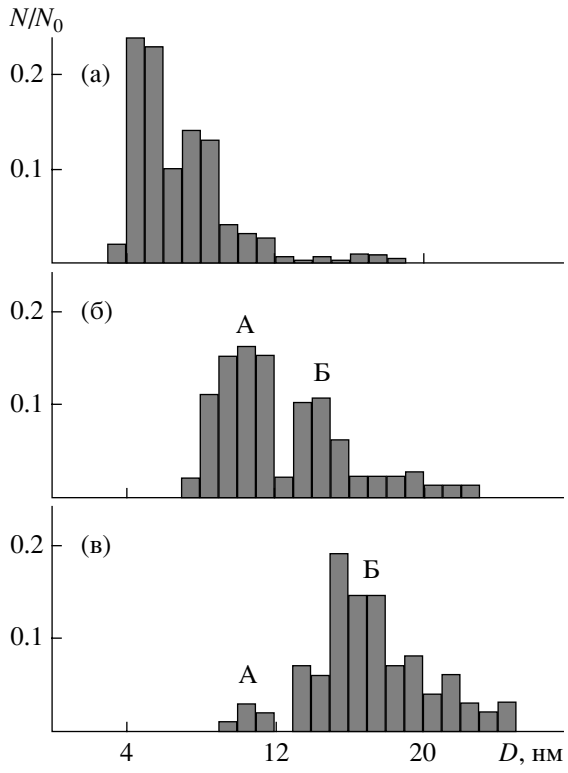


Рис. 1. Гистограммы численного распределения по размерам частиц меди, полученных при 20°C в водном (а) и водно-солевых растворах КПЭ с концентрацией NaCl 0.15 (б) и 1.0 моль/л (в).

По мере повышения концентрации соли в реакционной среде распределения наночастиц меди по диаметрам в золях Cu–КПЭ смещаются вправо по оси диаметров, и среднеквадратичный диаметр частиц $D_{ср}$ увеличивается (табл. 1). В качестве примера на рис. 1 приведены гистограммы численного распределения по размерам наночастиц меди, полученных в бессолевом растворе КПЭ и при двух концентрациях NaCl в реакционной среде. Достаточно узкие распределения наночастиц по размерам позволяют рассчитать свободную энергию образования устойчивого комплекса поликатион–частица (в Дж/м^2) при разных концентрациях соли, используя соответствующее значение $D_{ср}$, по уравнению [4]

$$\Delta G = kT \ln C/\pi D_{ср}^2, \quad (2)$$

где C – равновесная концентрация полимера, выраженная в мольных долях звеньев (при большом

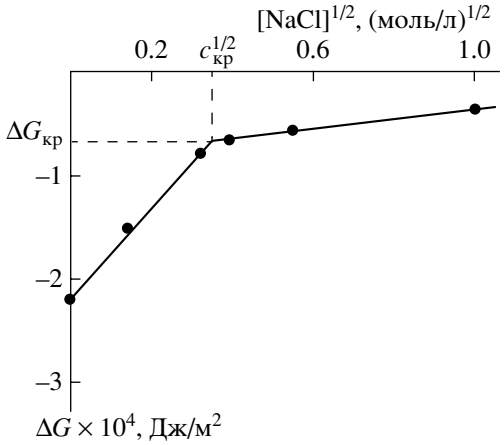


Рис. 2. Зависимость свободной энергии образования устойчивого комплекса макромолекула КПЭ–наночастица меди (расчет по формуле (2)) от концентрации NaCl в реакционной среде при 20°C.

избытке макромолекул – общая мольная доля звеньев). Зависимость ΔG от концентрации NaCl (c_c) приведена на рис. 2. Концентрация соли взята в степени 1/2, поскольку в этом случае она фактически обратно пропорциональна дебаевскому радиусу экранирования электростатических взаимодействий $r_D = (1/8\pi l_B c_c)^{1/2}$, где $l_B \approx 0.7$ нм – бьеррумовская длина в воде, c_c – численная концентрация 1,1-низкомолекулярного электролита (1/м^3).

На рис. 2 видно, что зависимость свободной энергии образования комплекса поликатион–наночастица от $c_c^{1/2}$ состоит из двух линейных участков, точке пересечения которых соответствует значение концентрации соли ~0.12 моль/л (назовем его критическим). Эти результаты указывают на два режима образования устойчивого комплекса поликатион–наночастица в зависимости от интервала концентраций соли в реакционной среде (ниже и выше критической). Экстраполяция первого участка на рис. 2 к $\Delta G = 0$ дает значение концентрации соли (~0.25 моль/л), при которой невозможно было бы получить устойчивый комплекс макромолекул КПЭ с наночастицами меди за счет кулоновских взаимодействий (из-за отсутствия выигрыша свободной энергии системы поликатионы–наночастицы–растворитель [5]), если бы вблизи критической концентрации соли не изменялся характер взаимодействия поликатионов с наночастицами.

Из теории взаимодействия длинных макромолекул полужестких полиэлектролитов с противоположно заряженными малыми сферами следует [7], что возможны два вида устойчивых комплексов макроион–частица, если радиус наночастиц значительно больше дебаевского радиуса. Комплекс первого типа, названный авторами [7] компенсационным, отвечает конформации *C* макроиона (рис. 3) при связывании с частицей – "прилеганию" макроиона к поверхности частицы на ненулевой длине и компенсации поверхностного заряда частицы. Его образованию предшествуют точечный контакт макроиона и частицы (*A* на рис. 3) и изгиб макроиона (*B* на рис. 3). Комплекс второго типа, названный ламелярным [7], отвечает конформации *D* макроиона (рис. 3) – образованию нескольких витков вокруг частицы. Конформационные переходы $A \longrightarrow B \longrightarrow C$ и $C \longrightarrow D$ (рис. 3) происходят при некотором критическом поверхностном заряде Q частицы по мере увеличения заряда [7].

В исследуемой системе (сферические наночастицы меди в растворе КПЭ) величина отрицательного поверхностного заряда Q частицы металла зависит как от поверхностной плотности заряда q, так и от площади поверхности частицы, т.е. $Q = q\pi D^2$ (D – диаметр частицы). Поскольку на частице металла, растущей в растворе КПЭ, поверхностная плотность отрицательного заряда увеличивается по мере конверсии потенциалопределяющих ионов меди в ходе реакции (т.е. растет заряд частицы определенного размера) [3], для частиц металла, формирующихся в водно-солевом растворе ближе к началу реакции, более

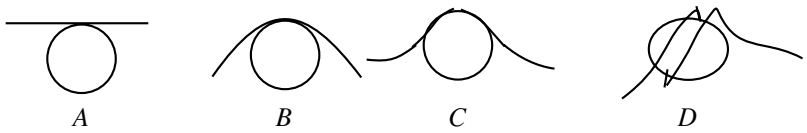


Рис. 3. Конформации макромолекулы полиэлектролита, контактирующей с противоположно заряженной сферой [7]. Пояснения в тексте.

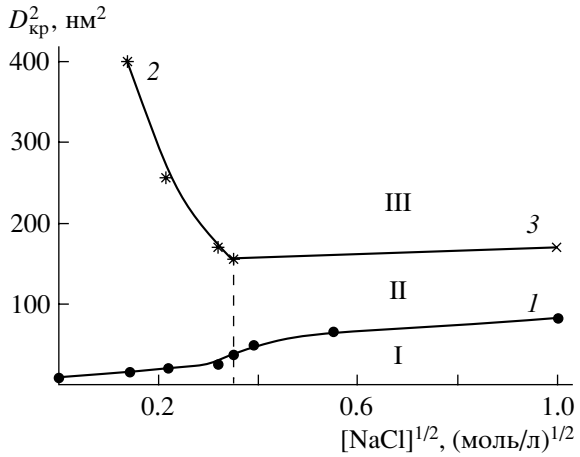


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы наночастицы меди–поликатионы в водно-солевых средах. Пояснения в тексте.

вероятно ограничение роста частицы в результате образования с поликатионом комплекса первого типа, в то время как ближе к концу реакции более выгодным может стать комплекс второго типа.

По окончании реакции формирования золя, когда поверхностная плотность отрицательного заряда одинакова на всех наночастицах металла, величина заряда частицы определяется только площадью ее поверхности. Поэтому судить о характере связывания поликатиона и наночастицы в комплекс (т.е. о конформации связанного с частицей поликатиона) можно по виду конечного распределения по размерам наночастиц меди, сформированных при данной концентрации соли в реакционной среде (табл. 1, рис. 1).

Согласно работе [7], вид аналитических зависимостей критических зарядов частиц (т.е. квадратов критических диаметров частиц в нашей системе) от концентрации соли, разграничивающих три области на фазовой диаграмме, зависит от интервала концентраций 1,1-электролита – ниже или выше критической. Для построения фазовой диаграммы системы наночастицы меди–поликатионы–соль в координатах $D^2_{кр} - c_c^{1/2}$, приведенной на рис. 4, мы использовали следующие приемы.

Зависимость квадрата минимального диаметра наблюдаемых наночастиц (табл. 1, рис. 1) от концентрации соли (рис. 4, зависимость *1*) разграничивает области I и II на фазовой диаграмме и соответствует критическим диаметрам, при превышении которых частицы взаимодействуют с поликатионом с образованием комплекса первого типа (с конформацией *C* связанного поликатиона, рис. 3). В области I на фазовой диаграмме (рис. 4) взаимодействие макроионов и наночастиц отсутствует. В нашем случае это область гипотетических частиц меди такого малого размера, которые не могут образовать устойчивый комплекс с поликатионами при данной концентрации соли в реакционной среде. Константа обратимого взаимодействия длинных макромолекул с наночастицами экспоненциально возрастает с увеличением площади поверхности частицы, как следует из уравнения (1), поэтому в рамках теории псевдоматричных процессов вероятность узнавания макромолекулами таких малых частиц в процессе их роста близка к нулю [4].

В области II термодинамически устойчив компенсационный комплекс (с конформацией *C* поликатиона, рис. 3). При $c_c < c_{кр}$ (пунктир на рис. 4) область устойчивости комплексов этого типа сильно расширяется по оси зарядов, т.е. размеров частиц, и тем в большей степени, чем меньше концентрация соли, в то время как при $c_c > c_{кр}$ такой комплекс термодинамически выгоден (устойчив) только в относительно узком интервале небольших зарядов (размеров) частиц [7].

В водно-солевых растворах КПЭ при концентрации соли $c_c < c_{кр}$ (участок с большим наклоном на зависимости ΔG от концентрации соли, рис. 2) формируются достаточно малые наночастицы меди (табл. 1, системы 2 и 3), поэтому очевидно, что их комплекс с поликатионами отвечает конформации *C* связанного поликатиона (комплекс первого типа). При концентрации соли вблизи и выше критической ($c_c \geq c_{кр}$) (рис. 1б, 1в) распределения частиц по размерам имеют бимодальный характер, причем границе между фракциями частиц А и Б соответствует значение диаметра $D = 12.5 \pm 0.5$ нм. Из гистограмм видно, что с повышением концентрации соли в реакционной среде в этом интервале концентраций суммарная численная доля частиц меньшего диаметра (фракции А) снижается за счет увеличения содержания наночастиц с $D > 12.5 \pm 0.5$ нм, составляющих фракцию Б.

Логично полагать, что появление бимодального распределения по размерам частиц меди при значительно ослабленных электростатических взаимодействиях между частицами и поликатионами связано с тем, что частицы с диаметрами меньше и больше $D = 12.5 \pm 0.5$ нм образуют устойчивые комплексы с разной конформацией связанного поликатиона – *C* и *D* соответственно (рис. 3).

Существованию ламелярного комплекса должна отвечать область III на фазовой диаграмме (рис. 4). Зависимости *2* и *3*, качественно соответствующие теоретическим [7] и отвечающие критическим зарядам, т.е. размерам частиц, при превышении которых более выгодной становится конформация *D* макроиона при связывании с частицей, можно построить следующим образом.

Если частицы фракции А и все частицы металла в золе при $c_с < c_{кр}$ могут образовывать только комплекс первого типа с поликатионами, то критическому размеру частиц, выше которого должен существовать комплекс второго типа, может отвечать максимальный диаметр наблюдаемых в золе частиц. Этот размер снижается до минимума при критической концентрации соли и соответствует максимальному диаметру частиц фракции А (~12 нм, рис. 1б). Такой подход позволяет построить левую ветвь на фазовой диаграмме (рис. 4, зависимость *2*), разграничивающую области II и III при $c_с \le c_{кр}$.

Если все частицы металла с $D > 12$ нм при концентрации соли $c_с \ge c_{кр}$ (т.е. частицы фракции Б), доля которых возрастает с увеличением концентрации соли, образуют с поликатионами устойчивый комплекс второго типа, то критическому диаметру отвечает минимальный диаметр частиц фракции Б, не превышающий 13 нм в исследованном интервале концентраций соли выше критической (рис. 1в). Поэтому правая ветвь, разграничивающая области II и III на фазовой диаграмме при $c_с \ge c_{кр}$ (рис. 4, зависимость *3*), имеет слабый наклон, что согласуется с незначительной зависимостью критического заряда частицы от концентрации соли при концентрациях выше критической, как и предсказывает теория [7].

Теоретический анализ позволяет объяснить наличие двух режимов взаимодействия поликатионов с растущими в их присутствии наночастицами меди (ниже и выше критической концентрации соли, рис. 2) и явление аномального возрастания устойчивости золя меди, сформированного в растворе катионного полиэлектролита, к агрегации и окислению металла при достаточно больших концентрациях соли в дисперсионной среде [3]. Если золь формируется непосредственно в таком водно-солевом растворе, то большая часть частиц металла в полученном золе имеет диаметр (т.е. заряд), достаточный для образования с поликатионами термодинамически выгодного ламелярного комплекса, в котором обеспечивается более эффективное экранирование поверхности наночастиц.

Если соль в больших концентрациях добавляется в готовый золь, полученный в бессолевой среде, то частицы, потерявшие экран из-за неустойчивости компенсационного комплекса в этих условиях, будут в процессе агрегации достигать того размера (заряда), при котором они смогут образовывать устойчивый комплекс с ламелярной конформацией связанных макроионов. Полимерный экран на наиболее крупных частицах металла в исходном комплексе может изменить конформацию и без распада комплекса. В обоих случаях устойчивость золя к агрегации и окислению при больших концентрациях соли должна возрастать, что наблюдали экспериментально в работе [3].

Таким образом, обнаружены два режима формирования устойчивых золей меди в водно-солевых растворах катионного полиэлектролита (ниже и выше критической концентрации соли), различающиеся характером распределения по размерам наночастиц металла. Эти режимы получают полное обоснование в рамках теоретической модели псевдоматричных процессов и теории взаимодействия противоположно заряженных макромолекул и сферических частиц. Показано, что характер взаимодействия макроионов с противоположно заряженными наночастицами металла (термодинамически выгодная конформация связанного с частицей макроиона и эффективность экранирования частицы) зависит от размера частиц металла и интервала ионной силы среды.

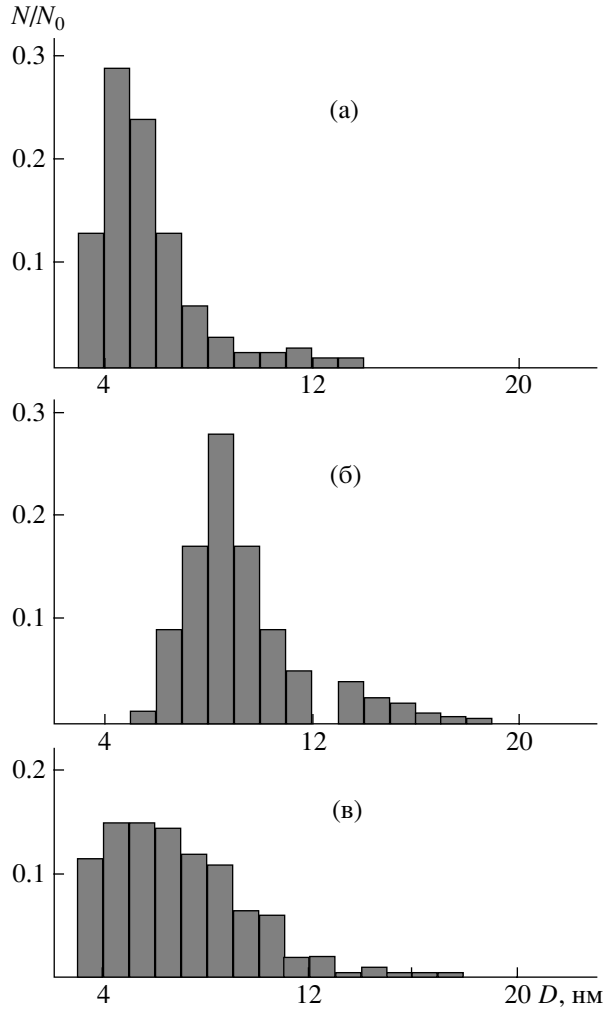


Рис. 5. Гистограммы численного распределения по размерам наночастиц меди, полученных при 20°C в водном (а) и водно-солевых растворах ПВП с концентрациями NaCl 0.15 (б) и 0.4 моль/л (в).

Взаимодействие неионогенных полимеров с наночастицами металла

Добавление низкомолекулярных солей в водные растворы неионогенных полимеров часто вызывает снижение НКТР полимера [8]. В свою очередь ухудшение термодинамического качества растворителя при приближении к НКТР полимера в воде (варьированием температуры) способствует усилению взаимодействий полимер–металл и приводит к формированию в псевдоматричном процессе золей с наиболее узким распределением по размерам наночастиц металла и наименьшим среднеквадратичным диаметром [5].

Та же тенденция наблюдается при изменении термодинамического качества растворителя (воды) путем добавления солей. Например, если при восстановлении ионов меди в водном растворе высокомолекулярного ПЭО ($M = 4 \times 10^4$) при 20°C восстановленный металл осаждается в ходе реакции, то в водном растворе сульфата натрия (с концентрацией 0.4 моль/л) в присутствии того же ПЭО образуется устойчивый к агрегации в течение 20 суток золь с узким распределением наночастиц меди по размерам и среднеквадратичным диаметром ~15 нм. Вода при комнатной температуре является термодинамически хорошим растворителем для ПЭО. Было установлено, что НКТР использованного ПЭО в 0.4 М растворе сульфата натрия лежит вблизи 25°C, т.е. при температуре 20°C такой раствор является относительно плохим растворителем для ПЭО по сравнению с водой, и благодаря этому становится возможным получить длительно устойчивый к агрегации золь наноразмерных частиц меди в растворе ПЭО при комнатной температуре.

На примере ПВП рассмотрим влияние водно-солевых сред на формирование золя меди в присутствии дифильного неионогенного полимера, основная цепь которого гидрофобна (в отличие от ПЭО), а полярные группы находятся в боковых фрагментах цепи. В работе [3] было показано, что при добавлении низкомолекулярной соли в готовый золь меди, полученный в бессолевом водном растворе высокомолекулярного ПВП, устойчивость золя к агрегации и окислению металла снижается от 25 до 15 суток при комнатной температуре, причем наиболее резкое снижение наблюдается в присутствии малых добавок соли. Если учесть, что в низкотемпературной области (ниже 48°C [2, 5]) в водном растворе ПВП формируются наночастицы металла, стабилизированные взаимодействиями диполей полярных групп в макромолекулах с отрицательно заряженной по окончании реакции поверхностью наночастиц меди (энтальпия и энтропия образования устойчивого комплекса макромолекула–наночастица отрицательны [5]), то логично считать, что снижение устойчивости золя при добавлении в него соли обусловлено ослаблением взаимодействий макромолекул с наночастицами (для простоты обозначим эти взаимодействия как диполь-поверхностные).

Таблица 2. Влияние температуры синтеза золя меди в водно-солевом растворе ПВП (с концентрацией NaCl 0.4 моль/л) на ширину распределения частиц меди по диаметрам и среднеквадратичный диаметр наночастиц

Система, №	T_{red}, °C	ΔD, нм	$D_{ср}$, нм	$\Delta G \times 10^4$, Дж/м^2	ΔH, Дж/м^2	ΔS, Дж/м^2 K
1	7	3–50*	–	–	–	–
2	20	3–20	7.3	–1.90		
3	35	3–14	6.6	–2.45	1.4×10^{-3}	5.4×10^{-6}
4	45	3–14	6.0	–3.1		

Примечание. Термодинамические параметры образования устойчивого комплекса макромолекула–наночастица рассчитаны по уравнениям (2) и (3).
* Широкое распределение частиц по размерам, определение $D_{ср}$ лишено смысла.

Если золь меди формируется в водно-солевом растворе в присутствии ПВП при 20°C, то с ростом концентрации соли в реакционной среде распределение сформированных частиц по размерам сначала смещается в сторону частиц большего диаметра, и $D_{ср}$ увеличивается (табл. 1, рис. 5а, 5б), но при дальнейшем повышении концентрации соли распределения вновь смещаются в сторону малых диаметров частиц, и $D_{ср}$ уменьшается (рис. 5в). При концентрациях соли выше ~0.3 моль/л среднеквадратичный диаметр наночастиц уже практически не зависит от концентрации соли в реакционной среде (табл. 1).

При достаточно больших концентрациях солей (в частности, NaCl) в водных растворах полимеров с полярными группами разрушаются Н-связи в прочном гидратном окружении макромолекул, что не может не отразиться на качестве растворителя [8]. Поэтому логично полагать, что наблюдаемый экстремальный характер зависимости среднего размера наночастиц металла от концентрации соли в реакционной среде при постоянной температуре синтеза (и, следовательно, экстремальная зависимость свободной энергии образования устойчивого комплекса макромолекула–частица, выражаемой уравнением (2)) обусловлен изменением энтальпийного характера стабилизации комплекса макромолекул ПВП с наночастицами меди ($\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$) на энтропийный ($\Delta S > 0$, $\Delta H > 0$) по мере увеличения концентрации соли.

В работе [5] было показано, что в бессолевой водной среде энтропийный характер стабилизации золей меди, формирующихся в присутствии ПВП, наблюдается в высокотемпературной области (выше 70°C), где основную роль в стабилизации комплекса макромолекула–наночастица начинают играть гидрофобные взаимодействия: средний диаметр образующихся в псевдоматричном процессе наночастиц уменьшается с повышением температуры синтеза, т.е. устойчивость комплекса возрастает.

Можно полагать, что замена водной среды на водно-солевую должна приводить к расширению области доминирования гидрофобных взаимодействий в стабилизации комплекса макромолекул ПВП с наночастицами металла в сторону более низких температур, что и обусловливает экстремальный характер зависимости $D_{ср}$ наночастиц меди, полученных при 20°C, от концентрации соли в реакционной среде (табл. 1). Чтобы доказать это, исследовали влияние температуры синтеза золя (в интервале 7–45°C) на размер частиц меди, формирующихся в водно-солевом растворе ПВП с концентрацией NaCl 0.4 моль/л (табл. 2). При 7°C в данной системе образуется золь с широким распределением наночастиц по размерам, т.е. псевдоматричный механизм формирования новой фазы в растворе полимера не реализуется. Причиной является, по-видимому, сильное ослабление в этих условиях обоих возможных видов нековалентных взаимодействий, стабилизирующих комплекс. При более высоких температурах распределения становятся узкими, и средний диаметр наночастиц уменьшается с повышением температуры синтеза, т.е. устойчивость комплекса макромолекула–частица возрастает.

На рис. 6 приведены температурные зависимости квадрата среднего диаметра частиц меди, сформированных в бессолевом и солевом растворах ПВП при температурах не выше 48°C (одна из двух предельных температур устойчивости золя и существования комплекса макромолекула

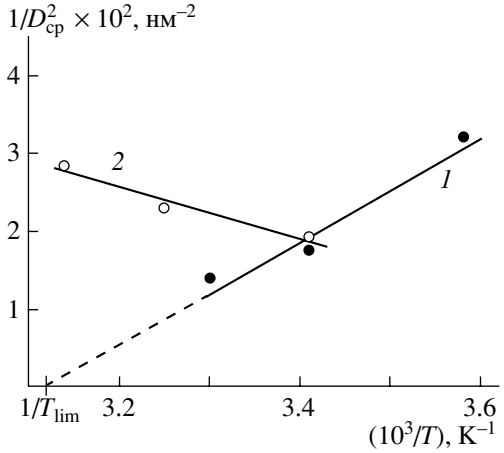


Рис. 6. Зависимость квадрата среднего диаметра наночастиц меди от температуры синтеза золя в бессолевом (*1*) и солевом (*2*) водном растворе ПВП с концентрацией NaCl 0.4 моль/л в координатах уравнения (3).

ПВП–наночастица меди в бессолевой среде [5]), в координатах уравнения [9]

$$A/D_{ср}^2 = (1/T_{red} - 1/T_{lim}), \quad (3)$$

где $A = k\ln C/\pi\Delta H$, T_{red} – температура псевдоматричного синтеза золя, $T_{lim} = \Delta H/\Delta S$ – предельная температура, ниже или выше которой (в зависимости от знака ΔH) высокодисперсное состояние металла недостижимо даже в присутствии избытка макромолекул большой длины. Это выражение является следствием уравнения (2), и из него видно, что при $T_{red} = T_{lim} D_{ср} \longrightarrow \infty$.

Соответствующие зависимости линейны, но имеют различные по знаку наклоны (рис. 6). Это указывает на разные знаки энтальпии комплексообразования наночастиц меди с макромолекулами ПВП в бессолевом и солевом (0.4 M NaCl) растворах. Энтальпия образования комплекса макромолекула–наночастица в водно-солевой среде положительна (табл. 2) в отличие от энтальпии комплексообразования в бессолевой водной среде в том же температурном интервале [5]. Наряду с положительной энтропией комплексообразования (табл. 2) это означает, что основную роль в стабилизации комплекса макромолекула ПВП–наночастица меди в водно-солевой среде с достаточно большой концентрацией соли даже при низких температурах играют гидрофобные взаимодействия. Иными словами, природа нековалентных взаимодействий, стабилизирующих комплекс наночастиц меди с макромолекулами ПВП в солевом водном растворе при относительно низких температурах, становится такой же, как при стабилизации комплекса медных наночастиц с макромолекулами более гидрофобного полимерного аналога поли-N-винилкапролактама в бессолевом водном растворе, но вблизи НКТР полимера [5, 6].

Поскольку природа взаимодействий, стабилизирующих комплекс макромолекула ПВП–наночастица меди при относительно невысоких температурах, изменяется при замене водного раствора на водно-солевой, то важным практическим следствием этого изменения является возможность получения в водно-солевом растворе ПВП устойчивых золей с малым размером частиц металла в том температурном интервале 48–70°C (т.е. между двумя предельными температурами устойчивости золей меди, стабилизированных ПВП в водной среде), в котором в водной среде высокодисперсное состояние металла недостижимо [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Литманович О.Е., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1824.
2. *Литманович О.Е., Богданов А.Г., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 1. С. 135.
3. *Литманович О.Е., Мармузов Г.В., Елисеева Е.А., Литманович А.А., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 6. С. 980.
4. *Литманович А.А., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 2. С. 323.
5. *Литманович О.Е., Литманович А.А., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. 2007. Т. 49. № 4. С. 684–690.
6. *Литманович О.Е., Богданов А.Г., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 11. С. 2020.
7. *Netz R.R., Joanny J.-F.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 26. P. 9026.
8. *Кирш Ю.Э.* Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998.
9. *Papisov I.M., Litmanovich A.A.* // Colloids and Surfaces. A. 1999. № 151. P. 399.

Interactions between Macromolecules and Metal Nanoparticles in Aqueous-Saline Media

O. E. Litmanovich and A. A. Litmanovich

Moscow State Automobile and Road Technical University, Leningradskii pr. 64, Moscow, 125829 Russia
e-mail: lit@chem.madi.ru

Abstract—The influence of the concentration of low-molecular-mass salt additives in the reaction medium on the size characteristics of copper nanoparticles in sols formed through the reduction of Cu^{2+} ions in the presence of a cationic polyelectrolyte and nonionogenic polymers with hydrophilic (poly(ethylene oxide) and hydrophobic (poly(N-vinylpyrrolidone)) main chains has been studied. Formation of sols with a narrow-size (diameter) distribution of metal nanoparticle indicates the pseudomatrix character of formation of the metal phase under the studied conditions. Effects of the neutral salt and its concentration in the reaction medium on the synthesis of copper sols on the mean size of metal nanoparticles are related to a change in the nature or character (when oppositely charged polyelectrolyte macromolecules and copper nanoparticles are involved in interaction) of noncovalent interactions stabilizing the macromolecule–nanoparticle complex on passage from the salt-free aqueous medium to the aqueous–saline medium with a sufficiently high concentration of the neutral salt.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 4, с. 684–690

НАНОКОМПОЗИТЫ

УДК 541.64:546.46

ПРЕДЕЛЬНЫЕ ТЕМПЕРАТУРЫ УСТОЙЧИВОСТИ ЗОЛЕЙ МЕДИ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИ-N-ВИНИЛЛАКТАМАМИ[1]

© 2007 г. О. Е. Литманович, А. А. Литманович, И. М. Паписов

Московский автомобильно-дорожный институт
(Государственный технический университет)
125829 Москва, Ленинградский пр., 64

Поступила в редакцию 05.07.2006 г.
Принята в печать 02.10.2006 г.

Обнаружено, что при восстановлении ионов меди в водных растворах поли-N-виниллактамов в присутствии поли-N-винилпирролидона устойчивые золи меди не могут быть получены в области 50–70°C, а в присутствии поли-N-винилкапролактама – ниже ~12°C. Это связано с термодинамической неустойчивостью комплексов, образующихся за счет нековалентных взаимодействий наночастиц металла с макромолекулами полимеров, в соответствующих температурных областях. Устойчивые золи, синтезированные в присутствии данных полимеров при других температурах, в указанных температурных интервалах быстро теряют устойчивость, что сопровождается агрегацией металлических частиц. Полученные результаты свидетельствуют о связи устойчивости комплексов макромолекул с наночастицами металла с термодинамическим качеством растворителя.

Ранее теоретически и экспериментально было показано [1–3], что псевдоматричный характер процесса формирования новой фазы при восстановлении ионов металла в полимерных растворах является причиной образования золей с узким распределением наночастиц металла по размерам. Рост частицы прекращается вследствие образования термодинамически устойчивого комплекса макромолекула–наночастица при достижении определенного размера частицы. Поэтому мерой термодинамической устойчивости комплекса макромолекула–наночастица при псевдоматричном синтезе золя в заданных условиях (температура, состав дисперсионной среды и т.д.) может служить среднеквадратичный диаметр образующихся частиц $D_{ср}$ (если форма частиц сферическая и распределение частиц по размерам достаточно узкое). Он связан с величиной свободной энергии ΔG (Дж/м^2) образования комплекса макромолекула–наночастица уравнением [1]

$$\Delta G = kT\ln C/\pi D_{ср}^2, \qquad (1)$$

где C – равновесная концентрация свободного полимера, выраженная в мольных долях звеньев (при большом избытке макромолекул общая мольная доля звеньев C_0).

Теоретическая модель псевдоматричных процессов формирования новой фазы в растворе полимера предсказывает существование предельных температур T_{lim}, выше или ниже которых комплекс макромолекула–наночастица неустойчив, и поэтому невозможно в принципе получить новую фазу с коллоидной степенью дисперсности даже в присутствии избытка макромолекул бесконечно большой длины [4]. Действительно, принципиальная невозможность получения новой фазы в высокодисперсном состоянии, если температура синтеза золя T_{red} совпадает с предельной температурой T_{lim}, означает, что при этой температуре отсутствует выигрыш свободной энергии системы наночастицы–макромолекулы–растворитель ($\Delta G = 0$, т.е. $T_{lim} = \Delta H/\Delta S$). Делением обеих частей уравнения (1) на ($T_{red}\Delta H$) получается выражение, связывающие среднеквадратичный диаметр частиц, полученных в псевдоматричном процессе, с отклонением T_{red} от предельной температуры в данной системе:

$$A/D_{ср}^2 = (1/T_{red} - 1/T_{lim}) \qquad (2)$$

($A = k\ln C/\pi\Delta H$).

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32025) и ведомственной целевой программы "Развитие научного потенциала высшей школы (2006–2008)" (код проекта РНП.2.1.1.4914).

E-mail: lit@chem.madi.ru (Литманович Ольга Евгеньевна).

Из этого уравнения следует, что при $T_{red} \longrightarrow T_{lim}$ значение $D_{ср} \longrightarrow \infty$, т.е. высокодисперсное состояние новой фазы недостижимо. Наклон температурных зависимостей в координатах уравнения (2) зависит от знака и величины ΔH. Это позволяет по температурной зависимости среднего размера образующихся частиц в координатах данного уравнения рассчитать величину энтальпии образования комплекса макромолекула–наночастица, а экстраполяцией этой зависимости к $1/D_{ср}^2 = 0$ определить предельную температуру, выше или ниже которой (в зависимости от знака ΔH) образование устойчивого золя наночастиц металла невозможно, и сравнить ее с экспериментально найденной предельной температурой.

Ранее при синтезе золей меди в водном растворе поли-N-винилкапролактама (**ПВК**) было показано, что золи с наиболее узким распределением по размерам наночастиц металла и самым малым среднеквадратичным диаметром частиц формируются вблизи НКТР полимера [3]. Это послужило основанием для исследования связи между термодинамическим качеством растворителя и возможностью существования устойчивых комплексов макромолекул поли-N-виниллактамов с наночастицами металла при разной температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза золей меди использовали безводный сульфат двухвалентной меди квалификации х.ч., гидразинборан в качестве восстановителя (с температурой плавления 61°C [5]), ПВК с $M = 5.02 \times 10^5$ (полимер синтезирован и охарактеризован Ю.Э. Киршем по методике [6]) и поли-N-винилпирролидон (**ПВП**) с $M = 6 \times 10^4$ (“Loba”, Австрия) и 3.6×10^5 (“Daischy”, Япония). ММ использованных полимеров была значительно больше “критической” при всех исследованных условиях синтеза [2, 7]. Расчет показывает, что в этом случае контурная длина цепи в 3 раза и более превышает охват максимальной из образующихся частиц металла по ее диаметру, а удвоенный гидродинамический радиус полимерного клубка в водном растворе при 25°C больше диаметра максимальных из наблюдаемых наночастиц металла в устойчивом золе.

Реакцию восстановления ионов меди в водном растворе полимера проводили по ранее описанной методике [2, 3]. Температуру синтеза T_{red} и последующего экспонирования золей T_{exp} варьировали в интервале 6–30°C в случае ПВК и 6–90°C в случае ПВП (точность термостатирования ±1°). Исходная концентрация ионов меди и восстановителя составляла 0.01 и 0.03 моль/л соответственно, полимеров – 0.02 осново-моль/л. pH золей по окончании реакции стабилизировался на уровне 7.0–7.3.

Дисперсную фазу золей, состоящую из наночастиц металла и связанных с ними макромолекул, исследовали на просвечивающем электронном микроскопе JEM-100B (“Jeol”, увеличение 10^5), нанося каплю золя на подложку из формвара, удаляя избыток жидкости фильтровальной бумагой и высушивая образец при температуре получения либо экспонирования золя. Время высушивания образца не превышало нескольких минут. Для построения гистограмм численного распределения наночастиц меди по размерам и определения среднеквадратичного диаметра микрофотографии дополнительно увеличивали в 10 раз и измеряли диаметр 300–500 частиц в случайной выборке (ошибка измерения не превышала 0.5 нм).

Концентрацию ионов меди в дисперсионной среде золя контролировали, отделяя пробу супернатанта центрифугированием золя при скорости 4000 об/мин (центрифуга “Wirowka”, Польша), добавляя избыток комплексона (динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты) и регистрируя оптическую плотность в максимуме полосы поглощения при 13500–13700 $см^{-1}$ на спектрофотометре “Specord M-40” (“Carl Zeiss”, Jena). Для расчета концентрации использовали калибровочную зависимость мольного коэффициента экстинкции комплекса ионов меди с комплексоном от pH.

Устойчивость золей к агрегации и окислению металла характеризовали продолжительностью периода τ_{ox}, по окончании которого в данных условиях (при T_{exp}) наблюдается быстрое осаждение металлической фазы и появление твердых продуктов окисления на поверхности осадка.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано [2, 7], что признаком отсутствия контроля за ростом частиц новой (ме-

Таблица 1. Термодинамические параметры образования устойчивого комплекса наночастиц меди с макромолекулами ПВК и ПВП в водной среде (расчет ΔG по уравнению (1))

Система, №	Полимер	T_{red}, °C	$D_{ср} \pm 0.5$ или ΔD, нм	$\Delta G \times 10^4$, Дж/м^2	$\Delta H \times 10^3$, Дж/м^2	$\Delta S \times 10^5$, Дж/м^2 K
					в указанных интервалах ΔT	
1	ПВК	30	6.6	–2.6		
2		20	9.8	–1.2	4.0	1.40
3		6 (T_{lim} = 12)	4–40*	~0		
4	ПВП	90	7.6	–2.2		
5		$T_{lim(2)}$–$T_{lim(1)}$ = 48–70	Осадок	~0	3.8	1.20
6		30	8.4	–1.5		
7		20	7.6	–1.8	–2.2	–0.68
8		6	5.6	–3.1		

* Широкое распределение частиц по размерам (более 8% крупных частиц с диаметрами 20–40 нм), определение $D_{ср}$ лишено смысла.

Таблица 2. Температурная устойчивость полимерных экранов на наночастицах меди, сформированных в водных растворах ПВК и ПВП

Система, №	Полимер	T_{red}, °C	$D_{ср} \pm 0.5$ или ΔD, нм	Характер продукта через сутки		τ_{ox}, сутки
				T_{exp}, °C	$D_{ср}$ или ΔD	
1	ПВК	30	6.6	30	6.8	20–22
2		30	6.6	6	3–50 + осадок	–
3		6	4–40	6	4–50 + осадок	–
4		6	4–40	30	4–40*	20
5	ПВП	90	7.6	90	7.8	8–10
6		90	7.6	50–70	Осадок Cu	–
7		90	7.6	20	7.7	~25
8		6	5.6	6	6.0	~40
9		6	5.6	30	8.5	10–13
10		30	8.4	30	8.5	13–15
11		30	8.4	6	8.5	~80

* Доля крупных частиц диаметром более 20 нм практически не увеличивается.

таллической) фазы в растворе полимера является образование осадков металла в ходе реакции либо вскоре после ее окончания (в течение суток).

Водный раствор ПВК с использованной ММ характеризуется НКТР вблизи 32°C, а значение параметра a в уравнении Марка–Куна–Хаувинка для характеристической вязкости раствора ПВК в воде при 25°C составляет 0.57 [6]. При этом в золе меди, сформированном в водном растворе ПВК при 30°C, распределение наночастиц по размерам заметно уже, а $D_{ср}$ частиц меньше, чем в золе, полученном при 20°C (табл. 1, системы 1, 2). Если температуру синтеза понизить до 6°C, образуется неустойчивый золь с широким распределением частиц по размерам (первый признак начала необратимой агрегации металла), который уже через сутки разрушается (табл. 1, 2, система 3). Это указывает на отсутствие контроля макромолекул за ростом частиц металла в растворе ПВК при 6°C. Следовательно, при наличии НКТР полимера в данном растворителе (воде) существует предельная температура, ниже которой устойчивое дисперсное состояние металла недостижимо даже в присутствии избытка макромолекул с достаточно большой длиной цепей.

Сама возможность образования золя с узким распределением частиц по размерам при ухудшении термодинамического качества растворителя

и уменьшение среднеквадратичного диаметра наночастиц с повышением температуры синтеза золя (при приближении к НКТР) показывают, что взаимодействия, стабилизирующие комплекс макромолекула ПВК–наночастица металла в температурном интервале $T_{lim} < T <$ НКТР в водной среде, усиливаются при повышении температуры, и, следовательно, основная роль в стабилизации этого комплекса принадлежит гидрофобным взаимодействиям [3].

В полном соответствии с этим выводом находится характер влияния температуры (т.е. варьирования термодинамического качества растворителя) на устойчивость комплексов макромолекул ПВК с уже сформированными наночастицами меди и связанную с ней агрегативную устойчивость золей. Из табл. 2 (система 2) следует, что если полученный вблизи НКТР золь Cu–ПВК охладить до 6°C, т.е. перенести в условия, в которых образование устойчивого золя невозможно в принципе, то уже спустя сутки наблюдается необратимая агрегация металла (разрушение золя). Однако если неустойчивый золь, полученный при 6°C, сразу нагреть до 30°C (табл. 2, система 4), то изначально широкое распределение частиц по размерам стабилизируется. Эти результаты показывают, что комплекс макромолекула–наночастица металла, полученный в псевдоматричном процессе и стабилизированный (как в данной системе) гидрофобными взаимодействиями, действительно находится вблизи границы его термодинамической устойчивости.

В табл. 1 (системы 1–3) приведены рассчитанные из экспериментальных значений среднего диаметра частиц, полученных при двух температурах, величины энтальпии и энтропии образования устойчивого комплекса макромолекул ПВК с наночастицами меди и предельной температуры (при которой $\Delta G \approx 0$). Положительная энтальпия образования устойчивого комплекса действительно соответствует ван-дер-ваальсовым взаимодействиям между макромолекулами ПВК и наночастицами металла в интервале температур T_{lim} (12°C) $< T <$ НКТР (32°C). Положительный знак энтропии образования комплекса, несмотря на уменьшение общего числа частиц в системе при комплексообразовании, указывает на разрушение прочного гидратного окружения макромолекул и на доминирующую роль гидрофобных взаимодействий в стабилизации комплекса макромолекул ПВК с наночастицами меди в водной среде в указанной температурной области.

ПВП является более гидрофильным аналогом ПВК, а его НКТР в воде превышает температуру кипения растворителя [6]. При варьировании температуры синтеза золя меди в водном растворе ПВП с ММ, значительно превышающей "критическую" для всех исследованных температур [2], устойчивые золи с узким распределением наночастиц по размерам и малым среднеквадратичным диаметром можно получить как при относительно высоких (например, 90°C, система 4 в табл. 1), так и при низких температурах в интервале 6–30°C (табл. 1, системы 6–8), однако в интервале ~50–70°C устойчивый золь меди в присутствии ПВП не образуется: частицы агрегируют и окисляются в течение суток (табл. 1, система 5).

Рассмотрим высокотемпературную область устойчивости золей. Охлаждение до 50–70°C золя меди, сформированного при 90°C, сопровождается быстрым разрушением золя (выпадением осадка в течение суток – система 6 в табл. 2). Наряду с невозможностью получения устойчивого золя меди при 70°C в водном растворе ПВП это означает, что взаимодействия, стабилизирующие комплекс макромолекула ПВП–наночастица металла в высокотемпературной области, усиливаются при повышении температуры, т.е. с приближением к НКТР полимера. Следовательно, как и в случае системы Cu–ПВК ниже НКТР полимера, основную роль в стабилизации комплекса макромолекул ПВП с наночастицами металла в температурной области $T_{lim} < T <$ НКТР играют гидрофобные взаимодействия. Это подтверждается известными данными о снижении характеристической вязкости водных растворов ПВП выше 70°C [6], т.е. об ухудшении термодинамического качества растворителя. Предельная температура устойчивости золя меди в водном растворе ПВП, близкая к 70°C (обозначим ее $T_{lim(1)}$), ограничивает снизу высокотемпературную область устойчивости комплекса макромолекул ПВП с наночастицами металла, в которой стабилизация золя имеет энтропийный характер. Расчет термодинамических параметров образования комплекса макромолекула–наночастица в области температур $T_{lim(1)}$ (70°C) $< T <$ НКТР в данной системе по уравнениям (1) и (2) (табл. 1, системы 4, 5) показывает, что энтальпия и энтропия комплексообразования положительны, как и в аналогичной

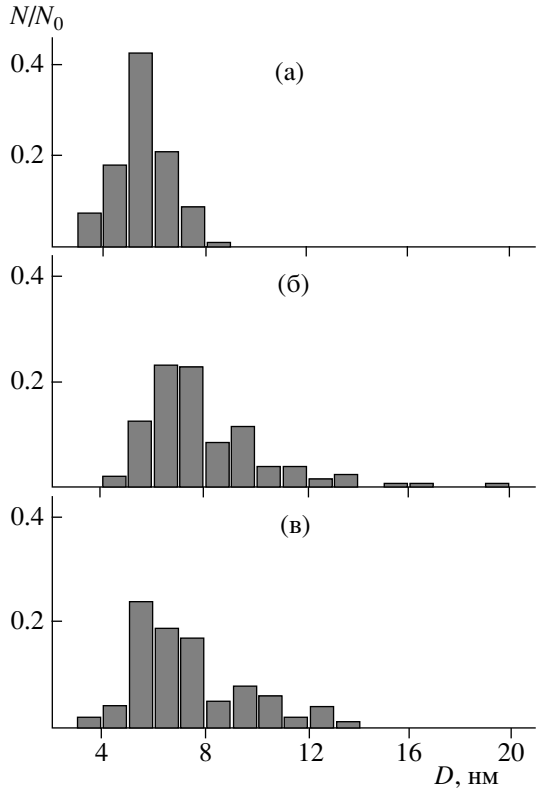


Рис. 1. Гистограммы численного распределения по размерам наночастиц меди в золях, полученных в водном растворе ПВП ($M = 6 \times 10^4$) при 6°C (а), выдержанных после образования этого золя в течение 1 суток при 30°C (б) и сформированных непосредственно при 30°C (в).

области температур между T_{lim} и НКТР полимера в системе Cu–ПВК.

Если золь меди, сформированный в высокотемпературной области устойчивости комплекса макромолекула ПВП–наночастица (90°C), быстро охладить до 20°C, т.е. сразу перейти в низкотемпературную область устойчивости комплекса, то золь оказывается практически так же устойчив к агрегации и окислению металла, как и золь, сразу полученный при комнатной температуре (табл. 2, система 7).

В низкотемпературной области устойчивости золей меди, образующихся в водном растворе высокомолекулярного ПВП, взаимодействия, стабилизирующие комплекс макромолекула–наночастица, усиливаются, напротив, с понижением температуры синтеза. Из табл. 1 (системы 6–8) видно, что при снижении температуры формирования золя в этой температурной области средний размер частиц уменьшается [2]. В то же время при повышении температуры синтеза золя до ~50°C металл осаждается еще в процессе реакции в растворе ПВП даже с $M = 3.6 \times 10^5$ (табл. 1, система 5). Очевидно, что предельная температура, близкая к 50°C (обозначим ее $T_{lim(2)}$), ограничивает сверху низкотемпературную область устойчивости комплекса макромолекул ПВП с наночастицами металла.

Ранее было показано, что зависимость квадрата среднего диаметра частиц меди от температуры синтеза золя в водном растворе ПВП в интервале 6–30°C в координатах уравнения (2) линейна, и экстраполяция этой зависимости к значению $1/D_{ср}^2 = 0$ ($\Delta G = 0$) дает предельную температуру $T_{lim(2)}$, практически совпадающую с экспериментально найденной для низкотемпературной области в системе Cu–ПВП (48 ± 2°C, табл. 1) [2]. Усиление взаимодействия макромолекул ПВП с растущими наночастицами металла при понижении температуры синтеза в области низких температур (при $T < T_{lim(2)}$) означает, что в указанной температурной области стабилизация малых частиц макромолекулами должна иметь энтальпийный характер (в отличие от энтропийного в случае гидрофобных взаимодействий), что подтверждается соответствующими знаками энтальпии и энтропии образования устойчивого комплекса в данной температурной области (табл. 1, системы 6–8). Известно, что из-за существования прочного гидратного окружения макромолекул ПВП ниже 30°C с понижением температуры усиливается поляризация амидной связи в звеньях ПВП в водном растворе [6]. Поскольку наночастицы меди по окончании реакции формирования золя в растворе ПВП (при практически полном исчерпании потенциалопределяющих ионов меди) обладают отрицательным поверхностным зарядом [8], логично предположить, что при низких температурах основную роль в стабилизации наночастиц металла играют взаимодействия полярных групп макромолекулы с заряженной поверхностью частицы.

Такое предположение подтверждается снижением устойчивости сформированного при низкой температуре комплекса макромолекула–частица, если золь нагреть. На рис. 1 видно, что в золе меди, полученном в водном растворе ПВП при 6°C и выдержанном затем при 30°C, исчезают наиболее мелкие частицы металла, а само распределение

по размерам частиц и их среднеквадратичный диаметр (табл. 2, система 9) приближаются к этим характеристикам для частиц меди в золе, сразу полученном при 30°C (система 10). Обратный порядок смены температур получения золя Cu–ПВП и его экспонирования (с более высокой на низкую в низкотемпературной области) не отражается, как и следовало ожидать, на среднем размере частиц и характере распределении наночастиц по размерам (система 11).

Исчезновение наиболее мелких наночастиц при нагревании золя в пределах температурной области его принципиальной устойчивости (рис. 1) указывает, что в первую очередь снижается устойчивость комплекса с частицами меньшего размера. Действительно, в рамках теории псевдоматричных процессов константа обратимого взаимодействия макромолекулы и наночастицы по схеме

$$\text{макромолекула} + \text{частица} \rightleftharpoons \text{комплекс} \qquad (3)$$

при прочих равных условиях зависит от размера (площади поверхности) частицы, быстро возрастая с его увеличением в узком интервале, и эта зависимость может быть выражена в виде

$$K = \exp(-\pi D^2 \Delta G/kT), \qquad (4)$$

где ΔG (Дж/м^2) – свободная энергия образования устойчивого комплекса макромолекула–наночастица в заданных условиях, которая рассчитывается по уравнению (1) из экспериментальных данных о $D_{ср}$ [1]. Поэтому ослабление взаимодействия макромолекул с наночастицами при изменении этих условий (в случае ПВП – при повышении температуры золя в области ниже 50°C либо при понижении температуры золя в области выше 70°C) должно приводить к потере полимерного экрана в первую очередь на наиболее мелких наночастицах. В то же время комплекс более крупных наночастиц с макромолекулами в исходном золе может сохранить свою устойчивость и при изменении температуры (т.е. изменении ΔG), если в новых условиях (при T_{exp}) образование устойчивого комплекса в принципе возможно.

Исчезновение наиболее мелких частиц меди в результате потери защитного экрана не сопровождается увеличением концентрации ионов Cu^{2+} в дисперсионной среде золя (т.е. масса восстановленного металла не изменяется). Это означает, что в новых условиях наночастицы металла, лишившиеся полимерного экрана, могут дорастать (не окисляясь) до такого размера, при котором их комплекс с макромолекулами вновь становится устойчивым. Такое "дорастание" наночастиц, лишенных полимерного экрана, может происходить как в результате агрегации частиц, так и по электрохимическому механизму из-за образования своеобразного микрогальванического элемента при контакте двух малых металлических наночастиц разного размера, поскольку электродные потенциалы частиц металла с размером порядка нескольких нанометров наиболее сильно зависят от их размера [9].

Полученные результаты показывают, что в силу обратимости нековалентных взаимодействий макромолекул с наночастицами макромолекулы способны контролировать не только рост частиц в процессе синтеза новой фазы в растворе полимера, но и изменение характера распределения по размерам наночастиц в результате понижения устойчивости комплекса макромолекула–наночастица после получения золя при изменении температуры в пределах температурной области устойчивости золя.

Таким образом, обнаружены и теоретически обоснованы предельные температуры устойчивости комплексов неионогенных макромолекул с наночастицами металла, сформированными в псевдоматричном процессе. Образованию и существованию таких комплексов способствует ухудшение термодинамического качества растворителя, т.е. температурные области $T_{lim(1)} < T <$ < НКТР и(или) ВКТР $< T < T_{lim(2)}$. При этом для пары полимер–металл с двумя предельными температурами устойчивости комплексов макромолекула–наночастица в данной среде нековалентные взаимодействия, стабилизирующие эти комплексы выше $T_{lim(1)}$ и ниже $T_{lim(2)}$, имеют разную природу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Литманович А.А., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 2. С. 323.

2. *Литманович О.Е., Богданов А.Г., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 1. С. 135.

3. *Литманович О.Е., Богданов А.Г., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 11. С. 2020.

4. *Papisov I.M., Litmanovich A.A.* // Colloids and Surfaces. A. 1999. № 151. P. 399.

5. *Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С.* Химия гидридов. Л.: Химия, 1969.

6. *Кирш Ю.Э.* Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998.

7. *Литманович О.Е., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1824.

8. *Литманович О.Е., Мармузов Г.В., Елисеева Е.А., Литманович А.А., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 6. С. 980.

9. *Henglein A.* // Electrochemie der metalle. 1983. V. 93. № 163. P. 1914.

Limiting Stability Temperatures for Copper Sols Stabilized by Poly(N-vinyllactams)

O. E. Litmanovich, A. A. Litmanovich, and I. M. Papisov

Moscow State Automobile and Road Technical University, Leningradskii pr. 64, Moscow, 125829 Russia

e-mail: lit@chem.madi.ru

Abstract—It has been shown that stable copper sols cannot be prepared through the reduction of copper ions in aqueous solutions of poly(N-vinyllactams) in the presence of poly(N-vinylpyrrolidone) in the temperature range 50–70°C, while in the presence of poly(N-vinylcaprolactam), at temperatures below ~12°C. This tendency is related to the thermodynamic instability of complexes formed via noncovalent interactions of copper nanoparticles with polymer macromolecules in corresponding temperature ranges. Stable sols synthesized in the presence of the above polymers at other temperatures rapidly lose stability in the said temperature ranges, and this effect is accompanied by the aggregation of metal particles. The experimental evidence of this study provides evidence that there is relationship between the stability of complexes macromolecules–metal nanoparticles and the thermodynamic quality of the solvent.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 4, с. 691–700

УДК 541(64+49+183)

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАНИОНОВ В НЕЙТРАЛЬНЫХ И СЛАБОКИСЛЫХ СРЕДАХ И ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА НЕЕ

© 2007 г. В. А. Изумрудов

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

Поступила в редакцию 12.10.2006 г.
Принята в печать 09.11.2006 г.

Методом турбидиметрического титрования изучена устойчивость нерастворимых полиэлектролитных комплексов, образованных различными карбоксилсодержащими полианионами с положительно заряженным партнером – линейным поликатионом или белком. В подавляющем большинстве случаев подкисление среды приводит к существенному упрочнению комплексов по отношению к действию вводимой соли, которое наблюдали в нейтральных или слабокислых средах. Полученные данные по влиянию химической природы полимерных компонентов, а также степени полимеризации, плотности заряда и структуры их цепей на pH-зависимые профили разрушения комплексов свидетельствуют в пользу того, что этот эффект обусловлен стабилизацией полиэлектролитного комплекса системой водородных связей, формируемой карбоксильными группами частично заряженного полианиона, включенного в состав комплекса. Обнаруженное резкое и обратимое изменение устойчивости систем при благоприятных для функционирования биополимеров pH и ионной силе раствора (белков, ферментов, антител, нуклеиновых кислот и т.п.) делает поликарбоксилатные полиэлектролитные комплексы особенно привлекательными для решения важных практических задач, например в биотехнологии для разделения биологических смесей.

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, какую важную роль играет низкомолекулярный электролит в межмакромолекулярных реакциях, протекающих в водных средах с участием полиэлектролитных компонентов. Его присутствие является обязательным для осуществления интерполиэлектролитного обмена в смесях разбавленных растворов разноименно заряженных полиионов, приводящего к образованию водорастворимых нестехиометричных полиэлектролитных комплексов (**НПЭК**), а концентрация и природа добавляемых низкомолекулярных ионов могут определять направление и скорость конкурентных интерполиэлектролитных реакций в растворах НПЭК [1]. Как правило, введение больших количеств низкомолекулярного электролита приводит к диссоциации полиэлектролитных комплексов, построенных из высокозаряженных полимерных компонентов, которая завершается в достаточно концентрированных водно-солевых растворах. Поскольку введение соли является универсальным средством разрушения комплексных частиц, стабильность полиэлектролитных комплексов обычно оценивают по их устойчивости в водно-солевых средах.

Другим способом воздействия на комплексообразование может быть изменение кислотности среды, влияющее на состояние пар полиионов, в которых один или оба полимерных компонента представляют собой слабые полиэлектролиты. Наличие во взаимодействующих цепях ионогенных групп с pH-зависимой ионизацией делает такие комплексы чувствительными к изменению кислотности среды и приводит к их диссоциации и полному разрушению в той области pH, где один из полимерных компонентов теряет свой заряд. Значимость pH как фактора, контролирующего стабильность полиэлектролитных комплексов, заметно возрастает, если в качестве слабого полиэлектролита использовать полимер, способ-

E-mail: izumrud@genebee.msu.su (Изумрудов Владимир Алексеевич).

ный образовывать водородные связи. Так, в трехкомпонентных системах, содержащих слабую карбоксилсодержащую поликислоту (полиакриловую или полиметакриловую), слабое полиоснование (поли-2-винилпиридин или олигоэтиленимин) и полимер, способный образовывать водородные связи (полиэтиленгликоль), реакционная способность полимерных компонентов и природа образующихся комплексов существенно зависят от pH раствора [2]. В кислой среде, где слабая поликислота находится преимущественно в недиссоциированной форме, ее взаимодействие с полиэтиленгликолем приводит к возникновению комплекса, стабилизированного межмолекулярными водородными связями. В нейтральной области и слабая поликислота, и слабое полиоснование частично заряжены, и это создает условия для образования еще и полиэлектролитного комплекса. В щелочной среде, где слабая поликислота полностью ионизована, а слабое полиоснование незаряжено, взаимодействие между компонентами отсутствует вовсе.

Способность карбоксильных групп поликарбоновых кислот взаимодействовать друг с другом за счет образования водородных связей открывает дополнительные возможности регулирования стабильности полиэлектролитных комплексов изменением кислотности среды. В настоящей работе исследованы пары, составленные из различных карбоксилсодержащих полианионов и их положительно заряженных партнеров. В подавляющем большинстве случаев они обладали высокой чувствительностью к изменению pH, существенно упрочняясь в нейтральных и слабокислых средах. Совокупность полученных в работе данных дополняет результаты проведенных ранее исследований [3–5] и свидетельствует в пользу того, что этот эффект обусловлен стабилизацией полиэлектролитного комплекса системой водородных связей, формируемой карбоксильными группами частично заряженного полианиона. Резкое и обратимое изменение устойчивости систем при благоприятных для функционирования биополимеров pH и ионной силе раствора (белков, ферментов, антител, нуклеиновых кислот и т.п.) делает поликарбоксилатные полиэлектролитные комплексы особенно привлекательными для решения важных прикладных задач, например в биотехнологии для разделения биологических смесей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Буферные соли MES (2-[N-морфолино]этансульфоновая кислота), HEPES (N-[2-оксиэтил]пиперазин-N'-[2-этансульфоновая кислота]) и TRIS (трис(гидроксиметил)аминометан), а также NaCl и NaOH фирмы “Sigma” (США) использовали без дополнительной очистки. Растворы готовили в бидистиллированной воде.

Поликатионы

3,3-, 6,6- и 10,10-Ионен бромиды. Образцы ионен бромидов с среднечисленной степенью полимеризации 80, 110 и 100 соответственно были синтезированы, фракционированы и охарактеризованы по методике [6].

Поли-N-этил-4-винилпиридиний бромиды (ПЭП-β). Образцы ПЭП-β с различной степенью алкилирования β получали алкилированием поли-4-винилпиридина бромистым этилом. Использовали фракции поли-4-винилпиридина со средневесовыми степенями полимеризации 100, 340 и 900, измеренными светорассеянием, а также олигомерные фракции со среднечисленными степенями полимеризации 10, 20 и 30, определенными эбуллиоскопией. Степень алкилирования полимеров определяли ИК-спектроскопией [7].

Полианионы

Полиметакриловая кислота. Использовали олигомерный образец ПМАК фирмы “Fluka” (Швейцария) среднечисленной степени полимеризации 80 ($ПМАК_{80}$) и относительно высокомолекулярные образцы $ПМАК_{215}$ и $ПМАК_{1840}$ фирмы “Polysciences” (США).

Полиакриловая кислота. Исследовали образцы ПАК степени полимеризации 30, 70 и 2360 фирмы “Aldrich” (США).

Сополимер дивинилового эфира и малеинового ангидрида (ДИВЭМА). Образец гидролизованного ДИВЭМА средневесовой степени полимеризации 820 был синтезирован из соответствующих

мономеров по реакции радикальной циклосополимеризации. Полимер получен и охарактеризован М.Ю. Горшковой (ИНХС им. А.В. Топчиева РАН).

Полигалактуроновая кислота (ПГК) и полиитаконовая кислота (ПИК). Использовали образец ПГК фирмы "Aldrich" (США) и образец ПИК фирмы "Polysciences" (США).

Глобулярные белки

Использовали коммерческие препараты лизоцима (**Lys**) из куриных яиц, а также бычьего γ-глобулина (**IgG**) и рибонуклеазы А (**RNase**) из поджелудочной железы быка фирмы "Sigma-Aldrich" (США) в виде лиофилизованных образцов 95–98%-ной чистоты.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Турбидиметрическое титрование

Турбидиметрическое титрование осуществляли на спектрофотометре "Hitachi 150-20" (Япония) последовательным добавлением концентрированного раствора хлористого натрия в смесь растворов полимерных компонентов с интервалом в 2 мин. Титрование проводили непосредственно в кварцевой кювете при постоянном перемешивании и комнатной температуре, измеряя оптическую плотность при длине волны 320 нм. В отдельных опытах в качестве титранта использовали раствор буфера.

Полиэлектролитные комплексы готовили непосредственно перед измерением, смешивая в кювете равные объемы растворов поликарбоксилатного аниона и поликатиона в буфере (MES, HEPES или TRIS). Буфер предварительно доводили до нужного значения pH добавлением концентрированных растворов HCl или NaOH. Для исследования слабокислых растворов использовали 0.05 M растворы MES, а нейтральные и слабощелочные растворы компонентов готовили в 0.05 M растворах HEPES и TRIS соответственно. Концентрация карбоксильных групп полианиона в смесях составляла 4×10^{-4} моль/л.

Комплексы с белками готовили аналогичным образом, но предварительно находили соотношение белок/поликислота, соответствующее максимальной мутности. Для этого проводили турбидиметрическое титрование раствора поликарбоксилатного аниона концентрированным раствором белка (0.05 M HEPES, pH 6.0). Найденное соотношение компонентов использовали при приготовлении смесей белок/поликислота. Концентрация карбоксильных групп полианиона в смесях составляла 4×10^{-4} моль/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Стабильность комплексов оценивали по их устойчивости в растворах хлористого натрия. Для этого проводили турбидиметрическое титрование растворов смесей полиионов, содержащих эквимольные количества ионогенных групп, концентрированным раствором соли. Точку, соответствующую полному исчезновению мутности, определяли спектрофотометрически по отсутствию оптического поглощения при длине волны 320 нм, т.е. в области спектра, где ни один из полимерных компонентов не поглощал свет. Мольную концентрацию соли, при которой достигалось полное растворение, обозначали [NaCl]*. В специальных экспериментах ту же точку находили титрованием раствором буфера прозрачных смесей полимерных компонентов, заранее приготовленных в концентрированных солевых растворах. Значения [NaCl]* при прочих равных условиях не зависели от использованного титранта (соли или буфера). Это свидетельствует о том, что за время проведения опытов в системах успевало установиться равновесное состояние, и дает основание использовать значения [NaCl]*, найденные из турбидиметрических кривых, в качестве критерия устойчивости полиэлектролитного комплекса. Отметим, что этот критерий не является строгим. По данным флуориметрического титрования и скоростной седиментации [8], полное разделение компонентов полиэлектролитного комплекса достигается при более высокой концентрации вводимого низкомолекулярного электролита, а при концентрации [NaCl]* происходит только растворение комплекса из-за глубокого разрушения системы межмакромолекулярных солевых связей. Однако разница в концентрации соли, соответствующей этим двум критическим точкам, невелика и составляет обычно 10–15%,

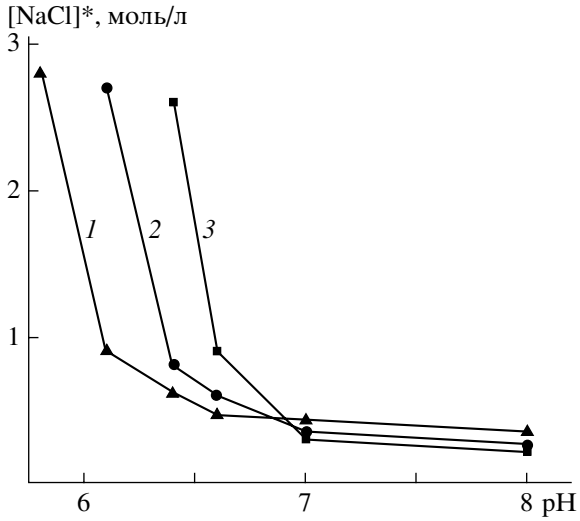


Рис. 1. pH-Зависимость критической концентрации хлористого натрия, соответствующей полному растворению эквимольных смесей $ПМАК_{1840}$ и $ПЭП\text{-}\beta_{340}$ со степенью алкилирования β = 95 (*1*), 55 (*2*) и 40% (*3*). $c_{ПМАК} = 4 \times 10^{-4}$ осново-моль/л. $T = 20°$.

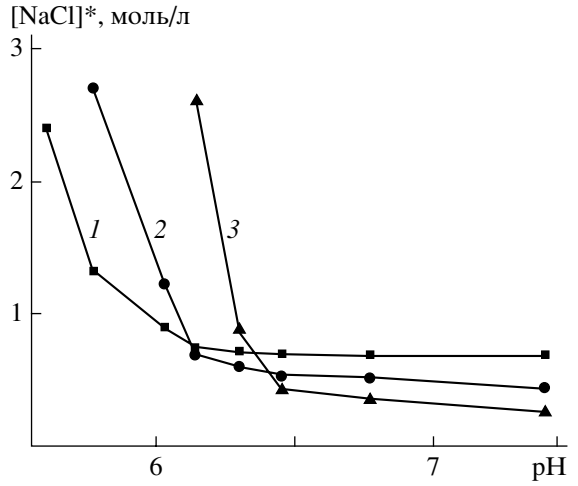


Рис. 2. pH-Зависимость критической концентрации хлористого натрия, соответствующей полному растворению эквимольных смесей $ПМАК_{1840}$ и *n*,*n*-ионен бромида, имеющего *n* = = 3 (*1*), 6 (*2*) и 10 (*3*). $c_{ПМАК} = 4 \times 10^{-4}$ осново-моль/л. $T = 20°$.

что позволяет использовать данные турбидиметрического титрования для оценки стабильности полиэлектролитных комплексов.

На рис. 1 приведены результаты турбидиметрического титрования эквимольных смесей ПМАК с высокомолекулярным поли-N-этил-4-винилпиридиний бромидом одинаковой степени полимеризации ($ПЭП\text{-}\beta_{340}$), но различной степени алкилирования β. Данные представлены в виде зависимости концентрации соли, отвечающей точкам помутнения, от pH раствора. Видно, что в нейтральных средах при pH > 6.9 значения [NaCl]* практически не зависят от pH, а расположение кривых *1–3* соответствует ожидаемому росту стабильности комплексов с ростом β, т.е. с увеличением плотности заряженных четвертичных пиридиниевых групп на цепях поликатионов. Ситуация меняется на прямо противоположную при pH < 6.9, где подкисление среды вызывает резкое возрастание значений [NaCl]*, а более устойчивыми к действию соли оказываются комплексы, образованные поликатионами с меньшей β. В этом легко убедиться, сравнивая значения [NaCl]*, полученные для различных ПЭП-β при фиксированном pH. С увеличением β стабилизация комплексов происходит в более кислой среде, хотя даже в случае практически полностью алкилированого ПЭП-95 (кривая *1*) она наблюдается в близком к нейтральной области интервале 5.7 < < pH < 6.1. Ранее [3] мы уже отмечали значительное упрочнение водорастворимого НПЭК (ПМАК/ПЭП-β) в слабокислых средах, которое также было выражено наиболее ярко для поликатионов с наименьшей степенью алкилирования. Этот эффект связывали с протонированием неалкилированных звеньев поликатиона, включенного в состав НПЭК и со стабилизацией комплекса за счет вновь образующихся ионных пар с карбоксилатными анионами. Высказывалось также предположение о возникновении комплексов с переносом заряда между карбоксильной группой ПМАК и неалкилированной пиридиновой группой ПЭВП-β. Эти комплексы могли вносить свой вклад в упрочнение комплексных частиц. Однако результаты исследований смесей ПМАК с *n*,*n*-ионен бромидами (рис. 2) свидетельствуют о том, что не эти факторы лежат в основе стабилизации комплексов. Ионеновые поликатионы несут в основных цепях исключительно четвертичные аминогруппы, разделенные последовательностями из *n*-метиленовых групп. Такие аминогруппы заряжены при любом pH и потому могут принимать участие лишь в кулоновских взаимодействиях. Тем не менее, приведенные на

рис. 2 профили устойчивости комплексов ПМАК с ионен бромидами, различающимися плотностью заряда на цепях, подчиняются тем же закономерностям. Плотность заряда ионенов определяется количеством метиленовых групп в развязках, и увеличение их числа от трех (кривая *1*) до шести (кривая *2*) и, наконец, до десяти (кривая *3*) приводит к тем же последствиям, что и уменьшение степени алкилирования ПЭП-β (рис. 1), а именно: при фиксированном pH в нейтральных средах значения [NaCl]* закономерно уменьшаются, тогда как в слабокислых средах наблюдаются резкий рост стабильности комплексов и инверсия хода кривых.

Для понимания механизма такой стабилизации комплексов важными являются результаты работ по изучению полиэлектролитных многослойных пленок [4, 5]. Пленки, сформированные многократной попеременной адсорбцией на подложку ПЭП-β и ПМАК из их разбавленных растворов, проявляли высокую устойчивость к действию хлористого натрия в слабокислых средах. Профили разрушения пленок и комплексов, составленных из тех же компонентов (рис. 1), практически совпадают. У пленок, приготовленных из ПЭП-β и полиакриловой кислоты, наблюдалась та же зависимость изменения стабильности от степени алкилирования поликатиона, но профили разрушения смещались почти на единицу pH в кислую область. Наиболее интересный результат получен при анализе состояния ионогенных групп поликислот в пленках. Оказалось, что если массив данных по разрушению пленок ПАК/ПЭП-β или ПМАК/ПЭП-β представить в виде зависимости критической концентрации соли от степени ионизации поликислоты, то экспериментальные точки укладываются на общую кривую, причем резкое упрочнение пленок наступает, когда доля ионизованных групп поликислоты снижается до половины [4]. Иными словами, стабильность комплекса определяется степенью ионизации поликарбоксилатного аниона, включенного в комплекс. Следует особо отметить, что степень ионизации поликислоты в комплексе, как правило, не совпадает со степенью ионизации свободной поликислоты в растворе. Будучи в связанном с поликатионом состоянии и испытывая влияние его положительно заряженных групп, слабая поликислота ионизуется в более кислых средах [1]. С ростом плотности заряда на цепях поликатиона это влияние возрастает, что находит свое отражение в сдвиге профилей разрушения комплексов в кислые среды (рис. 1, 2). Очевидно также, что в случае поликарбоксилатного полимера с большей кислотностью его ионизация в комплексе должна осуществляться при меньших значениях pH. Соответственно профили разрушения комплексов на основе полиакриловой кислоты, имеющей (по разным данным) $pK_a \approx 5–6$, располагаются в более кислой области по сравнению с аналогичными кривыми, полученными для ПМАК с $pK_a \approx 6–7$.

Совокупность этих данных позволяет отнести наблюдаемый эффект за счет формирования системы водородных связей, включающей в себя протонированные карбоксильные группы, которая армирует полиэлектролитный комплекс и препятствует его разрушению под воздействием вводимой соли. В основе такого механизма стабилизации лежит известная способность поликарбоновых кислот образовывать устойчивые водородные связи, циклические димеры и олигомерные ассоциированные структуры, которые обнаруживаются не только в пленках [9], но и в водных растворах [10].

Мы исследовали пары полиионов, состоящие из ПЭП-95 и различных карбоксилсодержащих поликислот (рис. 3). Во всех случаях, кроме одного (кривая *5*), наблюдался тот же эффект значительного упрочнения комплексов при подкислении растворов. Расположение кривых *1–4* по оси абсцисс следует упомянутому выше принципу, смещаясь влево с уменьшением pK_a поликислот, образующих комплекс. Однако ход кривых, будучи практически тем же для комплексов ПАК (кривая *3*) и ПМАК (кривая *2*), в остальных случаях различается. Так, для ПГК, имеющей $pK_a \approx 5$ [11], упрочнение комплекса осуществляется наиболее кооперативно, тогда как в нейтральных средах этот комплекс оказывается наименее устойчивым к действию соли (кривая *4*). И то и другое может быть обусловлено действием стерического фактора. Как известно, цепь ПГК отличается высокой жесткостью. Это должно препятствовать подстраиванию компонентов комплекса друг к другу и, следовательно, снижать его стабильность из-за увеличения расстояния между

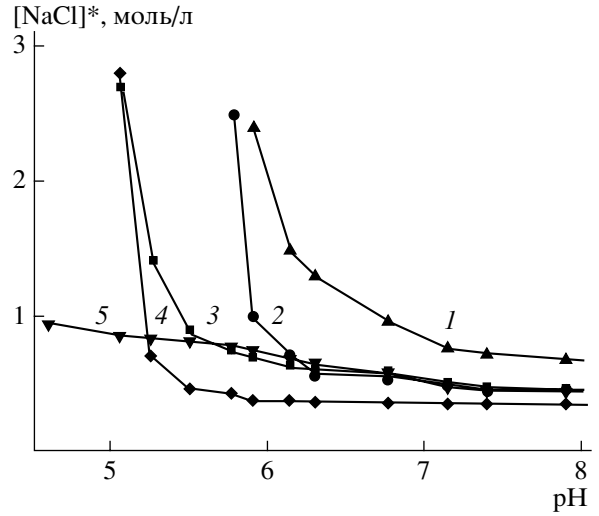


Рис. 3. pH-Зависимость критической концентрации хлористого натрия, соответствующей полному растворению эквимольных смесей ПЭП-95_{900} и полианиона ПИК (*1*), ПМАК (*2*), ПАК (*3*), ПГК (*4*) и ДИВЭМА (*5*). $c_{ПЭП\text{-}95} = 4 \times \times 10^{-4}$ осново-моль/л. $T = 20°$.

зарядами в ионных парах. По той же причине жесткость цепей ПГК может затруднять образование армирующей сетки водородных связей в комплексе, формирование которой сдвигается в кислые среды. Как следствие, на кривой *4* практически отсутствует переходная область с постепенным возрастанием стабильности комплекса, которая предшествует его резкому упрочнению.

Такая переходная область присутствует на остальных кривых и выражена наиболее ярко в случае полиитаконовой кислоты (рис. 3, кривая *1*), имеющей $pK_a \approx 7.2$ [12]. В повторяющихся звеньях ПИК у одного атома углерода присутствуют α- и β-СООН-группы. Иными словами, в этой поликислоте такой же интервал между карбоксильными группами вдоль хребта макромолекулы, как в ПАК или ПМАК, но плотность заряда в 2 раза больше. Поскольку обе карбоксильные группы звена ПИК стерически доступны для межмолекулярного взаимодействия, стабильность ее комплекса с поликатионом относительно велика, а переходная область, отражающая зарождение и рост фрагментов армирующей сетки водородных связей, расположена в нейтральных средах (кривая *1*). Особым образом вел себя комплекс, в котором роль поликислоты играл гидролизованный сополимер дивинилового эфира и малеинового ангидрида. Плотность карбоксильных групп в цепях ДИВЭМА, имеющего $pK_a \approx 7$ [13], сравнима и даже выше, чем в цепях ПАК и ПМАК. Тем не менее вместо ярко выраженного упрочнения в этой системе наблюдается относительно невысокий рост стабильности комплекса при подкислении раствора (кривая *5*). Этот результат легко объясним в рамках предложенного механизма стабилизации комплекса, если учесть склонность соседних по цепи карбоксильных групп ДИВЭМА образовывать пары, стабилизированные водородными связями [14]. Очевидно, что участие таких связанных групп в формировании прочной пространственной сетки в комплексе затруднительно, если вообще возможно.

Полученные нами данные по влиянию степени полимеризации полимеров на устойчивость полиэлектролитных комплексов (рис. 4–6) также согласуются с предлагаемым механизмом их стабилизации. В системе ПЭП-95/ПАК (рис. 4) при использовании высокомолекулярной поликислоты $ПАК_{2360}$ обсуждаемый эффект наблюдается вполне отчетливо (кривая *3*). Однако для относительно коротких цепей $ПАК_{70}$ (кривая *2*) и $ПАК_{30}$ (кривая *1*) профили разрушения комплекса вырождаются в пологие кривые, располагающиеся друг под другом в соответствии с уменьшающейся ММ поликислоты. Похожим образом ведут себя комплексы ПЭП-95/ПМАК (рис. 5), но для них резкий рост устойчивости реализуется для образцов поликислоты $ПМАК_{1840}$ (кривая *3*) и $ПМАК_{215}$ (кривая *2*), а вырождение наступает в случае короткой $ПМАК_{80}$ (кривая *1*).

Таким образом, для надежной стабилизации комплексов необходимо использовать поликислоты, цепи которых содержат не менее двухсот звеньев. Если учитывать, что резкое упрочнение комплексов наступает при содержании в них примерно равных количеств ионизованных и неионизованных карбоксильных групп [4], и полагать, что карбоксилатные анионы электростатически связаны с поликатионами и не участвуют в образовании водородных связей, то минимальное число неионизованных карбоксильных групп, способных стабилизировать комплекс, снижается до сотни. Иными словами, даже такая грубая оценка приводит к числу карбоксильных групп 50–100, обеспечивающему поликислотам их кооператив-

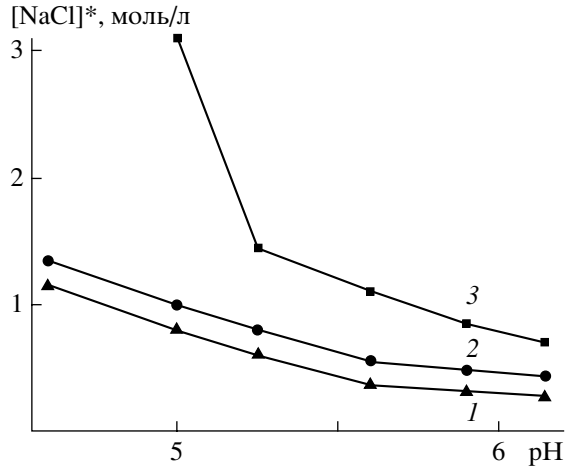


Рис. 4. pH-Зависимость критической концентрации хлористого натрия, соответствующей полному растворению эквимольных смесей ПЭП-95_{900} и ПАК степени полимеризации 30 (*1*), 70 (*2*) и 2360 (*3*). $c_{ПЭП\text{-}95} = 4 \times 10^{-4}$ основомоль/л. $T = 20°$.

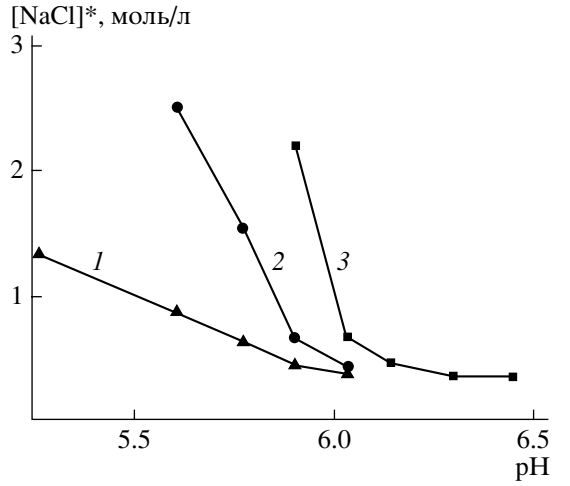


Рис. 5. pH-Зависимость критической концентрации хлористого натрия, соответствующей полному растворению эквимольных смесей ПЭП-95_{100} и ПМАК степени полимеризации 80 (*1*), 215 (*2*) и 1840 (*3*). $c_{ПЭП\text{-}95} = 4 \times 10^{-4}$ основомоль/л. $T = 20°$.

ное связывание с партнерами за счет водородных связей [15]. Следовательно, поликислоты, состоящие из двухсот звеньев, уже способны взаимодействовать между собой в полиэлектролитном комплексе, армируя его достаточно прочной сеткой водородных связей.

Другим аргументом в пользу рассматриваемого механизма является принципиально иное поведение комплексов, образованных высокомолекулярной $ПМАК_{1840}$ и ПЭП-95 различной длины (рис. 6). Снижение степени полимеризации поликатиона с 900 (кривая *5*) до 100 (кривая *4*) не только не приводит к отмене эффекта стабилизации, но и практически не влияет на расположение профиля разрушения комплекса по оси абсцисс. Более того, при переходе к олигомерным положительно заряженным цепям, содержащим 30, 20 и даже 10 звеньев (кривые *3*, *2* и *1* соответственно), явление резкого роста устойчивости комплексов сохраняется, хотя уменьшение степени полимеризации сопровождается последовательным сдвигом кривых в кислую область. Этот результат еще раз подчеркивает главенствующую роль поликислот в стабилизации комплекса, которая, по всей вероятности, осуществляется по изложенному выше механизму. Для высокомолекулярного полимера с достаточным количеством неионизованных карбоксильных групп хватает всего нескольких положительно заряженных групп у партнера, чтобы связаться с ним и образовать устойчивый комплекс, даже если в нейтральных средах, где поликислота полностью ионизована, такой комплекс разрушается при введении первых порций соли (рис. 6, кривая *1*).

В полном соответствии с этим выводом находятся результаты аналогичных экспериментов, проделанных нами с комплексами высокомолекулярных $ПМАК_{1840}$ и $ПАК_{2360}$, в которых партнерами поликислот служили не синтетические поликатионы, а глобулярные белки (рис. 7). Наряду с лизоцимом (p*I* 11.0) и рибонуклеазой (p*I* 9.4), отличающимися высокими значениями изоэлектрических точек, в качестве модельного белка использовали иммуноглобулин G с p*I* 6.5. На поверхности белковых глобул находится сравнительно небольшое количество ионогенных групп, способных к образованию солевых связей с поликислотами. Так, для Lys и RNase, имеющих близкие ММ (14306 и 13682 Да), число таких групп одинаково и равно 19. Подкисление растворов вызывает существенное упрочнение комплексов белок/поликислота, которое и в этом случае происходит в более кислых средах при замене ПМАК (рис. 7а) на ПАК (рис. 7б). Судя по результатам определения степени ионизации поликислот в многослойных пленках, приготовлен-

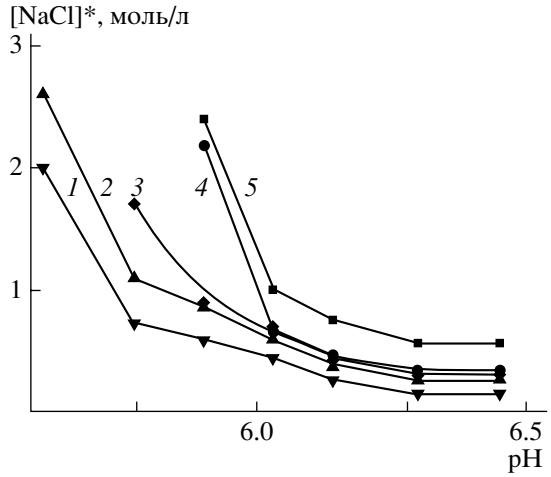


Рис. 6. pH-Зависимость критической концентрации хлористого натрия, соответствующей полному растворению эквимольных смесей $ПМАК_{1840}$ и ПЭП-95 степени полимеризации 10 (*1*), 20 (*2*), 30 (*3*), 100 (*4*) и 900 (*5*). $c_{ПМАК} = 4 \times \times 10^{-4}$ осново-моль/л. $T = 20°$.

ных из пар, содержащих белки [5], стабилизация белковых комплексов, как и комплексов поликатион/поликислота [4], целиком контролируется этим параметром. Однако для таких систем критическая степень ионизации поликислоты в комплексе оказалась гораздо ниже 50% и не превышала 10–20% для разных пар белок/поликислота. Столь значительное различие в степени ионизации поликислот, стабилизирующих тот или иной комплекс, разумно объяснить разницей в конформациях их партнеров. При одном и том же числе заряженных групп на белковой глобуле и на линейном полиэлектролите количество ионных пар белок/поликислота меньше, чем может реализоваться при взаимодействии гибких комплементарных высокозаряженных цепей. Кроме того, жесткая фиксация ионогенных групп на поверхности белковой глобулы затрудняет образование максимального числа их контактов с цепью. А если принимать во внимание еще и сравнительно невысокое содержание ионогенных групп в белках, становится понятной низкая устойчивость их комплексов в нейтральных средах (рис. 7). Тем не менее даже такого малого числа групп, доступных для взаимодействия с высокомолекулярной поликислотой, оказывается достаточным для образования прочных белок-полиэлектролитных комплексов в слабокислых средах. Однако, как и в случае олигомерных катионов (рис. 6, кривая *1*), для стабилизации столь чувствительных к ионной силе комплексов требуется более плотная сетка водородных связей, которая формируется при более низких значениях pH (рис. 7).

Таким образом, из полученных в работе данных следует, что рассматриваемый эффект стабилизации комплексов носит общий характер, он присущ широкому кругу систем, составленных из пар обычно используемых поликарбоксилатных анионов и их положительно заряженных партнеров. Важно, что этот эффект проявляется в слабокислых и нейтральных средах и полностью обратим. В специальных опытах мы установили, что введение в реакционные смеси раствора щелочи или кислоты практически не влияет на профиль разрушения комплексов.

Оба эти обстоятельства делают поликарбоксилатные комплексы особенно привлекательными для решения прикладных задач молекулярной биологии и биотехнологии. Поскольку включение фермента в НПЭК путем его ковалентного связывания с одним из полиэлектролитов не приводит ни к заметной потере каталитической активности, ни к изменению свойств самого НПЭК [16], можно ожидать, что фермент, иммобилизованный таким образом в комплекс поликарбоксилатного аниона с поликатионом, тоже будет проявлять высокую чувствительность к изменению pH. Более того, если изоэлектрическая точка белка достаточно высокая, трудоемкую стадию его ковалентного связывания с полиионом можно избежать. Простым добавлением раствора поликарбоновой кислоты можно придать такому белку (ферменту) ту же способность обратимо переходить из осадка в раствор в узком интервале изменения pH, причем в условиях, благоприятных для функционирования биополимеров (ферментов, антител, нуклеиновых кислот и т.п.). Ранее [16] мы использовали кооперативность фазовых переходов в растворах НПЭК для создания обратимо растворимых иммобилизованных ферментов, позволяющих осуществлять ферментативную реакцию в растворе, пользуясь всеми преимуществами гомогенного катализа, а затем выводить иммобилизованный фермент из сферы реакции небольшим изменением pH. По всей видимости, в смесях с высокомолекулярным поли-

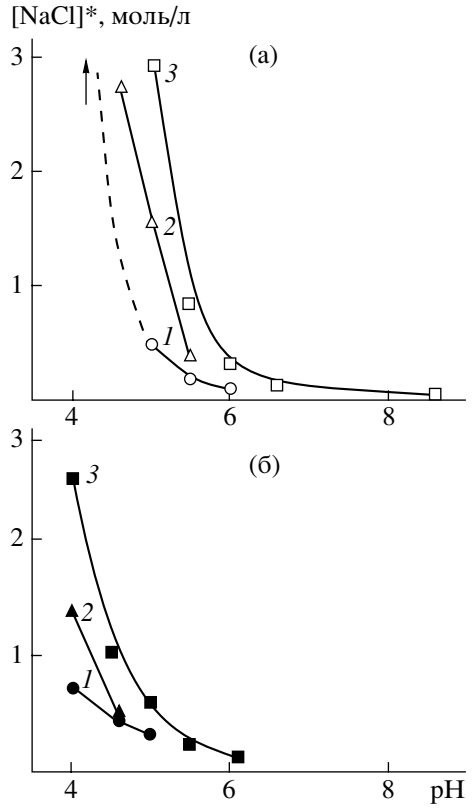


Рис. 7. pH-Зависимость критической концентрации хлористого натрия, соответствующей полному растворению смесей $ПМАК_{1840}$ (а) или $ПАК_{2360}$ (б) и глобулярного белка RNase (*1*), IgG (*2*) и Lys (*3*). $c_{ПМАК} = c_{ПАК} = 4 \times 10^{-4}$ осново-моль/л. $T = 20°$.

карбоксилатным анионом, в которых фермент может быть использован как сам по себе, так и в виде конъюгата с поликатионом, гомогенный катализ можно проводить в нейтральных или слабокислых средах, если концентрация соли достаточно высока. В этом случае отделение иммобилизованного (или химически не связанного) белка от продукта ферментативной реакции легко осуществимо, поскольку фермент можно перевести в осадок незначительным подкислением среды или простым разбавлением реакционной смеси.

Возможность существования поликарбоксилатных комплексов в растворах с высокой ионной силой может быть положена в основу разработки еще одного интересного и важного практического приложения, связанного с выделением нуклеиновых кислот из биологических смесей. Не обладающие способностью к стабилизации комплексов по упомянутому выше механизму, нуклеиновые кислоты должны терять связавшиеся с ними компоненты (гистоны, белки и т.п.) при достаточно высокой концентрации соли, когда те же компоненты образуют устойчивые комплексы с поликарбоновой кислотой. Подбором pH и ионной силы растворов может быть реализовано наиболее полное отделение целевой нуклеиновой кислоты (например, плазмиды). Результаты предварительных экспериментов по исследованию конкурентных интерполиэлектролитных реакций в таких смесях подтверждают плодотворность этого подхода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 183.
2. *Abe K., Koide M., Tsuchida E.* // Macromolecules. 1977. V. 10. № 6. P. 1259.
3. *Изумрудов В.А., Рыкунова А.И., Синицын А.А.* // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия 1993. Т. 34. С. 405.
4. *Izumrudov V.A., Sukhishvili S.A.* // Langmuir. 2003. V. 19. № 13. P. 5188.
5. *Izumrudov V.A., Kharlampieva E., Sukhishvili S.A.* // Biomacromolecules. 2005. V. 6. № 3. P. 1782.
6. *Zelikin A.N., Akritskaya N.I., Izumrudov V.A.* // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 15. P. 3018.
7. *Starodubtsev S.G., Kirsh Yu.E., Kabanov V.A.* // Eur. Polym. J. 1977. V. 10. № 3. P. 739.
8. *Izumrudov V.A., Wahlund P.-O., Gustavsson P.-E., Larsson P.-O., Galaev I.Yu.* // Langmuir. 2003. V. 19. № 11. P. 4733.
9. *Dong J., Ozaki Y., Nakashima K.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 4. P. 1111.
10. *Tanaka N., Kitano H., Ise N.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 10. P. 3017.
11. *Мейчик Н.Р., Ермаков И.П.* // Биохимия. 2001. Т. 66. № 5. С. 556.
12. *Kawaguchi S., Nishikawa Y., Kitano T., Ito K.* // Macromolecules. 1990. V. 23. № 10. P. 2710.
13. *Levine H.I., Mark E.H., Fiel R.J.* // Arch. Biochem. Biophys. 1977. V. 184. P. 156.
14. *Горшкова М.Ю., Лебедева Т.Л., Стоцкая Л.Л.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 7. С. 1719.
15. *Papisov I.M., Litmanovich A.A.* // Adv. Polym. Sci. 1989. V. 90. P. 139.
16. *Margolin A.L., Sherstyuk S.F., Izumrudov V.A., Svedas V.K., Zezin A.B., Kabanov V.A.* // Eur. J. Biochem. 1985. V. 146. № 3. P. 625.

Polyelectrolyte Complexes of Carboxyl-Containing Polyanions: Stabilization in Neutral and Weakly Acidic Media and Factors Affecting This Phenomenon

V. A. Izumrudov

Faculty of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia
e-mail: izumrud@genebee.msu.su

Abstract—The stability of insoluble polyelectrolyte complexes formed by various carboxyl-containing polyanions with a positively charged partner—a linear polycation or protein—has been studied by means of turbidimetric titration. In most cases, acidification of the reaction medium leads to a significant strengthening of complexes toward the action of the added salt in neutral or weakly acidic media. The data concerning the effect of the chemical nature of polymer components, the degree of polymerization, the density of charge, and the structure of their chains on the pH-dependent profiles of complex dissociation provide evidence that this effect is related to stabilization of the polyelectrolyte complex through the system of hydrogen bonds formed by carboxyl groups of a partially charged polyanion incorporated into the complex. Owing to a sharp and reversible change in the stability of systems at a pH and ionic strength of solution that are favorable for functioning of biopolymers (proteins, enzymes, antibodies, and nucleic acids), polycarboxylate polyelectrolyte complexes offer promise for solving practically important problems, for example, in biotechnology for separation of biological mixtures.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 4, с. 701–712

УДК 541(64+183):539.2

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СОЛЮБИЛИЗАЦИЮ В МИЦЕЛЛАХ ПОЛИАЛКИЛЕНОКСИДНЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ[1]

© 2007 г. В. С. Бугрин, М. Ю. Козлов, И. И. Баскин, Н. С. Мелик-Нубаров

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

Поступила в редакцию 01.08.2006 г.
Принята в печать 09.10.2006 г.

Коэффициенты распределения 39 низкомолекулярных веществ между водой и мицеллами блок-сополимера этиленоксида и пропиленоксида (Pluronic P85) и монолаурилового эфира ПЭО (Brij 35) были измерены методами флуоресцентной спектроскопии, анизотропии флуоресценции и кинетики диализа. Набор исследованных веществ включал ароматические углеводороды, фенолы и нафтолы, ксантеновые красители, антрациклиновые антибиотики и порфирины. Проведен многофакторный анализ полученных коэффициентов распределения, основанный на принципе линейности свободных энергий. Он показал, что протонодонорность веществ способствует их солюбилизации в мицеллах Pluronic и не влияет на солюбилизацию в мицеллах монолаурата ПЭО. Данное различие указывает на то, что при солюбилизации в мицеллах Pluronic вещества попадают в гидрофобное ядро, состоящее из блоков ППО.

ВВЕДЕНИЕ

Практическое использование амфифильных полимеров в различных областях науки и техники во многом определяется их способностью к образованию мицелл, которые могут солюбилизовать низкомолекулярные соединения [1]. Мицеллы полимерных ПАВ часто используются для экстракции и разделения биологически активных соединений. Их также можно рассматривать как наноконтейнеры для доставки лекарств и пролонгирования их действия [2–4]. Преимущества амфифильных полимеров по сравнению с низкомолекулярными ПАВ заключаются в их меньшей токсичности и большей стабильности мицелл in vivo [5].

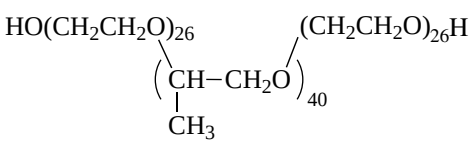
Выбор ПАВ для солюбилизации данного соединения представляет собой непростую задачу и требует исследования селективности мицеллярных систем [6]. Чтобы решить эту проблему, необходимо исследовать вклад различных типов межмолекулярных взаимодействий в солюбилизацию соединений в данной мицеллярной системе. Для этого свободную энергию солюбилизации представляют в виде линейной комбинации вкладов различных типов межмолекулярных сил: дисперсионных, водородных и когезионных, причем для каждого из исследуемых соединений рассчитывается параметр, отвечающий данному типу взаимодействий [7, 8]. Такой анализ был проведен ранее для ряда низкомолекулярных ПАВ. Было показано, что природа ПАВ существенно влияет на его способность солюбилизовать соединения определенного типа. Оказалось, что наличие протонодонорных групп в молекуле солюбилизуемого вещества снижает его сродство к мицеллам додецилсульфата натрия [9]. Наоборот, мицеллы цетилпиридиний хлорида имеют явное предпочтение к солюбилизации протонодонорных соединений [10].

Несмотря на большой интерес к мицеллам Pluronic, анализ избирательности их взаимодействия с низкомолекулярными соединениями до сих пор

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32403) и гранта "Государственной поддержки ведущих научных школ" (НШ5899.2006.3).

E-mail: melik.nubarov@genebee.msu.ru (Мелик-Нубаров Николай Сергеевич).

Таблица 1. Структурные параметры исследованных ПАВ на основе полиэтиленоксида

ПАВ	M_w	ККМ, %	Радиус ядра мицелл, нм	Эффективный радиус взаимодействия мицелл, нм	Удельный парциальный объем $\bar{V}_0$, $см^3/г$	Число агрегации мицелл q
Pluronic P85 	4500 [11]	0.003 [12]	3.7 ± 0.3 [13]	7.3 ± 0.3 [13]	0.9054 [15]	75 ± 16 [13]
Brij 35 $C_{12}H_{25}O–(CH_2CH_2O)_{23}–H$	1200 [11]	0.001 [16]	1.8 ± 0.1 [17]	3.5 ± 0.1 [17]	0.8986 [16]	54.2 ± 0.6 [16]

не проводился. Такой анализ представляет интерес не только с точки зрения предсказания способности низкомолекулярных лекарств солюбилизоваться в мицеллах Pluronic, но и может дать количественную информацию о способности полиалкиленоксидных ПАВ взаимодействовать с различными соединениями в биологическом окружении.

В настоящей работе мы исследовали солюбилизацию низкомолекулярных веществ в мицеллах двух неионогенных ПАВ на основе алкиленоксидов – блок-сополимера этиленоксида и пропиленоксида (Pluronic P85) и лаурил–ПЭО (Brij 35).

Известно, что оба ПАВ образуют сферические мицеллы, гидрофильная опушка которых состоит из ПЭО, а гидрофобное ядро сформировано ППО-блоками в случае Pluronic P85 и додецильными радикалами – в случае Brij 35 [11–17]. При этом граница между гидрофильной опушкой и ядром мицеллы плюроника в значительной мере размыта ввиду хорошей термодинамической совместимости ППО и ПЭО [14]. Некоторые физические параметры использованных ПАВ приведены в табл. 1.

Чтобы выявить особенности солюбилизующей способности двух ПАВ на основе ПЭО, мы исследовали взаимодействие с этими мицеллами 39 низкомолекулярных соединений различной структуры и попытались определить структурные критерии, существенные для солюбилизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерческие препараты блок-сополимера этиленоксида и пропиленоксида (Pluronic®P85) и монолаурилового эфира полиэтиленоксида (Brij®35) фирмы “Serva” (Германия). Нафталин, антрацен, бенз[а]антрацен, пирен, перилен, фенол, 1-нафтол, 2-нафтол, 1,3-дигидроксинафталин, 2,3-дигидроксинафталин, 1,5-дигидроксинафталин, 2,7-дигидроксинафталин, 4-хлор-1-нафтол, флуоресцеин, 4',5'-дийодфлуоресцеин, 5(6)-карбоксифлуоресцеин, эозин изотиоцианат, родамин В изотиоцианат, даунорубицин, акридин, *L*-тирозин, этиловый эфир N-ацетил-*L*-тирозина были от “Sigma–Aldrich” (США). 1,4-Нафтохинон приобретен у фирмы “Merck” (Германия), рибофлавин – у фирмы ICN (США), а доксорубицин гидрохлорид – у Института антибиотиков (Россия). Использованные в работе растворители, компоненты буферных растворов и соли были марки ос. ч. Все порфирины, использованные в данной работе, любезно предоставлены А.Б. Соловьевой (Институт химической физики РАН).

Алкилпроизводные тиоуредилэозина синтезировали путем модификации изотиоцианата эозина В алифатическими аминами разной длины. Для этого 20 мг эозина В изотиоцианата (28 мкмоль) растворяли в 1 мл безводного ДМФА и добавляли пятикратный мольный избыток про-

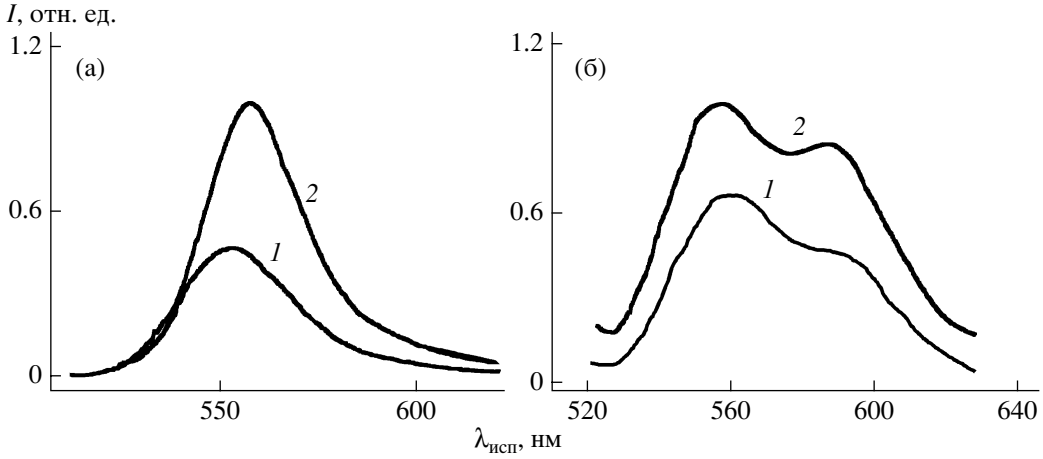


Рис. 1. Спектры флуоресценции N-эозин-N'-пропилтиомочевины (а) и доксорубицина (б) в водном растворе (*1*) и после солюбилизации в 10% Pluronic P85 (а) и Brij 35 (б) (*2*). Спектральные характеристики и концентрации флуорофоров указаны в табл. 2.

пиламина, октиламина, дециламина, додециламина или октадециламина. Реакционную смесь инкубировали в течение ночи при комнатной температуре, после чего выделяли полученный продукт с помощью препаративной ТСХ на пластинах силикагеля (“Merck”, Германия), используя в качестве элюента смесь этанол : хлороформ (1 : 1). Далее продукт элюировали с пластин с помощью этанола, тщательно фильтровали и высушивали в вакууме.

Мицеллярные растворы ПАВ и солюбилизуемых веществ готовили в водном растворе, содержащем 10 мМ Na_2HPO_4, 10 мМ H_3BO_3, 10 мМ лимонной кислоты и 50 мМ Tris, 0.15 М NaCl, pH 7.0. Все образцы перед измерением инкубировали при 37°C.

Спектры флуоресценции солюбилизуемых веществ записывали с помощью флуоресцентного спектрофотометра “Hitachi” (модель 650-10S, Япония), термостатируя кюветное отделение при 37°C. Использованные концентрации солюбилизуемых соединений и длины волн возбуждения и флуоресценции представлены в табл. 2.

Степень солюбилизации низкомолекулярных соединений в мицеллах ПАВ α определяли как

$$\alpha \equiv \frac{S_m}{S_m + S_w}, \qquad (1)$$

где S_m и S_w – концентрация вещества в мицеллярной и водной фазах соответственно. Для ее количественной оценки были использованы методы, основанные на изучении изменения интенсивности флуоресценции растворенного вещества при его солюбилизации в мицеллах; смещения спектров солюбилизуемого соединения; изменении анизотропии флуоресценции вещества и уменьшении скорости его диффузии через полупроницаемую мембрану.

Флуоресценция большинства исследованных веществ росла по мере увеличения концентрации ПАВ, как это показано на примере N-эозин-N'-пропилтиомочевины на рис. 1а. Зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации ПАВ имела вид кривой с насыщением, как показано на рис. 2а на примере тетраметилового эфира гематопорфирина IX и 5,10,15,20-*тетракис*-(4-метоксифенил)порфирина. Полагая, что концентрация соединения, связанного с мицеллами, S_m пропорциональна изменению интенсивности флуоресценции ($I - I_0$), а максимальное изменение флуоресценции от начального значения I_0 до значения, соответствующего плато I_{max} ($I_0 - I_{max}$) пропорционально суммарной концентрации солюбилизуемого вещества в растворе ($S_m + S_w$), степень солюбилизации оценивали по формуле

$$\alpha = \frac{I - I_0}{I_{max} - I_0} \qquad (2)$$

Для ряда соединений наблюдали изменение соотношения интенсивностей пиков в спектрах флуоресценции. В качестве характерного приме-

Таблица 2. Концентрации и спектральные характеристики веществ, солюбилизуемых в мицеллах ПАВ

Образец, №	Соединение	Концентрация $c \times 10^8$, моль/л	λ, нм	
			возбуждение	испускание
	Ароматические углеводороды и их производные			
1	1,6-Дифенилгексатриен-1,3,5	100	366	433
2	Нафталин	2000	280	330/340*
3	Антрацен	800	355	410
4	Бенз[а]антрацен	200	290	430
5	Пирен	30	333	374
6	Перилен	100	350	443
	Фенолы и нафтолы			
7	Фенол			
8	1,4-Гидрохинон	1000	280	335
9	1,4-Нафтохинон	1000	354	408
10	1-Нафтол	400	325	380
11	2-Нафтол	400	325	380
12	1,3-Дигидроксинафталин	200	325	380
13	2,3-Дигидроксинафталин	200	325	380
14	1,5-Дигидроксинафталин	200	325	380
15	2,7-Дигидроксинафталин	200	325	380
16	4-Хлор-1-нафтол	1000	310	360
	Ксантеновые красители и их производные			
17	Флуоресцеин	10	495	520
18	4',5'-Дийодфлуоресцеин	60	505	555
19	5(6)-Карбоксифлуоресцеин	6	495	515
20	Эозин карбамотиоевая О-кислота	100	520	545
21	N-Эозин-N'-пропилтиомочевина	100	500	560
22	N-Эозин-N'-октилтиомочевина	100	495	555
23	N-Эозин-N'-децилтиомочевина	100	495	555
24	N-Эозин-N'-додецилтиомочевина	100	495	555
25	N-Эозин-N'-октадецилтиомочевина	100	495	555
26	Родамин В карбамотиоевая О-кислота	100	520	575
	Антрациклиновые антибиотики			
27	Доксорубицин	100	475	560/585*
28	Даунорубицин	100	470	560/585*
	Порфирины			
29	*Мезо*-тетрафенилпорфирин	10	420	655
30	5,10,15,20-*Тетракис*-(4-аминофенил)порфирин	20	418	670
31	5,10,15,20-*Тетракис*-(3-сульфо-4-метоксифенил)порфирин	1	515	620
32	5,10,15,20-*Тетракис*-(4-метоксифенил)порфирин	2	425	660
33	5,10,15,20-*Тетракис*-(4-нитрофенил)порфирин	10	425	655
34	Гематопорфирин IX, тетраметиловый эфир	10	403	625
35	Протопорфирин IX, диэтиловый эфир	70	407	638
36	Копропорфирин III, тетраметиловый эфир	100	400	628
	Соединения, не вошедшие ни в одну из групп			
37	Акридин	1000	358	435
38	N-Ацетил-*L*-тирозин, этиловый эфир	2000	270	330
39	Рибофлавин	100	445	525

* Измерения проводили на двух значениях длины волн, соответствующих максимумам спектра испускания.

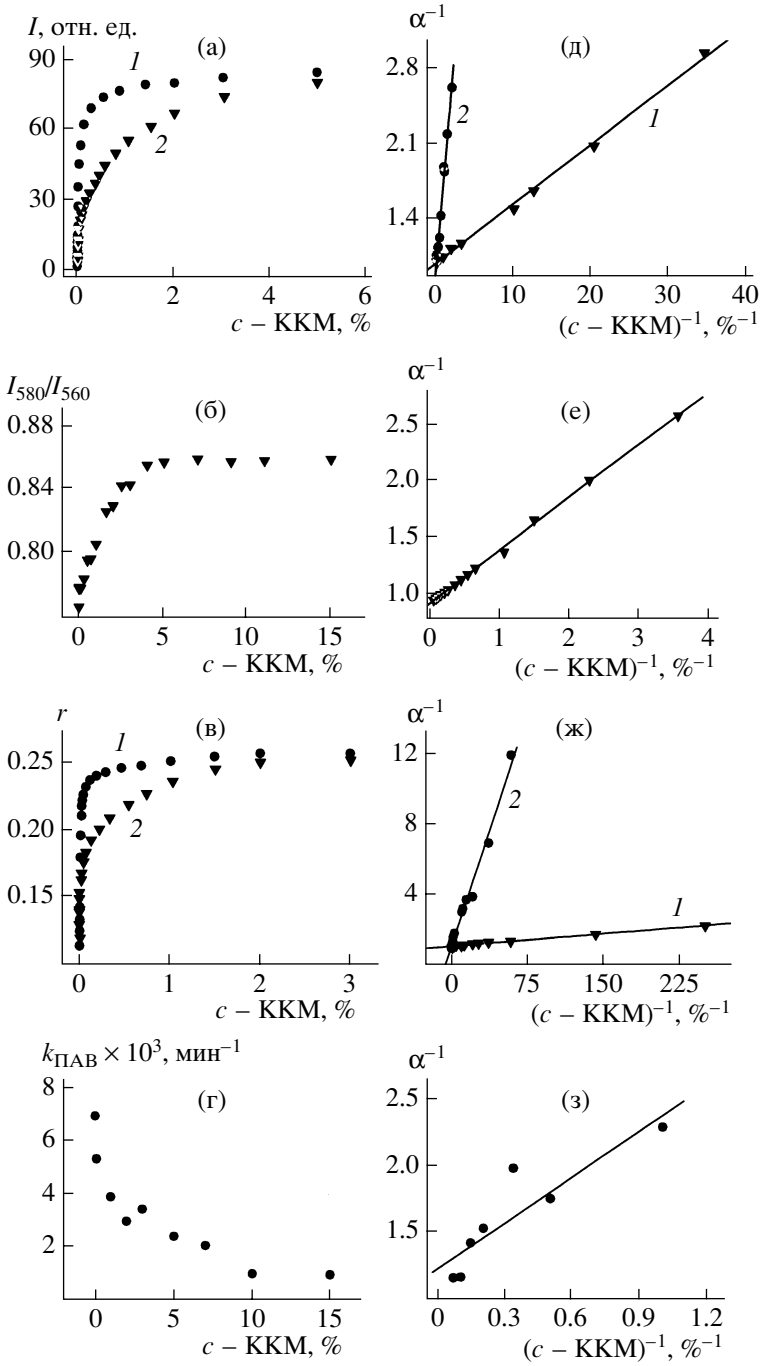


Рис. 2. Типичные зависимости интенсивности флуоресценции (а), соотношения пиков флуоресценции (б), анизотропии флуоресценции (в) и наблюдаемой константы скорости диализа (г) некоторых соединений от концентрации ПАВ. а, б, д, е – солюбилизация соединений в мицеллах Brij 35; в, г, ж, з – в мицеллах Pluronic P85, д–з – линеаризация этих зависимостей в двойных обратных координатах, соответствующих уравнению (8). а и д – тетраметиловый эфир гематопорфирина IX (*1*) и 5,10,15,20-*тетракис*-(4-метоксифенил)порфирин (*2*); б и е – доксорубицин; в и ж – N-эозин-N'-октадецилтиомочевина (*1*) и Родамин В карбамотиоевая О-кислота (*2*); г и з – фенол.

ра на рис. 1б показаны спектры флуоресценции доксорубицина в отсутствие ПАВ и в присутствии 10% Brij 35. В этом случае для определения степени солюбилизации рассчитывали соотношение интенсивности двух пиков флуоресценции (I_1/I_2), которое плавно изменялось с ростом концентрации ПАВ и в области высоких концентраций выходило на плато, как показано на рис. 2б. Пола-

гая, что величина $(I_1/I_2)_{max}$ соответствует солюбилизации всего содержащегося в растворе флуорофора в мицеллах, степень солюбилизации определяли как

$$\alpha = \frac{(I_1/I_2) - (I_1/I_2)_0}{(I_1/I_2)_{max} - (I_1/I_2)_0}, \quad (3)$$

где $(I_1/I_2)_0$ – соотношение интенсивностей в отсутствие ПАВ.

Анизотропию флуоресценции солюбилизуемого вещества r, показывающую степень его вращательной и поступательной подвижности, рассчитывали следующим образом:

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} \quad (4)$$

Здесь $I_{\parallel}$ и $I_{\perp}$ – интенсивность поляризованной флуоресценции, измеренной при параллельных и скрещенных поляризаторах. Как и в двух предыдущих случаях, анизотропия флуоресценции плавно увеличивалась при повышении концентрации ПАВ и выходила на плато, соответствующее полной солюбилизации флуорофора в мицеллах (рис. 2в). В этом случае величину α находили так:

$$\alpha = \frac{r - r_0}{r_{max} - r_0}, \quad (5)$$

где r_0 – анизотропия флуоресценции в отсутствие ПАВ, а r_{max} – анизотропия флуоресценции низкомолекулярного соединения, полностью солюбилизованного в мицеллах.

Ранее было показано [18], что солюбилизация вещества в мицеллах приводит к уменьшению скорости его диффузии через полупроницаемую мембрану (например, рис. 2г для фенола). Соотношение наблюдаемой константы скорости диффузии вещества в отсутствие ПАВ k_0 к константе скорости диффузии в присутствии ПАВ $k_{ПАВ}$ позволяет вычислить степень солюбилизации, согласно уравнению

$$\alpha = 1 - \frac{k_0}{k_{ПАВ}} \quad (6)$$

Константы скорости диффузии вещества через диализную мембрану мы оценивали, согласно ранее описанной методике [18], используя термостатируемую диализную ячейку, оснащенную проточным УФ-детектором (BioRad).

Степень солюбилизации вещества в мицеллах зависит от концентрации ПАВ и поэтому не является термодинамической характеристикой взаимодействия вещества с мицеллами. Для оценки сродства веществ к мицеллам ПАВ использовали коэффициент распределения P, который определяется как соотношение локальных концентраций вещества в мицеллярной и водной фазах:

$$P = \frac{S_m V_w}{S_w V_m}, \quad (7)$$

где S_m и S_w – концентрация растворенного вещества в мицеллярной и водной фазах, V_w и V_m – объем соответствующих фаз. Согласно работе [18], коэффициент распределения может быть определен из зависимости степени солюбилизации α от концентрации мицелл по уравнению

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{100}{\bar{V}_0 P} \frac{1}{(c - \text{ККМ})} + 1 - \frac{1}{P} \quad (8)$$

Здесь c – концентрация ПАВ (в мас. %), $\bar{V}_0$ – парциальный мольный объем ПАВ (в г/см^3), а коэффициент 100 переводит процентную концентрацию ПАВ в г/см^3. Коэффициент распределения мы определяли из наклона прямой в координатах зависимости α^{-1} от $(c - \text{ККМ})^{-1}$ см^3/г (рис. 2д–2з) как $P = 100/(\bar{V}_0 \times \text{наклон})$. Коэффициенты линейных зависимостей, а также погрешность отклонения от экспериментальных значений рассчитывали по методу наименьших квадратов при помощи программы Origin 7.0.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Коэффициенты распределения 39 соединений между водным раствором и мицеллами Pluronic P85 и Brij 35 представлены в табл. 3. Исследованные соединения относятся к различным структурным классам: ароматическим углеводородам, фенолам и нафтолам, ксантеновым красителям, антрациклиновым антибиотикам и порфиринам. Такой набор соединений позволяет получить полную информацию о вкладах разных типов межмолекулярных взаимодействий в солюбилизацию.

Таблица 3. Коэффициенты распределения и молекулярные дескрипторы исследованных соединений

Образец, №	Соединение	$\lg P \pm \Delta\lg P$ (метод)		A	B	$S_{гфб}$
		Pluronic–вода	Brij–вода			
	Ароматические углеводороды и их производные					
1	1,6-Дифенилгексатриен-1,3,5	–	3.45 ± 0.17 (а)	0.03	0.37	5.07
2	Нафталин	2.51 ± 0.22 (а)	3.06 ± 0.26 (б)	0	0.19	2.99
3	Антрацен	2.46 ± 0.28 (а)	–	0	0.24	3.65
4	Бенз[а]антрацен	3.43 ± 0.31 (а)	–	0	0.30	4.10
5	Пирен	3.40 ± 0.24 (д)	–	0	0.28	3.61
6	Перилен	3.31 ± 0.29 (а)	–	0	0.34	4.21
		3.58 ± 0.24 (г)	–	–	–	–
	Фенолы и нафтолы					
7	Фенол	1.97 ± 0.17 (г)	–	0.60	0.26	2.32
8	1,4-Гидрохинон	1.64 ± 0.18 (а)	–	1.01	0.45	2.26
9	1,4-Нафтохинон	1.43 ± 0.11 (а)	–	0	0.76	3.03
10	1-Нафтол	3.24 ± 0.28 (а)	3.05 ± 0.26 (а)	0.60	0.37	2.96
11	2-Нафтол	3.24 ± 0.26 (а)	–	0.61	0.40	2.95
12	1,3-Дигидроксинафталин	2.19 ± 0.23 (а)	–	1.13	0.58	2.96
13	2,3-Дигидроксинафталин	0.50 ± 0.05 (а)	–	1.00	0.51	2.96
14	1,5-Дигидроксинафталин	2.34 ± 0.25 (а)	2.78 ± 0.22 (а)	0.93	0.58	2.99
15	2,7-Дигидроксинафталин	2.34 ± 0.22 (а)	2.64 ± 0.18 (а)	1.00	0.51	2.96
16	4-Хлор-1-нафтол	3.39 ± 0.22 (а)	–	0.61	0.29	3.09
	Ксантеновые красители и их производные					
17	Флуоресцеин	1.68 ± 0.14 (а)	2.15 ± 0.22 (а)	0.81	1.24	4.47
18	4',5'-Дийодфлуоресцеин	2.23 ± 0.23 (а)	2.71 ± 0.21 (а)	0.63	1.45	4.90
		–	2.47 ± 0.17 (в)	–	–	–
19	5(6)-Карбоксифлуоресцеин	–	2.01 ± 0.30 (а)	1.15	1.50	4.17
20	Эозин карбамотиоевая О-кислота	3.55 ± 0.24 (в)	3.34 ± 0.30 (а)	1.26	2.24	6.33
		–	3.74 ± 0.26 (в)	–	–	–
21	N-Эозин-N'-пропилтиомочевина	4.31 ± 0.35 (в)	4.29 ± 0.34 (в)	1.12	2.29	7.64
22	N-Эозин-N'-октилтиомочевина	4.39 ± 0.46 (в)	4.34 ± 0.45 (в)	1.11	2.31	9.18
23	N-Эозин-N'-децилтиомочевина	4.61 ± 0.39 (в)	4.87 ± 0.43 (в)	1.10	2.32	9.76
24	N-Эозин-N'-додецилтиомочевина	4.70 ± 0.31 (в)	4.60 ± 0.40 (в)	1.09	2.33	10.37
25	N-Эозин-N'-октадецилтиомочевина	4.37 ± 0.36 (в)	4.87 ± 0.33 (в)	1.08	2.35	12.22
26	Родамин В карбамотиоевая О-кислота	2.80 ± 0.22 (в)	3.69 ± 0.34 (а)	0.81	2.49	6.95
	Антрациклиновые антибиотики					
27	Доксорубицин	1.49 ± 0.13 (б)	2.33 ± 0.16 (б)	1.23	3.74	6.74
		1.62 ± 0.16 (в)	2.29 ± 0.13 (в)	–	–	–
		1.17 ± 0.12 (г)	–	–	–	–
28	Даунорубицин	2.10 ± 0.12 (б)	–	1.21	3.48	6.74
	Порфирины					
29	*Мезо*-тетрафенилпорфирин	5.78 ± 0.57 (а)	4.21 ± 0.43 (а)	0	1.41	8.21
30	5,10,15,20-*Тетракис*-(4-аминофенил)порфирин	4.05 ± 0.41 (а)	4.71 ± 0.41 (а)	0.83	2.50	8.21
31	5,10,15,20-*Тетракис*-(3-сульфо-4-метоксифенил) порфирин	2.07 ± 0.21 (а)	2.96 ± 0.24 (а)	1.34	4.65	8.35
32	5,10,15,20-*Тетракис*-(4-метоксифенил)порфирин	2.20 ± 0.13 (а)	2.16 ± 0.12 (а)	0	2.04	8.83
33	5,10,15,20-*Тетракис*-(4-нитрофенил)порфирин	1.78 ± 0.17 (а)	1.97 ± 0.19 (а)	0	1.73	8.21
		1.76 ± 0.26 (в)	–	–	–	–
34	Гематопорфирин IX, тетраметиловый эфир	5.74 ± 0.56 (в)	3.36 ± 0.30 (а)	0	2.19	8.61
35	Протопорфирин IX, диэтиловый эфир	2.65 ± 0.20 (а)	2.50 ± 0.17 (а)	0	1.78	8.99
36	Копропорфирин III, тетраметиловый эфир	2.42 ± 0.16 (а)	2.22 ± 0.23 (а)	0	2.42	10.21
	Соединения, не вошедшие ни в одну из групп					
37	Акридин	1.70 ± 0.16 (а)	3.09 ± 0.26 (а)	0	0.55	3.52
38	N-Ацетил-*L*-тирозин, этиловый эфир	1.79 ± 0.17 (а)	–	0.83	1.33	4.60
39	Рибофлавин	1.69 ± 0.15 (а)	3.07 ± 0.26 (в)	1.54	3.51	5.40

Примечание. В скобках указан метод измерения коэффициента распределения: а – по интенсивности флуоресценции, б – по отношению пиков, в – по анизотропии флуоресценции, г – по кинетике диализа [15].

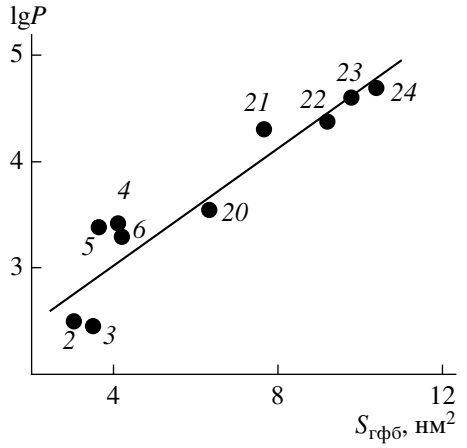


Рис. 3. Коэффициенты распределения ароматических углеводородов и алкилтиоуреидильных производных эозина между водой и мицеллами Pluronic P85 в зависимости от их гидрофобности, определяемой как площадь гидрофобной поверхности молекулы. Номера точек на рисунке соответствуют номерам образцов в табл. 3.

Коэффициенты распределения многих соединений были определены несколькими различными методами, которые давали близкие значения. Так, например, логарифм коэффициента распределения доксорубицина между водой и мицеллами Pluronic P85, найденный по соотношению пиков в спектре флуоресценции, равен 1.49 ± 0.22, определенный с помощью измерения анизотропии флуоресценции – 1.62 ± 0.24, а по кинетике диализа – 1.17 ± 0.18. Совпадающие в пределах экспериментальной погрешности результаты были также получены при измерении различными методами коэффициентов распределения перилена, тетраметилового эфира гематопорфирина IX, 5,10,15,20-*тетракис*-(4-нитрофенил)порфирина, 4',5'-дийодфлуоресцеина и эозина карбамотиоевой О-кислоты (табл. 3). Это указывает на корректность использованных методов, в основном базирующихся на чувствительности флуоресцентных характеристик солюбилизуемых соединений к свойствам их микроокружения.

Главной движущей силой солюбилизации соединений в мицеллах принято считать гидрофобные силы. Согласно классическим представлениям, развитым в работах Nemethy и Scheraga [19, 20], эти взаимодействия определяются структурированием воды на поверхности неполярных фрагментов растворенных молекул. Поэтому наиболее адекватный способ оценки гидрофобности соединения состоит в расчете площади гидрофобной поверхности молекулы $S_{гфб}$. В настоящей работе ее расчет для исследованных соединений проводился для оптимальной конформации молекулы, определяемой путем минимизации энергии методами молекулярной механики с помощью программного пакета Hyperchem 6.01 и содержащегося в нем модуля "QSAR properties" ("Hypercube Inc.", США). Результаты этого расчета представлены в табл. 3.

Оказалось, что закономерное увеличение коэффициентов распределения мицеллы–вода с ростом $S_{гфб}$ солюбилизуемого соединения наблюдалось только в рядах структурно сходных соединений, например ароматических углеводородов и алкильных производных эозина (рис. 3). В то же время ряды нафтолов и фенолов, ксантеновых красителей и порфиринов этой закономерности не подчиняются.

Так, коэффициенты распределения 1- и 2-нафтола в системе мицеллы Pluronic P85–вода в 5 раз выше коэффициента распределения нафталина, хотя указанные соединения имеют довольно близкие значения параметра $S_{гфб}$. 4-Хлор-1-нафтол солюбилизуется в мицеллах гораздо эффективнее акридина, хотя у него меньшая площадь гидрофобной поверхности ($S_{гфб}$ = 3.09 и 3.52 нм^2 соответственно). Эозин карбамотиоевая О-кислота характеризуется в 5 раз более высоким коэффициентом распределения, чем родамин В карбамотиоевая О-кислота, хотя площади гидрофобной поверхности данных соединений близки (6.33 и 6.95 нм^2). 1,3-, 1,5- и 2,7-Дигидроксинафталины солюбилизуются в мицеллах почти в 4 раза лучше, чем флуоресцеин, хотя площадь гидрофобной поверхности у них в ~1.5 раза меньше.

Интересно, что аналогичные закономерности для солюбилизации в мицеллах Brij 35 не наблюдались: пары нафталин и 2-нафтол, родамин В и эозин карбамотиоевые О-кислоты имели одинаковые коэффициенты распределения, а разница между коэффициентами распределения дигидроксинафталинов и флуоресцеина была значительно меньше, чем в случае солюбилизации в мицеллах Pluronic (табл. 3).

Таким образом, гидрофобность соединения, учитываемая площадью его гидрофобной поверхности, не является единственным фактором, обусловливающим солюбилизацию в мицеллах Pluronic. Можно предположить, что существен-

ный вклад в солюбилизацию вносит образование водородных связей между солюбилизуемым соединением и ПАВ. Для учета данного фактора мы использовали параметры, характеризующие Н-кислотность и Н-основность исследованных веществ, которые определяются из констант равновесия образования водородных связей. Указанные константы ранее измерил M. Abraham с соавторами для различных доноров и акцепторов протонов [21, 22]. Из своих данных авторы рассчитали не зависящую от природы партнера способность данной функциональной группы к образованию водородной связи. Эти параметры в литературе принято обозначать A (Н-кислотность) и B (Н-основность).

Чтобы найти Н-кислотность и Н-основность исследованных соединений мы воспользовались демонстрационной версией программы ADME BOXES 2.0, любезно предоставленной нам фирмой "Sirius Analytical" (Англия), алгоритм которой основан на суммировании экспериментально определенных инкрементов отдельных функциональных групп. Результаты этого расчета представлены в табл. 3.

Для определения вклада гидрофобности и способности к образованию водородных связей в солюбилизацию низкомолекулярных соединений в мицеллах полиалкиленоксидов мы применили многофакторный анализ, основанный на принципе линейности свободных энергий [7, 8], согласно которому свободная энергия сложного процесса (например, солюбилизации в мицеллах) может быть представлена как линейная комбинация вкладов элементарных взаимодействий

$$\Delta G_S = \sum_i \Delta G_i = \sum_i z_i Z_i, \qquad (9)$$

где Z_i – способность соединения участвовать в i-м типе взаимодействий, а z_i характеризует относительную (по сравнению с водой) способность мицеллы принимать участие в этом виде взаимодействий. Параметры соединений Z_i определяются или рассчитываются независимо, а параметры среды z_i выступают в качестве коэффициентов многопараметрической регрессии. Такой подход позволяет выявить вклад различных типов взаимодействий в сложный процесс. В данной работе мы рассмотрели корреляцию между $\lg P$ и линейной комбинацией трех параметров, отвечающих гидрофобности исследуемых соединений, их протоноакцепторным и протонодонорным свойствам. Тогда уравнение (9) принимает следующий вид:

$$\lg P_{\text{мицеллы–вода}} = c_0 + sS_{\text{гфб}} + aA + bB, \qquad (10)$$

где c_0 – свободный член, параметр s показывает изменение свободной энергии системы за счет дегидратации гидрофобных фрагментов солюбилизуемой молекулы при ее переносе из воды в мицеллу, а параметры a и b показывают, насколько среда мицеллы является более сильным Н-основанием и Н-кислотой, чем вода.

Как правило, корреляция считается надежной, если количество соединений более чем в 5 раз превышает количество дескрипторов. В настоящей работе для построения трехпараметрических корреляций мы использовали коэффициенты распределения более 30 соединений, т.е. статистический критерий достоверности корреляции выполнялся.

Корреляции между значениями $\lg P_{\text{P85–вода}}$ и $\lg P_{\text{Brij 35–вода}}$ и линейной комбинацией трех параметров $S_{\text{гфб}}$, A и B описывается уравнениями

$$\lg P_{\text{P85–вода}} = (0.15 \pm 0.05) + (0.38 \pm 0.11)A - (1.24 \pm 0.19)B + (0.82 \pm 0.08)S_{\text{гфб}} \qquad (11)$$

$$(N = 32, R = 0.903, F = 39)$$

$$\lg P_{\text{Brij 35–вода}} = (0.43 \pm 0.15) - (0.0061 \pm 0.3)A - (0.27 \pm 0.2)B + (0.48 \pm 0.07)S_{\text{гфб}} \qquad (12)$$

$$(N = 45, R = 0.896, F = 55)$$

Зависимость экспериментальных значений $\lg P_{\text{мицеллы–вода}}$ от соответствующих значений, рассчитываемых по уравнениям (11) и (12) для Pluronic P85 и Brij 35 соответственно, представлена на рис. 4. Видно, что из этой зависимости сильно выпадают точки, соответствующие некоторым порфиринам (5,10,15,20-*тетракис*-(4-метоксифенил)порфирин, 5,10,15,20-*тетракис*-(4-нитрофенил)порфирин, диэтиловый эфир протопорфирина IX и тетраметиловый эфир копропорфирина III), а также N-эозин-N'-октадецилтиомочевина (образцы 32, 33, 35, 36 и

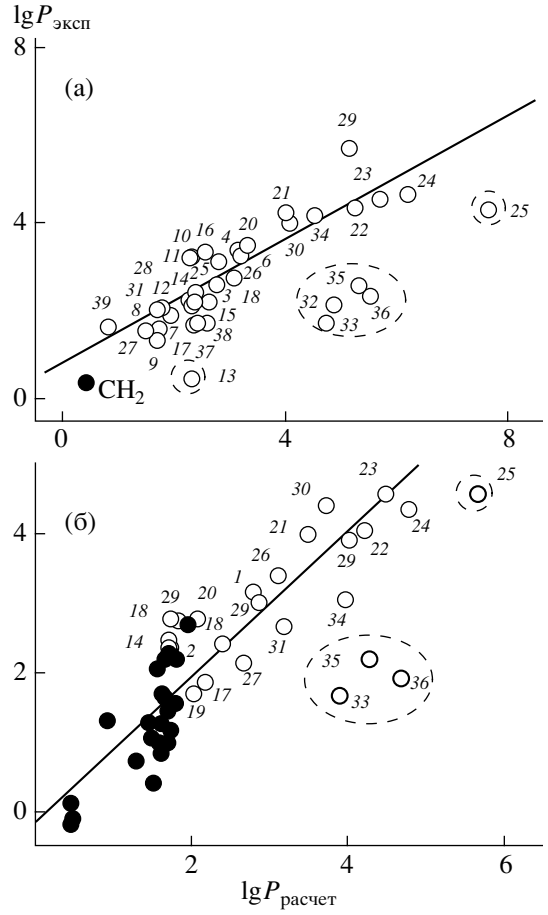


Рис. 4. Корреляция между экспериментально определенными коэффициентами распределения соединений в мицеллы Pluronic P85 (а) и Brij 35 (б) и величинами, рассчитанными по уравнениям (11) и (12). Номера точек соответствуют номерам образцов в табл. 3.

25 соответственно). По всей видимости, такие отклонения вызваны способностью указанных соединений к агрегации в водных растворах [23, 24]. Отклонение точки, соответствующей 2,3-дигидроксинафталину (образец 13), вероятно, вызвано тем, что в молекуле этого соединения возможно образование внутримолекулярной водородной связи между вицинальными гидроксильными группами. В данном случае расчет параметров A и B недостоверен, что и приводит к отклонению коэффициента распределения, рассчитанного по уравнению (11), от экспериментального значения.

Интересно, что корреляционные уравнения (11) и (12) описывают не только соединения, представленные в нашей работе, но и ранее исследованные соединения. Так, коэффициент распределения метиленовой группы, приведенный в работе [15], удовлетворительно предсказывается уравнением (11) (рис. 4а). Темные точки на рис. 4б соответствуют соединениям, исследованным ранее в работе Quina с соавторами [25]. В эту группу входят 14 производных бензола, несколько низших жирных кислот, а также кислород, аргон, метан, четыреххлористый углерод и низшие алканы. Несмотря на то, что указанные соединения имеют гораздо более простую структуру, чем вещества, исследованные в настоящей работе, их коэффициенты распределения вполне удовлетворительно предсказываются общим уравнением (12).

Анализ выражений (11) и (12) показывает, что наибольший вклад в солюбилизацию в мицеллах обоих полиалкиленоксидов вносят гидрофобные взаимодействия, определяемые дескриптором $S_{гфб}$. При этом наличие протоноакцепторных полярных групп препятствует солюбилизации в мицеллах обоих ПАВ, поскольку Н-кислотные свойства мицелл полиалкиленоксидов меньше Н-кислотности воды.

Существенный вклад в солюбилизацию в мицеллах Pluronic P85 вносят протонодонорные свойства (Н-кислотность) солюбилизуемого соединения. Иными словами, мицеллы Pluronic проявляют Н-основные свойства. При этом Н-кислотность солюбилизуемого соединения не влияет на солюбилизацию в мицеллах Brij: коэффициент a в регрессионном уравнении (12) близок к нулю, т.е. Brij 35 практически не способен образовывать водородные связи с солюбилизуемыми соединениями. Видимо, это объясняется тем, что гидрофобное ядро таких мицелл не содержит Н-основных групп, а их гидрофильная опушка сильно гидратирована [17, 26].

Таким образом, сопоставление уравнений (11) и (12) для Pluronic P85 и Brij 35 указывает на то, что солюбилизации в мицеллах Pluronic способствует образование водородных связей солюбилизуемого соединения с блоком ППО, составляющим ядро мицеллы Pluronic. Можно предполагать, что пониженная по сравнению с ПЭО гидратация блока ППО, составляющего ядро мицеллы Pluronic, а также более низкая по сравнению с водой диэлектрическая проницаемость способствуют образованию водородных связей с солюбилизуемыми в мицеллах соединениями.

Роль водородных связей для структурообразования в системах, содержащих полиалкиленоксиды, отмечалась ранее. Так, в работах [27, 28] было обнаружено, что ПЭО могут взаимодействовать с поликислотами за счет образования водородных связей с протонированными карбоксильными группами. Аналогичную природу имеют комплексы, формируемые ПЭО с гидроксипропилметилцеллюлозой [29]. Водородные связи полиалкиленоксидов с водой регистрируются с помощью ИК-спектроскопии [30], и их существенная роль выявляется при квантово-механическом моделировании взаимодействий ПЭО с водой [31].

В настоящей работе была впервые продемонстрирована роль водородных связей во взаимодействии мицелл Pluronic с низкомолекулярными соединениями в водной среде. Полагаем, что образование водородных связей между Pluronic и протонодонорными группами может быть существенно для взаимодействия Pluronic с низкомолекулярными соединениями, мембранами, полисахаридами и белками в биологическом окружении.

Авторы выражают свою благодарность А.Б. Соловьевой за образцы порфиринов, доктору G. Cimpan (Syrius Analytical, Cambridge, UK) за предоставление демонстрационной версии программного пакета ADME Boxes, версия 2.0.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Myers D.* Surfactants Science and Technology. New Jersey: Wiley, 2006.
2. *Rangel-Yagui C.O., Pessoa A., jr., Tavares L.C.* // J. Pharm. Pharm. Sci. 2005. V. 8. № 2. P. 147.
3. *Adams M.L., Lavasanifar A., Kwon G.S.* // J. Pharm. Sci. 2003. V. 92. № 7. P. 1343.
4. *Torchilin V.P., Lukyanov A.N., Gao Z., Papahadjopoulos-Sternberg B.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2003. V. 100. № 10. P. 6039.
5. *Torchilin V.P.* // J. Controlled Release. 2001. V. 73. № 2–3. P. 137.
6. *Yang S., Khaledi M.G.* // Anal. Chem. 1995. V. 67. № 3. P. 499.
7. *Politzer P., Murray J.S.* // Quantitative Treatments of Solute/Solvent Interactions. Amsterdam: Elsevier, 1994.
8. *Abraham M.H.* // Pure Appl. Chem. 1993. V. 65. № 12. P. 2503.
9. *Abraham M.H., Chadha H.S., Dixon J.P., Rafols C., Treiner C.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1995. № 5. P. 887.
10. *Abraham M.H., Chadha H.S., Dixon J.P., Rafols C., Treiner C.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1997. № 1. P. 19.
11. *Ash M., Ash I.* The Condensed Encyclopedia of Surfactants. New York: Chemical, 1989.
12. *Batrakova E.V., Han H.Y., Miller D.W., Kabanov A.V.* // Pharm. Res. 1998. V. 15. № 10. P. 1525.
13. *Goldmints I., von Gottberg F.K., Smith K.A., Hatton T.A.* // Langmuir. 1997. V. 13. № 14. P. 3659.
14. *Hurter P.N., Scheutjens J.M.H.M., Hatton T.A.* // Macromolecules, 1993. V. 26. № 19. P. 5592.
15. *Kozlov M.Yu., Melik-Nubarov N.S., Batrakova E.V., Kabanov A.V.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 9. P. 3305.
16. *Glenn K., van Bommel A., Bhattacharya S.C., Palepu R.M.* // Colloid Polym. Sci. 2005. V. 283. № 8. P. 845.
17. *Borbely S.* // Langmuir. 2000. V. 16. № 13. P. 5540.
18. *Melik-Nubarov N.S., Kozlov M.Yu.* // Colloid Polym. Sci. 1998. V. 276. № 3. P. 381.
19. *Nemethy G., Scheraga H.A.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 12. P. 3382.
20. *Ooi T., Oobatake M., Nemethy G., Scheraga H.A.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1987. V. 84. № 10. P. 3086.
21. *Abraham M.H.* // Chem. Soc. Rev. 1993. V. 22. № 2. P. 73.
22. *Abraham M.H., Ibrahim A., Zissimos A.M., Zhao Y.H., Comer J., Reynolds D.P.* // Drug Discovery Today. 2002. V. 7. № 20. P. 1056.
23. *Scheer H.* // The Porphyrins / Ed. by Dolphin D. New York: Academic, 1978.
24. *Соловьева А.Б., Мелик-Нубаров Н.С., Аксенова Н.А., Глаголев Н.Н., Встовский Г.В., Бугрин В.С., Лузгина В.Н., Ольшевская В.А., Белкова Г.В.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 1. С. 124.
25. *Quina F.H., Alonso E.O., Farah J.P.S.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 30. P. 11708.
26. *Tomšič M., Bešter-Rogač M., Jamnik A., Kunz W., Touroud D., Bergmann A., Glatter O.* // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. № 22. P. 7021.
27. *Антипина А.Д., Барановский В.Ю., Паписов И.М., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 4. С. 941.

28. *Baranovsky V.Yu., Litmanovich A.A., Papisov I.M., Kabanov V.A.* // Eur. Polym. J. 1981. V. 17. № 9. P. 969.

29. *Fullera C.S., MacRaeb R.J., Waltherb M., Cameron R.E.* // Polymer. 2001. V. 42. № 23. P. 9583.

30. *Su Y.-L., Wang J., Liu H.-Z.* // J. Colloid Interface Sci. 2002. V. 251. № 2. P. 417.

31. *Aray Y., Marquez M., Rodriguez J., Vega D., Manso Y.S., Coll S., Gonzalez C., Weitz D.A.* // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. № 7. P. 2418.

Intermolecular Interactions Governing Solubilization in Micelles of Poly(alkylene oxide) Surfactants

V. S. Bugrin, M. Yu. Kozlov, I. I. Baskin, and N. S. Melik-Nubarov

Faculty of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

e-mail: melik.nubarov@genebee.msu.ru

Abstract—Partition coefficients of 39 low-molecular-mass compounds between water and micelles of an ethylene oxide–propylene oxide block copolymer (Pluronic P85) and monolauryl ether of poly(ethylene oxide) (Brij 35) have been measured by the methods of fluorescence spectroscopy, fluorescence anisotropy, and dialysis kinetics. The tested compounds include aromatic hydrocarbons, phenols, naphthols, xanthene dyes, anthracycline antibiotics, and porphyrins. The multifactor analysis of the partition coefficients in terms of the linear free-energy relationships has been performed. It has been shown that the H-donating ability of compounds facilitates their solubilization in Pluronic micelles and has no effect on solubilization in micelles of monolauryl ether of poly(ethylene oxide). This difference indicates that, when solubilization occurs in Pluronic micelles, the compounds under study appear in a hydrophobic core composed of poly(propylene oxide) blocks.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 4, с. 713–722

ТЕОРИЯ

УДК 541.64:536.7

МИКРОФАЗНОЕ РАССЛОЕНИЕ В РАСПЛАВАХ ДВОЙНЫХ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ СОПОЛИМЕРОВ[1]

© 2007 г. В. В. Палюлин, И. И. Потёмкин

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

Поступила в редакцию 13.06.2006 г.
Принята в печать 22.11.2006 г.

В рамках приближения случайных фаз изучены условия неустойчивости пространственно однородного состояния расплава двойных гребнеобразных сополимеров относительно микрофазного расслоения. Предсказано, что связанность точек сшивок линейных диблок-сополимеров основной цепью (плотнопривитой гребнеобразный сополимер) стимулирует переход из пространственно однородного состояния в микрофазно-расслоенное, т.е. уменьшает значение параметра несовместимости блоков в точке перехода по сравнению со случаем несвязанных диблоков. Найдено два характерных типа поведения спинодали как функции числа повторяющихся элементов; один из них имеет место при больших, а второй – при малых значениях длины участка основной цепи между соседними точками пришивки. В одном из рассмотренных случаев обнаружено скачкообразное изменение периода микроструктуры при изменении параметров взаимодействия системы.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание уделяется изучению различных полимерных систем, способных к самоорганизации. Особый интерес вызывают растворы и расплавы блок-сополимеров, в которых наблюдается явление микрофазного расслоения, т.е. образование пространственно упорядоченных микроструктур. Необычайное разнообразие типов структур и, зачастую, их высокая чувствительность к изменениям внешних условий обеспечивают большое количество возможных технологических приложений [1, 2].

Микроструктуры, возникающие в системах блок-сополимеров, характеризуются пространственно неоднородным распределением плотности различных типов звеньев. В том случае, когда амплитуда отклонений плотности микрофазы относительно пространственно однородного состояния мала (вблизи критической точки), при теоретическом исследовании применима так называемая теория слабой сегрегации [3, 4], основанная на разложении свободной энергии упорядоченной фазы в ряд по степеням параметра порядка. Впервые теория слабой сегрегации для относительно "простой" полимерной системы (расплава линейных диблок-сополимеров) была развита Leibler [3]. В последующих работах в рамках аналогичных теорий удалось изучить особенности перехода из однородного в упорядоченное состояние в системах более сложных по своей химической структуре макромолекул, а именно, звездообразных и привитых сополимеров AB [5], кольцеобразных диблок-сополимеров [6], гребнеобразных и линейных мультиблок-сополимеров [7, 8]. Для блок-сополимеров AB различного строения были построены фазовые диаграммы [3, 9–12]. Также было изучено влияние термодинамических флуктуаций на особенность фазовых переходов в различных системах сополимеров AB [13–15] и изучены эффекты полидисперсности [16–21].

Переход к рассмотрению систем с тремя и более типами звеньев увеличивает число параметров, характеризующих систему, что значительно усложняет анализ поведения таких систем. Одна из попыток построения фазовой диаграммы расплава линейных триблок-сополимеров ABC была предпринята в работе [22] в рамках подхода самосогласованного поля [23]. Эта же система и звездообразные сополимеры ABC изучались в при-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке фондов Volkswagen и DFG (SFB-569), а также Федерального агентства по науке и инновациям (проект 02.442.11.7400).

E-mail: igor@polly.phys.msu.ru (Потёмкин Игорь Иванович).

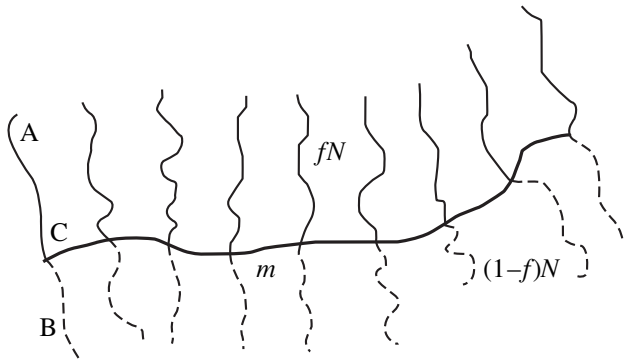


Рис. 1. Схематичное представление двойного гребнеобразного сополимера. Пояснения в тексте.

ближении слабой сегрегации в работах [24, 25], а гребнеобразные сополимеры ABC со случайной последовательностью боковых цепей типов A и B, пришитых к основной цепи типа C, – в работе [26].

Симметрия микроструктуры сильно зависит от архитектуры сополимера. Например, если сополимер имеет более одного характерного масштаба длины, то в расплавах таких макромолекул микрофазное расслоение возможно на нескольких пространственных масштабах. В частности, такое поведение проявляется в смесях диблок-сополимеров AC и триблок-сополимеров ABC [27], в блок-сополимерах, состоящих из длинного линейного блока A, соединенного с регулярным мультиблок-сополимером AB [28], или когда к концам регулярного мультиблок-сополимера AB присоединены блоки типа A и B [29], а также в блок-сополимерах, состоящих из линейного блока A и гребнеобразного сополимера AB [30, 31].

В последние годы был достигнут значительный прогресс в синтезе разнообразных гребнеобразных полимеров. Например, удалось получить макромолекулы с достаточно большой длиной боковых цепей [32], а также с многофункциональными точками ветвления, в частности двойные гребнеобразные сополимеры, у которых по две боковые цепи пришиты к каждой функциональной группе основной цепи [33–35].

В настоящей работе рассмотрена модель расплава гибкоцепных двойных гребнеобразных сополимеров ABC и изучены особенности микрофазного расслоения в приближении случайных фаз.

МОДЕЛЬ

Под двойным гребнеобразным сополимером ABC подразумевается макромолекула, состоящая из основной цепи типа C, к которой в точках ветвления (регулярно распределенных вдоль цепи) попарно присоединены блоки типа A и B (рис. 1). Иными словами, двойной гребнеобразный сополимер представляет собой набор диблок-сополимеров AB, соединенных между собой через точки сшивки блоков цепочками типа C (спейсерами). Будем считать, что каждый спейсер содержит m звеньев, а число точек пришивки (число диблоков AB) равно n. При этом количество звеньев в каждом блоке типа A и B равно соответственно fN и $(1 - f)N$, где f – доля звеньев типа A, а N – полное число звеньев диблока. Тогда доля звеньев основной цепи (звеньев типа C) определяется соотношением $f_{bb} = m(n - 1)/(Nn + n(m - 1))$, где предполагается, что звенья всех типов имеют одинаковый размер и исключенный объем, равные a и v соответственно. Таким образом, случай $n = 1$ отвечает расплаву диблок-сополимеров AB.

Для описания микрофазного расслоения удобно ввести параметры порядка вида $\psi_i(\mathbf{r}) = (\rho_i(\mathbf{r}) - \rho_i)/\rho_0$, являющиеся отклонениями концентрации мономеров i-го типа (i = A, B, C) от их среднего по объему значения ρ_i, где $\rho_0 = 1/v$. Мы также предполагаем, что расплав удовлетворяет условию несжимаемости.

$$\rho_A(\mathbf{r}) + \rho_B(\mathbf{r}) + \rho_C(\mathbf{r}) = \rho_0$$

или

$$\psi_A(\mathbf{r}) + \psi_B(\mathbf{r}) + \psi_C(\mathbf{r}) = 0 \qquad (1)$$

Функционал свободной энергии для данной системы выглядит следующим образом [18]:

$$\frac{F}{T} = \int d^3r\{\chi_{AB}\rho_A(\mathbf{r})\rho_B(\mathbf{r}) + \chi_{AC}\rho_A(\mathbf{r})\rho_C(\mathbf{r}) + \chi_{BC}\rho_B(\mathbf{r})\rho_C(\mathbf{r}) + F_{str}(\rho_i(\mathbf{r}))\} \qquad (2)$$

Здесь T – температура, выраженная в энергетических единицах ($k_B = 1$). Первые три слагаемых в выражении (2) соответствуют энергии взаимодействий звеньев в приближении Флори–Хаггинса, а последнее слагаемое – энтропии неоднородного распределения идеальных цепей с профилями концентрации звеньев $\rho_i(\mathbf{r})$. В рамках

приближения слабой сегрегации можно провести разложение свободной энергии в ряд по степеням параметров порядка:

$$F = F_0 + \Delta F_2 + \Delta F_3 + \Delta F_4 + \ldots, \qquad (3)$$

где F_0 – свободная энергия пространственно однородной фазы, а ΔF_i – малые поправки i-го порядка, характеризующие зарождение микроструктуры. Для нахождения спинодали микрофазного расслоения достаточно ограничиться в разложении свободной энергии (3) слагаемым ΔF_2:

$$\Delta F_2 = \frac{T}{2}\int\frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3}\sum_{i,\,j\,=\,\mathrm{A,B,C}}(T^{-1}(\mathbf{q}))_{ij}\psi_i(\mathbf{q})\psi_j(-\mathbf{q}) + \int d^3r(\chi_{AB}\psi_A(\mathbf{r})\psi_B(\mathbf{r}) + \chi_{AC}\psi_A(\mathbf{r})\psi_C(\mathbf{r}) + \chi_{BC}\psi_B(\mathbf{r})\psi_C(\mathbf{r}))$$

($\psi_i(\mathbf{q})$ – Фурье-компоненты параметров порядка, $\mathbf{q}$ – волновой вектор). Учитывая условие несжимаемости (1), можно получить выражение для ΔF_2

$$\Delta F_2 = \frac{T}{2}\int\frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3}\sum_{i,\,j\,=\,\mathrm{A,B}}(G^{-1}(\mathbf{q}))_{ij}\psi_i(\mathbf{q})\psi_j(-\mathbf{q})$$

Расчет $(G^{-1}(\mathbf{q}))_{ij}$ приведен в Приложении. Спинодаль микрофазного расслоения расплава можно рассчитать из условий [4]

$$\begin{cases}\det(G^{-1}(q))_{ij}\big|_{q\,=\,q^*} = 0\\ \dfrac{\partial\det(G^{-1}(q))_{ij}}{\partial q}\Big|_{q\,=\,q^*} = 0\end{cases}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Учитывая, что в изучаемой системе три различных параметра, характеризующих взаимодействия звеньев, мы начнем с последовательного рассмотрения тех случаев, в которых взаимодействия сводятся к одному параметру.

1. $\chi_{AB} = \chi$, $\chi_{BC} = \chi_{AC} = 0$. Взаимодействие присутствует между боковыми цепями, а звенья основной цепи не участвуют во взаимодействиях. Таким образом, система представляет собой расплав диблок-сополимеров, связанных цепью в точках соединения блоков A и B, которая неселективна по отношению к обоим блокам. Поэтому имеет смысл построение спинодалей микрофазного расслоения для параметра Флори–Хаггинса χ, умноженного на суммарную длину диблока N. При увеличении длины спейсера m параметр χN меняется почти линейно (рис. 2). Отклонения от линейности возникают в области малых значений m при большой асимметрии состава боковых звеньев f.

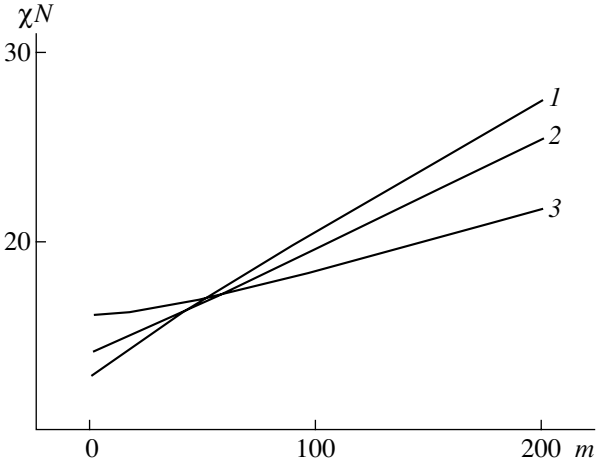


Рис. 2. Зависимость параметра Флори–Хаггинса на спинодали от длины спейсера m. n = 20 (*1*), 5 (*2*) и 2 (*3*). $f = 0.25$, $N = 200$, $\chi_{AB} = \chi$, $\chi_{BC} = \chi_{AC} = 0$.

При малых m с ростом n спинодаль сдвигается в область меньших значений параметра Флори–Хаггинса, что находится в полном согласии с результатами, полученными для звездообразных сополимеров A_nB_n [5]. При больших m, наоборот, система переходит в упорядоченное состояние при уменьшении n (рис. 2). Такое поведение объясняется все возрастающей ролью звеньев основной цепи, которые экранируют взаимодействия блоков A и B. Можно сказать, что в данном случае звенья основной цепи играют роль неселективного растворителя для системы диблок-сополимеров, связанных в цепь. Это предположение подтверждается тем, что с хорошей точностью значения параметров Флори–Хаггинса на спинодали при равных n, но разных m пропорциональны некоторому числу (рис. 3):

$$\frac{(\chi N)_c(m_1, n, f)}{(\chi N)_c(m_2, n, f)}\Big|_{m_1,\,m_2,\,n\,=\,\mathrm{const}} = \mathrm{const}, \qquad (4)$$

что позволяет провести аналогию с так называемым приближением разбавления для диблок-сополимеров и макрофазного расслоения гомопо-

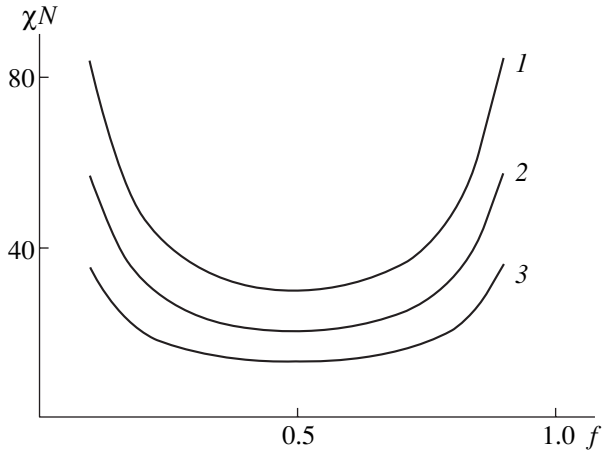


Рис. 3. Спинодаль в переменных $\chi N - f$ при значениях длины спейсера m = 400 (*1*), 200 (*2*) и 50 (*3*). n = 10, N = 200, $\chi_{AB} = \chi$, $\chi_{BC} = \chi_{AC} = 0$.

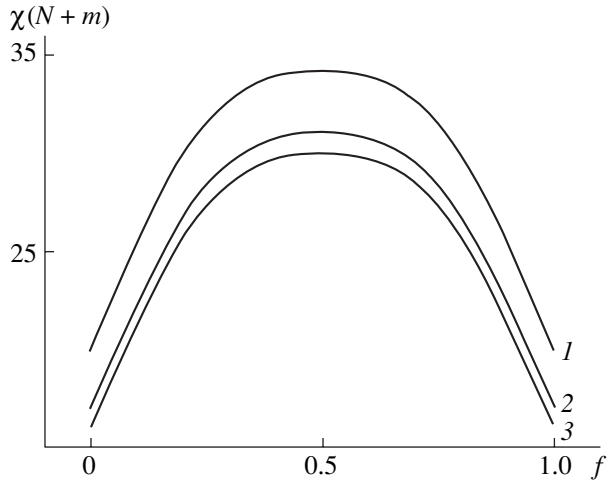


Рис. 4. Спинодаль в переменных $\chi(N + m)$–f. n = 5 (*1*), 10 (*2*), 20 (*3*). m = 50, N = 200, $\chi_{AB} = 0$, $\chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$.

лимеров в нейтральных и хороших растворителях при малых концентрациях растворителя [36, 37]. Отклонения от зависимости (4) наблюдаются лишь при больших степенях асимметрии состава боковых цепей f. Поведение волнового вектора на спинодали меняется по сравнению со звездообразными сополимерами A_nB_n и диблок-сополимерами. Если для последних он меняется довольно сильно при изменении состава (период меняется в 1.5 раза при изменении состава f от 0.5 до 0.1 [3]), то для рассматриваемой системы эти изменения значительно меньше (период изменяется на несколько процентов при изменении состава f от 0.5 до 0.1). Стоит отметить, что для $f = 0.5$ при любых n и m волновой вектор в точке спинодали совпадает со значением, полученным для диблок-сополимеров [3]: $q^2R^2\big|_{\substack{f = 0.5 \\ \text{double comb}}} = q^2R^2\big|_{\substack{f = 0.5 \\ \text{diblock}}} = 3.785$, где для двойного гребнеобразного сополимера R – это расстояние между концами боковых цепей A и B, пришитых к одному звену.

2. $\chi_{AB} = 0$, $\chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$. Эта ситуация соответствует двойному гребнеобразному полимеру с боковыми цепями одного типа, несовместимыми со звеньями основной цепи. Кривая спинодали в зависимости от доли звеньев основной цепи f_{bb} ведет себя полностью аналогично соответствующим кривым для обычных (не двойных) гребнеобразных сополимеров [7, 8]. Также полностью аналогично поведение волнового вектора на спинодали при изменении доли звеньев основной цепи – с увеличением параметра m или f_{bb} радиус инерции повторяющегося элемента растет и, следовательно, увеличивается период структуры.

Кривая спинодали при изменении соотношения длины боковых звеньев (рис. 4) сильно отличается от первого случая – максимум кривой находится при f = 0.5. Такое поведение системы можно объяснить эффективным увеличением расстояния между концами разделяемых блоков от $N/2 + m$ при $f = 0.5$ до $N + m$ при $f = 0$ или 1. По той же причине волновой вектор в точке спинодали в однородной фазе имеет максимум при $f = 0.5$, когда расстояние между концами разделяемых блоков, а следовательно, и период меньше. При малых значениях m, с увеличением n спинодаль сдвигается в область меньших χ (рис. 4), тогда как при больших значениях m – поведение обратное. Такая зависимость параметра Флори–Хаггинса от числа повторяющихся элементов характерна и для гребнеобразных сополимеров с одним типом боковых цепей [7, 10].

3. $\chi_{AB} = \chi_{BC} = 0$, $\chi_{AC} = \chi$. В данном случае одна из боковых цепей играет роль неселективного растворителя, т.е. боковые цепи, участвующие во взаимодействиях, и основная цепь образуют обычный гребнеобразный полимер, поведение которого подробно изучено [7, 8].

4. Случай $\chi_{AB} = \chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$ представляет особенный интерес. Зависимость параметра Флори–Хаггинса от доли звеньев основной цепи f_{bb} на спинодали представлена на рис. 5.

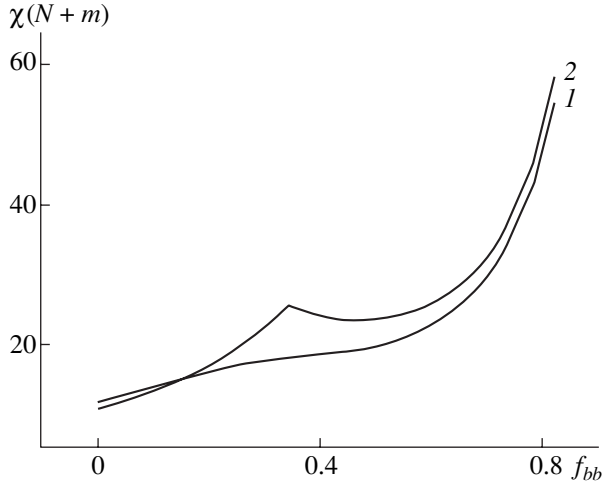


Рис. 5. Спинодаль микрофазного расслоения в переменных $\chi(N+m) - f_{bb}$ при разных значениях состава боковых цепей. f = 0.35 (*1*) и 0.5 (*2*). n = 10, N = 200, $\chi_{AB} = \chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$.

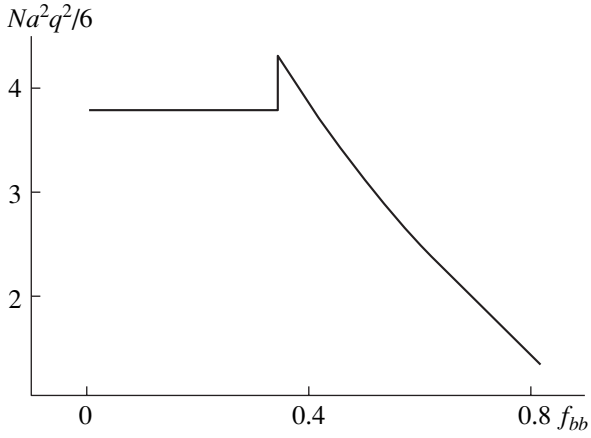


Рис. 6. Зависимость параметра $a^2q^2N/6$ от доли звеньев основной цепи на спинодали. n = 10, N = 200, $\chi_{AB} = \chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$, f = 0.5. По оси ординат специально отложен параметр $a^2q^2N/6$, а не $a^2q^2(N+m)/6$, чтобы подчеркнуть постоянство этой величины при малых значениях f_{bb} и ее соответствие случаю расплава симметричного диблок-сополимера.

При малых f_{bb} наблюдается особенность в виде точки перегиба при $f \neq 0.5$ и излом кривой при $f = 0.5$ (рис. 5). Эти особенности совпадают с точкой перегиба или разрывом (скачком) волнового вектора как функции f_{bb} (рис. 6). Подобное поведение, возможно, отвечает переходу от разделения звеньев A и B (при малых m) к расслоению между боковыми цепями и основной цепью (при больших m). Это косвенно подтверждается и тем, что при f = 0.5 значение волнового вектора для двойного гребнеобразного сополимера (малые m) совпадает со значением, полученным для расплавов симметричных диблок-сополимеров [3]. А при достижении некоторого значения f_{bb} волновой вектор меняется скачком (рис. 6) и далее ведет себя подобно случаям 2 и 3, в которых происходит разделение боковых и основной цепей.

Точка скачка волнового вектора смещается в область меньших значений m при росте n (рис. 7). Если в точке скачка волнового вектора (рис. 6) изменять χ_{BC}, оставляя остальные параметры взаимодействия постоянными, то при уменьшении χ_{BC} будут усиливаться флуктуации с меньшим волновым вектором, а при увеличении – с большим. Следовательно, возможно получить скачкообразные изменения периода структуры как при изменении состава, так и при изменении параметров Флори–Хаггинса.

Можно выделить два типа зависимостей параметра Флори–Хаггинса на спинодали от состава боковых звеньев f (рис. 8, 9). В первом случае (случай больших расстояний между сшивками – рис. 8) максимум кривой находится в точке симметричного состава f = 0.5, а с ростом n кривая смещается в область больших значений $\chi(N+m)$. Во втором случае (при малых m) в точке f = 0.5 находится минимум. При $n \geq 10$ поведение становится немонотонным, и в точке f = 0.5 образуется локальный максимум (рис. 9). Данному явлению можно дать следующую интерпретацию: при ма-

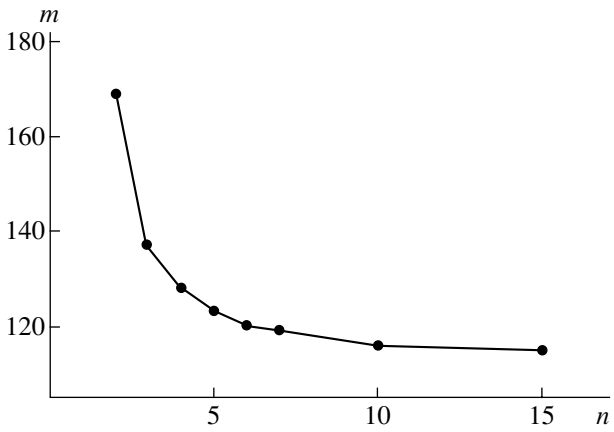


Рис. 7. Зависимость длины спейсера m от числа точек ветвления n, отвечающая скачку величины волнового вектора на спинодали. N = 200, $\chi_{AB} = \chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$, f = 0.5.

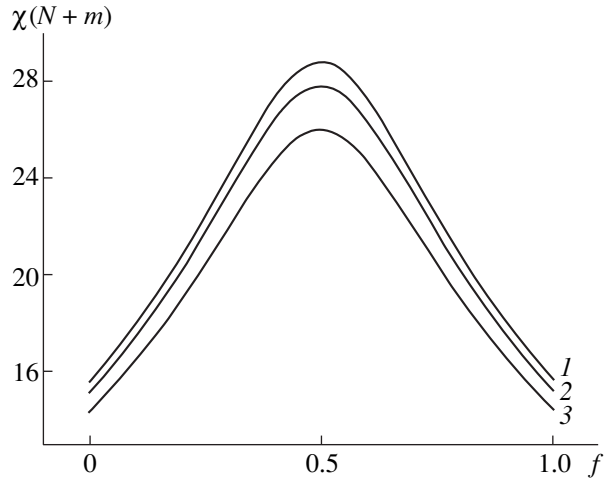


Рис. 8. Спинодаль при изменении соотношения длины боковых цепей *f*. $n = 20$ (*1*), 10 (*2*) и 5 (*3*). $m = 400$, $N = 200$, $\chi_{AB} = \chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$.

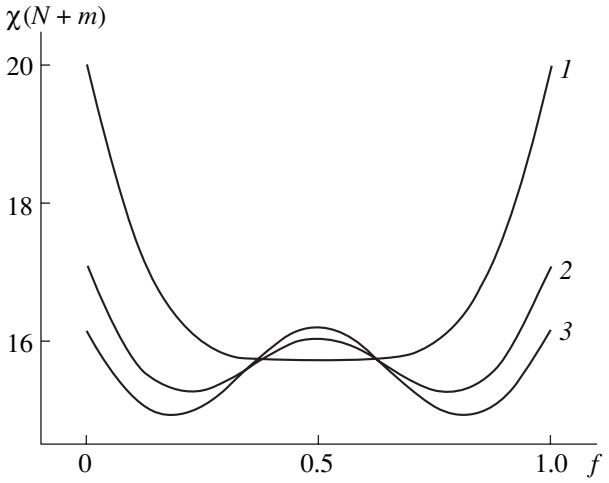


Рис. 9. Спинодаль при изменении соотношения длины боковых цепей *f*. $n = 5$ (*1*), 10 (*2*) и 20 (*3*). $m = 50$, $N = 200$, $\chi_{AB} = \chi_{BC} = \chi_{AC} = \chi$.

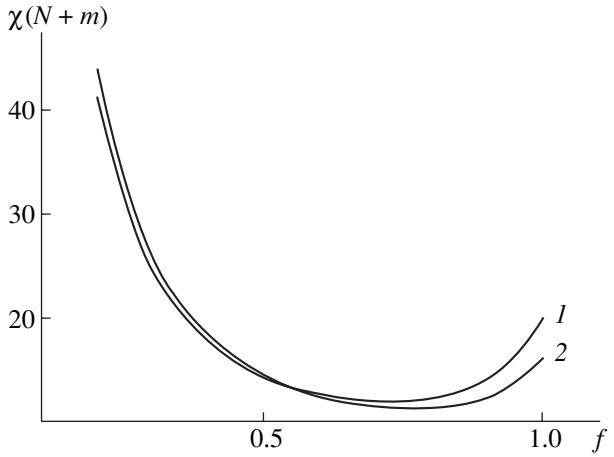


Рис. 10. Спинодаль в переменных $\chi(N + m)$–*f*. $n = 5$ (*1*) и 20 (*2*). $m = 50$, $N = 200$, $\chi_{AB} = \chi_{AC} = \chi$, $\chi_{BC} = 0$.

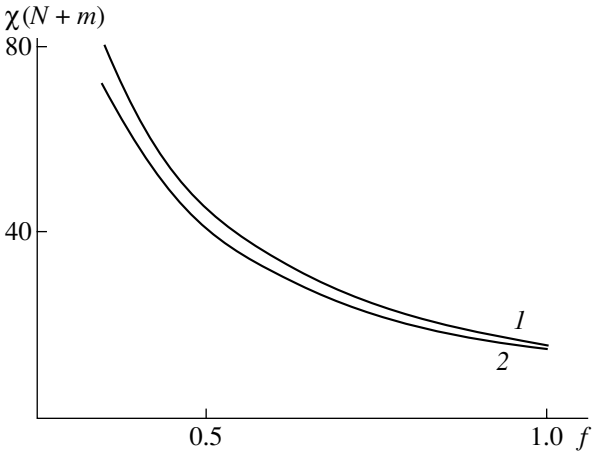


Рис. 11. Спинодаль в переменных $\chi(N + m)$–*f*. $n = 20$ (*1*) и 5 (*2*). $m = 400$, $N = 200$, $\chi_{AB} = \chi_{AC} = \chi$, $\chi_{BC} = 0$.

лых *m* происходит разделение блоков A и B, поэтому рассматриваемая зависимость очень похожа на зависимость от состава в диблок-сополимерах AB и в звездообразных сополимерах A_nB_n. При больших *m* зависимость параметра Флори–Хаггинса на спинодали с увеличением *n* меняется подобно соответствующей зависимости в регулярных мультиблок-сополимерах и гребнеобразных сополимерах с большой долей звеньев основной цепи [7, 10]. Рост параметра Флори–Хаггинса вблизи $f = 0.5$ в случае малых *m* возможно объясняется тем, что роль звеньев основной цепи при составе, близком к симметричному, больше, чем при сильной асимметрии боковых цепей, и эта роль усиливается также с увеличением *n*.

5. $\chi_{AB} = \chi_{AC} = \chi$, $\chi_{BC} = 0$. Такому набору параметров отвечает двойной гребнеобразный полимер, у которого звенья одного из боковых блоков того же типа, что и звенья основной цепи. Значения параметра Флори–Хаггинса на спинодали в зависимости от f_{bb} меняются линейно до некоторых значений f_{bb}, а затем начинают резко возрастать в области $f > 0.5$, как на рис. 5.

Уменьшение доли звеньев типа A приводит к увеличению параметра Флори–Хаггинса в точке перехода, поскольку только при наличии звеньев

типа A происходит расслоение (рис. 10, 11). Как и в предыдущих случаях, поведение системы при изменении числа повторяющихся элементов представлено двумя характерными типами поведения – при больших и малых значениях m. Кривые спинодали в зависимости от параметра f в этих случаях различны (рис. 10, 11). При больших m с ростом f параметр Флори–Хаггинса меняется монотонно, а с ростом n увеличивается (рис. 11). При малых m зависимость немонотонная (рис. 10). При больших f с ростом n параметр $\chi(N + m)$ уменьшается, а при малых – увеличивается. Последнее можно объяснить тем, что при уменьшении f мы переходим в режим преобладания звеньев основной цепи, и, следовательно, поведение системы похоже на поведение в случае больших m.

Теперь рассмотрим пример поведения системы при значениях параметров Флори–Хаггинса, отличных друг от друга и от нуля. Для удобства сравнения наших результатов с данными работы [19] выберем следующий набор параметров: $f = 1/3$, $N = m$ и рассмотрим большие n. Такой выбор задает долю звеньев типов A, B и C следующим образом: $f_A = 1/6$, $f_B = 1/3$, $f_C = 1/2$.

Фазовая диаграмма, полученная при варьировании значений χ_{ij}, имеет такой же вид, как и диаграммы из работы [26] для триблок-сополимеров ABC и гребнеобразных полимеров ABC со случайным распределением боковых цепей типов A и B (рис. 12). Стоит, однако, отметить, что область однородного состояния в рассматриваемом нами случае значительно больше (значение $\chi_{AB}(N + m)$ при $\chi_{BC} = \chi_{AC} = 0$ в точке перехода возрастает с 20 до 47, а значение $\chi_{AC}(N + m)$ при $\chi_{AC} = \chi_{BC} = 0$ – с 34 до 44). Такое изменение обусловлено двумя факторами. Во-первых, пришивка боковых цепей к одной точке основной цепи в двойном гребнеобразном полимере ABC затрудняет процесс их разделения и приводит к увеличению $\chi_{AB}(N + m)$ в точке перехода; во-вторых, при переходе от случайного к равномерному распределению точек пришивки (по аналогии с расплавами гребнеобразных сополимеров AB [8]) возрастает значение параметра Флори–Хаггинса χ_{AC}, характеризующего степень несовместимости боковых и основной цепей.

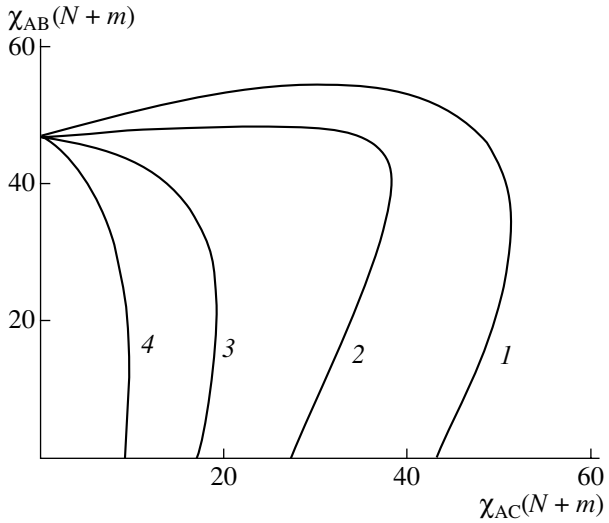


Рис. 12. Спинодаль микрофазного расслоения в переменных $\chi_{AB}(N + m)$ и $\chi_{AC}(N + m)$ при различных значениях отношения $x = \chi_{BC}/\chi_{AC}$. $x = 0$ (*1*), 0.5 (*2*), 1 (*3*) и 2 (*4*). Область устойчивости пространственно однородного состояния лежит левее каждой из границ. $n = 50$, $f = 1/3$, $N = m = 300$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на то, что рассмотренные нами случаи охватывают лишь малую часть возможных значений параметров задачи, их изучение позволяет сделать некоторые выводы о физических свойствах системы. В зависимости от расстояния между точками пришивки выделяются два основных типа поведения. При малых m с ростом числа повторяющихся элементов n значения параметра Флори–Хаггинса на спинодали уменьшаются, что характерно для звездообразных [5] и обычных гребнеобразных сополимеров AB при малой доле звеньев основной цепи [7, 8, 10]. При больших m с увеличением n значения параметра Флори–Хаггинса, наоборот, растут, что характерно для регулярных мультиблок-сополимеров $(AB)_n$ и гребнеобразных сополимеров AB с большой долей звеньев основной цепи f_{bb} [7, 10]. Таким образом, поведение двойных гребнеобразных полимеров при изменении доли звеньев основной цепи и количества повторяющихся элементов в большинстве случаев аналогично поведению гребнеобразных сополимеров AB, но наблюдаются и отклонения (рис. 8). Они, скорее всего, объясняются гораздо более богатым фазовым поведением двойных гребнеобразных сополимеров ABC и наличием взаимодействий между боковыми цепями. При росте числа повторяющихся элементов зависимости стремятся к некоторым предельным зна-

чениям, что характерно для всех подобных систем [5, 7, 8, 10, 26]. Наличие скачков величины волнового вектора при изменении параметров системы указывает на двухмасштабную неустойчивость, которой не наблюдается в гребнеобразных сополимерах AB.

ПРИЛОЖЕНИЕ

При расчете парных корреляционных функций плотности был использован метод функционального интегрирования, который эквивалентен приближению случайных фаз [38]. Предполагается, что на границе области устойчивости пространственно однородного состояния системы цепи почти идеальны и подчиняются гауссовой статистике. Тогда вероятность того, что траектория частицы, двигающейся вдоль линейной цепи, состоящей из N звеньев, лежит между кривыми $\mathbf{r}(s)$ и $\mathbf{r}(s) + \delta\mathbf{r}(s)$, выглядит следующим образом:

$$P(\mathbf{r}(s))\delta\mathbf{r}(s) = C\exp\left(-\frac{3}{2a^2}\int_0^N\left(\frac{\partial\mathbf{r}(s)}{\partial s}\right)^2 ds\right)\delta\mathbf{r}(s)$$

(C – нормировочная константа). Для расчета статистической суммы разветвленной макромолекулы необходимо учесть условия связи, которые задаются путем введения δ-функций.

Общее выражение для статистической суммы (функционала плотности) расплава двойного гребнеобразного сополимера (без учета объемных взаимодействий) имеет вид

$$Z(\{\rho_i(\mathbf{x})\}) = \int D\mathbf{x}_1^a \ldots D\mathbf{x}_n^a D\mathbf{x}_1^b \ldots D\mathbf{x}_n^b D\mathbf{z} \times$$

$$\times \exp\left(-\frac{3}{2a^2}\left(\int_0^{Nf}\left(\frac{\partial\mathbf{x}_1^a(s)}{\partial s}\right)^2 ds + \ldots + \int_{Nf}^{N}\left(\frac{\partial\mathbf{x}_n^b(s)}{\partial s}\right)^2 ds\right) + \right.$$

$$\left. + \int_0^{m(n-1)}\left(\frac{\partial\mathbf{z}(s)}{\partial s}\right)^2 ds\right)\delta\left(\rho_A(\mathbf{x}) - \sum_{\substack{j=1,n\\ i=0,fN}}\delta(\mathbf{x}-\mathbf{x}_j^{Ai})\right)\times$$

$$\times\delta\left(\rho_B(\mathbf{x}) - \sum_{\substack{j=1,n\\ i=fN,N}}\delta(\mathbf{x}-\mathbf{x}_j^{Bi})\right)\times$$

$$\times\delta\left(\rho_C(\mathbf{x}) - \sum_{k=0,(n-1)m}\delta(\mathbf{x}-\mathbf{z}_k)\right)\delta(\mathbf{z}(0)-\mathbf{x}_1^A(fN))\times$$

$$\times\delta(\mathbf{z}(m)-\mathbf{x}_2^A(fN))\ldots\delta(\mathbf{z}(m(n-1))-\mathbf{x}_n^A(fN))\times$$

$$\times\delta(\mathbf{z}(0)-\mathbf{x}_1^B(fN))\ldots\delta(\mathbf{z}(m(n-1))-\mathbf{x}_n^B(fN))$$

Переходя в Фурье-пространство и преобразуя δ-функции вида $\delta\left(\rho_A(\mathbf{x}) - \sum_{\substack{j=1,n\\ i=0,fN}}\delta(\mathbf{x}-\mathbf{x}_j^{Ai})\right)$ как

$$\delta\left(\rho_A(\mathbf{x}) - \sum_{\substack{j=1,n\\ i=0,fN}}\delta(\mathbf{x}-\mathbf{x}_j^{Ai})\right) =$$

$$= \int D\varphi_A(\mathbf{x})\exp\left(i\int\left(\rho_A(\mathbf{x}) - \sum_{\substack{j=1,n\\ i=0,fN}}\delta(\mathbf{x}-\mathbf{x}_j^{Ai})\right)\varphi_A(\mathbf{x})d\mathbf{x}\right)$$

($\varphi_A(\mathbf{x})$ – сопряженное поле), можно разложить экспоненту в ряд по степеням малых параметров порядка ψ_i, ограничиваясь квадратичными слагаемыми, и проинтегрировать по микроскопическим переменным (координатам звеньев). Результат таких действий представим в виде

$$Z(\{\rho_i(\mathbf{x})\}) =$$

$$= Z_0\left(1 - \frac{1}{2}\int\frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3}\sum_{i,j}(T^{-1}(q))_{ij}\psi_i(\mathbf{q})\psi_j(-\mathbf{q}) + \ldots\right),$$

где Z_0 – статистическая сумма системы в пространственно однородной фазе, i, j = A, B, C, $(T^{-1}(q))_{ij}$ – коэффициенты матрицы, обратной к $(T(q))_{ij}$. Коэффициенты матрицы $(T(q))_{ij}$ выглядят следующим образом:

$$(T(q))_{AA} = \frac{n}{M}(fN)^2 g(fNy) +$$

$$+ \frac{2}{M}(fN)^2 h^2(fNy)\left(\frac{n-1}{e^{my}-1} - \frac{1-e^{-(n-1)my}}{(e^{my}-1)^2}\right)$$

$$(T(q))_{BB} = \frac{n}{M}((1-f)N)^2 g((1-f)Ny) +$$

$$+ \frac{2}{M}((1-f)N)^2 h^2((1-f)Ny)\times$$

$$\times\left(\frac{n-1}{e^{my}-1} - \frac{1-e^{-(n-1)my}}{(e^{my}-1)^2}\right)$$

$$(T(q))_{CC} = \frac{(n-1)^2 m^2}{M} g((n-1)my)$$

$$(T(q))_{AB} = \frac{f(1-f)N^2}{M} h(fNy)h((1-f)Ny) \times$$
$$\times \left(n + 2\left(\frac{n-1}{e^{my}-1} - \frac{1-e^{-(n-1)my}}{(e^{my}-1)^2} \right) \right)$$

$$(T(q))_{AC} = \frac{2fN}{M} h(fNy)\left(n - \frac{1-e^{-nmy}}{1-e^{my}} \right)$$

$$(T(q))_{BC} = \frac{2(1-f)N}{M} h((1-f)Ny)\left(n - \frac{1-e^{-nmy}}{1-e^{my}} \right)$$

Здесь $M = Nn + m(n-1)$ – полное число сегментов гребнеобразной макромолекулы, $g(x) = \frac{2}{x^2}(1 - x + e^{-x})$, $h(x) = \frac{1-e^{-x}}{x}$, $y = \frac{a^2 q^2}{6}$. После учета объемных взаимодействий и условия несжимаемости (1) получим

$$\Delta F_2 = \frac{T}{2} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \sum_{i,j = A,C} (G^{-1}(q))_{ij} \psi_i(\mathbf{q}) \psi_j(-\mathbf{q}),$$

где $(G^{-1}(q))_{ij}$ определяется выражениями

$$(G^{-1}(q))_{AA} =$$
$$= (T^{-1}(q))_{AA} + (T^{-1}(q))_{BB} - 2((T^{-1}(q))_{AB} + \chi_{AB})$$

$$(G^{-1}(q))_{CC} =$$
$$= (T^{-1}(q))_{CC} + (T^{-1}(q))_{BB} - 2((T^{-1}(q))_{BC} + \chi_{BC})$$

$$(G^{-1}(q))_{AC} = (T^{-1}(q))_{BB} - (T^{-1}(q))_{AB} - (T^{-1}(q))_{BC} +$$
$$+ \chi_{AC} - \chi_{BC} - \chi_{AB}$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Park C., Yoon J., Thomas E.L.* // Polymer. 2003. V. 44. № 22. P. 6725.
2. *Bates F.S., Fredrickson G.H.* // Physics Today. 1999. V. 52. № 2. P. 32.
3. *Leibler L.* // Macromolecules. 1980. V. 13. № 6. P. 1602.
4. *Ерухимович И.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1942.
5. *De la Cruz M.O., Sanchez I.C.* // Macromolecules. 1986. V. 19. № 10. P. 2501.
6. *Marko J.F.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 6. P. 1442.
7. *Benoit H., Hadziioannou G.* // Macromolecules. 1988. V. 21. № 5. P. 1449.
8. *Shinozaki A., Jasnow D., Balazs A.C.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 9. P. 2496.
9. *Mayes A.M., de la Cruz M.O.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 11. P. 7228.
10. *Dobrynin A.V., Erukhimovich I.Ya.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 2. P. 276.
11. *Добрынин А.В., Ерухимович И.Я.* // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 10. С. 743.
12. *Добрынин А.В., Ерухимович И.Я.* // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 11. С. 852.
13. *Fredrickson J.H., Helfand E.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 1. P. 697.
14. *Gutin A.M., Sfatos C.D., Shakhnovich E.I.* // J. Phys. A. 1994. V. 27. № 24. P. 7957.
15. *Панюков С.В., Потёмкин И.И.* // Письма в ЖЭТФ. 1996. Т. 64. № 3. С. 183.
16. *Fredrickson J.H., Milner S.T., Leibler L.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 23. P. 6341.
17. *Erukhimovich I.Ya., Dobrynin A.V.* // Macromol. Symp. 1994. V. 81. P. 253.
18. *Potemkin I.I., Panyukov S.V.* // Phys. Rev. E. 1998. V. 57. № 6. P. 6902.
19. *Shakhnovich E.I., Gutin A.M.* // J. Phys. France. 1989. V. 50. P. 1843.
20. *Angerman H., Ten Brinke G., Erukhimovich I.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 9. P. 3255.
21. *Semenov A.N.* // Phys. Rev. E. 2006. V. 73. № 4. P. 041803.
22. *Matsen M.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. № 2. P. 785.
23. *Matsen M., Schick M.* // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. № 16. P. 2660.
24. *Erukhimovich I.Ya.* // Eur. Phys. J. E. 2005. V. 18. № 4. P. 383.
25. *Erukhimovich I.Ya., Abetz V., Stadler R.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 24. P. 7435.
26. *Werner A., Fredrickson G.H.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. № 5. P. 849.
27. *Ерухимович И.Я., Смирнова Ю.Г., Abetz V.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 11. С. 1830.

28. *Nap R., Erukhimovich I., ten Brinke G.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 11. P. 4296.

29. *Smirnova Y.G., Erukhimovich I.Ya., ten Brinke G.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. № 5. P. 054907.

30. *Nap R., ten Brinke G.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 3. P. 952.

31. *Ruokolainen J., Saariaho M., Ikkala O., ten Brinke G., Thomas E.L., Torkelli M., Serimaa R.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 4. P. 1152.

32. *Matyjaszewski K., Xia J.* // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 9. P. 2921.

33. *Velis G., Hadjichristidis N.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. № 7. P. 1136.

34. *Xenidou M., Hadjichristidis N.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 17. P. 5690.

35. *Zhu Y., Weildisch R., Gido S.P., Velis G., Hadjichristidis N.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 15. P. 5903.

36. *Huang C., Lodge T.P.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 11. P. 3556.

37. *Helfand E., Tagami Y.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 7. P. 3592.

38. *Де Жен П.* // Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.

Microphase Separation in Melts of Double Comb Copolymers

V. V. Palyulin and I. I. Potemkin

Faculty of Physics, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

e-mail: igor@polly.phys.msu.ru

Abstract—Within the random-phase approximation, the conditions providing instability of a spatially homogeneous state of melts of double comb copolymers relative to microphase separation have been studied. As compared with the case of unconnected blocks, connectivity between attachment points of linear diblock copolymers and a backbone (densely grafted comb copolymer) is expected to assist the transition from the spatially homogeneous state to the microphase separation; in other words, this factor decreases the incompatibility parameter at the transition point. Two characteristic types of spinodal behavior as a function of repeating units have been found: one type is observed when the fragment of backbone between neighboring attachment points is long; another type of behavior takes place when this distance is small. In one of the cases under study, the period of microstructure abruptly changes with variation of the interaction parameters of the system.

Высокомолекулярные соединения
Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 4, с. 723–729

УДК 541.64:541(313.2+258.31)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАСТВОРИМОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $(C_5H_5)_4Zr$–МЕТИЛАЛЮМОКСАН[1]

© 2007 г. П. Е. Матковский, В. Д. Махаев, С. М. Алдошин, Л. Н. Руссиян, Г. П. Старцева, Ю. И. Злобинский, И. В. Седов

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

Поступила в редакцию 23.08.2006 г.
Принята в печать 03.10.2006 г.

Изучено влияние концентрации катализатора, мольного соотношения Al : Zr, добавок водорода и времени форконтакта компонентов катализатора на кинетические закономерности полимеризации этилена под действием растворимой каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr$–метилалюмоксан в среде толуола и гексана при 60°C и давлении этилена 0.6 МПа. Установлено, что наибольшая активность и производительность указанной системы наблюдается в присутствии 0.9% H_2 в газовой фазе реактора (2180 кг ПЭ/г Zr в час). Показано, что в среде гексана константа скорости роста цепи в ~1.5 раза ниже, чем в среде толуола, и что каталитическая система характеризуется высоким временем жизни.

ВВЕДЕНИЕ

Тетракисциклопентадиенид циркония $(C_5H_5)_4Zr$ является одним из наиболее доступных циклопентадиенильных производных циркония. По данным РСА, в молекуле $(C_5H_5)_4Zr$ три группы C_5H_5 связаны с атомом циркония по η^5-типу (π-связи Zr–C), а одна – по η^1-типу (σ-связь Zr–C) [1, 2]. В связи со своеобразным строением $(C_5H_5)_4Zr$ представляется интересным изучить каталитические свойства этого соединения в полимеризационных процессах. В комбинации с метилалюмоксаном (**МАО**) и(или) другими сокатализаторами $(C_5H_5)_4Zr$ можно использовать как растворимый катализатор полимеризации или сополимеризации этилена, а также как основу для создания нанесенных цирконоценовых катализаторов. Проведенные нами предварительные исследования показали, что при полимеризации этилена под действием растворимой каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr$–МАО в среде толуола при 60°C, давлении этилена 0.6 МПа, концентрации $(C_5H_5)_4Zr$ = = 0.002 ммоль/л и мольном соотношении Al : Zr = = 25000 в течение 60 мин производительность катализатора достигает 742 кг ПЭ/г Zr в час. В дальнейшем было показано, что добавка 0.9% водорода в газовую фазу реактора позволяет увеличить производительность данной системы до 2180 кг ПЭ/г Zr в час. Исходя из предположения о больших практических и теоретических потенциальных возможностях каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr$–МАО целью настоящей работы являлось исследование характера влияния концентраций цирконоцена, мольных соотношений Al : Zr, добавок водорода (в качестве регулятора ММ образующегося ПЭ) и продолжительности форконтакта компонентов катализатора в отсутствие мономера на активность и производительность упомянутой системы в процессе полимеризации этилена.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-08036).

E-mail: pem@icp.ac.ru (Матковский Петр Евгеньевич).

Таблица 1. Влияние концентрации $(C_5H_5)_4Zr$ на выход ПЭ и на производительность растворимой каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr$–МАО в процессе полимеризации этилена в среде толуола (0.2 л) при 60°C, давлении этилена 0.6 МПа и концентрации МАО 50 ммоль/л (длительность полимеризации 60 мин)

Опыт, №	$[(C_5H_5)_4Zr]$, ммоль/л	Al : Zr	Выход ПЭ, г	Производительность катализатора, кг ПЭ/г Zr в час
1	0.00025	200000	2.7	580.7
2	0.00050	100000	6.6	723.7
3	0.00100	50000	7.8	428.6
4	0.00200	25000	11.0	301.4
5	0.00200	25000	16.1	441.0
6	0.00500	10000	14.6	160.1
7	0.00500	10000	73.8	809.0
8	0.01000	5000	64.0	351.6

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетрациклопентадиенид циркония получали в инертной атмосфере (азот, аргон) в среде сухого бензола реакцией четыреххлористого циркония со свежесинтезированным тетрагидрофурановым комплексом циклопентадиенида калия при мольном соотношении реагентов 4 : 1, комнатной температуре и интенсивном перемешивании реакционной массы в течение 12 ч [3]. Из бензольного раствора тетрациклопентадиенилцирконий выделяли путем отгонки бензола в вакууме. Соединение охарактеризовано с помощью метода ПМР-спектроскопии (синглет, 5.983 м.д.), чистота более 97%. Циклопентадиенид калия C_5H_5K получали действием KOH на раствор циклопентадиена в ТГФ [4]. В качестве сокатализатора использовали МАО производства фирмы “Witko” (10%-ный раствор в толуоле).

Таблица 2. Влияние концентрации $(C_5H_5)_4Zr$ на кинетику накопления ПЭ в процессе полимеризации этилена под действием растворимой системы $(C_5H_5)_4Zr$–МАО в *н*-гексане при 60°C и давлении этилена 0.6 МПа

Длительность процесса, мин	Выход ПЭ, г для различных опытов*			
	9	10	11	12
1	–	0.6	0.3	0.1
2	1.2	1.4	0.7	0.3
3	2.8	–	1.0	–
5	4.9	2.8	1.5	0.6
7	7.9	4.0	–	–
10	11.7	5.2	2.3	0.8
12.5	14.7	–	–	–
15	17.1	7.1	3.4	1.4
20	21.1	8.8	4.2	1.9
25	24.4	10.6	5.0	2.3
30	28.1	12.3	5.8	2.6
40	–	14.5	7.3	3.2
45	–	15.8	–	–
50	–	16.7	8.6	3.8
55	–	17.7	–	–
60	–	18.5	9.9	4.5

* Концентрация $(C_5H_5)_4Zr$ 0.010 (опыт 9), 0.004 (опыт 10), 0.002 (опыт 11) и 0.001 (опыт 12). Мольное соотношение Al : Zr равно 5000, 12500, 25000 и 50000 соответственно.

Полимеризацию этилена под действием растворимой каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr$–МАО проводили в реакторе объемом 1 л из нержавеющей стали 1Х18Н9Т, промытом ацетоном и толуолом и отвакуумированном в течение 1 ч при 60°C. В реактор загружали растворитель, желаемую температуру поддерживали с помощью термостата. Затем подавали этилен до достижения заданного давления, после чего растворы МАО и $(C_5H_5)_4Zr$ последовательно добавляли с помощью шприца. Реакцию проводили при постоянном перемешивании реакционной смеси в изотермических и изобарических условиях. Условия реакций приведены в табл. 1–7. После завершения реакции образовавшийся ПЭ сушили в вакууме при 60°C. Показатель текучести расплава продукта в экспериментах с добавками водорода определяли при 190°C под нагрузкой 5 кг.

Таблица 3. Результаты тестирования производительности растворимой системы $(C_5H_5)_4Zr$–МАО в процессе полимеризации этилена в *н*-гексане (0.2 л) при 60°C и давлении этилена 0.6 МПа

Опыт, №	$[(C_5H_5)_4Zr]$, ммоль/л	Соотношение Al : Zr	Длительность процесса, мин	Выход ПЭ, г	Производительность катализатора, кг ПЭ/г Zr в час
9	0.010	5000	30	28.1	254.4
10	0.0040	12500	60	18.5	254.1
11	0.0020	25000	60	9.9	271.2
12	0.0010	50000	60	4.5	247.2

Таблица 4. Влияние давления водорода, мольного соотношения Al : Zr и концентрации $(C_5H_5)_4Zr$ на выход ПЭ и производительность растворимого металлоценового катализатора $(C_5H_5)_4Zr$–МАО в процессе полимеризации этилена в среде толуола (0.2 л) при 60°C и давлении этилена 0.6 МПа (длительность полимеризации 1 ч)

Опыт, №	H_2 в реакторе			$[Cp_4Zr]$, ммоль/л	Al : Zr	Выход ПЭ, г	Производительность катализатора, кг ПЭ/г Zr в час
	атмосфера	об. %	H_2 : Zr				
13	0	0	0	0.005	10000	85.0	932.0
14	0	0	0	0.002	25000	21.0	573.3
15	0.035	0.46	3125	0.002	25000	31.4	860.0
16	0.07	0.9	6250	0.002	25000	79.6	2180.8
17	0.14	1.8	12500	0.002	25000	62.7	1717.8
18	0.14	1.8	25000	0.001	50000	11.6	637.4
19	0.28	3.6	25000	0.002	25000	37.4	1024.6
20	0.56	6.9	50000	0.002	25000	31.1	852.0
21	1.11	13.0	100000	0.002	25000	21.0	575.3
22	0.07	0.9	6250	0.002	12500	3.6	98.6
23	0.07	0.9	6250	0.002	12500	8.6	235.6
24	0.07	0.9	6250	0.002	6250	4.1	112.3

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические закономерности полимеризации

В первой серии опытов (опыты 1–8) изучено влияние концентрации $(C_5H_5)_4Zr$ на каталитические свойства исследуемой системы. В этих опытах полимеризацию этилена осуществляли в среде толуола (0.2 л) при 60°C, давлении этилена 0.6 МПа и концентрации МАО 50 ммоль/л в течение 60 мин. Концентрацию $(C_5H_5)_4Zr$ при прочих равных условиях варьировали в пределах 0.00025–0.01 ммоль/л, т.е. изменяли в 80 раз. Поскольку концентрация МАО была неизменной и равной 50 ммоль/л, при повышении концентрации $(C_5H_5)_4Zr$ от 0.00025 до 0.01 ммоль/л мольное соотношение Al : Zr в каталитической системе уменьшалось в 80 раз – от 200000 до 5000. Полученные в этой серии опытов результаты приведены в табл. 1. Видно, что абсолютный выход ПЭ при увеличении концентрации $(C_5H_5)_4Zr$ от 0.00025 до 0.005 ммоль/л монотонно возрастает от 2.7 г до 73.8 г, т.е. более чем в 25 раз. Однако удельная производительность катализатора, вы-

Таблица 5. Влияние водорода на показатель текучести расплава ПЭ, полученного под действием растворимой системы $(C_5H_5)_4Zr$–МАО в толуоле при 60°C, концентрации $(C_5H_5)_4Zr$ = 0.002 ммоль/л и давлении этилена 0.6 МПа

Опыт, №	H_2, об. %	Индекс текучести расплава, г/10 мин (5 кг)
25	0	Не течет
26	1.15	0.33
27	2.09	3.3
28	7.5	61.0
29	15.0	132.0

Таблица 6. Влияние длительности форконтакта компонентов катализатора в смеси гексан–толуол (1 : 1 по объему) на кинетику накопления ПЭ в процессе полимеризации этилена под действием растворимой системы $(C_5H_5)_4Zr$–МАО в *н*-гексане (0.2 л) при 60°C и давлении этилена 0.6 МПа

Длительность процесса, мин	Выход ПЭ, г в различных опытах*				
	30	31	33	33	34
1	0.6	0.5	0.6	0.6	0.6
2	2.0	0.4	1.1	1.2	1.1
3	3.6	–	2.9	1.9	1.7
5	5.2	2.0	4.4	2.8	2.7
7	–	–	5.8	3.7	3.6
10	7.8	3.6	6.9	5.2	5.0
15	9.4	5.0	8.7	6.2	6.4
20	10.0	6.6	10.1	7.2	8.2
25	–	7.8	11.2	8.1	9.3
30	12.0	8.6	11.6	9.3	10.2
40	13.2	10.2	12.8	10.4	11.9
50	13.8	11.6	13.9	11.4	13.4
60	14.6	12.4	15.1	12.4	14.6

* Температура форконтакта 20°C (опыты 30, 31, 33 и 34) и 60°C (опыт 32); продолжительность форконтакта 0 (опыт 30), 1 ч (опыты 31, 32), 3 ч (опыт 33), 70 ч (опыт 34); $[(C_5H_5)_4Zr]$ = 0.005 ммоль/л (опыт 30) и 0.05 ммоль/л (опыты 31–34); Al : Zr = = 10000 (опыт 30) и 500 (опыты 31–34).

Таблица 7. Влияние продолжительности форконтакта $(C_5H_5)_4Zr$ с МАО на выход ПЭ и на производительность растворимого металлоценового катализатора $(C_5H_5)_4Zr$–МАО в процессе полимеризации этилена в среде *н*-гексана (0.2 л) при 60°C и давлении этилена 0.6 МПа (длительность полимеризации 60 мин)

Опыт, №	Условия форконтакта				Выход ПЭ, г	Производительность катализатора, кг ПЭ/г Zr в час
	T, °C	длительность, ч	$[(C_5H_5)_4Zr]$, ммоль/л	Al : Zr		
30	20	0	0.005	50	14.6	160.1
31	20	1	0.050	500	12.4	136.0
32	60	1	0.050	500	15.1	165.6
33	20	3	0.050	500	12.4	136.0
34	20	70	0.500	500	14.6	160.1

раженная в кг ПЭ/г Zr в час, при этом остается практически неизменной. Данный факт свидетельствует, видимо, о том, что полимеризация в указанных условиях протекает в кинетической области и что практически все молекулы $(C_5H_5)_4Zr$ превращаются в активные центры полимеризации этилена. Если такое заключение соответствует истине, то, используя полученные данные, можно оценить минимальное значение константы роста цепи, исходя из следующего уравнения:

$$w_п = k_р c_м x,$$

где $w_п$ – средняя скорость расходования этилена в процессе полимеризации, моль/л с; $k_р$ – эффективная константа скорости роста цепи, л/моль с; $c_м$ – концентрация растворенного в толуоле этилена, равная 0.5 моль/л толуола при 60°C и давлении этилена 0.6 МПа; x – концентрация $(C_5H_5)_4Zr$ в толуоле, равная 0.000005 моль/л толуола.

В конкретных условиях будем исходить из результатов опыта 7. Средняя скорость расходования этилена $w_п$ в этом опыте 73.8 г ПЭ /(28 г/моль 3600 с 0.2 л).

Подставляя все величины параметров в уравнение, получим k_p = 73.8/(28 × 3600 × 0.2 × 0.5 × × 0.000005) ~ 1500 л/моль с.

Эта величина k_p является эффективной константой скорости роста цепи в предположении, что число активных центров полимеризации равно количеству используемого цирконоцена.

Величина k_p более чем в 3 раза превышает значение k_p (360–550 л/моль с), найденное при изучении полимеризации этилена при 20°C в среде хлористого этила под действием растворимой системы $(C_5H_5)_2TiCl_2$–$(C_5H_5)_2AlCl$ [5] и почти в десять раз ниже k_p (14000 л/моль с) при полимеризации этилена при 40°C в среде *н*-гептана под действием каталитических систем $VOCl_3$–$Al(i\text{-}C_4H_9)_3$ и VCl_4–$Al(i\text{-}C_4H_9)_2Cl$ [6].

Таким образом, видно, что активные центры системы $(C_5H_5)_4Zr$–МАО в указанных выше условиях обладают умеренной активностью. Высокая общая активность и производительность системы определяются высокой степенью вовлечения $(C_5H_5)_4Zr$ в катализ.

Дальнейшее повышение концентрации $(C_5H_5)_4Zr$ от 0.005 до 0.010 при прочих неизменных условиях вызывает понижение выхода ПЭ от 73.8 до 64.0 г и удельной производительности катализатора от 809.0 до 351.6 кг ПЭ/г Zr в час. Это может быть обусловлено тем, что рассматриваемое повышение концентрации $(C_5H_5)_4Zr$ приводит к переходу процесса полимеризации в диффузионно-контролируемый режим.

Варьирование мольного соотношения Al : Zr при прочих равных условиях показывает, что выход ПЭ и производительность катализатора понижаются при уменьшении мольного соотношения Al : Zr (табл. 1).

Полимеризацию этилена под действием растворимых металлоценовых катализаторов обычно осуществляют в среде ароматических растворителей [6]. С целью выяснения возможности полимеризации этилена под действием системы $(C_5H_5)_4Zr$–МАО в среде парафиновых углеводородов изучена полимеризация этилена под действием этой системы в среде гексана. Из приведенных данных (табл. 2 и 3, рис. 1) видно, что система $(C_5H_5)_4Zr$–МАО проявляет сравнительно высокую каталитическую активность при полимеризации этилена и в среде гексана. Однако сравнение результатов, представленных в табл. 2 и 3, с данными табл. 1 свидетельствует о том, что производительность указанной системы в среде гексана при прочих равных условиях не менее чем в 1.5 раза ниже, чем в среде толуола. Из табл. 1 видно, что абсолютный выход ПЭ с повышением концентрации$(C_5H_5)_4Zr$ от 0.001 до 0.10 ммоль/л (т.е. в 100 раз) возрастает от 4.5 до 28.1 г. Удельная производительность каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr$–МАО, как и в случае полимеризации этилена в среде толуола, остается почти неизменной.

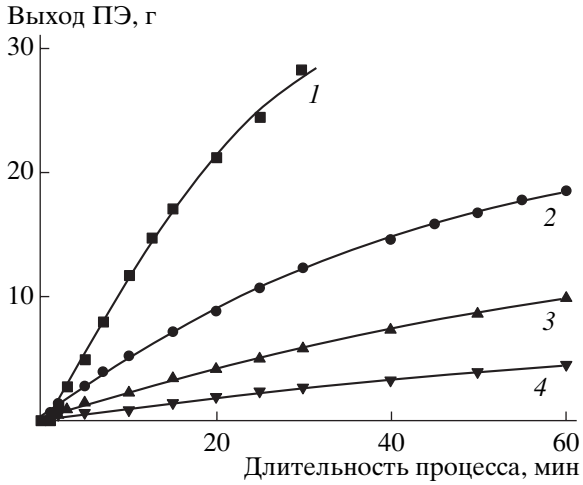


Рис. 1. Кинетические закономерности образования ПЭ под действием растворимой системы $(C_5H_5)_4Zr$–МАО в процессе полимеризации этилена в *н*-гексане (0.2 л) при 60°C и давлении этилена 0.6 МПа. [$(C_5H_5)_4Zr$] = 0.01 (*1*), 0.004 (*2*), 0.002 (*3*) и 0.001 (*4*) моль/л; Al : Zr = 5000 (*1*), 12500 (*2*), 25000 (*3*), 50000 (*4*). *1–4* – опыты 9–12 соответственно.

Оценочные расчеты с использованием данных опытов 7 и 11 показывают, что замена толуола на *н*-гексан приводит к понижению константы скорости роста цепи от ~1500 до ~1000 л/моль с, что можно объяснить различной степенью сольватации и поляризации активных центров катализатора растворителем [7]. Причиной этого, по-видимому, является также низкая растворимость металлоценового катализатора в алифатических растворителях. Учитывая оценочный характер расчетов, можно сделать вывод о том, что константа скорости роста цепи при полимеризации этилена под действием системы $(C_5H_5)_4Zr$–МАО практически не зависит от природы среды.

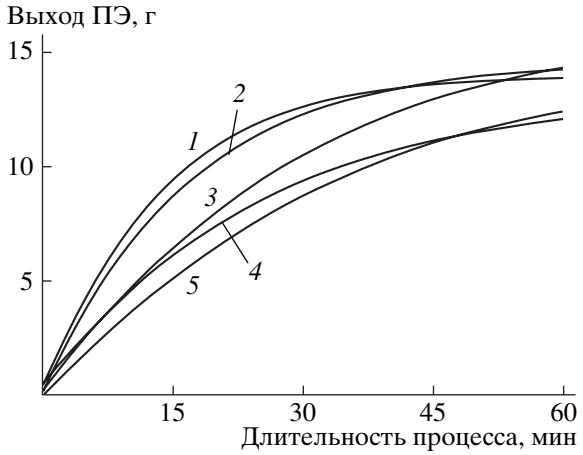


Рис. 2. Влияние длительности форконтакта компонентов катализатора в смеси гексан–толуол (1 : 1 по объему) на кинетику накопления ПЭ в процессе полимеризации этилена под действием растворимой системы $(C_5H_5)_4Zr$–МАО в *н*-гексане (0.2 л) при 60°C и давлении этилена 0.6 МПа. Температура форконтакта 20 (*1, 2, 4, 5*) и 60°C (*3*); продолжительность форконтакта 0 (*1*), 1 (*2*, *3*), 3 (*4*), 70 ч (*5*); $[(C_5H_5)_4Zr]$ = 0.005 (*1*) и 0.05 ммоль/л (*2–5*); Al : Zr = 10000 (*1*) и 500 (*2–5*). *1–5* – опыты 30–34 соответственно.

Влияние добавок водорода

Нами исследовано также влияние давления (содержания в реакторе) водорода на кинетику расходования этилена и производительность катализатора в процессе полимеризации этилена в среде толуола под действием растворимой каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr$–МАО. Из данных табл. 4 следует, что в зависимости от его концентрации водород может оказывать как активирующее, так и дезактивирующее действие на каталитическую систему. Наиболее высокий абсолютный выход ПЭ (79.6 г) и наивысшая производительность катализатора (2180 кг ПЭ/г Zr в час) достигаются при содержании 0.9% H_2 в газовой фазе реактора (в смеси с этиленом). Повышение содержания водорода в газовой фазе реактора от 0.9 до 13% H_2 приводит к понижению как выхода ПЭ, так и производительности катализатора. В то же время водород является эффективным регулятором ММ образующегося ПЭ (табл. 5). При увеличении содержания водорода в газовой фазе реактора от 0 до 15.0% наблюдается монотонное повышение показателя текучести расплава продукта. Эти данные указывают на то, что при росте содержания водорода в газовой фазе реактора ММ образующегося ПЭ понижается, что обусловлено процессом гидрирования связи металл–углерод в активном центре рассматриваемого металлоценового катализатора.

Влияние времени форконтакта компонентов катализатора

Нами изучено также влияние продолжительности форконтакта компонентов катализатора в отсутствие этилена на кинетические закономерности расходования этилена в процессе его полимеризации в среде *н*-гексана и на производительность системы $(C_5H_5)_4Zr$–МАО. Полученные в этой серии опытов результаты приведены в табл. 6, 7 и на рис. 2. Как видно, изменение продолжительности (от 0 до 70 ч) и температуры (от 20 до 60°C) форконтактирования компонентов катализатора в отсутствие этилена при прочих неизменных условиях практически не влияет на выход ПЭ и на среднюю производительность катализатора. Это свидетельствует о достаточно высокой стабильности и живучести активных центров в рассматриваемой системе. Совокупность полученных результатов указывает на перспективность ее промышленного использования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кулишов В.И., Брайнина Э.М., Бокий Н.Г., Стручков Ю.Т.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. № 11. С. 2626.

2. *Rogers R.D., Bynum R.W., Atwood J.L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 16. P. 5238.

3. *Миронов В.А., Курек М.Е., Чернышев Е.А., Грандель Г.М., Сатин В.И.* А.с. СССР 3520341 // Б.И. 1976. № 25. С. 72.

4. *Борисов А.П., Махаев В.Д.* // Металлоорганическая химия. 1989. Т. 2. № 3. С. 680.

5. *Матковский П.Е., Руссиян Л.Н., Махаев В.Д., Ahn Ki Lee, Bo Geung Song* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 9. С. 1413.

6. *Чирков Н.М., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С.* Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976.

7. *Shiraki Y., Nakamoto Y., Souma Y.* // J. Mol. Catal. A. 2002. V. 187. P. 283.

Polymerization of Ethylene with the $(C_5H_5)_4Zr$–Methylaluminoxane Soluble Catalytic System

P. E. Matkovskii, V. D. Makhaev, S. M. Aldoshin, L. N. Russiyan, G. P. Startseva, Yu. I. Zlobinskii, and I. V. Sedov

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

e-mail: pem@icp.ac.ru

Abstract—The effects of catalyst concentration, Al-to-Ti molar ratio, hydrogen additives, and time of aging of catalyst components on the kinetic features of ethylene polymerization in the presence of the $(C_5H_5)_4Zr$–methylaluminoxane soluble catalytic system in toluene and hexane at 60°C and an ethylene pressure of 0.6 MPa have been studied. It has been demonstrated the highest activity and productivity of the title system is achieved in the presence of 0.9% H_2 in the gas phase of a reactor (2180 kg PE/(g Zr h)). When polymerization is carried out in hexane, the rate constant of chain propagation is lower by a factor of ~1.5 than that in the case of toluene and the catalytic system is characterized by a long lifetime.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 4, с. 730–731

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:539.2

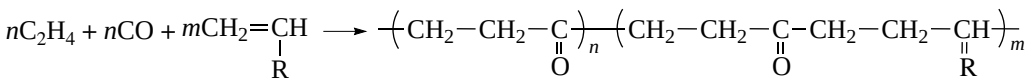
О ВЛИЯНИИ СТРУКТУРЫ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИКЕТОНОВ НА СВОЙСТВА СТЕКЛОВОЛОКНИСТОГО КОМПОЗИТА[1]

© 2007 г. Ю. Н. Смирнов, Ю. А. Ольхов, О. Н. Голодков, Г. П. Белов

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

Поступила в редакцию 24.10.2006 г.
Принята в печать 28.11.2006 г.

Авторами впервые в качестве полимерного аппрета при изготовлении стеклопластиков на основе термопластичной матрицы были использованы промежуточные слои на основе тройных сополимеров монооксида углерода, этилена и высших олефинов с варьируемой длиной боковой углеводородной цепочки, синтезированные по реакции [1, 2]



где R – группы CH_3, C_2H_5, C_4H_9, C_5H_{11}, C_6H_{13}, C_7H_{15} или C_8H_{17}.

При совмещении аппретированной этими сополимерами стеклоткани с ПА-матрицей нами были получены неожиданные результаты разрывных испытаний однослойных микропластиков. В случае четного содержания атомов углерода в сомономере наблюдается рост, а в случае их нечетного количества – падение значений прочностных и упругих показателей микропластиков по сравнению с микропластиком на основе неаппретированной стеклоткани (σ_p = 123, E_p = = 1310 МПа). Отметим, что значения этих показателей практически не зависят от общей длины углеводородной цепочки α-олефина.

Также обнаружено, что длина боковой цепи в макромолекуле исходного сополимера неординарным образом изменяет и его молекулярно-релаксационные характеристики (T_c и массовую долю аморфной фазы φ_a в исходном сополимере), определенные с помощью метода термомеханической спектрометрии [3], при сравнимых значениях среднечисленной молекулярной массы M_{cn}[2] аморфной составляющей сополимера (таблица). Для четного значения числа углеродных атомов в боковой цепи сополимера значения T_c аморфной фазы ниже, а для нечетного выше 0°C. Для четного числа углеродных атомов массовая доля аморфного блока ниже, чем для нечетного. Слабо выраженный эффект чередования наблюдается также и для значений среднечисленной молекулярной массы M_{cn} межузловых цепей псевдосетчатой структуры.

Эти результаты интерпретируются нами следующим образом. Повышение прочностных свойств стеклопластиков связано с усилением адгезионной прочности границы раздела матрица–поверхность стекловолокна, которое достигается за счет роста числа водородных связей между карбонильными группами аппрета C=O, расположенными на поверхности стекловолокон силанольными группами ~Si–OH и амидными группами –NH–C=O полимерной матрицы. Совокупное количество водородных связей полимерного аппрета с полимерной матрицей и поверхностью стекловолокна должно существенно зависеть от пространственной *цис*- или *транс*-конформации сополимерной цепи, определяемой длиной и

[1]Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32671).

E-mail: usmirnov@icp.ac.ru (Смирнов Юрий Николаевич).

[2] Среднее значение ММ, принятое в термомеханической спектрометрии для обозначения среднечисленной величины ММ межузловых цепей в псевдосетчатой структуре линейного полимера.

Влияние типа поликетонового аппрета на свойства микропластиков на основе ПА-матрицы

α-Олефин в сополимере	$\sigma_р$, МПа	$E_р$, МПа	$T_с$, °C	$M_{сп} \times 10^{-3}$	$\varphi_а$
Аппрет отсутствует	123 ± 6	1310	–	–	–
Сополимер CO–этилен	159 ± 9	1480	–54	70.2	0.34
Пропен	109 ± 10	1275	+16	38.1	0.46
Бутен	156 ± 14	1480	–28	38.6	0.15
Гексен	163 ± 29	1435	–25	24.9	0.26
Гептен	114 ± 16	1230	+30	23.7	0.40
Октен	143 ± 18	1370	–37	38.5	0.29
Нонен	113 ± 15	1255	+13	21.1	0.30
Децен	154 ± 8	1480	+2	30.3	0.19

кратностью числа атомов углерода в боковой цепочке. По-видимому, нами обнаружен эффект четности, известный для органических соединений, содержащих гомологический углеводородный ряд [4]. Для четного числа атомов углерода заместителя характерна *цис*-конформация основной цепи, а для нечетного – *транс*-конформация, что и определяет, вероятно, степень реализации водородных связей.

Таким образом, полученные результаты свидетельствует о крайне важной роли поверхности раздела в полимерных композитах и особенно в композитах на основе термопластичных матриц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Belov G.P., Golodkov O.N., Dzhabieva Z.M.* // Macromol. Symp. 1995. V. 89. P. 455.
2. *Белов Г.П., Новикова Е.В.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 3. С. 292.
3. *Olkhov Yu.A., Jurkovski B.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2005. V. 81. P. 489.
4. *Чичибабин А.Е.* // Основные начала органической химии. М.: ГОНТИ, 1963. Т. 1. С. 741.

On the Effect of the Structure of Aliphatic Polyketones on the Properties of Fiber-Glass Reinforced Composite

Yu. N. Smirnov, Yu. A. Ol'khov, O. N. Golodkov, and G. P. Belov

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

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 4, с. 732–749

УДК 541.64:543.544

О ПРИМЕНИМОСТИ КОНЦЕПЦИИ КРИТИЧЕСКОЙ ХРОМАТОГРАФИИ К ЗАДАЧАМ ПРОТЕОМИКИ. ЗАВИСИМОСТЬ ВРЕМЕНИ УДЕРЖИВАНИЯ ОТ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ АМИНОКИСЛОТНЫХ ОСТАТКОВ В ЦЕПИ[1]

© 2007 г. А. В. Горшков*, В. В. Евреинов*, И. А. Тарасова, М. В. Горшков****

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук 119991 Москва, ул. Косыгина, 4*

***Институт энергетических проблем химической физики Российской академии наук 119334 Москва, Ленинский пр., 38, корп. 2*

Поступила в редакцию 18.05.2006 г.
Принята в печать 10.11.2006 г.

Предложена модель разделения пептидов, основанная на методе критической хроматографии макромолекул. В рамках модели рассмотрена совокупность экспериментальных данных по разделению пептидов. Определены основные феноменологические параметры модели – эффективные энергии адсорбции аминокислотных остатков, что позволило предсказать влияние характера их чередования в цепи на времена удерживания. Модель применена для оценки возможности разделения в разных хроматографических режимах пептидов с одинаковым аминокислотным составом, различающихся последовательностью расположения звеньев в цепи, а также содержащих изомеры аминокислот, зеркальные последовательности с разными концевыми группами.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из задач химии биомакромолекул и протеомики является определение первичной структуры цепи, включая как саму последовательность аминокислотных остатков, так и наличие в ней в определенных местах функциональных или модифицированных групп, "перестановку" аминокислот и другие особенности строения. Аналогичная задача, существующая в химии синтетических полимеров, в настоящее время успешно решается применением метода критической хроматографии в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием. Возможно ли применение идей и методов критической хроматографии к задаче определения последовательности биомакромолекул и, если возможно, то какие результаты следует ожидать? Эти вопросы обсуждаются в настоящей работе на примере разделения пептидов – относительно коротких макромолекул, состоящих из 10–50 аминокислотных остатков. В рамках модели критической хроматографии рассмотрена совокупность экспериментальных данных по разделению пептидов на обращенной фазе и определены основные феноменологические параметры модели – эффективные энергии адсорбции аминокислотных остатков. Таким образом оказывается возможным теоретически предсказать времена (объемы) удерживания для пептида с любой заданной последовательностью и оценить применимость критической хроматографии для решения задач разделения пептидов с различными первичными последовательностями, разным числом, типом и местом модифицированных (функциональных) групп в цепи, пептидов, содержащих изомеры лейцина (L) и изолейцина (I), а также зеркальных последовательностей. Экспериментальная проверка предсказаний модели, а также объединение

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах РАН (программа "Создание эффективных методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов"), а также Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-04-49632) и фонда INTAS (гранты 04-83-2643 и Genomics 05-10000004-7759).

E-mail: evreinov@polymer.chph.ras.ru (Евреинов Виктор Викторович).

хроматографических данных с масс-спектрометрическими в рамках единого комплекса для "чтения" последовательностей пептидов и других биомакромолекул будут предметом дальнейших исследований.

ОТЛИЧИЕ АДСОРБЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ ОТ АДСОРБЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Основной измеряемой величиной в хроматографии макромолекул является объем удерживания V_R, определяемый коэффициентом распределения K_d, равным отношению концентраций макромолекул в подвижной фазе объемом V_0 и в порах объемом V_p:

$$V_R = V_0 + K_d V_p \qquad (1)$$

Коэффициент распределения в свою очередь зависит от изменения свободной энергии макромолекулы ΔF при ее попадании из межчастичного пространства в пору неподвижной фазы

$$K_d = \frac{C_p}{C_0} = \frac{V_0}{V_p} e^{-\Delta F/kT} = \frac{V_0 Z_p}{V_p Z_0}$$

и, следовательно, определяется отношением статистических сумм макромолекул в поре Z_p и в межчастичном "неограниченном" пространстве Z_0.

В случае градиента состава растворителя коэффициент распределения зависит от объема V прокачанного через колонку растворителя $K_d = K_d(V)$. При этом считается, что при медленном изменении состава элюента локальное равновесие в колонке успевает установиться, и для определения объема удерживания можно применять квазиравновесный подход. Тогда объем удерживания определяется следующим образом:

$$\int_0^{V_R - V_0} \frac{dV}{V_p K_d(V)} = 1 \qquad (2)$$

Чтобы количественно описать разделение макромолекул, необходимо задать зависимость $K_d(V)$. Подобный расчет может быть сделан в рамках простой модели адсорбции цепи. Тем самым оказывается возможным теоретически предсказать характер разделения макромолекул.

Прежде чем перейти к рассмотрению модели адсорбции и экспериментальному определению необходимых для расчета параметров, резюмируем качественные различия адсорбции макромолекул по сравнению с адсорбцией низкомолекулярных соединений.

Принципиальным отличием макромолекул от низкомолекулярных соединений (мономеров) является связанность звеньев в цепь [1]. В процессах адсорбции звенья цепи взаимодействуют с поверхностью коллективно. Это взаимодействие отражает не только индивидуальные свойства (химическое строение) звена, но и коллективные свойства всей цепи (ее последовательность). Если адсорбция несвязанных мономеров проистекает плавно в достаточно широком диапазоне температур, то для макромолекул она осуществляется скачком в узком температурном диапазоне вблизи критической температуры T_{cr}, при которой потери энтропии связи вблизи поверхности компенсируется энергией притяжения. Если $T > T_{cr}$, то макромолекулы находятся в растворе, и их доля на поверхности исчезающе мала, при $T < T_{cr}$ они резко локализуются на поверхности. Адсорбция макромолекулы носит характер фазового перехода в системе связанных в цепь звеньев. Связанность звеньев в цепь, называемая "линейной памятью", означает, что равновесное состояние по отношению к адсорбционному взаимодействию реализуется с учетом ограничений, накладываемых ковалентными химическими связями. Поскольку энергия этих связей намного превышает энергию адсорбционного взаимодействия мономерного звена, в процессе адсорбции цепь не разрушается, следовательно, при адсорбции должен проявляться и характер связанности звеньев.

Равновесные свойства адсорбирующейся макромолекулы определяют объем (время) удерживания в хроматографии. Функция распределения, описывающая адсорбционное взаимодействие низкомолекулярных веществ $e^{-\varepsilon(\Gamma)/kT}$ ($\varepsilon(\Gamma)$ – энергия взаимодействия с поверхностью в состоянии Γ), для макромолекул заменяется на $e^{-\varepsilon(\Gamma)/kT}\prod_i g_i$, где функции g_i – связи между соседними звеньями.

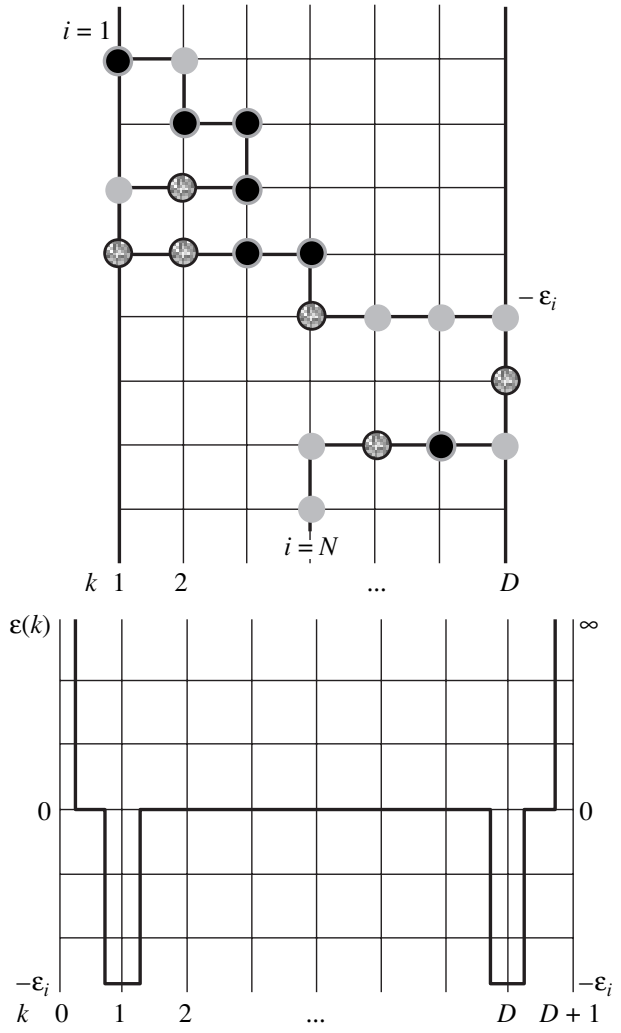


Рис. 1. Решеточная цепь случайных блужданий в щелеобразной поре как модель хроматографического разделения макромолекул пептидов.

Тогда статистическая сумма адсорбирующейся макромолекулы представляется в виде

$$Z = \int e^{-\varepsilon(\Gamma)/kT} \prod_i g_i d\Gamma = \int \prod_i e^{-\varepsilon_i/kT} g_i d\Gamma \qquad (3)$$

Специфическое сильное взаимодействие между мономерами цепи за счет химических ковалентных связей и связанные с ним ограничения в реализации равновесного состояния макромолекулы играют большую роль и в других процессах с участием макромолекул, таких, например, как переход клубок–глобула. Для описания этих явлений применяются современные методы физики конденсированного состояния, изложенные в работах [2–4].

Несмотря на сложность адсорбции макромолекул, ее можно количественно описать с помощью простой, но не тривиальной модели. Как и в теории растворов, наиболее наглядной оказывается решеточная модель, в которой макромолекула представляется цепью случайных блужданий [5]. Данная модель дает, безусловно, приближенное описание реальных макромолекул. Однако она с успехом применяется для описания закономерностей хроматографии полимеров [6, 7], в том числе и для практического поиска условий, наилучших для их разделения по тем или иным структурным особенностям. Оказывается, что при соответствующем экспериментальном определении феноменологических параметров, описывающих адсорбционное взаимодействие звеньев цепи, результаты расчетов близки к экспериментальным данным [8].

МОДЕЛЬ ХРОМАТОГРАФИИ МАКРОМОЛЕКУЛ И ЕЕ СЛЕДСТВИЯ

В решеточной модели раствора непрерывное пространство заменяется, например, простой кубической решеткой, узлы которой заняты либо молекулами растворителя, либо звеньями цепи (рис. 1). Адсорбент представляется в виде набора щелеобразных пор размера D, а каждой конфигурации макромолекулы ставится в соответствие цепь блужданий по узлам решетки. Если звенья цепи попадают на поверхность, то они взаимодействуют с ней с энергией $-\varepsilon$, что приводит к множителю $e^{\varepsilon/kT}$ в конфигурационном интеграле. В силу симметрии задачи имеет смысл отслеживать блуждания цепи только по координате x, перпендикулярной адсорбционным поверхностям, т.е. модель, по сути, одномерна. Как показывает эксперимент, для синтетических полимеров выбор щелеобразной поры хорошо соответствует реальной картине разделения. По-видимому, истинная фрактальная размерность порового пространства адсорбентов на основе силикагеля близка к двум.

Связанность звеньев в цепь описывается переходной матрицей (оператором) $W(\varepsilon)$, элементы которой имеют смысл условной вероятности попадания звена i цепи в точку x_i при условии, что звено $i - 1$ находилось в точке x_{i-1}:

$$W(\varepsilon) = \begin{bmatrix} 2/3e^{\varepsilon} & 1/6e^{\varepsilon} & 0 & 0 & \dots & \dots \\ 1/6 & 2/3 & 1/6 & 0 & \dots & \dots \\ 0 & 1/6 & 2/3 & 1/6 & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & 0 & 1/6 & 2/3 & 1/6 \\ \dots & \dots & 0 & 0 & 1/6e^{\varepsilon} & 2/3e^{\varepsilon} \end{bmatrix}_{D\times D} \quad (4)$$

Для простоты будем считать энергию ε выраженной в единицах kT. Размерность матрицы (в единицах размера звена) определяется шириной поры. Обычно принимают размер звена $a \approx 10$ Å, так что для реальных адсорбентов размерность переходной матрицы невелика: $D = 10$–30.

Для цепи длиной N функция распределения последнего звена в цепи по координатам внутри поры имеет вид

$$\mathbf{P}_N = W^N\mathbf{P}_0, \quad (5)$$

где $\mathbf{P}_0 = \mathbf{U}$ – стартовый вектор, все компоненты которого равны единице, описывающий равновероятное начало цепи в любой точке внутри поры. Прямым перемножением матриц можно убедиться, что компоненты вектора $\mathbf{P}_N(x_k)$ действительно содержат все возможные конфигурации цепи, начинающейся внутри поры и заканчивающейся в точке x_k. Для нахождения статистической суммы Z_p необходимо просуммировать $\mathbf{P}_N$ по всем точкам x_k – координатам конца цепи:

$$Z_p = \mathbf{U}^T W^N \mathbf{P}_0 \quad (6)$$

Очевидно, что это есть не что иное, как запись конфигурационного интеграла (3) в дискретном пространстве узлов решетки ($\mathbf{U}$ – единичный вектор). Статистическая сумма цепи нормирована таким образом, что в неограниченном пространстве (межчастичном пространстве объемом V_0) $Z_0 = 1$ для любой длины цепи N. С учетом нормировки для получения коэффициента распределения K_d необходимо Z_p в уравнении (6) разделить на размер поры D, выраженный в единицах размера звена. Тогда

$$K_d = e^{-\Delta F/kT} = \frac{1}{D}Z_p \quad (7)$$

Таким образом, модель случайных блужданий позволяет элементарно рассчитать коэффициент распределения и предсказать закономерности хроматографического разделения макромолекул в соответствии с основным уравнением (1). Значения V_0 и V_p – константы колонки, объем межчастичного пространства (подвижной фазы) и суммарный объем пор (неподвижной фазы). Экспериментально определяемый объем удерживания V_R есть, по сути, статистическая сумма макромолекулы в колонке. В отличие от времени удерживания, объем удерживания имеет глубокий физический смысл. На практике обычно используют время удерживания t_R, которое зависит от объемного расхода растворителя и пропорционально V_R. В дальнейшем мы будем говорить в основном об объемах удерживания.

КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ И ЕДИНЫЙ МЕХАНИЗМ ХРОМАТОГРАФИИ МАКРОМОЛЕКУЛ

Напомним, какие следствия для хроматографии полимеров вытекают из предложенной модели в важнейших частных случаях. Если взаимодействие звеньев цепи с поверхностью равно нулю ($\varepsilon = 0$), то, очевидно, реализуется эксклюзионный режим хроматографии макромолекул. Это непосредственно следует из формы переходной матрицы в уравнении (4). При $\varepsilon = 0$ сумма элементов матрицы в первой и последней строке меньше единицы, и их последовательное перемножение приводит к тому, что компоненты вектора $\mathbf{P}_N(x_k)$ уравнения (5) вблизи стенок быстро стремятся к нулю. Следовательно, при увеличении длины цепи часть пространства поры вблизи стенок оказывается “исключенной”, и калибровка (в стандартных координатах $\lg N$–V_R) характерна эксклюзионному режиму разделения (рис. 2). С ростом энергии отталкивания $\varepsilon \longrightarrow -\infty$ картина практически не меняется, за исключением того, что эффективный размер поры становится равным $D - 2$, что несущественно для широких пор: $D \gg 1$.

Другой предельный случай (адсорбционный режим) соответствует сильной энергии притяжения, такой, что цепь оказывается адсорбированной на какой-либо из поверхностей поры. В адсорбционном режиме статистическая сумма, коэффициент распределения K_d и объем удерживания V_R экспоненциально сильно зависят от длины цепи. Это также можно заметить из

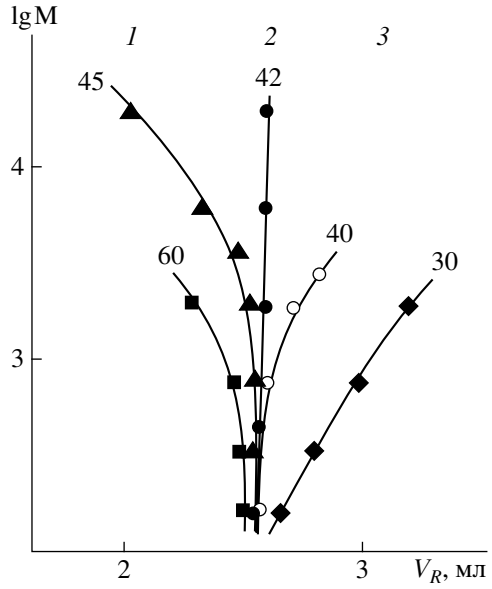


Рис. 2. Режимы хроматографии макромолекул на примере полиэтиленоксида: переход от эксклюзионного (*1*) к адсорбционному (*3*) режиму через критический режим (*2*) на обращенной фазе $-C_{18}$ в бинарном растворителе вода–ацетонитрил при изменении его состава. Цифры у кривых – содержание компонента В, об. %.

формы переходных матриц: при их перемножении основной вклад будут давать экспоненциально большие члены. В пределе $\varepsilon \longrightarrow \infty$ каждое звено цепи взаимодействует с поверхностью.

Кроме этих двух режимов, обычных для хроматографии макромолекул, существует еще один, особый режим разделения, называемый критическим. Из вида уравнения (4) легко заметить, что при энергии взаимодействия звена с поверхностью $\varepsilon_{cr} = \ln(6/5)$ (при компенсации потерь энтропии энергией притяжения) суммы компонентов в первой и последней строке W равны единице. Следовательно, равномерное распределение $\mathbf{P}_0$ сохраняется для цепей любой длины, статистическая сумма при этом в точности равна объему поры D, коэффициент распределения равен единице, $K_d = 1$, а объем удерживания

$$V_R = V_0 + V_p \qquad (8)$$

В критическом режиме размер макромолекул и ММР как бы "исчезают", что создает наилучшие условия для исследования других, отличных от ММР, типов структуры макромолекул: числа и типа функциональных групп в цепи, ее топологии, распределения по составу и архитектуре сополимеров. Для синтетических полимеров ММР существует всегда, и в эксклюзионном или адсорбционных режимах маскирует какие-либо другие структурные особенности цепи. Для биомакромолекул ММР отсутствует, так что в определенном смысле хроматография биополимеров проще: возможности эксклюзионного и адсорбционного режимов разделения для исследования их структуры также реализуемы.

Критическая хроматография была введена в практику хроматографии в работе [9] и в настоящее время широко используется для разделения макромолекул по разным типам их структуры [10–13]. Особенности критического режима есть следствие масштабной инвариантности системы вблизи критической точки адсорбции. Они имеют глубокую связь с общей теорией фазовых переходов [14], которую в рамках настоящей работы обсуждать не представляется возможным.

Критический режим объединяет эксклюзионный и адсорбционный режимы в рамках единого механизма хроматографии. Как показано в настоящее время в работах по хроматографии полимеров, рассматриваемая модель адсорбции цепи случайных блужданий (или ее аналог, сводящийся к уравнению теплопроводности) адекватно описывает основные закономерности разделения макромолекул.

Напомним также, как проявляются особенности адсорбции макромолекул при их градиентном элюировании, тем более что обычно разделение биомакромолекул происходит в условиях градиента состава растворителя.

Скачкообразный переход макромолекул в адсорбированное состояние значительно упрощает картину их разделения. Обычно градиент растворителя осуществляется таким образом, что эффективная энергия взаимодействия звена с поверхностью уменьшается с увеличением объема прокачанного растворителя. До тех пор, пока энергия взаимодействия звена больше критической ($\varepsilon > \varepsilon_{cr}$), макромолекула экспоненциально сильно адсорбируется и практически не движется вдоль колонки. Как только величина энергии уменьшается до критического значения, макромолекула резко десорбируется и перемещается по колонке со скоростью растворителя. Таким образом, градиентная хроматография макромолекул неявно предполагает переход через кри-

тическую точку адсорбции. Следовательно, особенности критической точки также важны для понимания закономерностей градиентной хроматографии макромолекул. Эти закономерности заметно упрощаются для узких пор: в данном случае существенным становится не характер чередования различных мономеров, а их количество в цепи.

В градиенте растворителей макромолекулы распределяются по составам смесей, в которых реализуются соответствующие критические энергии, и выходят в узких зонах вблизи своих критических точек. Критические энергии зависят от химического строения звеньев цепи. С учетом ступенчатого характера перехода в адсорбированное состояние даже макромолекулы, весьма близкие по строению звеньев (например, изомеры), в градиенте растворителя могут разделяться. Градиент используется и для быстрого поиска критических точек адсорбции макромолекул в различных хроматографических системах.

ЭФФЕКТИВНАЯ ЭНЕРГИЯ АДСОРБЦИИ ЗВЕНА

Основным феноменологическим параметром представленной выше модели является микроскопическая эффективная энергия взаимодействия звена цепи (для пептидов – аминокислотного остатка). В общем случае эта энергия есть функция химического строения звена, поверхности адсорбента, химического строения и состава растворителя и температуры колонки. Ясно, что рассчитать такую энергию исходя из первых принципов методами квантовой химии и молекулярной динамики вряд ли возможно. Однако эффективная энергия может быть определена экспериментально в рамках корреляционной теории, например теории Снайдера [15]. Подробное описание применения теории Снайдера для моделирования разделения олигомеров с функциональными группами дано в работах [10, 11], ниже сформулированы краткие принципы такого подхода. Для оценки эффективной энергии можно использовать любую другую корреляционную теорию, ее связь с приведенной выше формальной теорией адсорбции макромолекул осуществляется аналогично. Вместе с тем теория Снайдера имеет в своей основе простую лэнгмюровскую модель адсорбции компонентов растворителя и весьма просто “вписывается” в рассматриваемую решеточную модель адсорбции цепи.

Имея в виду приложение модели к разделению пептидов, в первую очередь необходимо определить зависимость эффективной энергии от состава бинарного растворителя. Для простоты зафиксируем тип адсорбента (обращенная фаза типа $-C_{18}$) и компоненты бинарного растворителя (для пептидов обычно это вода и ацетонитрил с добавками 0.1–0.2% трифторуксусной кислоты, так, чтобы pH составлял 2.0).

В силу малости средней концентрации мономеров в клубке весьма эффективным оказывается применение приближения системы разорванных звеньев [1]. Энергия взаимодействия звена с поверхностью принимается такой же, как и для его низкомолекулярного аналога. Эта энергия ε отражает равновесие в многокомпонентной системе звено–поверхность–растворитель. В соответствии с теорией Снайдера ее можно представить в виде

$$\varepsilon = X^0 - \varepsilon_0(N_B) \qquad (9)$$

Здесь X^0 – абсолютная энергия взаимодействия звена с поверхностью, $\varepsilon_0(N_B)$ – энергия десорбции растворителя (обычно называемая его элюирующей силой), зависящая от состава N_B (мольной доли компонента B бинарного растворителя A – B). Уравнение (9), основанное на пренебрежении взаимодействием звеньев с растворителем и молекул растворителя друг с другом, достаточно хорошо обосновано для полярных адсорбентов типа силикагеля. Для обращенной фазы возможно, что такое упрощение не столь хорошо обосновано. Однако надо иметь в виду, что в нашем случае корреляционная теория применяется в рамках упрощенной модели цепи. Усложнение только корреляционной теории и включение в нее взаимодействий в растворе без соответствующего усложнения, в том числе и модели цепи, вряд ли оправдано. Можно сказать, что выражение (9) для эффективной энергии просто постулируется, не вдаваясь в его физическое обоснование.

Рассмотрим цепь блужданий на решетке в бинарном растворителе с компонентами A (вода) и B (ацетонитрил). Модель предполагает короткодействующее (точечное) взаимодействие звена с поверхностью, ограниченное размером порядка

размера звена $a \approx 10$ Å. Попадание звена на поверхность вызывает десорбцию либо молекул А, либо молекул В.

В растворе вся поверхность занята молекулами растворителя. В силу малости средней концентрации звеньев в клубке можно предположить, что адсорбция звеньев макромолекулы слабо влияет на равновесное распределение компонентов растворителя на поверхности и в растворе. Тогда усредненная матрица перехода $\langle W \rangle$ может быть представлена в виде

$$\langle W \rangle = (1 - \theta_B) W(X^0 - \varepsilon_A) + \theta_B W(X^0 - \varepsilon_B),$$

где θ_B – степень заполнения поверхности компонентом В. Легко заметить, что $\langle W \rangle$ есть

$$\langle W \rangle = W(\varepsilon^{\text{eff}}) = W(X^0 - \varepsilon_{AB})$$

Здесь

$$\varepsilon_{AB} = \varepsilon_A - \ln[(1 - \theta_B) + \theta_B \exp(\varepsilon_A - \varepsilon_B)],$$

а ε_A и ε_B – соответствующие элюирующие силы "чистых" компонентов А и В. Следовательно, в бинарном растворителе цепь представляется блужданием по решетке с матрицей перехода, имеющей ту же структуру, что и в однокомпонентном растворителе, но с заменой элюирующей силы на эффективную величину ε_{AB}. Введем константу равновесия компонентов растворителя на поверхности:

$$K(P, T) = \frac{\theta_B(1 - N_B)}{(1 - \theta_B)N_B} = \exp(\varepsilon_B - \varepsilon_A)$$

Тогда для элюирующей силы смеси получаем

$$\varepsilon_{AB} = \varepsilon_A + \ln[1 - N_B + N_B \exp(\varepsilon_B - \varepsilon_A)] \qquad (10)$$

Это есть уравнение Снайдера [15] для элюирующей силы бинарного растворителя. Таким образом, изменение состава растворителя приводит к изменению эффективной энергии адсорбции звена цепи. Корреляционная теория позволяет непрерывным образом описать переход от адсорбции к эксклюзии через критический режим при изменении состава растворителя и связанные с данным переходом изменения в характере разделения макромолекул.

Для применения корреляционной теории и описания характера разделения макромолекул при любых изменениях состава растворителя необходимо определить три основных феноменологических параметра: энергию адсорбции звена X^0 и элюирующие силы растворителей ε_A и ε_B. Для этого необходимо исследовать переход от эксклюзионного режима к адсорбционному при нескольких фиксированных составах бинарного растворителя. Фактически для определения параметров корреляционной теории достаточно трех составов, один из которых соответствует критическому режиму, а два других – адсорбционному и эксклюзионному. Критический состав N_{cr} дает простейшее уравнение, связывающее феноменологические параметры модели:

$$\varepsilon_{cr} = X^0 - \varepsilon_{AB}(N_{cr}) = \ln 6/5 \approx 0.18$$

При этом $K_d = 1.0$ и $V_R = V_0 + V_p$. Для других составов необходимо рассчитывать V_R по уравнениям (1), (7), (10) и сравнивать их с экспериментально наблюдаемыми величинами. Варьируя X^0, ε_A, ε_B и добиваясь наилучшего совпадения теории и эксперимента, оказывается возможным определение параметров модели, необходимых для описания с хорошей точностью перехода от эксклюзии к адсорбции. Знание этих параметров дает возможность предсказывать особенности разделения макромолекул известной структуры в данном бинарном растворителе А и В при любом его составе и при любом характере изменения состава во времени (градиенте).

Рассмотрим, как эту модель можно применить для предсказания времен удерживания пептидов с разной последовательностью.

ГЕТЕРОПОЛИМЕР И ЭФФЕКТИВНЫЕ ЭНЕРГИИ АДСОРБЦИИ АМИНОКИСЛОТНЫХ ОСТАТКОВ

Принципиальным отличием биомакромолекул от макромолекул синтетических полимеров является гетерогенность их цепей и отсутствие ММР. В рамках предложенной модели гетерогенность цепи учитывается следующим образом:

$$Z = \mathbf{U}^T W(\varepsilon_N) W(\varepsilon_{N-1}) \ldots W(\varepsilon_2) W(\varepsilon_1) \mathbf{P}_0 \qquad (11)$$

Здесь $W(\varepsilon_i)$ – переходная матрица i аминокислотного остатка, имеющего энергию взаимодей-

ствия с поверхностью ε_i. Для определения коэффициента распределения теперь необходимо знать не только степень полимеризации пептида, но и последовательность аминокислотных остатков в его цепи, его "текст" $\{S\}$.

Уже сама форма записи статистической суммы в виде (11) позволяет сделать принципиальный вывод о ее зависимости от последовательности составляющих цепь аминокислотных остатков. Переходные матрицы $W(\varepsilon_i)$ некоммутативны:

$$W_i W_j \neq W_j W_i$$

и цепи, имеющие абсолютно одинаковый аминокислотный состав, но различающиеся характером чередования звеньев, могут иметь разные коэффициенты распределения. Следовательно, предлагаемая модель органически содержит в себе различие адсорбционных свойств биомакромолекул, отличающихся последовательностью составляющих их аминокислотных остатков.

Запись эффективной энергии взаимодействия ε_{AB} в виде уравнения (10) и "расцепление" свойств звена и растворителя позволяют применить корреляционную теорию и для гетерополимеров. Для описания разделения биомакромолекул по их первичной последовательности $\{S\}$ необходимо задать последовательность феноменологических параметров $\{X_i^0\}$, характеризующих эффективное взаимодействие аминокислотных остатков цепи с поверхностью (будем называть это адсорбционным энергетическим профилем последовательности). Указанные параметры определяются экспериментально, после чего модель позволяет оценить объем удерживания пептида с любым известным "текстом" $\{S\}$.

Наиболее простой способ определения эффективных энергий адсорбции аминокислотных остатков – исследование перехода от эксклюзии к адсорбции и определение критических точек для синтетических гомополимеров полиаминокислот. Однако далеко не все полиаминокислоты можно синтезировать, кроме того, многие из них не растворимы в смеси вода–ацетонитрил. Тем не менее, достаточно лишь для одной растворимой полиаминокислоты i экспериментально определить эффективную энергию адсорбции X_i^0 остатка и константы растворителей ε_A и ε_B. Затем, заменяя в этой последовательности всего одну, например, крайнюю аминокислоту, можно найти эффективные энергии взаимодействия $\{X_i^0\}$ и для всех других аминокислотных остатков.

Идейно такая постановка задачи аналогична задаче об адсорбции макромолекул с одной концевой функциональной группой. В критических условиях для растворимой полиаминокислоты, имеющей в последовательности на конце N другую аминокислоту с энергией адсорбции ε_N, коэффициент распределения K_d однозначно связан с разностью эффективных энергий взаимодействия этих аминокислот (см. выражение (6)):

$$\begin{aligned} K_d &= \frac{1}{D}(\mathbf{U}^T W_N(\varepsilon_N) W^{N-1}(\varepsilon_i = \varepsilon_{cr})\mathbf{P}_0) = \\ &= \frac{1}{D}(\mathbf{U}^T W_N(\varepsilon_N)\mathbf{P}_0) = 1 + \frac{2}{D}(e^{X_N^0 - X_i^0} - 1) \end{aligned} \quad (12)$$

В предлагаемой корреляционной теории параметры растворителя ε_A, ε_B не зависят от свойств макромолекулы, они предполагаются одинаковыми для макромолекул любой природы. Эти параметры могут быть определены вообще независимо от пептидов, например, по исследованию перехода от эксклюзии к адсорбции макромолекул полиэтиленоксида.

Для завершения построения корреляционной теории необходимо учесть различие адсорбционных свойств адсорбентов одного типа (например $-C_{18}$) в разных колонках или одного и того же адсорбента (одной колонки) со временем. Ясно, что активность колонки со временем меняется, что в обычной хроматографии низкомолекулярных соединений учитывается коррекцией наблюдаемых объемов удерживания на объем удерживания известного стандартного вещества. Такой же подход применим и для макромолекул: для эффективной энергии взаимодействия можно записать

$$\varepsilon = \alpha(X^0 - \varepsilon_{AB})$$

Параметр α интерпретируется, аналогично теории Снайдера, как "активность" адсорбента и определяется по времени удерживания стандартного пептида с известной последовательностью аминокислотных остатков.

Кроме эффективных энергий адсорбции аминокислотных остатков в корреляционную теорию необходимо включить энергию адсорбции концевых групп $X^0_{N,C}$, а также энергию адсорбции модифицированных аминокислотных остатков $X^0_м$ для предсказания времен удерживания модифицированных пептидов.

Прежде чем приступать к проверке, насколько адекватно предлагаемая модель описывает существующие экспериментальные данные по хроматографии пептидов, несколько переформулируем ее. Примем, что цепь пептида начинается справа налево (с С-конца к N-концу). Будем считать первым мономером решеточной цепи первый аминокислотный остаток с С-конца. Тогда "стартовый" вектор цепи $\mathbf{P}_0$, описывающий распределение первого звена в поре, будет иметь вид

$$\mathbf{P}_0 = \begin{bmatrix} e^{\varepsilon_1} \\ 1 \\ 1 \\ \cdots \\ e^{\varepsilon_1} \end{bmatrix}$$

Статистическая сумма пептида с заданным "текстом" $\{S\}$ общей длиной N запишется следующим образом:

$$Z_p(\{S\}) = \mathbf{U}^T \prod_{i=2}^{N} W(\varepsilon_i)\mathbf{P}_0 \qquad (13)$$

Обычно в корреляционной теории выбирается наиболее слабый растворитель (пентан для нормальной фазы или вода для обращенной фазы), для которого элюирующая сила полагается равной нулю ($\varepsilon_A = 0$). Такая нормировка ничего не меняет, поскольку на изменение элюирующей силы от состава растворителя влияет лишь разность $\varepsilon_B - \varepsilon_A$. Соответствующей перенормировкой энергий взаимодействия можно всегда выбрать элюирующую силу одного из компонентов (более слабого) равной нулю. Будем считать такую нормировку выполненной, так что элюирующая сила слабого компонента – воды $\varepsilon_A = 0$.

Наконец, для определения объема удерживания при градиенте состава растворителя интеграл (2) удобно записать в дискретном виде, аппроксимируя непрерывную функцию $K_d(V)$ ступенчатой $K_d(V_i)$ где V_i – порция растворителя постоянного состава:

$$V_R - V_0 = \sum_{i=1}^{n-1} V_i + K_d(V_n)V_p\left(1 - \sum_{i=1}^{n-1}\frac{V_i}{K_d(V_i)V_p}\right) \qquad (14)$$

Здесь n – номер порции растворителя, в котором макромолекула выходит из колонки, определяемый условием

$$\sum_{i=1}^{n-1}\frac{1}{K_d(V_i)V_p} < 1 < \sum_{i=1}^{n}\frac{1}{K_d(V_i)V_p}$$

Применим модель для описания экспериментальных данных по разделению пептидов, представленных в серии работ [16–19].

В этих работах также предложен корреляционный подход для предсказания объемов удерживания пептидов. Он основывается на принципе аддитивности вкладов аминокислотных остатков во время удерживания пептида:

$$t_R = \sum_i n_i CR_i + t_0, \qquad (15)$$

где CR_i – коэффициент удерживания i-го типа аминокислотного остатка, число которых n_i (степень полимеризации пептида $N = \sum_i n_i$). Параметр t_0 позволяет учесть небольшие различия в свойствах адсорбентов (активность) и определяется по стандартам S_1–S_5 (Peptide retention standards, Pierce Biotechnology Inc.). Коэффициенты удерживания находятся экспериментально по модельным синтетическим пептидам для обращенной фазы, бинарного растворителя вода (А) – ацетонитрил (В) с добавками трифторуксусной кислоты и pH 2.0, в градиенте 0–100 об. % В с наклоном 1 об. % В/мин. Стандартная скорость подачи растворителя 1 мл/мин. Теоретические расчеты, представленные ниже, предполагают эти условия, если не оговаривается иное.

Уравнение (15) соответствует приближению к описанию разделения пептидов "со стороны" низкомолекулярных соединений. Очевидно, что оно не содержит информацию о последовательности цепи $\{S\}$, а только лишь о ее аминокислотном составе. Такое приближение достаточно хорошо

обосновано для коротких пептидов, которые адсорбируются на поверхности всеми звеньями.

При увеличении длины цепи аддитивность должна нарушаться, что связано с "включением" энтропии цепи и появлением в конфигурации адсорбированной цепи петель и хвостов, не имеющих контакта с поверхностью. Для учета этого обстоятельства в уравнение (15) вводятся дополнительные корреляционные поправки [18], также не имеющие физического смысла. Более сложные варианты такого подхода не ограничиваются линейной частью, а используют в уравнении (15) полиномы и, следовательно, дополнительные наборы корректирующих коэффициентов.

Как будет показано ниже, наблюдающиеся экспериментально отклонения от аддитивности, возникающие при увеличении длины цепи, автоматически вытекают из предлагаемой нами модели и не требуют введения дополнительных поправок. Кроме того, она в отличие от уравнения (15) или его полиномиальных аналогов явно учитывает не только аминокислотный состав, но и последовательность цепи $\{S\}$.

Модель цепи блужданий соответствует принципу аддитивности в предельных случаях коротких цепей или очень сильной энергии адсорбции звеньев $\varepsilon_i \gg 1$. При этом цепь фактически находится в единственном основном состоянии, когда она полностью распластана на поверхности и взаимодействие зависит от ее аминокислотного состава, а не от последовательности. В градиенте растворителя при переходе от адсорбционного к эксклюзионному режиму даже короткая макромолекула не взаимодействует с поверхностью всеми звеньями. Из-за вклада других состояний цепи должна появляться зависимость ее времени удерживания от последовательности. Данный эффект в общем случае не очень велик, и целью работы является оценка его масштаба, который, очевидно, будет зависеть от конкретной последовательности звеньев в цепи. Такие оценки при корректном определении феноменологических параметров модели могут давать количественное представление о возможностях хроматографии для решения разных задач протеомики.

СРАВНЕНИЕ МОДЕЛИ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

Опишем в рамках предлагаемой модели совокупность экспериментальных данных работ [16–19]. В расчетах по уравнениям (7), (13), (14) необходимо задать константы колонки V_0 и V_p, а также размер пор адсорбента D. Поскольку указанные параметры в работах [16–19] не определялись экспериментально, мы приняли для них следующие величины: $V_0 \approx V_P \approx 1.3$ мл для колонки 4.1×250 мм и ≈ 1.7 мл для колонок 4.6×250 мм. Размер пор D, выраженный в единицах звеньев, принят $D = 30$ для адсорбентов с порами 300 Å и 10 для пор 100 Å. Обозначения аминокислотных остатков, используемые ниже, соответствуют общепринятым.

Использованные в работе [16] модели пептидов Ac–GXXLLLKK–amid, где X – аминокислотный остаток, позволяют из экспериментальных хроматографических данных по их разделению определить необходимую шкалу энергий X_i^0.

Параметры растворителя $\varepsilon_A = 0$ и $\varepsilon_B = 2.40$ выбирались такими, чтобы совокупность экспериментальных времен удерживания модельных пептидов при найденных величинах X_i^0, а также пептидов разной длины описывалась наилучшим образом. При этом энергии концевых групп Ac– (CH_3–CO–) и –amide (–CO–NH_2) принимались равными нулю ($\varepsilon_{Ac-} = \varepsilon_{-amide} = 0$), что является естественным приближением для взаимодействия этих групп с обращенной фазой.

Энергия X_i^0 определялась следующим образом. На первом этапе варьированием энергий X_K^0, X_G^0, X_L^0 добивались совпадения экспериментальных и расчетных объемов удерживания для трех основных моделей:

Ac–GGGLLLKK–amid, Ac–GLLLLLKK–amid,

Ac–GKKLLLKK–amid

Это дает возможность найти энергии адсорбции остатков аминокислот K, G, L, содержащихся в трех модельных соединениях. Затем, варьированием уже только одной энергии X_i^0, из объемов удерживания оставшихся моделей определялись

все остальные энергии. Найденная таким образом шкала энергий, которая является основой для всех последующих расчетов, приведена ниже и на диаграмме рис. 3.

K	H	R	N	G	S	Q	D	T	E
0.266	0.386	0.516	0.614	0.656	0.698	0.746	0.781	0.876	0.984
A	P	C	Y	V	M	I	L	F	W
1.143	1.143	1.296	1.686	1.751	1.822	2.156	2.298	2.319	2.436

Если пептиды имеют другие концевые группы (H_2N–, –COOH), то их наличие меняет энергию адсорбции концевых аминокислотных остатков: $X_N = X_N^0 + \varepsilon_{H_2N-}$, $X_C = X_C^0 + \varepsilon_{-COOH}$. Использованные в работе [16] модели Y–GLLLLKK–Z, где Y, Z – разные типы концевых групп, без труда позволяют найти $\varepsilon_{H_2N-} = -1.69$ и $\varepsilon_{-COOH} = -0.3$.

Наконец, активность колонки α определялась из времени удерживания стандарта S_4, который был использован в работах [16–19] также для подстройки времен удерживания.

Для начала рассмотрим зависимость объемов удерживания от длины цепи и рассчитаем объемы удерживания пептидов, приведенных в табл. 1 и на рис. 4. Как видно, модель дает правильную зависимость изменения объемов удерживания при увеличении длины цепи и весьма точно описывает экспериментальные данные работы [18] без дополнительных корреляционных коэффициентов, не имеющих физического смысла. Очевидно, что наблюдающаяся нелинейность связана именно с энтропией цепи и вытекает из свойств модели.

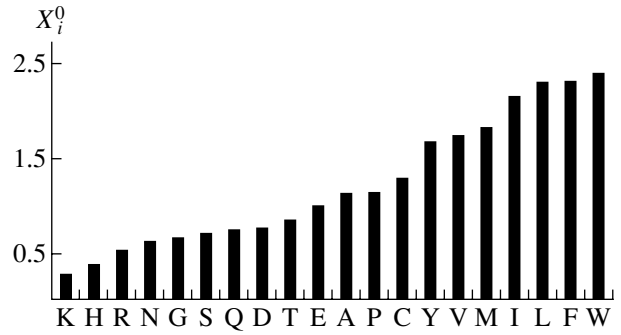


Рис. 3. Диаграмма энергий взаимодействия X_i^0 аминокислотных остатков с поверхностью обращенной фазы $-C_{18}$. Обозначения аминокислотных остатков соответствуют стандартным.

Следует сказать, что пептиды, приведенные в табл. 1, – это, фактически, гомополимеры, хотя и со сложной структурой повторяющейся единицы. Поэтому для них, как и для обычных гомополимеров, должны существовать критические точки, в которых зависимость времен удерживания от длины исчезает. Для примера мы рассчитали критический состав воды и ацетонитрила, вблизи которого для этих пептидов должна пропадать зависимость разделения от длины цепи: N_{cr} = 29.5 об. % B (1–6), 32.5 об. % B (7–11), 48.5 об. % B (12–17), 61.0 об. % B (18–20). Экспериментальное исследование адсорбционного перехода для этих пептидов и обнаружение критических точек, в которой исчезает зависимость от длины цепи, может служить серьезным дополнительным аргументом в пользу предлагаемой модели и ее физической сущности. Кроме того, такое исследование позволяет определить энергию взаимодействия концевых групп Ac– и –amide. Мы положили значение этой энергии равным нулю, что может быть не совсем верно. С другой стороны, отклонение наблюдаемых зависимостей от предсказаний теории позволит понять, в каких направлениях она должна быть усовершенствована.

На рис. 5 показано изменение объемов удерживания стандартов S_1–S_5 (табл. 2) при изменении наклона градиента. Общая формула стандартов S_2–S_5 следующая: Ac–RGXXGLGLGK–amid. Остатки XX в общей формуле есть GG в стандарте S_2, AG (S_3), VG (S_4) и VV (S_5). Стандарт S_1 имеет ту же последовательность, что и S_3, однако вместо концевой группы Ac– у него концевая группа H_2N–.

Очевидно, что уменьшение наклона градиента увеличивает объемы удерживания. Как видно, и в этом случае имеем качественное согласие теории с экспериментом [17].

На рис. 6 и в табл. 3 представлены результаты расчета и экспериментальные данные для ряда

Таблица 1. Расчетные и наблюдаемые [18] времена удерживания синтетических пептидов разной длины на обращенной фазе $-C_{18}$, ($\alpha = 1.092$)

Пептид, №	Строение пептида	$t_{R_{набл}}$, мин	$t_{R_{теор}}$, мин
1	Ac–$(GKGLG)_1$–amide	10.0	6.8
2	Ac–$(GKGLG)_2$–amide	16.6	15.2
3	Ac–$(GKGLG)_4$–amide	21.9	22.8
4	Ac–$(GKGLG)_6$–amide	24.4	25.5
5	Ac–$(GKGLG)_8$–amide	26.6	27.1
6	Ac–$(GKGLG)_{10}$–amide	27.8	28.1
7	Ac–$(GLGAKGAGVG)_1$–amide	16.1	17.5
8	Ac–$(GLGAKGAGVG)_2$–amide	22.1	25.3
9	Ac–$(GLGAKGAGVG)_3$–amide	25.1	28.2
10	Ac–$(GLGAKGAGVG)_4$–amide	26.8	29.7
11	Ac–$(GLGAKGAGVG)_5$–amide	28.0	30.7
12	Ac–$(LGLKA)_1$–amide	18.3	15.7
13	Ac–$(LGLKA)_2$–amide	29.7	31.0
14	Ac–$(LGLKA)_4$–amide	39.9	40.3
15	Ac–$(LGLKA)_6$–amide	44.6	43.7
16	Ac–$(LGLKA)_8$–amide	48.4	45.4
17	Ac–$(LGLKA)_{10}$–amide	56.0	46.4
18	Ac–$(LGLKL)_1$–amide	25.2	22.8
19	Ac–$(LGLKL)_2$–amide	38.5	40.6
20	Ac–$(LGLKL)_4$–amide	49.8	50.8

пептидов, взятых из работы [17]. Для этих соединений согласие теории и эксперимента хуже, и наблюдается определенный разброс, который связан в том числе и с тем, что мы не учитывали различия в активности поверхности для разных колонок. По-видимому, авторы работы [17] проводили такую коррекцию по стандарту S_4, однако первичная информация о времени удерживания такого стандарта, необходимая для определения активности, в работе не приводится. Тем не менее, даже без стандартизации колонок и условий разделения для всех случаев модель правильно описывает тенденции и масштаб изменения объемов удерживания при изменении последовательности цепи пептида.

Отметим, что пептиды, исследованные в работе [17], дают возможность оценить зависимость времени удерживания от слабой "дефектности" последовательности (перестановки нескольких остатков в цепи). В частности, пептидами с переставленным остатками являются следующие пары образцов: (20, 22), (39, 42), (40, 41), (35, 44) и (45, 46). Любой вариант аддитивной модели дает одинаковый объем удерживания для указанных пар. Напротив, предлагаемая нами модель даже для коротких цепей предсказывает небольшие различия во времени удерживании, связанные с перестановкой остатков (слабыми различиями в "текстах"). Масштаб этой зависимости определяется как конкретной последовательностью, так и типом "переставляемых" остатков, но важно отметить сам факт того, что модель "видит" перестановку.

Экспериментальное разделение последовательностей с переставленными аминокислотами должно наблюдаться только для пары (20, 22). Это не удивительно, поскольку перестановки в данной паре "разрушают" блок сильно взаимодействующих остатков L. Для других пар разделение в экспериментальных условиях работы [17] невозможно. Вместе с тем предсказываемые небольшие различия во временах удерживания пептидов коррелируют с наблюдаемыми временами удерживания. Наконец, следует отметить, что невозможность разделения пар не является принципиальной: изменяя градиент или проводя хроматографирование в изократическом режиме, можно добиться их разделения. Например, при

Таблица 2. Расчетные времена удерживания синтетических пептидов $S_1 \ldots S_5$ на обращенной фазе $-C_{18}$ ($\alpha = 1.06$) для разного градиента состава растворителя

v, об. % В/мин	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
4	6.9	7.2	7.6	8.2	9.3
2	9.6	10.3	11.1	12.2	14.4
1	13.7	15.1	16.7	18.8	23.2
0.5	19.6	22.5	25.5	29.6	38.0

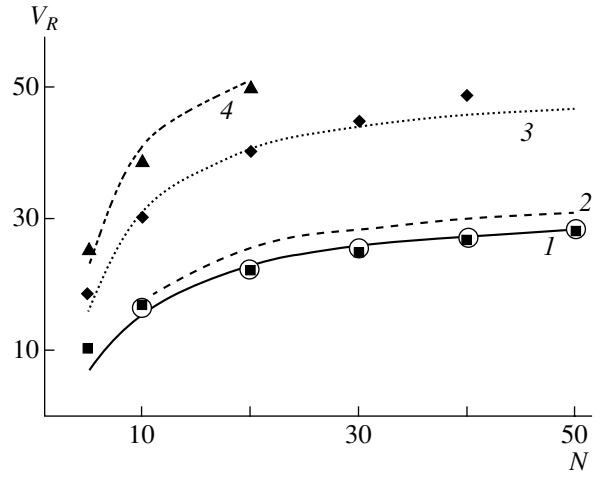


Рис. 4. Зависимость объема удерживания от длины цепи пептидов. Точками обозначены экспериментальные значения [18], кривыми – расчетные для структур 1–6 (*1*), 7–11 (*2*), 12–17 (*3*), 18–20 (*4*) (табл. 1).

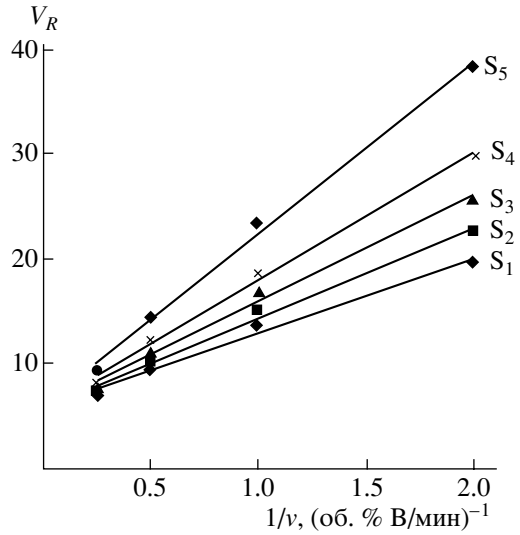


Рис. 5. Зависимость объема удерживания от наклона линейного градиента бинарного растворителя вода–ацетонитрил для стандартов S_1–S_5 (табл. 2). v – скорость изменения компонента В.

уменьшении наклона градиента В до 0.25 об. % В/мин расчетный объем удерживания пары (39, 40) становится соответственно 38.2 и 37.1 мл, что может оказаться вполне достаточно для их разделения.

Таким образом, предложенная модель разделения пептидов, учитывающая связанность звеньев в цепь, в общем правильно и непротиворечиво описывает совокупность экспериментальных данных работ [16–19]. В отличие от альтернативных подходов, эта модель основана на простой физической картине адсорбции макромолекул, имеющей весьма надежное экспериментальное обоснование в хроматографии синтетических полимеров. Как и в случае с синтетическими полимерами, модель правильно схватывает суть явления и при корректном определении феноменологических параметров впервые дает возможность оценить времена удерживания пептидов, различающихся расположением звеньев в цепи, и осуществить выбор оптимальных условий разделения, необходимых для "чтения" аминокислотных последовательностей.

Примем, что предложенная модель соответствует действительности, и рассмотрим, как тонкие различия в первичной структуре пептидов могут проявляться в хроматографии.

В качестве первого примера возьмем так называемые перевернутые, зеркальные последовательности GEADALNLLDGGYIYTAG и GATYIYGGDLNLADAEG. Очевидно, что разделение таких последовательностей не следует из аддитивной модели (15). Не вытекает оно и из предлагаемой нами модели. Однако, если эти последовательности содержат разные концевые группы, отличающиеся энергией взаимодействия с поверхностью (например, NH_2– ~~~ –amide), то картина полностью меняется. Наша модель предсказывает разделение указанных выше последовательностей, отличающихся перестановкой концевых групп.

Различие во взаимодействии зеркальных последовательностей с переставленными концевыми группами есть следствие связанности аминокислотных остатков в цепь. Концевая группа меняет условия взаимодействия с поверхностью не только крайних звеньев, но в том числе и удаленных по цепи аминокислот. Поскольку в зеркальных последовательностях концевая группа H_2N– находится в разном окружении аминокислотных остатков, ее вклад в общую энергию взаимодействия пептидов оказывается различным.

Проанализируем этот вопрос количественно. На рис. 7а показан энергетический профиль "текста" рассматриваемых зеркальных пептидов. Перестановка концевых групп приводит к неболь-

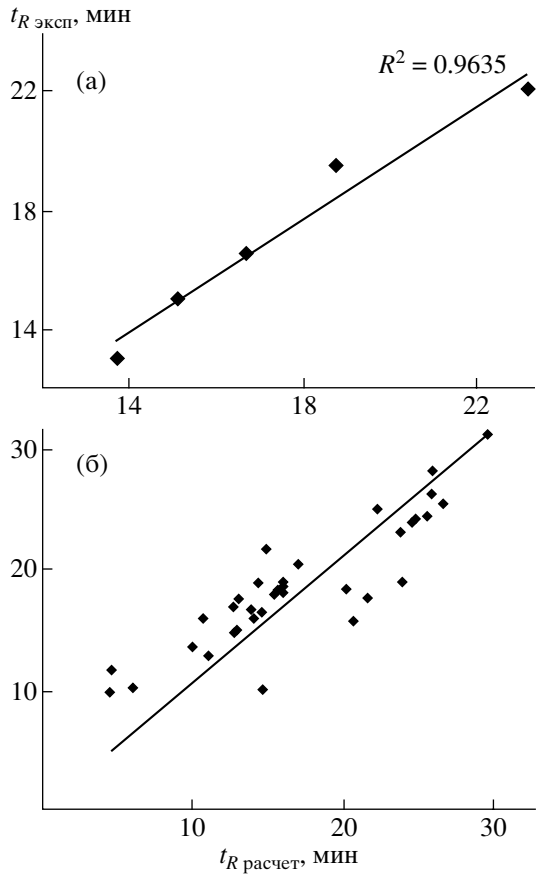


Рис. 6. Корреляция между расчетными и экспериментальными [17] временами удерживания стандартов пептидов S_1–S_5 (а) и пептидов (б) (табл. 3).

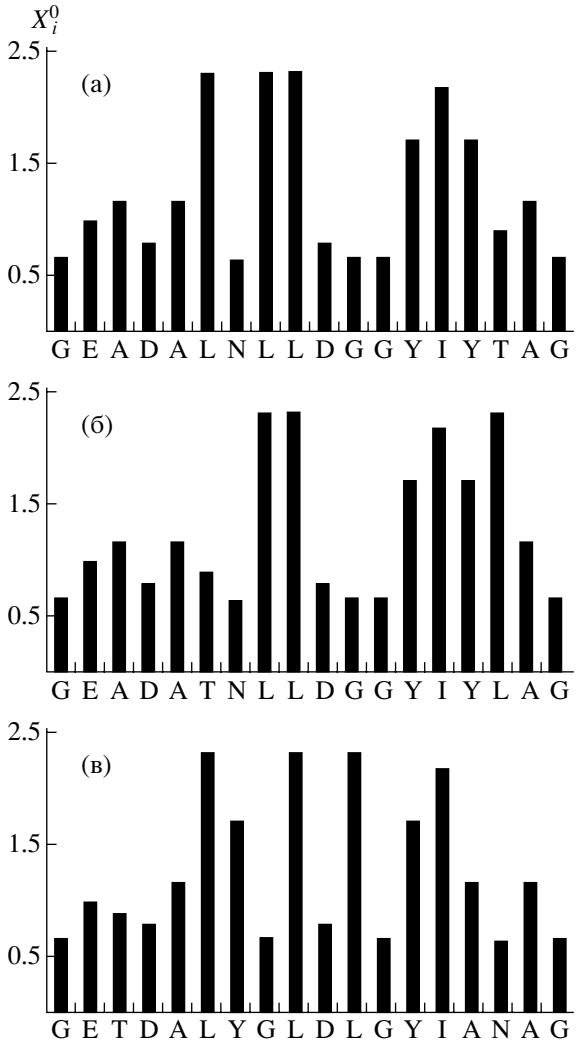


Рис. 7. Энергетический профиль пептида GEADALNLLDGGYIYTAG (а), и результат перестановки аминокислотных остатков, приводящей к асимметричному (б) и симметричному (в) профилю.

шой разности объемов удерживания $\Delta V_R = 0.3$ мл, достаточной для ее экспериментального обнаружения на современных высокоэффективных колонках. Очевидно, что различие в удерживании связано с асимметрией энергетического профиля правой и левой части "текста". Если переставить аминокислотные остатки и увеличить асимметрию энергетического профиля (рис. 7б), то перестановка концевых групп приведет к заметно большему различию во времени удерживания зеркальных "текстов", $\Delta V_R = 1.1$ мл. Напротив, симметризация профиля (рис. 7в) делает перестановку концевых групп в зеркальных последовательностях незаметной, $\Delta V_R = 0.08$ мл. В вырожденном случае однородного гомополимера перестановка концевых групп, очевидно, не влияет на объем удерживания.

Рассмотрим теперь пептиды, содержащие остатки лейцина L и изолейцина I. Такие пептиды характеризуются тем, что современные методы масс-спектрометрии из-за одинаковой массы изомеров не позволяют их идентифицировать ни по макромолекулярному иону, ни по спектрам фрагментации. Вместе с тем хроматография дает возможность разделять такие макромолекулы. В качестве примера рассмотрим стандарт S_5 с текстом Ac–RGVVGLGLGK–amide и заменим последовательно все остатки лейцина L на изолейцин I. Теория предсказывает разделение таких последовательностей в градиенте с наклоном 0.5 об. % B/мин (рис. 8).

Исследуем, до какой степени предложенная модель может использоваться для "чтения тек-

Таблица 3. Расчетные и наблюдаемые [17] времена удерживания синтетических пептидов разной длины и последовательности, а также с различными концевыми группами на обращенной фазе $-C_{18}$ ($\alpha = 1.0$)

Пептид, №	Строение пептида	$t_{R_{набл}}$, мин	$t_{R_{теор}}$, мин
10	H_2N–(FFGLM)–amide	20.28	18.20
11	Ac–(KGLGLK)–amide	14.64	9.94
20	Ac–(KGLLLGK)–amide	23.93	18.94
21	Ac–(KKLLLKK)–amide	20.73	15.62
22	Ac–(KLGLGLK)–amide	21.67	17.66
23	H_2N–(DYMGWMDF)–OH	26.78	25.40
24	Ac–(TDLLAGGK)–amide	13.99	16.68
25	H_2N–(TDLLAGGK)–amide	4.68	11.71
26	Ac–(TDGLAGGK)–amide	4.57	9.90
27	Ac–(GAKLEAKG)–amide	6.08	10.03
28	Ac–(TDLLGGGK)–amide	12.87	14.63
30	H_2N–(HKTDSFVGLM)–amide	14.91	21.63
31	H_2N–(DMHDFFVGLM)–amide	29.75	31.13
32	H_2N–(VQAAIDYING)–OH	17.06	20.48
33	H_2N–(RPKPQQFFGLM)–amide	26.03	26.20
34	H_2N–(DVPKSDQFVGLM)–amide	22.36	24.90
35	Ac–(GKFKGPPLRRVR)–amide	16.16	18.31
36	H_2N–(GGFKRPPLRRVR)–amide	14.18	15.92
37	Ac–(GKFKRPPLRRVR)–amide	15.94	17.90
38	Ac–(GKGKRPPLRRVR)–amide	10.03	13.53
39	Ac–(GKFGRPPLRRVR)–amide	16.02	19.03
40	Ac–(GKFKRGPLRRVR)–amide	14.63	16.42
41	Ac–(GKFKRPGLRRVR)–amide	14.55	16.33
42	Ac–(GGFKRPPLRRVR)–amide	16.01	18.93
43	Ac–(GKFKRPPGRRVR)–amide	11.12	12.81
44	Ac–(GKFKRPPLRGVR)–amide	15.73	18.32
45	Ac–(GKFKRPPLGRVR)–amide	16.01	18.33
46	Ac–(GKFKRPPLRRVG)–amide	15.59	18.27
47	Ac–(GKFKRPPLRRGR)–amide	12.89	14.94
48	Ac–(VSKTQTSQVAPA)–amide	12.76	16.92
49	Ac–(VSKTETSQVAPA)–amide	13.07	17.58
50	Ac–(VSKTATSQVAPA)–amide	15.51	18.04
51	Ac–(ASKTETSQVAPA)–amide	10.72	15.98
52	Ac–(DRNAEGYIDAEEL)–amide	25.67	24.35
53	Ac–(NRNANGYIDAEEL)–amide	23.85	23.05
54	Ac–(NRDADGYIDAEEL)–amide	24.72	23.85
55	Ac–(DRDADGYIDAEEL)–amide	24.98	24.16
56	Ac–(SDQEKRKQIASVRGL)–amide	15.47	17.96
57	H_2N–(AGCKNFFWKTFTSC)–OH	26.03	28.15
58	Ac–$(GAKLEAKG)_2$–amide	14.40	18.87

Примечание. Номера пептидов взяты из работы [17].

ста" пептида. Определим, как объем удерживания зависит от всевозможных перестановок аминокислотных остатков в цепи полипептида. Снова возьмем стандарт S_5 и найдем, насколько плотно разные последовательности цепей с одним и тем же аминокислотным составом распределены по объему удерживания.

Стандарт S_5 состоит из $N = 10$ аминокислотных остатков общей формулы $G_4L_2V_2KR$. Такая структура может образовать следующее количество разных последовательностей:

$$\frac{n!}{\prod_i n_i!} = 37800$$

Применяя уравнения (13) и (14) ко всем "текстам", можно определить для каждого из них объем удерживания. При стандартном градиенте 1 об. % В/мин объем удерживания распределен в интервале от $V_{R\min} = 8.56$ мл до $V_{R\max} = 9.88$ мл. Максимальной величине соответствует структура RKGGGGVLLV, а минимальной – LRGVGGVGKL.

Плотность распределения последовательностей стандарта S_5 представлена на рис. 9. Как видно, это распределение в интервале от $V_{R\min}$ до $V_{R\max}$ очень неравномерно, что очевидно. Редко встречающиеся последовательности, в которых "сильные" остатки $X_i^0 > 1$ (правая половина диаграммы на рис. 3) образуют блоки, имеют заметно большие времена удерживания, чем последовательности, в которых "сильные" и "слабые" $X_i^0 < 1$ остатки (левая половина диаграммы на рис. 3) перемешаны по цепи. В целом область распределения последовательностей по объему удерживания заметно больше, чем типичная ширина хроматографического пика для колонки с эффективностью $N_{\text{eff}} = 5000$. Таким образом, точное определение времени удерживания значительно сокращает число возможных последовательностей-"кандидатов". Однако количество таких последовательностей все-таки остается достаточно большим, что не дает возможности "прочитать текст" и однозначно определить последовательность искомой цепи S_5. Для этого необходимо дополнять хроматографические измерения данными масс-спектрометрии.

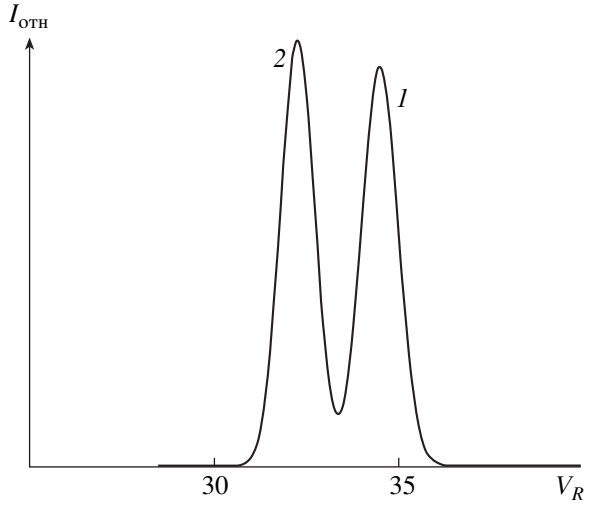


Рис. 8. Теоретические хроматограммы пептида S_5, Ac–RGVVGLGLGK–amide (*1*) и пептида, в котором лейцин L заменен на изолейцин I (*2*), демонстрирующие возможность их разделения в градиенте с наклоном 0.5 об. % В/мин.

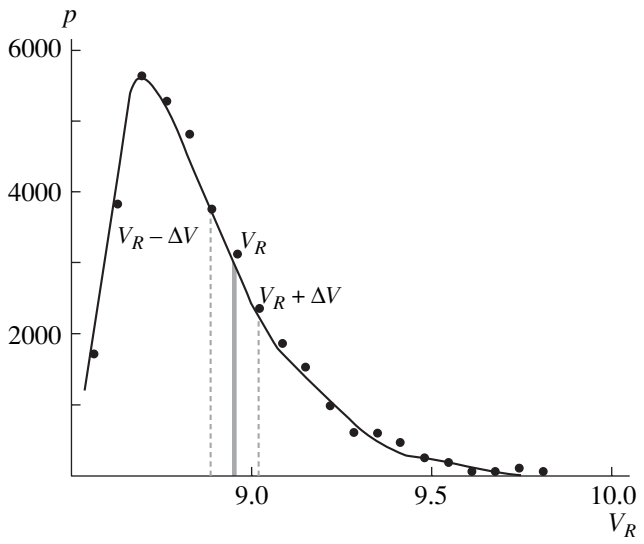


Рис. 9. Плотность распределения последовательностей p по объему удерживания. V_R – удерживаемый объем "искомой" первичной последовательности, ΔV_R – ширина пика на полувысоте; в области $2\Delta V_R$ содержится порядка 800 вариантов последовательностей.

Экспериментальная проверка следствий предложенной модели, а также ее интеграция с масс-спектрометрическими базами данных макромолекулярных ионов и их фрагментов для "чтения" последовательностей будут представлены в следующей части работы.

ОБСУЖДЕНИЕ МОДЕЛИ

Кратко обсудим некоторые особенности предложенной модели, границы применимости и возможные пути ее усовершенствования.

Простота модели и ее практической реализации для предсказания объемов удерживания связаны с пренебрежением взаимодействия звеньев друг с другом и с молекулами растворителя, т.е. с идеальностью модели адсорбирующейся цепи. Ясно, что такое упрощенное представление предназначено в первую очередь для примерной оценки эффектов связывания аминокислотных остатков в цепь. Вместе с тем это приближение достаточно хорошо согласуется и с корреляционной теорией определения эффективной энергии, в которой также пренебрегается взаимодействиями в растворе. Можно сказать, что обе части модели оказываются приближениями одного порядка. Усложнение какой-то одной из этих частей без соответствующего усложнения другой вряд ли оправдано, а последовательное введение взаимодействий в растворе приведет (даже в рамках численного моделирования) к заметному усложнению расчетов и (что более важно) к усложнению экспериментального определения возникающих дополнительно феноменологических параметров.

Сказанное выше относится и к макромолекулам синтетических полимеров, однако, как показывает накопленный экспериментальный опыт, излишняя детализация и усложнение модели разделения за счет взаимодействий в растворителе пока не оправданы. Введение критической точки адсорбции как стандартного состояния корреляционной теории и перенормировка эффективной энергии взаимодействия расширяют возможности модели адсорбции идеальной цепи и позволяют осуществить достаточно точное описание закономерностей разделения сложных макромолекул гомополимеров и сополимеров.

Другим упрощающим обстоятельством является представление о точечном характере взаимодействия аминокислотных остатков с поверхностью. Для преимущественно гидрофобных взаимодействий остатков с поверхностью $-C_{18}$ такое приближение, по-видимому, оправдано. Вместе с

тем многие остатки содержат ионогенные группы, способные ионизоваться в смеси воды и ацетонитрила. В частности, в условиях pH 2.0 группы $-NH_2$ существуют в форме $-NH_3^+$, так что взаимодействие этих групп с поверхностью не носит характер гидрофобного и вряд ли локально. Кроме того, в цепи может быть несколько таких групп, и из-за их электростатического отталкивания часть цепи между ними никак не может быть гауссовой и соответствовать цепи случайных блужданий. Цепь между двумя одноименно заряженным остатками скорее должна рассматриваться как полностью вытянутая палочка, адсорбирующаяся на поверхности целиком. Это "улучшает" условия применимости принципа аддитивности, который, как следует из работ [16–19], во многих случаях дает хорошее предсказание для времени удерживания. Такие усложнения необходимо учитывать при рассмотрении реальных пептидов и интерпретации наблюдаемых экспериментально отклонений от предсказаний в рамках преложенной модели. Однако даже в таком случае мы считаем продуктивным использовать модель случайных блужданий в качестве нулевого приближения и рассматривать отклонения на ее фоне.

Что касается других объемных взаимодействий удаленных по цепи звеньев, сблизившихся в результате изгиба цепи и имеющих преимущественно характер отталкивания, то их влиянием, по-видимому, можно пренебречь. Как показывает опыт хроматографического исследования олигомеров [10, 11], для цепей со степенью полимеризации менее 100 влияние объемных взаимодействий в хороших растворителях не слишком заметно.

Вместе с тем в пептидах могут существовать и другие объемные взаимодействия, энергия которых по порядку величины близка к химической связи, например, сульфидные мостики ~S–S~. Тогда такая связь в процессе взаимодействия с поверхностью не разрушается и накладывает дополнительные ограничения на реализацию равновесных состояний цепи. Если в цепи имеется один мостик, то ее структура имеет вид цикла размером N, к которому "ковалентно" привязаны два хвоста длиной N_1 и N_2. Предложенную модель можно обобщить и на подобные структуры. В этом случае статистическая сумма макромолекулы в поре может быть записана в виде

$$Z \sim \sum_{k=1}^{D} \mathbf{U}^T \prod_{i=1}^{N_1} W(\varepsilon_i)|k\rangle\langle k| \prod_{i=1}^{N} W(\varepsilon_i)|k\rangle\langle k| \prod_{i=1}^{N_2} W(\varepsilon_i)\mathbf{P}_0$$

($|k\rangle$, $\langle k|$ соответственно вектор-столбец и вектор-строка, все элементы которых равны нулю за исключением k-го, равного единице).

В рамках модели никак не учитывается возможное влияние на взаимодействие аминокислотного остатка его ближайших соседей. Например, взаимодействие остатка A "в окружении" остатков H, ~HAH~, может отличаться от того, которым он обладает в окружении L, ~LAL~. Такой учет потребует введения дополнительных поправок к эффективной энергии. Хотя технически это несложно сделать, однако нет оснований вводить поправки без более подробного экспериментального исследования предсказаний модели и ее возможностей для расчета времени удерживания. Возможно, что при более точном сопоставлении теории и эксперимента учет данных поправок будет необходим.

Возможность "чтения текста" аминокислотной последовательности в хроматографии пептидов связана с тонкими эффектами компенсации вблизи поверхности потерь энтропии цепи энергией притяжения. В этом смысле предложенная модель разделения идейно гораздо ближе к критической хроматографии LCCC, нежели к традиционной адсорбционной хроматографии низкомолекулярных соединений. Поэтому естественно называть предложенную модель критической хроматографией биомакромолекул, или BioLCCC. Такое сокращение предполагается использовать в дальнейшем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Принципиальным отличием предложенной модели хроматографии пептидов является то, что в ней явным образом учитывается связанность аминокислотных остатков в цепь, т.е. последовательность. Такой подход дает больше возможностей для понимания характера разделения биомакромолекул. Он значительно глубже аддитивного, применяемого для интерпретации хроматограмм пептидов и предсказания их объема удерживания. Эта модель может быть положена в основу хромато-

графии пептидов, а также применена для совместного использования с масс-спектрометрическими базами данных. Модель дает правильное описание разделения пептидов с разными последовательностями в целом, однако в частностях ее предсказания могут отличаться от экспериментально наблюдаемых объемов удерживания. Это связано с идеализацией как модели цепи пептида и ее адсорбции, так и самой хроматографической системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лифшиц И.М.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1968. Т. 55. № 6. С. 2408.
2. *Lifshits I.M., Grosberg A.Yu., Khokhlov A.R.* // Rev. Mod. Phys. 1978. V. 50. № 3. P. 684.
3. *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
4. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
5. *DiMarzio E.A., Rubin R.J.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 9. P. 4318.
6. *Скворцов А.М., Беленький Б.Г., Ганкина Э.С., Тенников М.Б.* // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 3. С. 678.
7. *Горбунов А.А., Скворцов А.М.* // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1137.
8. *Горшков А.В., Евреинов В.В., Энтелис С.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 524.
9. *Горшков А.В., Евреинов В.В., Энтелис С.Г.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272. № 3. С. 632.
10. *Entelis S.G., Evreinov V.V., Gorshkov A.V.* // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 76. P. 129.
11. *Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузаев А.И.* Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985.
12. *Pasch H., Trathnigg B.* HPLC of Polymers. Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1999.
13. *Горшков А.В., Евреинов В.В.* // 100 лет хроматографии. М.: Наука, 2003. С. 136.
14. *Eisenriegler E., Kremer K., Binder K.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 12. P. 6296.
15. *Snyder L.R.* Principles of Adsorption Chromatography. New York: Marcel Dekker, 1968.
16. *Guo D., Mant C.T., Taneja A.K., Parker J.M.R., Hodges R.* // J. Chromatogr. 1986. V. 359. P. 499.
17. *Guo D., Mant C.T., Taneja A.K., Hodges R.* // J. Chromatogr. 1986. V. 359. P. 519.
18. *Mant C.T., Burke L.T.W., Black J.A., Hodges R.* // J. Chromatogr. 1988. V. 458. P. 193.
19. *Mant C.T., Burke L.T.W., Zhou N.E., Parker R.J.M., Hodges R.* // J. Chromatogr. 1990. V. 485. P. 365.

Applicability of the Critical Chromatography Concept to Proteomics Problems: Dependence of Retention Time on the Sequence of Amino Acids

A. V. Gorshkov[a], V. V. Evreinov[a], I. A. Tarasova[b], and M. V. Gorshkov[b]

[a] *Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

[b] *Institute of Energy Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 38/2, Moscow, 119334 Russia*

e-mail: evreinov@polymer.chph.ras.ru)

Abstract—A peptide separation model based on the technique of liquid chromatography of macromolecules at the critical condition was proposed. In terms of this model, the array of experimental data on the separation of peptides is considered. The main phenomenological parameters of the model—effective adsorption energies of amino acid residues—were determined, thus allowing the influence of character of their alternation in the chain on retention times to be predicted. The model is applicable to investigation into the feasibility of separation in different chromatographic modes of peptides with the same amino acid composition and different sequences of units in the chain, as well as peptides containing amino acid isomers and mirror sequences with different terminal groups.

Высокомолекулярные соединения
Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 5, с. 757–770

СИНТЕЗ, ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:547.245

ДИВЕРГЕНТНЫЙ СИНТЕЗ СЕГМЕНТНЫХ КАРБОСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ[1]

© 2007 г. Е. А. Ребров*, Г. М. Игнатьева*, А. И. Лысачков, Н. В. Демченко*, А. М. Музафаров***

**Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук 117393 Москва, Профсоюзная ул., 70*

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

Поступила в редакцию 19.07.2006 г.
Принята в печать 22.11.2006 г.

В рамках дивергентного подхода синтезирован ряд карбосилановых сополимеров первой–третьей генераций. В состав молекул полученных соединений входят по две пары дендронов – сегментов, имеющих одинаковую полипропиленсилильную карбосилановую дендритную архитектуру и отличающихся номером генерации, а также количеством и типом концевых группировок (*н*-децильные или аллильные). Целевые дендримеры выделены в индивидуальном состоянии методом препаративной ГПХ; строение их подтверждено методом спектроскопии ЯМР ^{1}H.

ВВЕДЕНИЕ

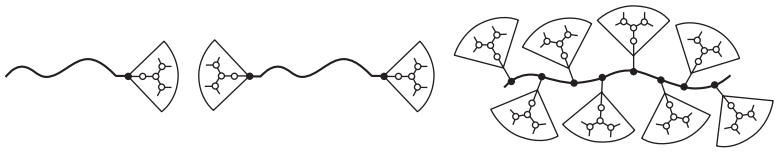
Наука о дендримерах динамично развивается, начиная с 1985 г. За это время разработана и многократно модифицирована методология их синтеза, получены представительные ряды различных по химической природе и строению соединений. Изучение свойств синтезированных дендримеров позволило в известной степени уяснить специфику дендритной организации вещества, а также со всей определенностью показать, что дендримеры представляют собой весьма неординарный обособленный класс соединений [1, 2].

Дендримеры высших генераций являются высокомолекулярными веществами, поэтому их обычно рассматривают как особый тип полимерных объектов в рамках химии высокомолекулярных соединений. В свою очередь становление и достаточно быстрое развитие химии дендримеров обусловило появление весьма специфичных полимерных систем, дополняющих уже известные классы соединений новым содержанием. Одним из широко известных представителей такого типа являются блок-сополимеры. Использование дендримеров в составе блок-сополимерных систем привело к появлению объектов с новыми вариантами взаимного расположения блоков. Полимеры, в состав молекул которых структурно включены дендритные блоки, подразделяются на две самостоятельные группы, принципиально отличающиеся по своей молекулярной организации

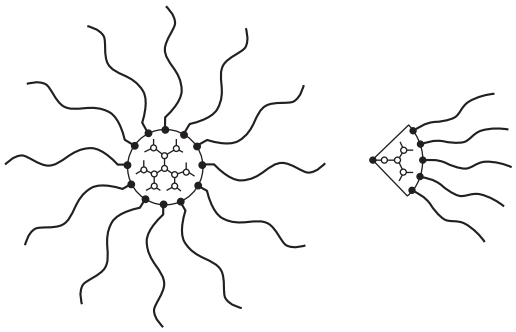
[1] Работа выполнена при финансовой поддержке школы "Макромолекулы-частицы – новая форма высокомолекулярных соединений"; программы Отделения химии и наук о материалах РАН "Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений" (НШ-1878.2003.3).

E-mail: rebrov@ispm.ru (Ребров Евгений Анатольевич).

и топологии [3–5]. Первая группа – так называемые "гибридные" полимеры, в макромолекулах которых дендритные и классические линейные блоки соединены между собой традиционными способами: AB диблок- (1а) и ABA триблок- (1б) сополимеры [6–10], блок-сопривитые, "дендролизованные" сополимеры или цилиндрические дендримеры (1в) [11–15], а также многолучевые полимеры (1г) [16–22]:



1а **1б** **1в**



1г

Более подробно возможные типы структур гибридных блок-сополимеров, сформированных из линейных и дендритных блоков, рассмотрены в обзорной публикации [5].

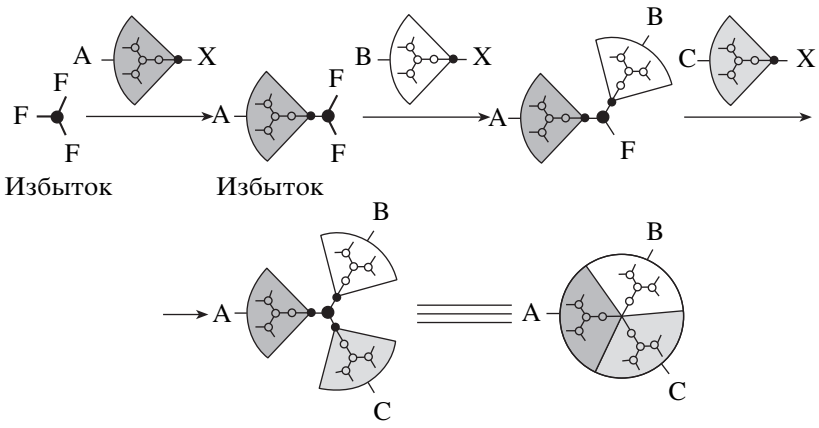
Ко второй группе относят сополимеры нового типа, молекулы которых построены исключительно из элементов дендритной архитектуры. Некоторые представители такого класса высокомолекулярных соединений схематически изображены ниже.

2а **2б** **2в** **2г**

Слоевые (2а) и поверхностно-слоевые (2б) сополимеры содержат в молекулах различные по размерам (толщине), расположению, химической природе, дендритной архитектуре или способу соединения слои [23–29]; сегментные и сегментно-слоевые сополимеры схематически представлены формулами 2в и 2г [23, 24, 30–35]. В молекулах сегментных сополимеров разные по строению и составу монодендроны присоединены к одному и тому же исходному разветвляющему центру.

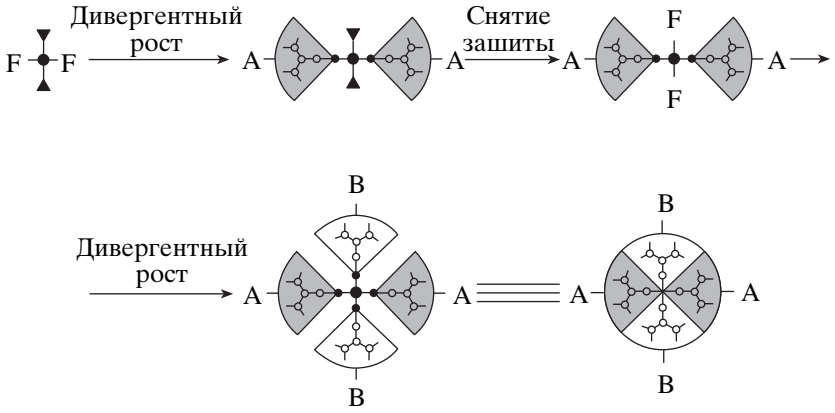
Предмет настоящей публикации – дендритные сополимеры сегментного типа 2в и 2г. Обычно принято считать как очевидный факт,

что функционализированные в фокальной точке монодендроны, полученные с использованием конвергентной схемы синтеза дендримеров, являются идеальными готовыми строительными блоками для получения названных выше соединений [36, 37]:



Вместе с тем данный метод имеет ряд существенных недостатков, основной из которых – влияние стерического фактора на завершающей стадии процесса. Этот фактор становится непреодолимым барьером для сборки высших генераций, а именно такие системы представляют первоочередной интерес для получения сополимерных дендримеров.

Дивергентный способ, несмотря на кажущуюся техническую сложность, практических лишен перечисленных недостатков и также успешно применяется для синтеза дендритных сополимеров [12, 32]:



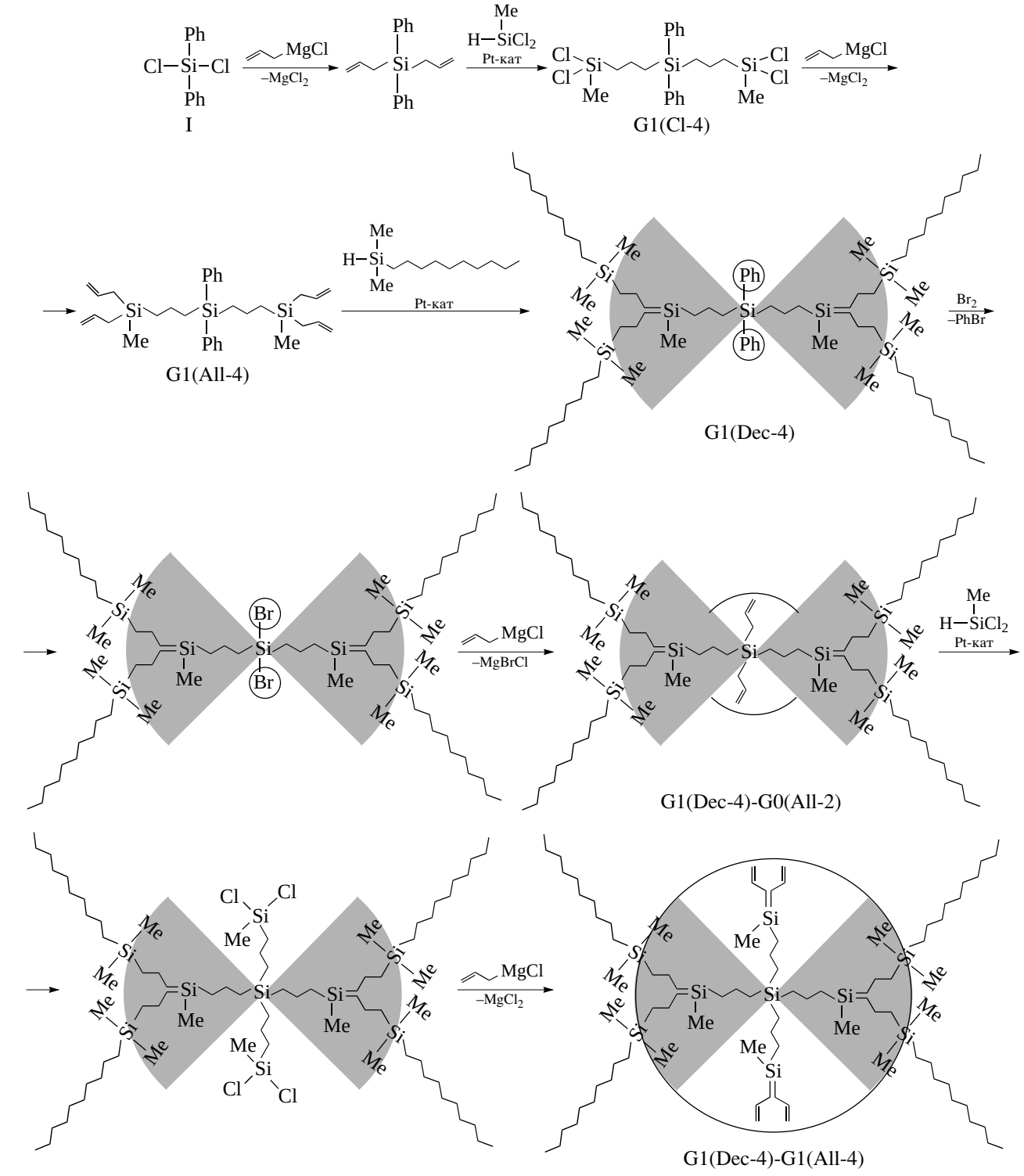
Цель настоящего исследования – разработка метода дивергентного синтеза кремнийорганических и, в частности, поликарбосилановых сополимеров сегментного типа и оценка его эффективности с точки зрения получения и идентификации новых сополимерных дендримеров, сочетающих в своем составе дендроны с различным номером генерации и концевыми группировками.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор собственно карбосилановой основы для построения дендритной структуры молекул целевых сополимеров вполне оправдан, если учесть свойства как самих карбосилановых дендримеров, так и специфику реакций, используемых для их получения [38]. Уместно отметить, что подавляющее большинство упомянутых выше многолучевых полимеров 1г синтезированы

на основе именно карбосилановых дендримерных матриц. Аналогичная ситуация наблюдается и в области синтеза сравнительно нового типа ЖК-соединений – дендримеров регулярного строения, молекулы которых содержат различные концевые мезогенные группировки [38–48]. Дальнейшее развитие последнего направления в известной мере стимулировало проведение настоящего исследования.

Схема реализации общего дивергентного подхода в данном конкретном случае на примере синтеза сополимеров первой генерации представлена ниже.



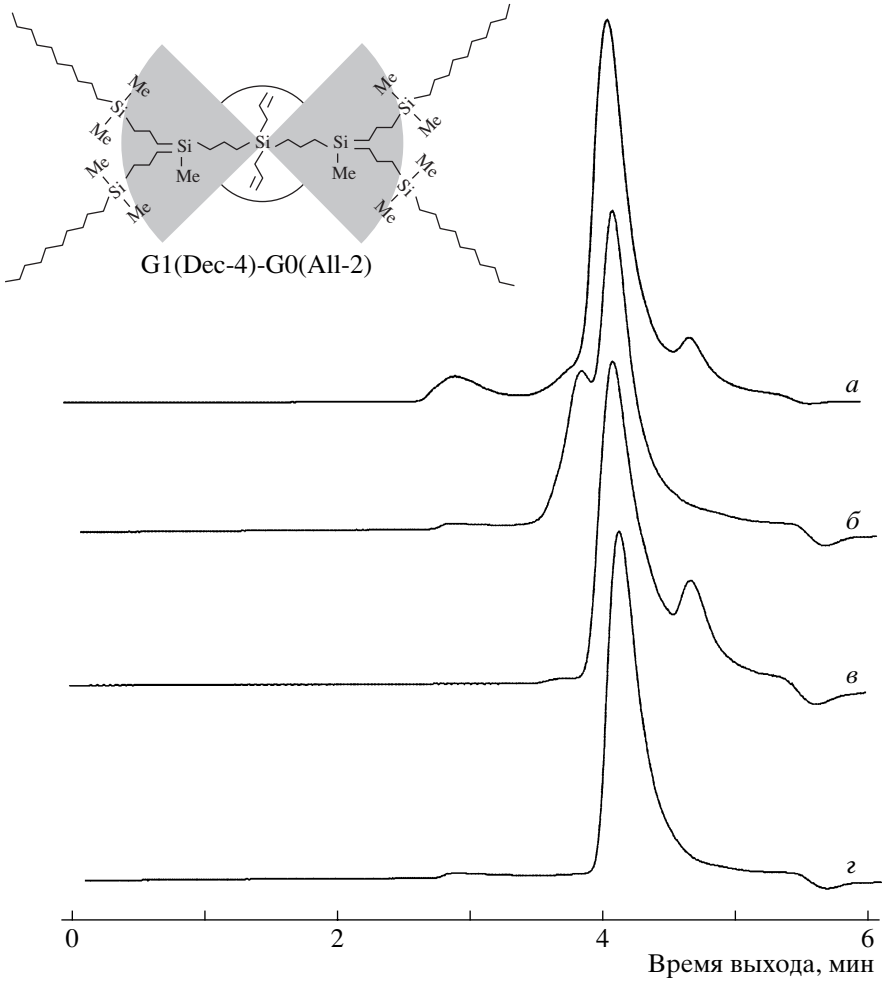
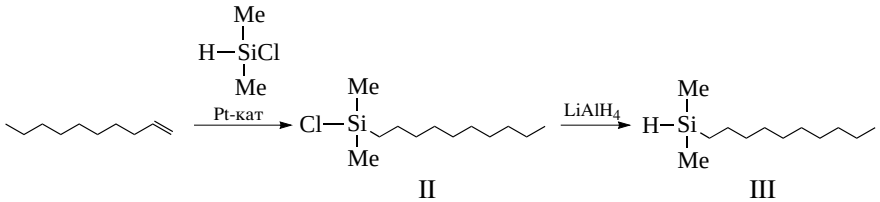


Рис. 1. Очистка соединения G1(Dec-4)-G0(All-2) методом препаративной жидкостной хроматографии. Хроматографические кривые исходной реакционной смеси, предварительно очищенной методом колоночной хроматографии на силикагеле (а), первой фракции (б), третьей фракции (в) и целевого вещества (г).

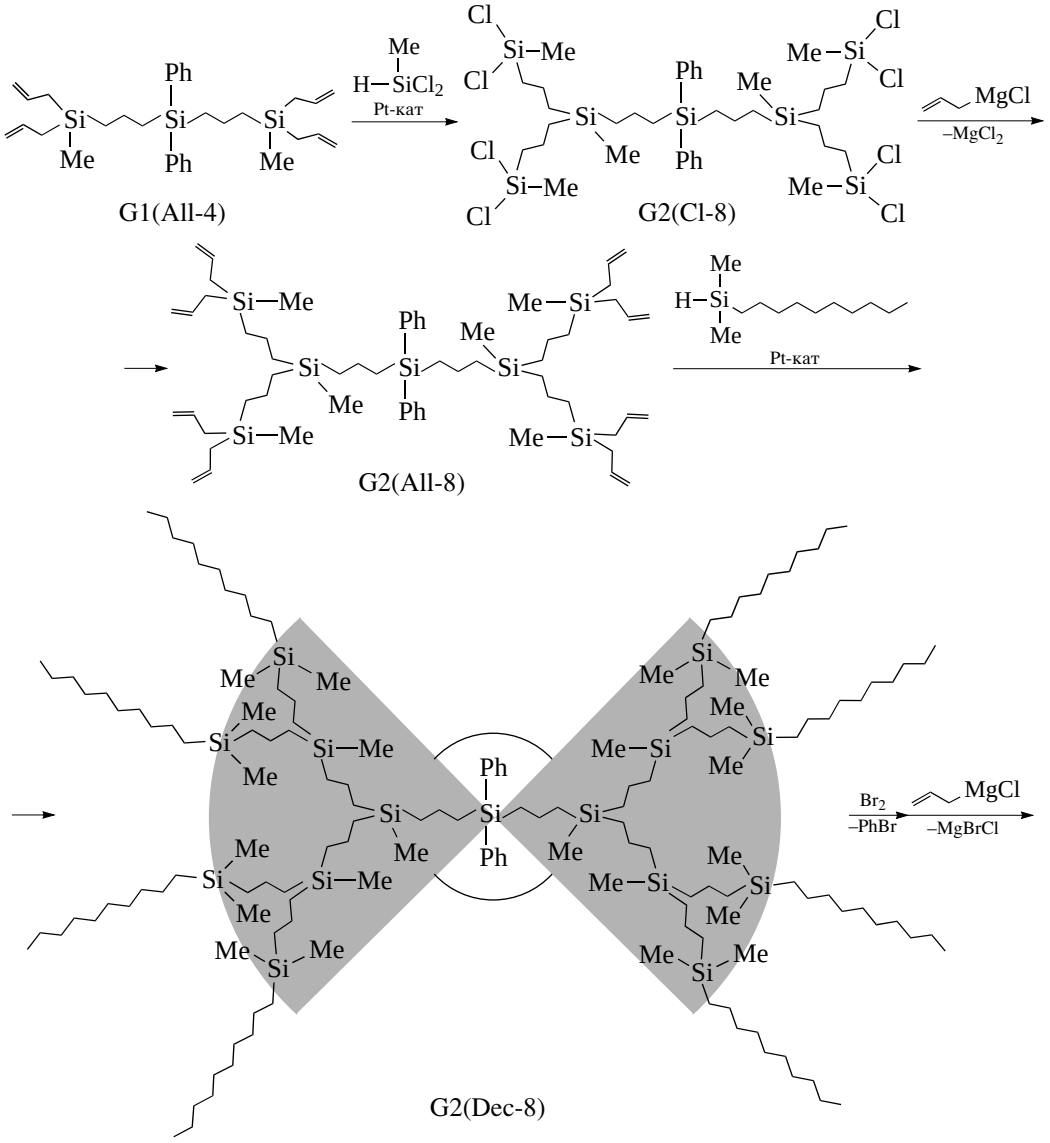
С использованием дифенилдихлорсилана (**I**) в качестве стартового разветвляющего центра и хорошо зарекомендовавшей себя последовательности реакций Гриньяра с аллилмагнийхлоридом и гидросилилирования метилдихлорсиланом была получена первая генерация аллил-терминированных дендримеров G1(All-4). В результате последующего гидросилилирования диметилдецилсиланом была окончательно сформирована первая пара карбосилановых дендритных сегментных блоков (дендронов), содержащих по две децильные концевые группировки в составе молекулы G1(Dec-4).

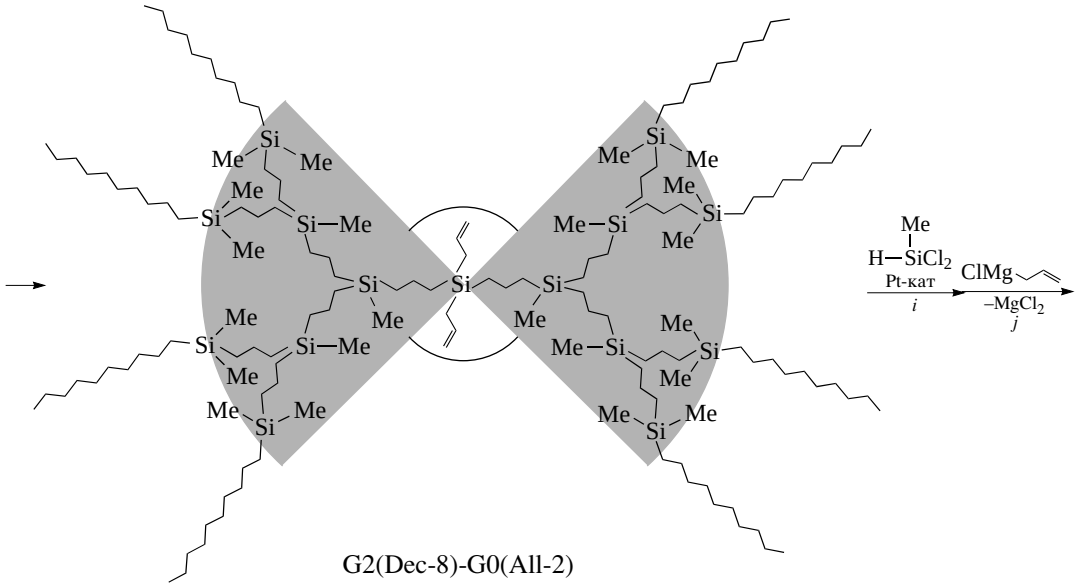
Диметилдецилсилан (**III**) был предварительно синтезирован гидросилилированием децена-1 диметилхлорсиланом с последующим восстановлением образовавшегося диметилдецилхлорсилана (**II**) литийалюминийгидридом:



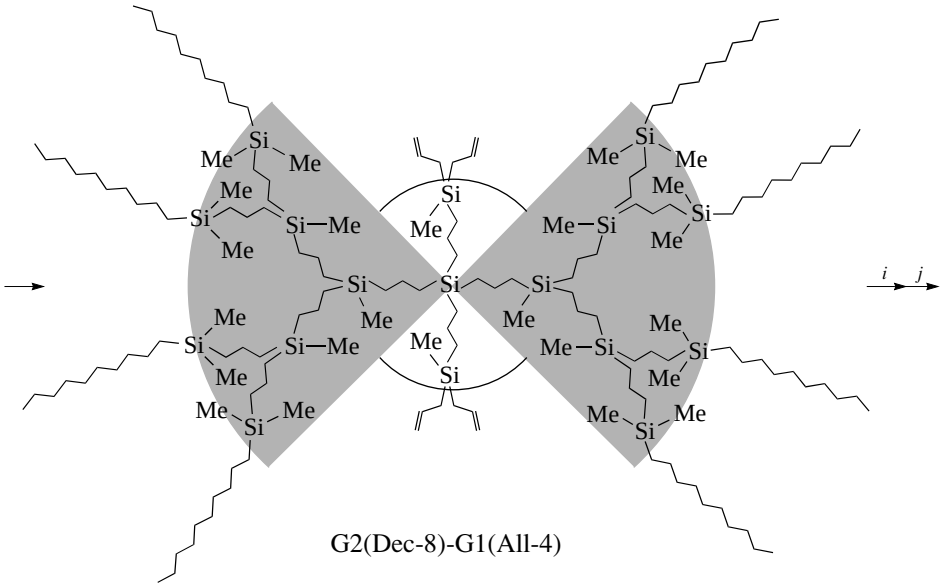
Для формирования второй пары дендритных сегментных блоков фенильные группы в молекулах G1(Dec-4) были количественно замещены на атомы брома под действием элементарного брома в отсутствие катализаторов. В дальнейшем в ходе применения известной последовательности реакций Гриньяра и гидросилилирования был получен искомый блок-сополимер первой генерации – G1(Dec-4)-G1(All-4), молекулы которых содержат по два сегмента с концевыми децильными и аллильными группами. Полноту протекания реакций гидросилилирования контролировали методом спектроскопии ЯМР ^{1}H по полному исчезновению сигналов протонов аллильных групп в областях δ_H = 5.7 и 4.8 м. д.; реакций бромирования – по полному исчезновению сигналов протонов фенильных групп: δ_H = 7.4 и 7.5 м. д. Индивидуальность всех полученных соединений контролировали методами ГЖХ и ГПХ (за исключением хлорсодержащих продуктов). Очистку блок-сополимеров осуществляли методами колоночной хроматографии на силикагеле и препаративной ГПХ. На рис. 1 в качестве примера представлены результаты очистки соединения G1(Dec-4)-G0(All-2) методом препаративной ГПХ. Эффективность очистки проиллюстрирована сопоставлением хроматограмм исходной смеси продуктов реакции (кривая *а*), целевой (кривая *г*) и соседних фракций, содержащих соответственно высоко- (кривая *б*) и низкомолекулярные (кривая *в*) побочные продукты. Строение синтезированных соединений подтверждено данными спектроскопии ЯМР ^{1}H.

Синтез второй и третьей генераций сегментных сополимеров представлен ниже.

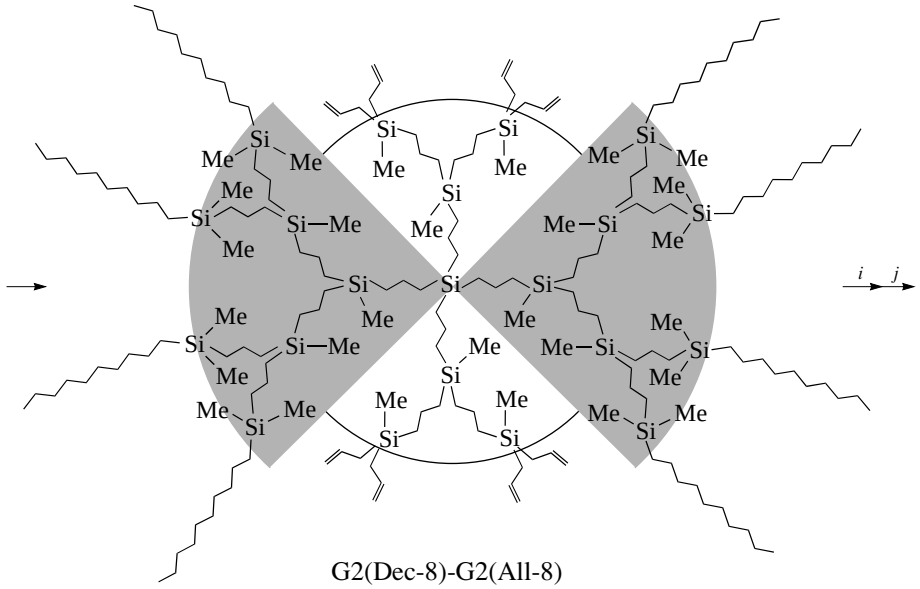




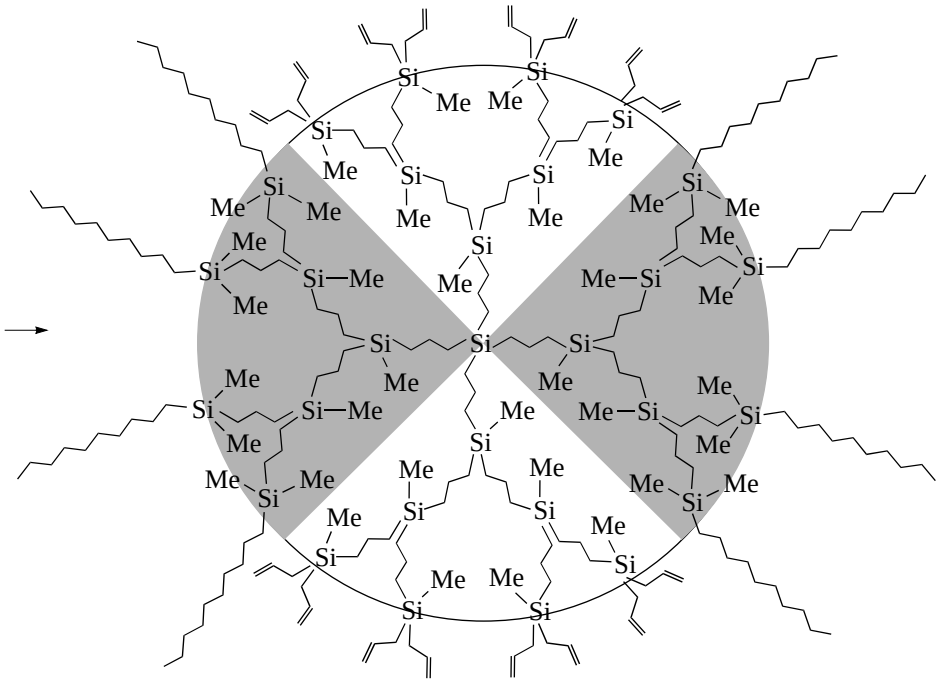
G2(Dec-8)-G0(All-2)



G2(Dec-8)-G1(All-4)



G2(Dec-8)-G2(All-8)



G2(Dec-8)-G3(All-16)

По существу используемых химических превращений эта схема идентична предыдущей и отличается лишь размерами образующихся соединений. Учитывая возросшие стерические затруднения, создаваемые объемными дендронами, содержащими децильные группы, сборку второй пары аллил-терминированных сегментов проводили с использованием значительных (2.5–5-кратных) избытков исходных реагентов – аллилмагнийхлорида и метилдихлорсилана. Особое внимание при этом уделяли первой стадии – замещению двух атомов брома у центральных атомов кремния на аллильные группы. Как и в первом случае, промежуточные и конечные продукты были очищены методами колоночной хроматографии на силикагеле и препаративной ГПХ. Строение полученных соединений было также подтверждено методом спектроскопии ЯМР ^{1}H. На рис. 2 в качестве примера приведены спектры ЯМР ^{1}H для стартовых соединений G2(All-8) и G2(Dec-8), в которых синглетные сигналы протонов метильных групп у атомов кремния достаточно хорошо разрешены вследствие специфики их химического окружения и однозначно соответствуют количеству неэквивалентных атомов кремния в их составе.

В результате проведенного исследования был синтезирован ряд конечных целевых сополимеров G1(Dec-4)-G0(All-2), G1(Dec-4)-G1(All-4), G2(Dec-8)-G0(All-2), G2(Dec-8)-G1(All-4), G2(Dec-8)-G2(All-8), G2(Dec-8)-G3(All-16), в состав молекул которых входят по две пары дендронов – сегментов, имеющих одинаковую пропиленсилильную карбосилановую дендритную архитектуру и отличающихся номером генерации, а также количеством и типом концевых группировок (*н*-децильные или аллильные).

Таким образом, была показана принципиальная пригодность выбранной дивергентной схемы для синтеза карбосилановых сополимеров сегментного типа. В рамках этого подхода в широких пределах возможно регулировать структуру и свойства молекул образующихся соединений. Предложенный метод позволяет независимо контролировать для каждой пары сегментов номер генерации, их размеры и количество концевых группировок. В зависимости от конкретных обстоятельств реакционноспособные аллильные группы можно использовать для прививки различных по составу и строению фрагментов, например С-гидроксилсодержащих [49], перфторалкильных [50], а также упомянутых выше мезогенсодержащих.

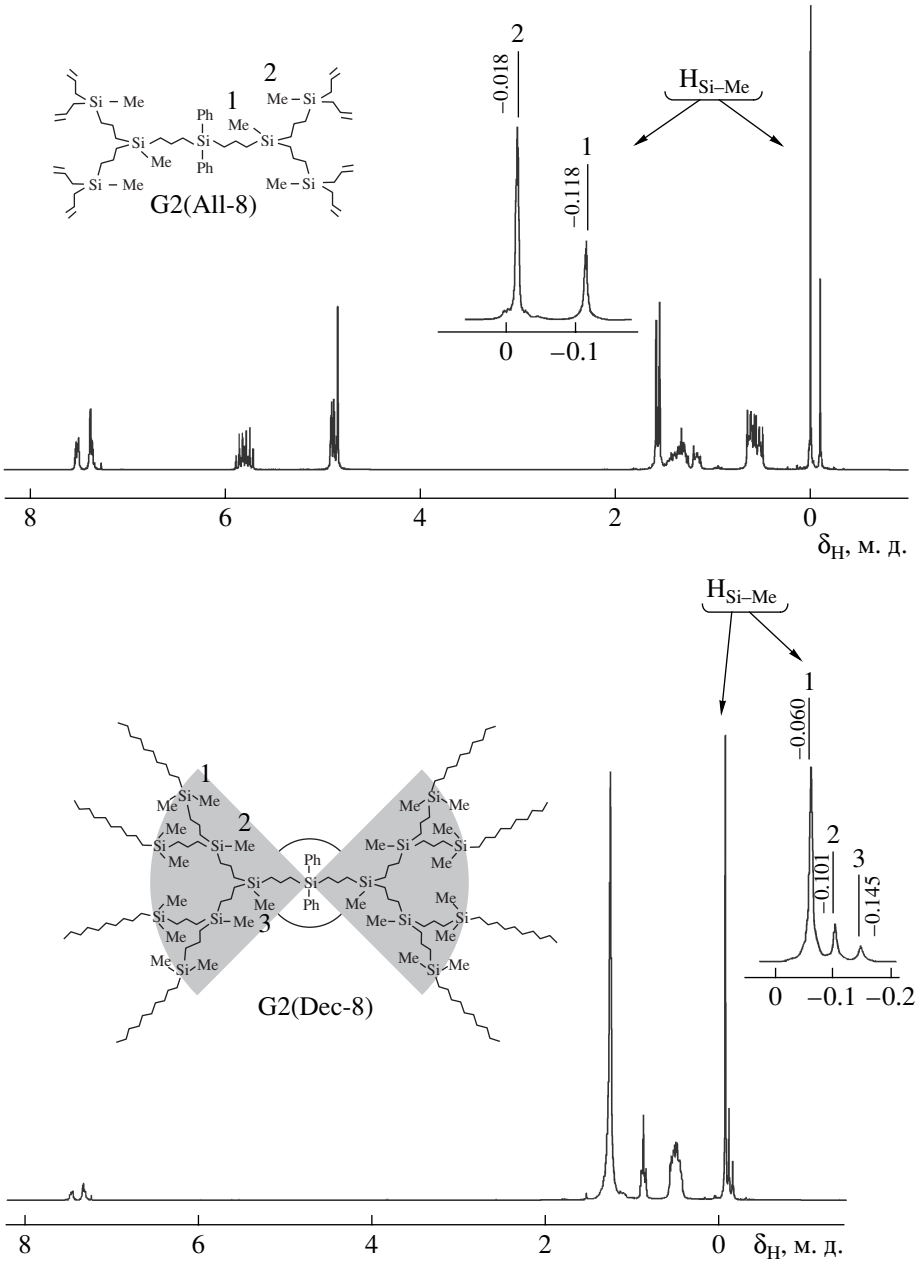


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 250 МГц) соединений G2(All-8) и G2(Dec-8).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества и методы исследования

Исходные вещества органохлорсиланы, децен-1, аллилхлорид, органические растворители подвергали предварительной подготовке в соответствии с общепринятыми методиками [51]. Бром встряхивали с концентрированной серной кислотой и перегоняли над P_2O_5 ($T_{кип}$ = 58°C).

Реакции осуществляли в атмосфере сухого аргона. Гидросилилирование проводили в присутствии катализатора РС-072 – комплекса Pt^0 с 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном – $O[Si(CH_3)_2CH{=}CH_2]_2Pt$ (0.10 М раствор в ксилоле).

ГЖХ-анализ осуществляли на приборе ЛХМ-80. Длина колонок 1 и 2 м, диаметр 3 мм, детектор катарометр, газ-носитель гелий (скорость 30 мл/мин), неподвижная фаза SE-30, нанесенная на Хроматон-N-AW-HMDS (5% SE-30).

ГПХ-анализ проводили на приборе GTsP (Чехия). Длина колонок 250, диаметр 4 мм, детектор

рефрактометр; сорбент Lichrosphere 100 (7.5 мм), обработанный гексаметилдисилазаном, элюент ТГФ.

После синтеза предварительную очистку полученных сополимеров проводили на колонках (20 × 500 мм), заполненных силикагелем Silicagel 60, с размером частиц 0.063–0.100 мм ("Merck"). Элюент *н*-гексан.

Препаративную очистку сополимеров осуществляли на приборе "Стайер", серия II ("Аквилон", Россия). Длина колонок 350, диаметр 21.20 мм, детектор рефрактометр; сорбент – Phenogel, размер частиц 10 мкм (Phenomenex, США), элюент ТГФ.

Спектры ПМР регистрировали на приборе "Bruker WP-250" в $CDCl_3$. Внутренний эталон $CHCl_3$.

Синтез исходных соединений

Дифенилдиаллилсилан (I). В суспензию 29.0 г (1.192 моля) стружки магния в 50 мл сухого ТГФ вводили 5 мл чистого хлористого аллила. После инициирования процесса при перемешивании в реакционный объем добавляли по каплям раствор смеси 100 г (0.395 моля) дифенилдихлорсилана и 79.0 г (1.032 моля) хлористого аллила в 300 мл сухого ТГФ и 150 мл *н*-гексана. За счет теплового эффекта реакции процесс проводили при температуре кипения смеси растворителей (60–65°C). По окончании прикапывания реакционную смесь перемешивали при 65°C в течение 3.5 ч. Избыток аллилмагнийхлорида дезактивировали насыщенным водным раствором NH_4Cl. Выпавший осадок $MgCl_2$ отфильтровывали, промывали на фильтре *н*-гексаном; фильтрат упаривали, остаток вакуумировали (20 мм рт. ст.) при 65°C. В результате дистилляции в вакууме 1 мм рт. ст. получили 95.4 г (91.3%) дифенилдиаллилсилана. Чистота продукта по данным ГЖХ составляла ~98.5%. $T_{кип}$ = 128.5°C/1 мм рт. ст., n_D^{20} = = 1.5747. По данным [52] $T_{кип}$ = 138°C/1.5 мм рт. ст., n_D^{20} = 1.5750.

Диметилдецилхлорсилан (II). К раствору 114.6 г (0.817 моля) децена-1 в сухом *н*-гексане (174 мл) и 395 мкл РС-072 при перемешивании добавляли по каплям 92.8 г (0.981 моля) диметилхлорсилана. Температура в ходе реакции не превышала 28°C. Контроль полноты протекания процесса осуществляли методом спектроскопии ЯМР ^1H по полному исчезновению сигналов протонов при двойной связи в молекулах децена-1 в областях δ_H = 5.80 (м, 1H) и 4.95 м. д. (т, 2H). Реакционную смесь упаривали от *н*-гексана и после дистилляции в вакууме 1 мм рт. ст. получили 158.4 г (80.4%) диметилдецилхлорсилана. Чистота продукта по данным ГЖХ составляла 98.2%. $T_{кип}$ = 84–85°C/1 мм рт. ст., n_D^{20} = 1.4462. По данным [52] $T_{кип}$ = 90–94°C/3 мм рт. ст., n_D^{20} = 1.4460. ЯМР ^1H ($CDCl_3$, 250 МГц): δ_H = 0.395 (с, 6H), 0.818 (т, 2H), 0.883 (т, 3H), 1.271 м. д. (м, 16H).

Диметилдецилсилан (III). К суспензии 15.2 г (0.40 моля) $LiAlH_4$ в сухом ТГФ (400 мл) при перемешивании и 25°C добавляли по каплям раствор 158.4 г (0.674 моля) диметилдецилхлорсилана в ТГФ (200 мл). Полноту протекания реакции контролировали по отсутствию ионов Cl в реакционном объеме (проба Бельштейна). Избыток $LiAlH_4$ дезактивировали уксусной кислотой (300 мл), после чего в реакционный объем добавляли *н*-гексан (400 мл) и воду (300 мл). Нижний слой отделяли на делительной воронке, верхний промывали водой – три порции по 150 мл. Гексановый раствор высушивали безводным сульфатом натрия. После фильтрации раствор упаривали от *н*-гексана, остаток фракционировали в вакууме 1 мм рт. ст. В результате получили 111.96 г (82.8%) диметилдецилсилана. Чистота продукта по данным ГЖХ составляла 98.3%. $T_{кип}$ = 64–64.5°C/1 мм рт. ст., n_D^{20} = 1.4335. По данным [52] $T_{кип}$ = 74°C/2.5 мм рт. ст., n_D^{20} = 1.4337. ЯМР ^1H ($CDCl_3$, 250 МГц): δ_H = 0.052 (д, 6H), 0.589 (м, 2H), 0.890 (т, 3H), 1.276 (м, 16H), 3.858 м. д. (м, 1H).

Дивергентный синтез сегментных блок-сополимеров

G1(Cl-4). К раствору 80.0 г (0.303 моля) дифенилдиаллилсилана (I) в сухом *н*-гексане (120 мл) и 200 мкл РС-072 при перемешивании добавляли по каплям 90.5 г (0.787 моля) метилдихлорсилана. Температура в ходе реакции не превышала 28°C. Контроль полноты протекания процесса осуществляли методом спектроскопии ЯМР ^1H по полному исчезновению сигналов протонов при двойной связи в аллильных группах в областях

δ_H = 4.841 (т, 2H) и 5.741 м. д. (м, 1H). Реакционную смесь упаривали от *н*-гексана и после дистилляции в вакууме 1 мм рт. ст. получили 141.2 г (95%) соединения G1(Cl-4), $T_{кип}$ = 177–179°C/1 мм рт. ст. Чистота продукта по данным ГЖХ составляла 98.6%. Найдено 28.65% Cl, вычислено 28.67% Cl. ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 250 МГц): δ_H = 0.744 (с, 6H), 1.261 (к, 8H), 1.662 (м, 4H), 7.416 (м) и 7.533 м. д. (м, 10H).

G1(All-4). В суспензию 13.4 г (0.551 моля) стружки магния в 50 мл сухого ТГФ вводили 5 мл чистого хлористого аллила. После инициирования процесса при перемешивании в реакционный объем добавляли по каплям раствор смеси 45.5 г (0.092 моля) G1(Cl-4) и 36.6 г (0.478 моля) хлористого аллила в 150 мл сухого ТГФ и 75 мл *н*-гексана. За счет теплового эффекта реакции процесс проводили при температуре кипения смеси растворителей (60–65°C). По окончании прикапывания реакционную смесь перемешивали при 65°C в течение 3.5 ч. Избыток аллилмагнийхлорида дезактивировали насыщенным водным раствором NH_4Cl. Выпавший осадок $MgCl_2$ отфильтровывали, промывали на фильтре *н*-гексаном; фильтрат упаривали от растворителей, остаток вакуумировали (20 мм рт. ст.) при 65°C. Получили 46.6 г (98%) сырого продукта. После очистки на силикагеле выделено 45.9 г (96.5%) целевого G1(All-4). ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 250 МГц): δ_H = 0.102 (с, 6H), 0.650 (т, 4H), 0.118 (м, 4H), 1.250 (м, 4H), 1.270 (д, 8H), 4.832 (т, 8H), 5.745 (м, 4H), 7.416 (м) и 7.533 м. д. (м, 10H).

G1(Dec-4). К раствору 20.1 г (0.039 моля) G1(All-4) в сухом *н*-гексане (45 мл) и 146 мкл РС-072 при перемешивании добавляли по каплям раствор 35.8 г (0.179 моля) диметилдецилсилана в *н*-гексане (45 мл). Температура в ходе реакции не превышала 28°C. Контроль полноты протекания процесса осуществляли методом спектроскопии ЯМР ^{1}H по полному исчезновению сигналов протонов при двойной связи в аллильных группах в областях δ_H = 4.841 (т, 2H) и 5.741 м. д. (м, 1H). Реакционную смесь упаривали от *н*-гексана, избыток диметилдецилсилана удаляли в вакууме 1 мм рт. ст. при 95°C. В результате получили 50.3 г (98%) сырого продукта. После очистки на силикагеле выделено 49.52 г (96.6%) целевого G1(Dec-4). ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 250 МГц): δ_H = –0.127 (с, 6H), –0.065 (с, 24H), 0.524 (м, 40H), 0.914 (т, 12H), 1.179 (м, 4H), 1.300 (м, 64H), 7.416 (м) и 7.533 м. д. (м, 10H).

G1(Dec-4)-G0(All-2). Бромирование G1(Dec-4). К раствору 30.0 г (0.023 моля) G1(Dec-4) в CCl_4 (150 мл) при перемешивании и 0–3°C добавляли по каплям раствор 14.7 г (0.092 моля) брома в CCl_4 (35 мл). Температуру в течение 3 ч доводили до комнатной. Реакционную смесь перемешивали 5 ч. Контроль полноты протекания процесса осуществляли методом спектроскопии ЯМР ^{1}H по полному исчезновению сигналов протонов фенильных групп в областях δ_1 = 7.416 (м) и δ_2 = 7.533 м. д. (м). После упаривания CCl_4 и избытка брома получили 30.2 г (99%) дибромида. Найдено 11.96% Br, вычислено 12.06% Br.

Синтез G1(Dec-4)-G0(All-2). В суспензию 6.43 г (0.264 моля) стружки магния в 30 мл сухого ТГФ вводили 2 мл чистого хлористого аллила. После инициирования процесса при перемешивании в реакционный объем добавляли по каплям раствор смеси 30.2 г (0.023 моля) дибромида, полученного по описанной выше методике, и 17.45 г (0.228 моля) хлористого аллила в 150 мл сухого ТГФ и 75 мл *н*-гексана. За счет теплового эффекта реакции процесс проводили при температуре кипения смеси растворителей (60–65°C). По окончании прикапывания реакционную смесь перемешивали 3.5 ч при 65°C. Избыток аллилмагнийхлорида дезактивировали насыщенным водным раствором NH_4Cl. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре *н*-гексаном; фильтрат упаривали от растворителей, остаток вакуумировали (20 мм рт. ст.) при 65°C. Получили 27.29 г (96%) сырого продукта. После очистки на силикагеле выделено 26.30 г (92.5%) целевого G1(Dec-4)-G0(All-2). ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 250 МГц): δ_H = –0.081 (с, 6H), –0.058 (с, 24H), 0.548 (м, 44H), 0.879 (т, 12H), 1.265 (м, 64H), 1.572 (д, 4H), 4.849 (т, 4H) и 5.793 м. д. (м, 2H).

G1(Dec-4)-G1(Cl-4). К раствору 20.0 г (0.016 моля) G1(Dec-4)-G0(All-2) в сухом *н*-гексане (40 мл) и 70 мкл РС-072 при перемешивании добавляли по каплям раствор 11.07 г (0.096 моля) метилдихлорсилана в *н*-гексане (10 мл). Температура в ходе реакции не превышала 28°C. Контроль полноты протекания процесса осуществляли методом спектроскопии ЯМР ^{1}H по полному исчезновению сигналов протонов при двойной связи в аллильных группах. Реакционную смесь

упаривали от *н*-гексана. В результате получили 23.21 г (98%) G1(Dec-4)-G1(Cl-4). Найдено 9.54% Cl, вычислено 9.60% Cl.

G1(Dec-4)-G1(All-4). Аналогично методике синтеза G1(All-4) из 20.67 г (0.014 моля) G1(Dec-4)-G1(Cl-4), 12.85 г (0.167 моля) хлористого аллила и 5.28 (0.217 моля) магния получили 20.25 (96.5%) G1(Dec-4)-G1(All-4). ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 250 МГц): δ_H = –0.077 (с, 6H), –0.058 (с, 24H), –0.017 (с, 6H), 0.547 (м, 56H), 0.880 (т, 12H), 1.264 (м, 64H), 1.559 (д, 8H), 4.853 (т, 8H) и 5.757 м. д. (м, 4H).

G2(Cl-8). Аналогично методике синтеза G1(Dec-4)-G1(Cl-4) из 34.18 г (0.066 моля) G1(All-4), 45.56 г (0.396 моля) метилдихлорсилана, 100 мкл РС-072 получили 64.35 г (99.6%) G2(Cl-8). Найдено 29.05% Cl, вычислено 29.02% Cl. ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 250 МГц): δ_H = –0.083 (с, 6H), 0.606 (м, 12H), 0.606 (м, 8H), 0.758 (с, 12H), 1.139 (м, 12H), 1.478 (м, 16H), 7.489 (м) и 7.371 м. д. (м, 10H).

G2(All-8). Аналогично методике синтеза G1(All-4) из 64.35 г (0.0658 моля) G2(Cl-8), 60.43 г (0.79 моля) хлористого аллила, 24.96 г (1.026 моля) магния получили 65.02 г (96.6%) G2(All-8). ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 250 МГц): δ_H = –0.118 (с, 6H), –0.018 (с, 12H), 0.564 (м, 20H), 1.144 (т, 4H), 1.303 (м, 12H), 1.528 (д, 16H), 4.826 (т, 16H), 5.767 (м, 8H), 7.489 (м) и 7.371 м. д. (м, 10H).

G2(Dec-8). Аналогично методике синтеза G1(Dec-4) из 30.0 г (0.0293 моля) G2(All-8), 49.42 г (0.2465 моля) диметилдецилсилана, 100 мкл РС-072 получили 71.57 г (93%) целевого G2(Dec-8). ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 250 МГц): δ_H = –0.145 (с, 6H), –0.101 (с, 12H), –0.60 (с, 48H), 0.508 (м, 100H), 0.879 (т, 24H), 1.259 (м, 128H), 7.338 (м) и 7.489 м. д. (м, 10H).

G2(Dec-8)-G0(All-2). Бромирование G2(Dec-8). Аналогично методике бромирования G1(Dec-4) из 56.88 г (0.0216 моля) G2(Dec-8), 27.62 г (0.1728 моля) брома получили 55.86 г (98%) целевого дибромида. Найдено 6.070% Br, вычислено 6.074% Br.

Синтез G2(Dec-8)-G0(All-2). Аналогично методике синтеза G1(Dec-4)-G0(All-2) из 55.86 г (0.0212 моля) дибромида, 16.25 г (0.2123 моля) хлористого аллила, 6.71 г (0.2759 моля) магния получили 51.86 г (95.6%) G2(Dec-8)-G0(All-2). ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 250 МГц): δ_H = –0.073 (с, 18H), –0.051 (с, 48H), 0.555 (м, 100H), 0.886 (т, 24H), 1.271 (м, 128H), 1.547 (д, 4H), 4.855 (т, 4H) и 5.761 м. д. (м, 2H).

G2(Dec-8)-G1(Cl-4). Аналогично методике синтеза G1(Dec-4)-G1(Cl-4) из 45.14 г (0.0176 моля) G2(Dec-8)-G0(All-2), 10.17 г (0.0883 моля) метилдихлорсилана, 121 мкл РС-072 получили 48.86 (99.3%) целевого тетрахлорида G2(Dec-8)-G1(Cl-4). Найдено 5.01% Cl, вычислено 5.09% Cl.

G2(Dec-8)-G1(All-4). Аналогично методике G1(All-4) из 48.60 г (0.0174 моля) G2(Dec-8)-G1(Cl-4), 21.38 г (0.3055 моля) хлористого аллила, 8.83 г (0.3630 моля) магния получили 46.69 (95.3%) G2(Dec-8)-G1(All-4). ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 250 МГц): δ_H = –0.076 (с, 18H), –0.056 (с, 48H), –0.016 (с, 6H), 0.555 (м, 112H), 0.887 (т, 24H), 1.272 (м, 128H), 1.548 (д, 8H), 4.857 (т, 8H) и 5.762 м. д. (м, 4H).

Синтез G2(Dec-8)-G2(Cl-8). Аналогично методике синтеза G1(Dec-4)-G1(Cl-4) из 40.47 г (0.0144 моля) G2(Dec-8)-G1(All-4), 16.59 г (0.1442 моля) метилдихлорсилана, 116 мкл РС-072 получили 46.68 г (99.1%) целевого октахлорида G2(Dec-8)-G2(Cl-8). Найдено 8.62% Cl, вычислено 8.68% Cl.

G2(Dec-8)-G2(All-8). Аналогично методике синтеза G1(All-4) из 46.68 г (0.0142 моля) G2(Dec-8)-G2(Cl-8), 34.50 г (0.4508 моля) хлористого аллила, 14.25 г (0.585 моля) магния получили 45.52 г (96.2%) G2(Dec-8)-G2(All-8). ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 250 МГц): δ_H = –0.073 (с, 24H), –0.056 (с, 48H), –0.012 (с, 12H), 0.555 (м, 136H), 0.887 (т, 24H), 1.272 (м, 128H), 1.564 (д, 16H), 4.816 (т, 16H) и 5.776 м. д. (м, 8H).

G2(Dec-8)-G2(Cl-16). Аналогично методике синтеза G1(Dec-4)-G1(Cl-4) из 15.68 г (0.0047 моля) G2(Dec-8)-G1(All-8), 10.89 г (0.0946 моля) метилдихлорсилана, 50 мкл РС-072 получили 19.88 (99.2%) G2(Dec-8)-G2(Cl-16). Найдено 13.36% Cl, вычислено 13.41% Cl.

G2(Dec-8)-G3(All-16). Аналогично методике синтеза G1(All-4) из 19.88 г (0.0047 моля) G2(Dec-8)-G2(Cl-16), 17.26 г (0.2255 моля) хлористого аллила, 7.13 г (0.2932 моля) магния получили 17.26 г (85%) G2(Dec-8)-G3(All-16). ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 250 МГц): δ_H = –0.080 (с, 36H), –0.058 (с, 48H), –0.018 (с, 24H), 0.578 (м, 184H), 0.880 (т, 24H), 1.259 (м, 128H), 1.557 (д, 32H), 4.813 (т, 32H) и 5.755 м. д. (м, 16H).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dendrimers and Other Dendritic Polymers / Ed. by Fréchet J.M.J., Tomalia D.A. Wiley Series in Polymer Science. New York: Wiley, 2001.
2. *Tomalia D.A.* // Prog. Polym. Sci. 2005. V. 30. P. 294.
3. *Семчиков Ю.Д., Бочкарев М.Н.* // Высокомолек. соед. С. 2002. Т. 44. № 12. С. 2293.
4. *Frauenrath H.* // Prog. Polym. Sci. 2005. V. 30. P. 325.
5. *Gitsov I.* // Advances in Dendritic Macromolecules / Ed. by Newkome G.R. Amsterdam: Elsevier, 2002. V. 5. Ch. 2. P. 45.
6. *Iyer J., Fleming K., Hammond P.T.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 25. P. 8757.
7. *Malenfant P.R.L., Groenendaal L., Fréchet J.M.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 42. P. 10990.
8. *Leduc M.R., Hayes W., Frechet J.M.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1998. V. 36. P. 1.
9. *Román C., Fischer H.R., Meijer E.W.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 17. P. 5525.
10. *Ihre H., Padilla De Jesús O.L., Fréchet J.M.J.* // J. Am. Chem. Soc. 2001. № 25. P. 5908.
11. *Schlüter A.D.* // Top. Curr. Chem. 1998. V. 197. P. 165.
12. *Zhu Yin Y., Tomalia D.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 11. P. 2678.
13. *Stocker W., Schürmann B.L., Rabe J.P., Förster S., Linder P., Neubert I., Shlütter A.D.* // Adv. Mater. 1998. V. 10. № 10. P. 793.
14. *Neubert I., Shlütter A.D.* // Macromolecules. 1988. V. 31. № 26. P. 9372.
15. *Karakaya B., Claussen W., Gessler K., Saenger W., Shlütter A.D.* // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 14. P. 3296.
16. *Roovers J., Zhou Lin-Lin, Toporowski P.M., van der Zwan M., Iatrou H., Hadjichristidis N.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 16. P. 4324.
17. *Roovers J., Comanita B.* // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 142. P. 179.
18. *Comanita B., Noren B., Roovers J.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 4. P. 1069.
19. *Vasilenko N.G., Rebrov E.A., Muzafarov A.M., Eßwein B., Strieget B., Möller M.* // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. P. 889.
20. *Поляков Д.К., Игнатьева Г.М., Ребров Е.А., Василенко Н.Г., Sheiko S.S., Möller M., Музафаров А.М.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 9. С. 1421.
21. *Allgaier J., Martin K., Räder H.J., Müllen K.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 10. P. 3190.
22. *Gillies E.R., Fréchet J.M.J.* // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 47. P. 14137.
23. *Hawker C.J., Fréchet J.M.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 8405.
24. *Hawker C.J., Wooley K.L., Fréchet J.M.J.* // Macromol. Symp. 1994. V. 77. P. 11.
25. *Trollsas M., Claesson H., Atthoff C., Hedrik J.L.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. № 22. P. 3132.
26. *Kim C., Soon K. C., Kim B.* // Polyhedron. 2000. V. 19. P. 1031.
27. *Kim C., Son S.* // J. Organomet. Chem. 2000. V. 599. P. 123.
28. *Mak C.C., Chow Hak-Fan* // Chem. Commun. 1996. № 10. P. 1185.
29. *Водопьянов Е.А., Татаринова Е.А., Ребров Е.А., Музафаров А.М.* // Изв. РАН. 2004. № 2. С. 344.
30. *Hawker C.J., Fréchet J. M.J.* // Macromolecules. 1990. V. 23. № 21. P. 4726.
31. *Aoi K., Itoh K., Okada M.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 25. P. 8072.
32. *Martin J.K., Twyman L.J.* // Tetrahedron Lett. 2001. V. 42. № 6. P. 1119.
33. *Maraval V., Sebastian R.-M., Ben F., Laurent R., Caminade A.-M., Majoral J.-P.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2001. № 7. P. 1681.
34. *Kremers J.A., Meijer E.W.* // J. Org. Chem. 1994. V. 59. P. 4262.
35. *Grayson S.M., Fréchet J.M.J.* // Org. Lett. 2002. V. 4. № 19. P. 3171.
36. *Chow Hak-Fun, Mong Tony K.-K., Nongrum M.F., Wan Chi-Wai* // Tetrahedron. 1998. V. 54. P. 8543.
37. *Grayson S.M., Fréchet J.M.J.* // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 12. P. 3819.
38. *Frey H., Schlenk C.* // Topics in Current Chem. 2000. V. 210. P. 69.
39. *Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Бойко Н.И., Василенко Н.Г., Музафаров А.М., Фрейдзон Я.С., Шибаев В.П.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 7. С. 1086.

40. *Ponomarenko S.A., Rebrov E.A., Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Muzafarov A.M., Shibaev V.P.* // Liq. Cryst. 1996. V. 21. № 1. P. 1.

41. *Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Бойко Н.И., Музафаров А.М., Шибаев В.П.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 8. С. 1253.

42. *Ponomarenko S., Boiko N., Rebrov E., Muzafarov A., Whitehouse I., Richardson R., Shibaev V.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. V. 332. P. 43.

43. *Zhu X.-M., Винокур Р.А., Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Музафаров А.М., Бойко Н.И., Шибаев В.П.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 12. С. 2055.

44. *Boiko N.I., Zhu Xiaomin, Vinokur R.A., Rebrov E.A., Muzafarov A.M., Shibaev V.P.* // Ferroelectrics. 2000. V. 243. P. 59.

45. *Boiko N.I., Zhu X., Vinokur R.A., Rebrov E.A., Muzafarov A.M., Shibaev V.P.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2000. V. 352. P. 343.

46. *Агина Е.В., Пономаренко С.А., Бойко Н.И., Ребров Е.А., Музафаров А.М., Шибаев В.П.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 10. С. 1757.

47. *Zhu X.-M., Boiko N.I., Rebrov E.A., Muzafarov A.M., Kozlovscky M.V., Richardson R.M., Shibaev V.P.* // Liq. Cryst. 2001. V. 28. № 8. P. 1259.

48. *Lebedev B.A., Kulagina T.G., Ryabkov M.A., Ponomarenko S.A., Makeev E.A., Boiko N.I., Zhibaev V.P., Rebrov E.A., Muzafarov A.M.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2003. V. 71. P. 481.

49. *Гетманова Е.В., Терещенко А.С., Игнатьева Г.М., Татаринова Е.А., Мякушев В.Д., Музафаров А.М.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2004. № 1. С. 134.

50. *Шумилкина Н.А., Мякушев В.Д., Татаринова Е.А., Галямов М.О., Хохлов А.Р., Бузин М.И., Музафаров А.М.* // Докл. РАН. 2005. Т. 403. № 5. С. 644.

51. *Гордон А., Форд Р.* // Спутник химика. М.: Мир, 1976.

52. *Baźant B., Chvalovský V., Rathouský J.* Register of Organosilicon Compounds. Prague: Institute of Chemical Process Fundamentals of the Czechoslovak Akademy of Sciences, 1973–1983.

Divergent Synthesis of Segmented Carbosilane Dendrimers

E. A. Rebrov[a], G. M. Ignat'eva[a], A. I. Lysachkov[b], N. V. Demchenko[a], and A. M. Muzafarov[a]

[a] Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

[b] Faculty of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

e-mail: rebrov@ispm.ru

Abstract—A number of carbosilane copolymers of the first through third generations has been synthesized via the divergent approach. Each molecule of these compounds contains two pairs of dendrons—segments that have the same poly(propylenesilyl) carbosilane dendritic architecture but differ in the generation number and the amount and type of terminal groups (*n*-decyl or allyl). The target dendrimers have been isolated as individual compounds via preparative gel-permeation chromatography, and their structure has been studied by ^{1}H NMR spectroscopy.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 5, с. 771–778

УДК 541.64:547313+256.2)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЕГО С ГЕКСЕНОМ-1 ПОД ДЕЙСТВИЕМ НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ $(C_5H_5)_4Zr$ И МЕТИЛАЛЮМОКСАНА

© 2007 г. П. Е. Матковский, В. Д. Махаев, С. М. Алдошин, Л. Н. Руссиян, Г. П. Старцева, Ю. И. Злобинский, Л. Н. Распопов, И. В. Седов

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

Поступила в редакцию 23.08.2006 г.
Принята в печать 14.11.2006 г.

Синтезированы новые нанесенные металлоценовые катализаторы на основе $(C_5H_5)_4Zr$ + МАО и проведено их тестирование в процессах полимеризации этилена и сополимеризации его с гексеном-1. Показано, что наилучшим носителем для подобных катализаторов является силикагель марки Davison 952. Максимальная производительность катализатора достигается при импрегнировании носителя комплексом $(C_5H_5)_4Zr$ с МАО. Добавки гексена-1 в жидкую фазу ускоряют полимеризацию и увеличивают выход продукта. Изучены морфологические, реологические и другие свойства полимеров и сополимеров. Исследованная каталитическая система может быть применима для получения полиэтиленов низкой, средней и высокой плотности с различными деформационно-прочностными характеристиками.

ВВЕДЕНИЕ

Растворимые каталитические системы на основе циклопентадиенидов переходных металлов и метилалюмоксана (**МАО**) (металлоценовые катализаторы – **МЦК**) наряду со многими достоинствами (высокая удельная активность, сверхвысокая производительность, высокая стереоспецифичность, низкая концентрация металлоцена, высокая степень использования переходного металла в каталитическом процессе) имеют ряд существенных технологических недостатков: высокий расход МАО, трудность получения желаемой надмолекулярной структуры полимера, трудность реализации процессов газофазной полимеризации, высокая чувствительность к примесям. Этих недостатков лишены нанесенные на различные носители МЦК.

В свою очередь к нанесенным МЦК также предъявляется ряд жестких требований, а именно: высокие удельная активность и производительность, возможность регулирования разветвленности и плотности продуктов путем сополимеризации с подходящим сомономером, возможность эффективного регулирования молекулярно-массовых характеристик продуктов с помощью водорода, контроль за морфологией, формой частиц и насыпной плотностью насцентного полимера и т.д. В связи с этим в последние годы уделяют большое внимание разработке более технологичных и более стабильных нанесенных МЦК, закрепленных на поверхности различных носителей [1–6].

Недавно нами установлено, что растворимый металлоценовый катализатор $(C_5H_5)_4Zr$–МАО в процессе полимеризации этилена проявляет рекордно высокую активность и производительность (до 2200 кг ПЭ/г Zr в катализаторе) [7]. Для данной каталитической системы характерны все достоинства и упомянутые выше недостатки растворимых МЦК. В связи с этим представлялось интересным выяснить возможность использования компонентов системы $(C_5H_5)_4Zr$–МАО для приготовления на их основе нанесенных МЦК для полимеризации и сополимеризации этилена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетрациклопентадиенид циркония получали в инертной атмосфере (азот, аргон) в среде сухого

E-mail: pem@icp.ac.ru (Матковский Петр Евгеньевич).

Таблица 1. Условия получения и состав приготовленных нанесенных на силикагель Davison 952 металлоценовых катализаторов

Опыт, №	Носитель (I)		C_6H_6 (II), мл	$(C_5H_5)_4Zr$ (III), ммоль	МАО (IV), ммоль	Al : Zr	Последовательность прибавления реагентов
	температура осушки, °C	масса, г					
1	800	29.01	200	0.0232	–	–	I + II + III
2	800	6.08	100	0.0303	6.160	200	(I + II + III) + IV
3	800	5.58	100	0.0218	4.312	200	(I + II + IV) + III
4	850	1.105	25	0.2423	–	–	I + II + III
5	800	1.110	30	0.2528	4.398	17.36	(I + II + III) + IV
6	800	1.100	30	0.2019	4.389	21.30	(I + II + IV) + III
7	850	1.010	30	0.2169	4.620	21.30	(I + II) + (III + IV)
8	800	1.100	30	0.0703	4.620	65.60	(I + II) + (III + IV)
9	180	1.100	40	0.2286	4.620	20.2	(I + II) + (III + IV)
10	500	1.100	40	0.2078	4.620	22.23	(I + II) + (III + IV)
11	800	1.10	40	0.0549	6.160	112	I + (II + III + IV)
12	200	1.10	100	0.5450	11.340	20.8	I + (II + III + IV)
13	500	1.10	100	0.6087	12.660	20.8	I + (II + III + IV)
14	800	1.10	100	0.5759	11.98	20.8	I + (II + III + IV)

Примечание. Здесь и в табл. 2 цифрами I, II, III, IV обозначен порядок прибавления реагентов в реактор при получении нанесенных катализаторов.

бензола реакцией четыреххлористого циркония со свежесинтезированным тетрагидрофурановым комплексом циклопентадиенида калия при мольном соотношении реагентов 4 : 1, комнатной температуре и интенсивном перемешивании реакционной массы в течение 12 ч [8]. Из бензольного раствора тетрациклопентадиенилцирконий выделяли путем отгонки бензола в вакууме. Соединение охарактеризовано с помощью метода ПМР-спектроскопии (синглет, 5.983 м.д.), чистота более 97%. Циклопентадиенид калия C_5H_5K получали действием KOH на раствор циклопентадиена в ТГФ [9]. В качестве сокатализатора использовали МАО производства фирмы "Witko" (10%-ный раствор в толуоле).

Приготовление цирконоценовых катализаторов, нанесенных на силикагель Davison 952, на высушенный $MgCl_2$, на боксит марки Porotsel-2, на стирогель, на активированный уголь и на ПЭ (обозначения носителей: ПЭБШ – полиэтилен (39 мас. %) + бокситовый шлам (6 мас. %.); SiO_2 – силикагель фирмы "Davison" (SiO_2-952), $S_{уд}$ = = 300 м^2/г, $V_{пор}$ = 1.72 см^3/г, $D_{пор}$ = 230 Å; стирогель СДВ-10^4 – сополимер стирола с дивинилбензолом, D = 90–160 мкм; уголь активированный АГ-3 с D = 0.25–0.50 мм) проводили методом импрегнирования упомянутых носителей бензольными растворами $(C_5H_5)_4Zr$ с последующим удалением бензола в вакууме. Выбор бензола в качестве растворителя обусловлен хорошей растворимостью в нем исходного цирконоцена, а также легкостью его последующего удаления. Нанесенные МЦК на основе силикагеля готовили импрегнированием силикагеля растворами $(C_5H_5)_4Zr$, МАО либо комплекса $(C_5H_5)_4Zr$ + МАО (табл. 1).

Для приготовления комплекса $(C_5H_5)_4Zr$ + + МАО в трехгорлую колбу объемом 250 мл при 20°C и перемешивании механической мешалкой в инертной атмосфере вносили 100 мл бензола, 0.916 г (0.545 ммоля) $(C_5H_5)_4Zr$ и 11.34 ммоля раствора МАО в толуоле с концентрацией $(OAlCH_3)_{10}$ 1.54 ммоль/мл. Мольное соотношение Al : Zr составило 20.8. Реакционную смесь перемешивали 30 мин при 20°C.

В одном из опытов по синтезу нанесенных МЦК в трехгорлую колбу с мешалкой загружали 24.77 г осушенного (в вакууме при 150°C в течение 4 ч) силикагеля, откачивали колбу до 1.33 Па (в целях деаэрации носителя), заполняли колбу аргоном до давления 101 кПа, добавляли 100 мл бензола и в токе аргона в различной последова-

Таблица 2. Условия получения и состав приготовленных нанесенных металлоценовых катализаторов

Опыт, №	Носитель (I)			C_6H_6 (II), мл	$(C_5H_5)_4Zr$ (III), ммоль	МАО (IV), ммоль	Al : Zr	Последовательность прибавления реагентов
	природа	температура и время осушки	масса, г					
15	Стирогель	60°C, 3 ч	1.100	30	0.247	12.38	50.1	(I + II) + (III + IV)
16	Стирогель	60°C, 3 ч	1.100	30	0.0438	2.19	50.0	(I + II) + (III + IV)
17	ПЭБШ	20°C	25.06	200	0.0552	–	–	I + II + III
18	ПЭ	20°C	30.00	200	0.0181	–	–	I + II + III
19	ПЭ	50°C	5.18	100	0.0219	4.385	200	(I + II + III) + IV
20	$MgCl_2$	–	1.9637	30	0.4701	23.52	50.00	(I + II) + (III + IV)
21	$MgCl_2$	–	1.100	30	0.219	12.30	56.16	(I + II) + (III + IV)
22	$MgCl_2$	600°C	0.6235	30	0.123	6.16	50.08	(I + II) + (III + IV)
23	Уголь АГ-3	90°C, 3 ч	1.10	30	0.243	12.32	50.7	(I + II) + (III + IV)
24	Стирогель	60°C, 3 ч	1.10	50	0.438	21.9	50	(I + II + III) + IV
25	Стирогель	20°C, вакуум	1.10	50	0.438	21.9	50	I + (II + III + IV)
26	Уголь АГ-3	82°C, 5 ч, вакуум	1.10	50	0.438	21.9	50	I + (II + III + IV)

тельности прибавляли растворы $(C_5H_5)_4Zr$ и МАО в бензоле. Импрегнирование остальных носителей проводили в аналогичных условиях (табл. 2).

Тестирование производительности полученных нанесенных МЦК в присутствии МАО в качестве сокатализатора выполняли на установке периодического действия с реактором из нержавеющей стали 1Х18Н9Т в среде толуола и гексана при температуре 60°C и давлении 0.6 МПа.

Дисперсный состав насцентных частиц полимеров определяли путем классификации их с помощью набора сит. Разделение проводили на три фракции с $D < 0.5$, 0.5–1.0 и >1 мм.

Насыпную плотность, истинную плотность и показатель текучести расплава полимеров измеряли стандартными методами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами было синтезировано более десяти различных нанесенных катализаторов на основе системы $(C_5H_5)_4Zr$ + МАО в разных условиях, в том числе при использовании в качестве импрегнирующих агентов растворов чистого металлоцена и его комплекса с МАО (табл. 1 и 2). Форконтактное приготовление комплекса металлоцена с МАО проводили при 20°C в среде бензола или толуола. Раствор комплекса совершенно устойчив в инертной атмосфере при комнатной температуре в течение 4–6 недель; он должен быть разбавленным.

Иммобилизация комплекса $(C_5H_5)_4Zr$ + МАО происходит при контактировании его раствора с подготовленным носителем в условиях непродолжительного перемешивания реакционной массы. Ароматический растворитель (т.е. осушка нанесенных МЦК) удаляли медленно при умеренном нагревании в вакууме.

В качестве носителей были испытаны следующие вещества: силикагель Davison 952, обезвоженный $MgCl_2$, боксит марки Porotsel-2, стирогель, активированный уголь и ПЭ (табл. 1 и 2). Было установлено, что при прочих равных условиях наибольшая производительность катализатора достигается при использовании в качестве носителя силикагеля Davison 952 (табл. 3).

При изучении каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr/SiO_2$ + МАО (система А) в процессе полимеризации этилена и сополимеризации его с гексеном-1 отмечено, что производительность катализатора увеличивается при повышении содержания в нем циркония. Наибольшая производительность достигается при содержании $(C_5H_5)_4Zr$ 14.8–16.7 мас. % в расчете на силикагель (табл. 3).

При изучении каталитических свойств системы $((C_5H_5)_4Zr$ + МАО)/SiO_2 + МАО (система Б), полученной путем нанесения комплекса тетра-

Таблица 3. Результаты тестирования производительности нанесенных металлоценовых катализаторов в процессах полимеризации этилена и сополимеризации его с 1-гексеном в среде смесей гексана с 1-гексеном (0.2 л) при 60°C, давлении этилена 0.6 МПа и концентрации МАО 77 ммоль/л

Опыт*, №	Нанесенный МЦК			Гексан, мл	1-Гексен, мл	МАО, ммоль	Al : Zr	Время, мин	Выход полимера, г/г Cp_4Zr
	каталитическая система*	масса, г	Cp_4Zr, ммоль						
1	7	0.3732	0.081	200	_	15.4	213.5	60	1984
2	7	0.1296	0.0278	200	_	15.4	575.5	60	7026
3	7	0.2568	0.0551	200	_	13.1	259.0	60	3142
4	7	0.2074	0.0445	150	50	15.4	367.4	60	7026
5	7	0.0310	0.00666	150	50	15.4	2334	60	18640
6	7	0.0088	0.00189	150	50	15.4	8170	120	23795
7	7	0.0157	0.00341	150	50	15.4	4516	120	32064
8	5	0.1287	0.0293	190	10	15.4	543	60	5191
9	6	0.1317	0.0242	190	10	15.4	658	60	11195
10	9	0.0500	0.0104	190	10	10.0	981.5	60	7392
11	8	0.0175	0.00112	190	10	15.4	17500	120	37.7
12	10	0.01815	0.00343	190	10	15.4	6113	120	65.7
13	12	0.0174	0.00861	190	10	15.4	3186	120	33.7
14	13	0.0054	0.00299	380	20	30.8	10267	120	47.9
15	15	0.1313	0.0295	190	10	15.4	572.1	120	5210
16	21	0.0346	0.00689	190	10	15.4	2856	60	7315
17	23	0.1914	0.0423	190	10	15.4	1325	120	4115

* Номера соответствуют номерам опытов в табл. 1 и 2.

циклопентадиенида циркония с метилалюмоксаном на силикагель, был также выявлен ряд важных закономерностей (табл. 3). В частности, производительность рассматриваемого катализатора возрастает с увеличением общего мольного соотношения Al : Zr. Общее мольное соотношение Al : Zr рассчитывали путем суммирования относительных количеств МАО, введенных в систему на стадии синтеза нанесенных МЦК и на стадии полимеризации.

Замечено также, что повышение температуры от 30 до 95°C и давления этилена от 0.6 до 1.2 МПа приводит к росту производительности системы Б. Удельная производительность системы Б при полимеризации этилена в среде *н*-гексана в ~2 раза ниже удельной производительности растворимой каталитической системы на основе $(C_5H_5)_4Zr$ + МАО [7]. Производительность системы А в среднем в 6 раз ниже, чем системы Б (табл. 2 и 3).

При введении до 5 об. % гексена-1 в *н*-гексан повышаются скорость расходования этилена и выход продукта. Этот эффект был замечен и другими авторами в ходе изучения сополимеризации этилена с высшими α-олефинами под действием нанесенных комплексных металлоорганических катализаторов [10–12]. Ими было предложено два объяснения наблюдаемого явления: восстановление переходного металла под действием α-олефина [10] и(или) внешнесферная модификация активных центров титан- и ванадиймагниевых катализаторов молекулами α-олефина [11, 12]. Каких-либо прямых доказательств в пользу высказанных предположений в цитированных работах не приведено. Более того, результаты работ [11, 12], в которых сополимеризацию под действием комплексных металлоорганических катализаторов проводили в присутствии водорода, являющегося намного более сильным восстановителем соединений переходных металлов, чем α-олефины, противоречат предположению авторов [10]. В то же время авторы работ [11, 12] не объясняют, как может реализоваться внешнесферная координация нескольких молекул α-олефинов на атомах переходных металлов.

Таблица 4. Полимеризация этилена под действием системы $(C_5H_5)_4Zr$ + МАО, нанесенной на полиэтилен (температура 60°C, давление этилена 0.6 МПа, растворитель 0.2 л, длительность полимеризации 60 мин)

Опыт, №	ПЭ, г	$(C_5H_5)_4Zr$, ммоль	Растворитель	Al : Zr	H_2, %	Выход ПЭ	
						г	кг/г Zr
1	3.8266	0.0023	Толуол	4350	0	65.5	311.9
2	0.6858	0.0004	»	25000	0.9	15.7	431.2
3	3.5473	0.0021	Гексан	4683	0	9.1	46.7
4	1.7641	0.0045	»	10000	0	51.0	124.5
5	1.2153	0.0031	»	25000	0	73.2	259.5

Soga было обнаружено [13], что степень кристалличности продуктов сополимеризации этилена с α-олефинами существенно понижается, на основании чего было высказано предположение о том, что увеличение скорости расходования этилена в процессе гетерофазной сополимеризации его с α-олефинами под действием гетерогенизированных катализаторов обусловлено уменьшением диффузионного торможения процесса образующейся более рыхлой (менее кристаллической) полимерной оболочкой на поверхности частиц катализатора.

По нашему мнению, такой эффект имеет макрокинетическую природу. Добавки гексена-1 обеспечивают инициирование полимеризации во всем объеме макрочастицы катализатора, а не только в приповерхностном слое, как в случае этилена. Однако ускорение может быть обусловлено не только увеличением коэффициента диффузии этилена через полимерную оболочку из-за ее аморфизации в результате вхождения звеньев α-олефина в макромолекулы сополимера, но и фронтальным характером протекания полимеризации в исходной микропористой полизернистой частице катализатора. В результате этого в полимеризацию вовлекаются все содержащиеся в катализаторе активные центры, а не только те, которые расположены на первичных частицах катализатора в приповерхностном слое исходной частицы. Другими словами, скорость полимеризации ($w_п = k_p n_p c_м$) под действием α-олефинов возрастает не в результате увеличения k_p, как предполагают авторы [10–12], а вследствие повышения концентрации активных центров n_p. Именно это является истинной причиной увеличения скорости расходования этилена под действием α-олефина. Такое объяснение полностью согласуется с объяснением рассматриваемого эффекта авторами работ [14, 15] на основании прямого определения концентрации активных центров.

Сопоставление производительности растворимых в *н*-гексане и нанесенных на боксит МЦК свидетельствует о том, что нанесение металлоценов (в частности, Cp_4Zr) на боксит способствует повышению производительности катализатора. Боксит в рассматриваемом процессе выполняет функции не только носителя, но и наполнителя образующегося ПЭ. Полимеризация этилена под действием боксита, как и в случае диатомитов, полностью локализуется на поверхности частиц боксита. Не связанный с бокситом ПЭ в продуктах не обнаружен. Из этого следует, что активные центры полимеризации под действием АОС не переходят в раствор. Полученные синтетические композиции ПЭ–боксит в насцентном состоянии представляют собой однородные по составу дисперсные порошкообразные сыпучие вещества. Насыпная плотность синтетической композиции ПЭ–боксит, содержащей 42.9 мас. % ПЭ, в насцентном состоянии равна 380 г/л. Насыпная плотность композиций ПЭ–боксит, с < 40 мас. % ПЭ, превышает 400 г/л.

Нами показано, что под действием системы $(C_5H_5)_4Zr$/ПЭ + МАО полимеризация этилена протекает как в среде толуола, так и в среде гексана (табл. 4). Выбор гексана в качестве растворителя, альтернативного обычно используемому в реакциях полимеризации олефинов толуолу, был обусловлен тем, что алифатические растворители являются более удобными при проведении промышленных процессов, нежели ароматические. При прочих равных условиях замена толуола на гексан вызывает понижение производительности системы более чем в 2 раза. Этот факт может быть объяснен различием поляризующей способности растворителей по отно-

Таблица 5. Влияние природы катализатора и условий полимеризации на дисперсный состав, насыпную плотность, истинную плотность продуктов, полученных в процессе полимеризации этилена или сополимеризации его с 1-гексеном в среде смесей гексана с 1-гексеном (0.2 л) при 60°C, давлении этилена 0.6 МПа и концентрации МАО 77 ммоль/л

Опыт, №	Содержание частиц (мас. %) с D, мм			Насыпная плотность (г/л) для частиц с D, мм			ρ частиц, г/см^3	Истинная плотность, г/см^3
	<0.5	0.5–1.0	>1.0	<0.5	0.5–1.0	>1.0		
1	40.7	36.7	22.6	180	200	270	0.29–0.42	–
2	25.5	23.9	50.6	200	200	220	0.31–0.34	–
3	33.3	17.1	49.6	220	230	240	0.34–0.37	–
4	3.1	3.9	93.0	–	–	412	–	–
5	7.6	6.8	85.6	–	–	330	0.50	0.920
6	Не делили на фракции					280	–	0.934
7	Не делили на фракции					342	0.55	0.930
8	–	8.2	91.8	–	–	235	–	–
9	–	14.3	85.7	–	–	339	–	–
10	21.8	–	78.2	–	–	126	–	–
11	–	16.4	83.6	–	–	233	0.32	0.946
12	–	15.4	84.6	–	–	117	0.18	0.946
13	–	10.1	89.9	–	–	162	0.29	0.946
15	15.6	10.0	74.4	–	–	197	–	–
16	–	17.6	82.4	–	–	145.0	–	–
17	–	18.9	81.1	–	–	102.0	–	–

шению к предшественникам активных центров полимеризации, однако не следует исключать и возможность вымывания катализатора с поверхности носителя, которое также может проходить с различной скоростью в зависимости от растворимости катализатора. Установлено, что добавление водорода в газовую фазу реактора (0.9 об. %), как и в случае растворимой каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr$ + МАО [7], приводит к увеличению производительности катализатора.

Для полученных полимеров был установлен дисперсный состав и для каждой из фракций, если это было возможно, были определены насыпная плотность, истинная плотность и показатель текучести расплава (табл. 5 и 6). Анализ полученных данных позволяет сделать следующие выводы.

Продукты полимеризации этилена под действием нанесенных МЦК в насцентном состоянии представляют собой однородные полидисперсные порошки, а повышение содержания $(C_5H_5)_4Zr$ в нанесенных МЦК способствует повышению размера частиц в продукте.

Насыпная плотность насцентных полимеров изменяется в пределах 100–400 г/л. Плотность единичных частиц в 1.54 раза выше насыпной плотности.

Изменение природы катализатора и условий полимеризации позволяет в широких пределах регулировать показатель текучести расплава (**ПТР**) и молекулярно-массовое распределение получаемых полимеров. Под действием наиболее высокоактивных нанесенных МЦК обычно образуются полимеры с низким значением ПТР (табл. 6) и, видимо, с очень высокой ММ.

Изменение природы компонентов нанесенных МЦК и условий полимеризации дает возможность регулировать истинную плотность полимеров от 0.92 до 0.97 г/мл и получать ПЭ низкой, средней и высокой плотности.

Таблица 6. Влияние природы катализатора и условий полимеризации на ПТР и деформационно-прочностные свойства продуктов, полученных в процессе полимеризации этилена или сополимеризации его с 1-гексеном в среде смесей гексана с 1-гексеном (0.2 л) при 60°C, давлении этилена 0.6 МПа и концентрации МАО 77 ммоль/л

Опыт*, №	ПТР, (г/10 мин) для частиц с D, мм			$\sigma_р$, МПа	ε, %	Выход полимера, г
	<0.5	0.5–1.0	>1.0			
1	0.072 (5)	0.043 (5)	0.135 (5)	28.2	10	61.9
	0.343 (10)	0.159 (10)	0.255 (10)	–	–	–
2	0.0325 (5)	0.0144 (5)	н.т (5)	21.3	340	81.7
	0.1266 (10)	0.0444 (10)	0.052 (10)	–	–	–
3	0.526 (2)	0.646 (2)	0.485 (2)	30.0	5	69.6
	2.551 (5)	2.381 (5)	1.756 (5)	–	–	–
4	–	–	–	11.4	10	129.5
5	–	4.867 (2)	3.422 (2)	16.0	210	66.0
6	–	–	1.141 (2)	27.0	690	26.5
7	–	–	1.838 (2)	21.0	420	53.6
8	–	0.331 (2)	0.671 (2)	–	–	67.0
	–	1.705 (5)	1.205 (5)	–	–	–
	–	4.535 (10)	3.048 (10)	–	–	–
9	–	2.622 (2)	1.982 (2)	–	–	108.2
	–	4.720 (5)	4.351 (5)	–	–	–
11	–	0.33 (2)	0.29 (2)	14.6	180	77.5
	–	1.02 (5)	0.43 (5)	–	–	–
12	–	0.08 (2)	н.т (2)	17.7	450	42.2
	–	0.51 (5)	0.23 (5)	–	–	–
13	–	0.10 (2)	0.10 (2)	15.0	390	76.1
	–	0.32 (5)	0.33 (5)	–	–	–
14	1.640 (10)	0.754 (10)	0.816 (10)	–	–	70.0
15	–	1.918 (10)	1.670 (10)	–	–	51.6
17	н.т (2)	–	н.т (2)	–	–	24.4
	0.058 (5)	–	0.050 (5)	–	–	–

Примечание. Цифрами в скобках обозначена нагрузка в кг; н.т – не течет.
* Номера опытов – по табл. 5.

Деформационно-прочностные свойства синтезированных полимеров изменяются в пределах, характерных для ПЭНП и ПЭ средней плотности.

Учитывая совокупность полученных данных, можно с уверенностью полагать о перспективности промышленного использования полученных нами катализаторов для производства полиэтилена низкой, средней и высокой плотности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wang L., Wang Y., Yuan Y., Pan J., Ye C., Feng L., Qian L., Huang J.* // Eur. Polym. J. 2001. V. 37. P. 215.
2. *Chien James C.W.* // Topics Catal. 1999. V. 7. P. 23.
3. *Soga K., Kim H.J., Shiono T.* // Macromol. Rapid Commun. 1994. V. 15. P. 139.
4. *Ribeiro M.R., Deflieux A., Portela M.F.* // Ind. Eng Chem. Res. 1997. V. 36. № 4. P. 1224.
5. *Bun Yeoul Lee, Jae Seung Oh* // J. Organomet. Chem. 1998. V. 552. P. 313.
6. *Korach L., Czaja K.* // Polym. Bull. 2001. V. 46. P. 64.
7. *Матковский П.Е., Махаев В.Д., Алдошин С.М., Руссиян Л.Н., Старцева Г.П., Злобинский Ю.И.,*

Седов И.В. // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 4. С. 723.

8. *Миронов В.А., Курек М.Е., Чернышев Е.А., Гранделъ Г.М., Сатин В.И.* А. с. СССР 520341 // Б. И. 1976. № 25. С. 72.
9. *Борисов А. П., Махаев В.Д.* // Металлоорган. химия. 1989. Т. 2. № 3. С. 680.
10. *Финогенова Л.Т., Захаров В.А., Буният-заде А.А., Букатов Г.Д., Плаксунов Т.К.* // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 404.
11. *Крыжановский А.В., Гапон И.И., Иванчев С.С.* // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 7. С. 520.
12. *Иванчев С.С., Крыжановский А.В., Гапон И.И., Максимов В.Л., Попова А.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 8. С. 577.
13. *Soga K., Yanagihara H., Lee P.* // Makromol. Chem. 1989. B. 190. № 5. S. 995.
14. *Tait P.J.T.* // Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization / Ed. by Kaminsky W., Sinn H. Berlin; Heidelberg; Springer, 1988. P. 309.
15. *Ushakova T.M., Gultseva N.M., Meshkova I.N., Gavrilov Ju.A.* // Polymery. 1994. V. 39. № 10. P. 102.

Ethylene Polymerization and Copolymerization with Hexene-1 on Supported Metallocene Catalysts Based on $(C_5H_5)Л4Zr$ and Methylaluminoxane

P. E. Matkovskii, V. D. Makhaev, S. M. Aldoshin, L. N. Russiyan, G. P. Startseva, Yu. I. Zlobinskii, L. N. Raspopov, and I. V. Sedov

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

Abstract—New supported metallocene catalysts based on tetrakis(cyclopentadienyl)zirconium + methylaluminoxane (MAO) were prepared and tested for ethylene polymerization and copolymerization with hexene-1. It was shown that silica gel of the Davison 952 brand is the best support for such catalysts. The maximum catalyst activity was achieved on the support impregnated with the $(C_5H_5)_4Zr$–MAO complex. The addition of hexene-1 into the liquid phase resulted in acceleration of polymerization and an increase in the product yield. The morphological, rheological, and other properties of polymers and copolymers were studied. The test catalytic system can be used for manufacture of low-, medium-, and high-density polyethylenes with various stress–strain characteristics.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 5, с. 779–785

УДК 541.64:539.199

ЗАМОРАЖИВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ (ЗОНДОВ) В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ И ВТОРИЧНЫЕ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ[1]

© 2007 г. А. Б. Ремизов*, Д. И. Камалова**

**Казанский государственный технологический университет*
420015 Казань, ул. К. Маркса, 68
***Казанский государственный университет*
420008 Казань, ул. Кремлевская, 18

Поступила в редакцию 29.05.2006 г.
Принята в печать 19.12.2006 г.

Рассмотрено поведение различных по размерам зондов (1,2-бромфторэтан, 1,2-дихлорэтан, метоксидихлорфосфиноксид, 1,1,2,2-тетрабромэтан, 1,2-ди-*n*-бромфенилэтан) в ПММА и ПВА. Наблюдается линейная корреляция температур замораживания конформационных превращений молекул зондов и размеров вращающегося фрагмента зонда. На основании этих результатов обсуждаются процессы в полимерах, приводящие к замораживанию конформационных равновесий зондов с понижением температуры. Методом конформационных зондов исследованы распределение свободного объема и природа вторичных релаксационных переходов в стеклообразных поливинилтриметилсилане и политриметилсилилпропине.

Стеклообразные полимеры используют как материалы для газоразделительных мембран, защитных оболочек, пленок и т.д. [1–3]. С практической точки зрения важными свойствами полимера, которые определяют скорость диффузии газов (паров) в нем и его сорбционные свойства, являются распределение свободного объема и подвижность полимерных цепей и их фрагментов [4]. Для изучения распределения свободного объема и локальной молекулярной динамики в стеклообразных полимерах нами предложен метод конформационных зондов [5–7]. В качестве зондов использованы молекулы, которые существуют в нескольких конформациях в жидкостях и растворах. Изучено конформационное равновесие молекул зонда, введенного в стеклообразную полимерную матрицу. Было обнаружено, что в области температур ниже температуры стеклования матрицы T_g происходят конформационные превращения молекул зонда. При понижении температуры конформационные перестройки зонда прекращаются (конформационное равновесие замораживается). Смещение конформационного равновесия и температура его замораживания T_f могут быть зарегистрированы с помощью ИК-спектроскопии. Величины T_f близки к температурам вторичных релаксационных переходов в полимерных матрицах. Было предложено исследовать температурную зависимость константы конформационного равновесия молекул зонда для анализа природы вторичных релаксационных переходов и распределения свободного объема в стеклообразных полимерах.

В настоящей работе развиваются представления о процессах в полимерной матрице, которые приводят как к замораживанию конформационных равновесий зондов с понижением температуры, так и к вторичным релаксационным переходам в полимерной матрице. Для этого проанализировано поведение различных по размерам зондов в стеклообразных ПММА и ПВА по данным [5–7]. Основное внимание обращается на зависимость величины T_f от размера вращающегося фрагмента зонда. Кроме того, в настоящей работе методом конформационных зондов исследованы поливинилтриметилсилан (**ПВТМС**) и политриметилсилилпропин (**ПТМСП**). Эти полимеры обладают уникальной структурой и свойствами, и прежде всего исключительно высокой газопро-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-33010) и фонда INTAS (грант 01-172).

E-mail: dina.kamalova@ksu.ru (Камалова Дина Илевна).

Температуры замораживания конформационного равновесия для различных систем зонд–полимер

Зонд	$V_p^{\neq}$, Å^3	Значения T_f, K			
		ПММА	ПВА	ПВТМС	ПТМСП
БФЭ (1)	13.0	190 ± 20	170 ± 20	<90	<90
1,2-Дихлорэтан (2)	23.9	195 ± 10	180 ± 30	<90	<90
МДХФ (3)	26.3	190 ± 15	200 ± 10	<90	<90
ТБЭ (4)	56.6	240 ± 10	220 ± 20	<90	<90
ДБФЭ (5)	108.2	325 ± 20	250 ± 30	175 ± 15	165 ± 20

ницаемостью [2], благодаря чему они привлекают неослабевающий интерес исследователей и используются как материалы для мембран при разделении различных газовых смесей [1, 2, 8].

При изучении ПВТМС и ПТМСП в работе в качестве зондов использовали 1,1,2,2-тетрабромэтан (**ТБЭ**) и 1,2-ди-*n*-бромфенилэтан (**ДБФЭ**). Конформационное поведение и колебательные спектры указанных соединений в низкомолекулярных средах изучены нами ранее [9, 10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДБФЭ синтезировали согласно работе [11]. ТБЭ (продукт фирмы "Fluka") чистоты не менее 98% использовали без очистки. Пленки ПТМСП и ПВТМС готовили из раствора в толуоле. Зонд ТБЭ вводили в полимер из газовой фазы. Время насыщения составляло 22–24 ч. Для ввода ДБФЭ в полимерную матрицу готовили растворы полимера и ДБФЭ в толуоле. Растворы наносили на пластинку с KBr и выдерживали при комнатной температуре в течение нескольких суток для выпаривания растворителя. Затем пленки толщиной 0.03 мм высушивали в вакууме или на воздухе в термостатическом держателе при 60°C в течение нескольких часов. Отсутствие растворителя в образцах фиксировали по ИК-спектрам.

Концентрацию зонда и толщину поглощающего слоя определяли по ИК-спектрам с использованием закона Ламберта–Бугера–Бера. Необходимые коэффициенты поглощения находили из ИК-спектров растворов зонда (или полимера) в растворителях, имеющих диэлектрическую проницаемость, близкую к диэлектрической проницаемости полимеров. Концентрация зонда составляла 1–3%.

ИК-спектры регистрировали на Фурье спектрометре "Vector 22" фирмы "Bruker". Низкотемпературные измерения проводили с помощью криостата фирмы "Carl Zeiss", охлаждаемого жидким азотом. Температуру измеряли с точностью ±0.5 K. Средняя скорость охлаждения 0.07 град/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование конформационного равновесия использованных нами ранее зондов в ПММА и ПВА показало, что в области температур ниже T_g полимерной матрицы происходит замораживание конформационного равновесия [5, 6]. Наблюдается хорошая корреляция между величинами температур замораживания T_f и размерами вращающегося фрагмента зонда $V_p^{\neq}$ (таблица, рис. 1). Коэффициенты корреляции r равны 0.98 для ПММА и 0.93 для ПВА. Следует подчеркнуть, что величины T_f близки к температурам вторичных релаксационных переходов в соответствующих полимерах [5–7].

Замораживание конформационных превращений молекул в растворах и стеклообразных матрицах определяется как соотношением величин RT и барьера внутреннего вращения изолированной молекулы, так и влиянием процессов, происходящих в матрице, на величину барьера. В растворах конформационные превращения молекул прекращаются при таких температурах, когда тепловой энергии недостаточно для преодоления барьера вращения, обусловленного преимущественно внутримолекулярными взаимодействиями [12]. В растворе с понижением температуры поворотные изомеры становятся геометрическими изомерами. При стекловании низкомолекулярной матрицы конформационные превращения прекращаются при температуре стеклования,

которая превышает температуру замораживания конформационного равновесия в растворе. Следовательно, можно заключить, что в этом случае замораживание конформационных превращений молекул зонда связано с возрастанием барьера вращения под влиянием процессов, происходящих в низкомолекулярной матрице при температуре ее стеклования [12].

При анализе процессов, происходящих при температурах T_f, необходимо располагать данными по замораживанию внутреннего вращения молекул-зондов в растворах, которое определяется величиной барьера вращения, связанного с внутримолекулярными взаимодействиями. Нами была проведена оценка температуры замораживания конформационных переходов ДБФЭ в хлористом бутиле. Регистрировали ИК-спектры раствора данного соединения в хлористом бутиле при понижении температуры от 298 до 90 K. В этом диапазоне температур растворитель не кристаллизовался при указанной выше скорости охлаждения. По ИК-спектрам измеряли отношение интегральных интенсивностей полос поглощения, принадлежащих *транс*- и *гош*-конформациям (I_t и I_g). Константа конформационного равновесия K определяется следующим образом:

$$K = c_t/c_g = \alpha_g I_t/(\alpha_t I_g) = \exp(-\Delta G_0/RT),$$

где c_t и c_g – концентрация *транс*- и *гош*-конформаций, ΔG_0 – разность свободной энергии конформаций, α_g и α_t – коэффициенты поглощения соответствующих конформационно-чувствительных полос. В исследуемых спектрах в интервале 298–100 K константа равновесия K монотонно меняется с температурой, и зависимость $\ln(I_t/I_g)$ от T^{-1} хорошо аппроксимируется прямой линией. Следовательно, в приведенном температурном интервале конформационное равновесие не замораживается. По данным для барьеров вращения различных замещенных этана [13] можно сделать вывод, что и для других молекул-зондов замораживание конформационного равновесия в растворах происходит при температурах ниже 100 K. Поскольку величины T_f для зондов в стеклообразных полимерах значительно выше температур замораживания конформационных равновесий зондов в растворах, замораживание конформационных равновесий зондов в полимерных матрицах

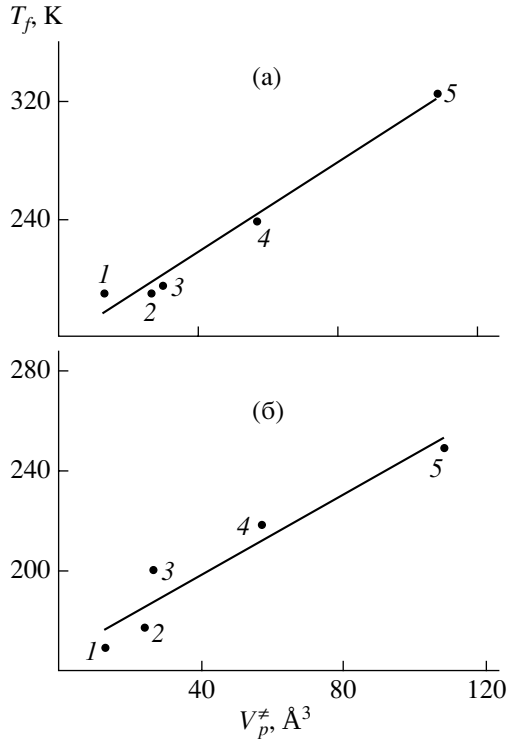


Рис. 1. Корреляция между T_f и $V_p^{\neq}$ для ПММА (а) и ПВА (б). Номера точек соответствуют номерам зондов в таблице.

обусловлено процессами в матрице, а не внутримолекулярными взаимодействиями в зондах.

Проанализируем процессы в полимерной матрице, приводящие к замораживанию конформационных превращений молекул зондов и вторичным релаксационным переходам. Начнем с рассмотрения модели жесткой полимерной матрицы с неподвижными дырками, в которых находятся молекулы зонда. В рамках такой модели можно говорить о том, что при достижении температуры T_f свободный объем вокруг зонда становится меньше размера вращающегося фрагмента зонда, и конформационные превращения зонда прекращаются (конформационное равновесие зонда замораживается). Замораживание конформационной подвижности молекул зонда означает, что вблизи молекулы зонда отсутствует полость, размер которой допускает конформационный переход. Однако при температуре T_f для зондов с меньшими размерами конформационные превращения происходят. Например, конформационная подвижность ДБФЭ в ПММА замораживается при T_f = 325 K, но конформационная подвижность

ТБЭ и метоксидихлорфосфиноксида (**МДХФ**) в ПММА при этой температуре еще имеется и замораживается лишь при T_f = 240 и 190 K соответственно.

Объяснить поведение различных зондов в ПММА и ПВА только температурным сжатием жесткой полимерной матрицы и, следовательно, уменьшением размера дырки в полимере с понижением температуры не представляется возможным. Действительно, если данная модель верна, то, используя наблюдаемые зависимости $V_p^{\neq} = f(T_f)$, можно оценить для ПММА величину коэффициента расширения α по известному уравнению

$$\alpha = \frac{V_2 - V_1}{V_1(T_2 - T_1)}, \quad T_2 > T_1$$

В качестве температур T_1 и T_2 возьмем температуры T_f для БФЭ (190 K) и для ДБФЭ (325 K) в матрице ПММА. Исходя из модели жесткой матрицы, полагаем, что эффективные размеры полостей при указанной температуре близки к размерам вращающихся фрагментов БФЭ и ДБФЭ, т.е. близки к 13 и 108 Å^3 соответственно (таблица). Используя эти величины, мы оценили величину α и получили $\alpha \approx 5 \times 10^{-2}$ K^{-1}. В литературе для ПММА приводится значение $\alpha = 2.9 \times 10^{-4}$ K^{-1} [14]. Таким образом, объяснять замораживание конформационного равновесия зонда в стеклообразной матрице только температурным сжатием жесткой матрицы не удается.

Полагаем, что при интерпретации зависимостей, показанных на рис. 1, следует использовать представление об эластичной матрице и рассматривать две составляющие свободного объема в полимере. При $T < T_g$ свободный объем является суммой свободного объема V_T, связанного с тепловой подвижностью фрагментов полимерных цепей, и свободного объема V_N, обусловленного неравновесной структурой стеклообразной полимерной матрицы [15–18]. Свободный объем V_T формируется из подвижных дырок, а свободный объем V_N – из неподвижных. Размер неподвижной дырки меняется (пульсирует), так как он складывается из неизменной части, обусловленной неравновесностью структуры, и переменной части. В процессе движения подвижные дырки соединяются и разъединяются с неподвижными. Формирование подвижных дырок вызвано тепловыми движениями атомов полимерных цепей, и в том числе внутренним вращением различных боковых фрагментов. В зависимости от углов поворота фрагментов цепей возникают дырки, которые перемещаются по всему объему полимера. Размеры подвижных дырок определяются преимущественно размерами вращающихся фрагментов полимерных цепей.

Предлагаемые нами представления процессов в полимерной матрице в значительной степени согласуются с результатами расчетов методом молекулярной динамики. Так, в работе [19] этим методом рассмотрена диффузия пенетрантов в аморфных полимерах. Авторы выделяют два типа движения: 1) в некоторые периоды времени пенетрант находится в определенных областях пространства и в продолжение такого квазистационарного периода он двигается в пределах небольшой области пребывания, но не покидает ее; 2) квазистационарные периоды прерываются быстрыми прыжками из одной области в другую, которая находится рядом. Таким образом, диффузия пенетранта происходит скачками из одного места в другое. Во время прыжка пенетрант двигается от полости к полости очень короткое время по сравнению с временем пребывания в полости. Посредством флуктуаций, имеющихся обычно в полимере, проходы между полостями открываются на очень короткие промежутки времени, и пенетрант может передвинуться по каналу в соседнюю полость раньше, чем канал закроется. Подобные модели движения были получены во всех работах, посвященных исследованиям диффузии небольших пенетрантов в аморфных полимерах методом молекулярной динамики. Авторы неоднократно пытались установить связь прыжковых событий с резкими конформационными изменениями в полимере, которыми могут быть, например, малые изменения главных торсионных углов фенильного кольца. Много степеней свободы полимера вовлекаются в данный процесс формирования каналов. Двумерная картина процесса показана на рис. 2, где изображена полимерная матрица с встроенными полостями. Авторы [19] отмечают, что полости могут в некоторой степени флуктуировать по размерам и форме. Это поведение обнаруживалось и другими авторами для различных полимеров и других небольших молекул газа. Таков

предполагаемый механизм движения небольших пенетрантов в плотном полимере. Возникающие каналы и есть подвижные дырки, которые составляют V_T, а неподвижные полости – V_N.

Наличие движущихся дырок и пульсация размеров неподвижных дырок позволяют объяснить наблюдаемое нами замораживание конформационных переходов в молекулах зонда. При внедрении молекул зонда в полимер большинство их попадает в полости свободного объема, концентрация которых порядка 10^{20} см$^{-3}$ [20]. С понижением температуры до T_f прекращается внутреннее вращение определенных боковых фрагментов полимерных цепей. Сначала замораживается подвижность более крупных фрагментов, а по мере дальнейшего понижения температуры замораживаются все более мелкие фрагменты полимерных цепей. Соответственно сначала останавливается движение крупных дырок, а при дальнейшем понижении температуры останавливаются более мелкие дырки. При этом подвижные дырки определенных размеров превращаются в неподвижные. Общий объем полимера при этом не меняется. Пульсация размеров неподвижных дырок, в которых в основном находятся молекулы зонда, при понижении температуры до T_f уменьшается, что и приводит к замораживанию конформационных переходов молекул зондов. Таким образом, метод конформационных зондов позволяет определить температуру превращения дырок определенных размеров из подвижных в неподвижные. Иными словами, при достижении T_f амплитуда пульсации размера неподвижной дырки уменьшается настолько, что максимальный объем дырки становится меньше или равен объему вращающегося фрагмента зонда.

Представления о замораживании подвижности различных по объему боковых фрагментов полимерных цепей (релаксантов) весьма широко используются при обсуждении вторичных релаксационных переходов в стеклообразных полимерах [4, 21]. Как отмечалось выше, величины T_f близки к температурам вторичных релаксационных переходов в полимерах [5]. Метод конформационных зондов позволяет установить природу этих переходов. Например, при понижении температуры стеклообразного ПММА вращения различных фрагментов макромолекулы замораживаются постепенно, шаг за шагом. Внутримолекулярными движениями макромолекулы ПММА являются вращение метоксикарбонильной боковой группы вокруг связи С–С; вращение эфирной группы вокруг связи С–О; вращение метильной боковой группы; вращение метильной группы, присоединенной к основной цепи. Для ПММА наблюдается вторичный релаксационный переход при ~200 K (см. работу [5] и литературу в ней). При этой температуре замораживается конформационная подвижность МДХФ ($V_p^{\neq}$ = 26 Å^3). Следовательно, релаксационный переход обусловлен замораживанием подвижности релаксанта с близким активационным объемом. Таким релаксантом является эфирная группа.

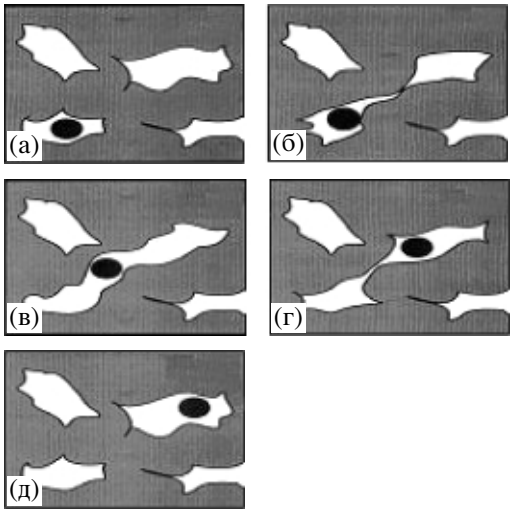


Рис. 2. Диффузия малой молекулы в полимере. Изображение получено методом молекулярной динамики в работе [19]. Отражено пять различных стадий диффузионного перемещения малой молекулы в полимере.

Перейдем к анализу конформационной динамики зондов ТБЭ и ДБФЭ в стеклообразных ПВТМС и ПТМСП. Наблюдение за температурной зависимостью константы конформационного равновесия ТБЭ в интервале 300–90 K проводили по паре конформационно-чувствительных полос поглощения 636 (*транс*) и 616 (*гош*) см$^{-1}$ [10], а для молекул ДБФЭ – по паре 538 (*транс*) и 518 (*гош*) см$^{-1}$ [9]. Для систем ПВТМС–ТБЭ и ПТМСП–ТБЭ конформационные превращения не прекращаются вплоть до 90 K (рис. 3а), а для систем ПВТМС–ДПБФЭ и ПТМСП–ДПБФЭ зависимость логарифма отношения интенсивностей конформационно-чувствительных полос

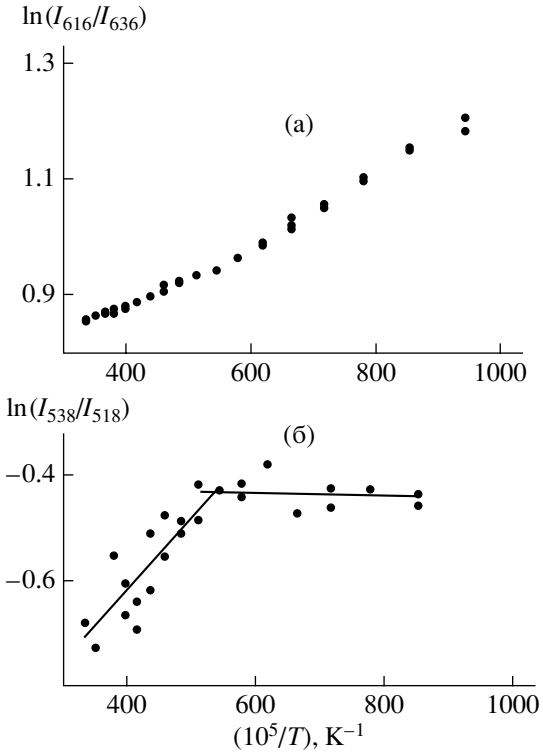


Рис. 3. Зависимость $\ln(I_{616}/I_{636})$ от $1/T$ для ТБЭ (а) и ДБФЭ в ПВТМС (б).

$\ln(I_g/I_t)$ от $1/T$ состоит из двух линейных ветвей, пересекающихся при T_f = 175 ± 15 и 165 ± 20 K (рис. 3б). По нашему мнению, это связано с тем, что средний размер свободных полостей (дырок) в ПВТМС и ПТМСП вплоть до температуры 90 K превосходит объем активации молекулы ТБЭ, следовательно, замораживание подвижности кинетических единиц полимеров с объемом, сравнимым с $V_p^{\neq}$ = 56.6 Å^3, происходит при T_f ниже 90 K.

При $T > T_f$ меняется значение $\ln(I_{518}/I_{538})$, следовательно, динамическое равновесие конформаций молекул зонда смещается с изменением температуры. При $T < T_f$ величина $\ln(I_{518}/I_{538})$ от температуры не зависит, т.е. конформационная подвижность молекул зонда заморожена. Поскольку полученные значения T_f лежат значительно ниже температур стеклования T_g полимера, которые равны 423 K для ПВТМС и 553 K для ПТМСП, замораживание конформационной подвижности зонда связано не со стеклованием, а с вторичными релаксационными процессами.

Для ПВТМС и ПТМСП доля свободного объема большая и составляет 0.23 и 0.33 соответственно [20]. Таким образом, замораживание конформационной подвижности зонда ДБФЭ в ПВТМС и ПТМСП должно происходить при более низких температурах, чем в ПММА и ПВА, где доля свободного объема составляет 0.15 и 0.18. Это подтверждается полученными данными (таблица).

Результаты метода конформационных зондов позволяют оценить средние размеры полости свободного объема (дырки) в полимере. Действительно, замораживание конформационной подвижности молекул зонда означает, что вблизи введенной молекулы отсутствует полость, размер которой допускает конформационный переход. Следовательно, по нашим данным можно полагать, что для ПТМСП средний объем дырки при температуре T_f = 175 ± 15 K близок к 108 Å^3, а радиус дырки равен ~3 Å. По данным метода аннигиляции позитронов [22] величина радиуса "дырки" при комнатной температуре лежит в пределах 4.5–5.5 Å.

Как отмечалось выше, метод конформационных зондов позволяет определить релаксант, который замораживается при релаксационном переходе вблизи T_f. Мы оценили по аддитивной схеме ван-дер-ваальсовы объемы $V_p^{\neq}$ возможных кинетических единиц ПВТМС, которые составляют 22.0 Å^3 для группы CH_3 и 86.3 Å^3 для группы $Si(CH_3)_3$. В ПТМСП вращение вокруг двойных связей C=C не происходит, и единственной возможной кинетической единицей в рассматриваемой области температур является группа $Si(CH_3)_3$. Замораживание ее подвижности происходит при температуре T_f, равной 165 K и близкой к температуре T_f в ПВТМС. Поэтому можно считать, что при T_f = 175 K в ПВТМС замораживается подвижность группы $Si(CH_3)_3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дытнерский Ю.И., Брыков В.П., Каграманов Г.Г.* Мембранное разделение газов. М.: Химия, 1991.

2. *Волков В.В., Фадеев А.Г., Хотимский В.С., Бузин О.И., Цодиков М.В., Яндиева Ф.А., Моисеев И.С.* // Рос. хим. журн. 2003. Т. 47. № 6. С. 71.

3. *Чалых А.Е.* // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 12. С. 2304.

4. *Иржак В.И.* // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 10. С. 1025.

5. *Stolov A.A., Kamalova D.I., Remizov A.B., Zgadzai O.E.* // Polymer. 1994. V. 35. № 12. P. 2591.

6. *Stolov A.A., Kamalova D.I., Remizov A.B.* // Polymer. 1998. V. 39. № 23. P. 5711.

7. *Камалова Д.И., Столов А.А., Петрова С.А., Ремизов А.Б.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 11. С. 1998.

8. *Nagai K., Masuda T., Nakagava T., Freeman B.D., Pinnau I.* // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. P. 721.

9. *Stolov A.A., Katsyuba S.A., Kamalova D.I., Remizov A.B.* // Spectrochim. Acta. A. 1997. V. 53. № 4. P. 553.

10. *Столов А.А., Винокурова Е.А., Камалова Д.И., Козырева Т.С., Петрова С.А., Ремизов А.Б.* // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. № 3. С. 478.

11. *Chiu K.K., Huang H.H., Chia L.Y.L.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1972. № 3. P. 286.

12. *Fishman A.I., Stolov A.A., Remizov A.B.* // Spectrochim. Acta. A. 1990. V. 46. № 7. P. 1037.

13. Внутреннее вращение молекул / Под ред. Орвилл-Томаса В.Дж. М.: Мир, 1977.

14. *Ван Кревелен Д.В.* Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.

15. *Муравьева Н.Л., Ямпольский Ю.П., Черняковский Ф.П.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 7. С. 1894.

16. *Чалых А.Е.* Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.

17. *Волков В.В., Гольданский А.В., Дургарьян С.Г., Онищук В.А., Шанторович В.П., Ямпольский Ю.П.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 192.

18. *Чалых А.Е., Ненахов С.А., Салманов В.А., Михайлова С.С., Толстая В.П., Ходан А.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 7. С. 1488.

19. *Gusev A.A., Muller-Plathe F., van Gunsteren W.F., Suter U.W.* // Adv. Polym. Sci. 1994. V. 116. P. 209.

20. *Alentiev A.Yu., Yampolskii Yu.P.* // J. Membr. Sci. 2002. V. 206. № 1–2. P. 291.

21. *Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В.* Курс физики полимеров. М.: Химия, 1976.

22. *Shantarovich V.P., Azamatova Z.K., Novikov Yu.A., Yampol'skii Yu.P.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 12. P. 3963.

Freezing-in of Molecular Mobility of Small Molecules (Probes) in Glassy Polymers and Secondary Relaxation Transitions

A. B. Remizov[a], and D. I. Kamalova[b]

[a] *Kazan State Technological University, ul. K. Marksa 68, Kazan, 420015 Tatarstan, Russia*
[b] *Kazan State University, Kremlevskaya ul. 18, Kazan, 420008 Tatarstan, Russia*
e-mail: dina.kamalova@ksu.ru

Abstract—The behavior of probe molecules of different sizes (1,2-bromofluoroethane, 1,2-dichloroethane, dichloromethoxyphosphine oxide, 1,2-di-*p*-bromophenylethane) in PMMA and PVAL was considered. There is a linear correlation between the freezing temperature of conformational transitions of probe molecules and the size of the rotating groups of the probe. Processes that lead to the freezing-in of conformational equilibria of probes in polymers with a decrease in temperature are discussed on the basis of these results. The free-volume distribution and the nature of secondary relaxation processes in glassy polyvinyltrimethylsilane and polytrimethylsilylpropyne were studied by means of the conformation-probe technique.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 5, с. 786–795

УДК 541.64:532.72

ТРАНСПОРТНЫЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛИПЕНТЕНАМЕРА

© 2007 г. Л. Э. Старанникова*, Н. А. Белов*, В. П. Шантарович**, T. Suzuki***, Т. Г. Голенко*, К. Л. Маковецкий*, Ю. П. Ямпольский*

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

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

***High Energy Accelerator Research Organization (KEK), Tsukuba
Ibaraki, 305-801, Japan

Поступила в редакцию 10.07.2006 г.
Принята в печать 23.11.2006 г.

Изучен ряд физико-химических свойств *цис*-полипентенамера, углеводородного полимера с весьма низкой температурой стеклования (T_g = 168.8 K). Измерение коэффициентов проницаемости P для широкого набора газов (He, H_2, O_2, N_2, CO_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, *н*-C_4H_{10}) свидетельствует о высокой проницаемости этого полимера, для которого значения P лишь немного ниже, чем для наиболее проницаемого каучука – полидиметилсилоксана. Методом обращенной газовой хроматографии определены коэффициенты растворимости S *н*-алканов C_3–C_{10}, а также циклоалканов в *цис*-полипентенамере в интервале 25–150°C. Найдено, что коэффициенты растворимости линейно возрастают в координатах $\ln S$–T_{cr}^2, где T_{cr} – критическая температура сорбата. С использованием указанной корреляции были оценены коэффициенты растворимости легких газов, а далее по формуле $P = DS$ – коэффициенты диффузии D газов в этом полимере. Свободный объем в *цис*-полипентенамере был изучен методом аннигиляции позитронов. Температурная зависимость позитрониевого времени жизни τ_3, характеризующего размер элемента свободного объема в полимере, обнаруживает насыщение при температурах выше 250 K. Вероятное объяснение этого эффекта связано с быстрой миграцией флуктуационных "дырок" в высокоэластическом полимере при достаточном удалении от его температуры стеклования.

ВВЕДЕНИЕ

Создание мембран для разделения газов, паров и жидкостей начинается с квалифицированного выбора мембранного материала. Разделение легких газов, например пар O_2/N_2 или H_2/CH_4, базируется на различиях коэффициентов диффузии, а материалами соответствующих мембран служат стеклообразные полимеры. В настоящее время транспортные параметры описаны для многих сотен стеклообразных полимеров, потенциальных мембранных материалов. В то же время существуют важные задачи (например, разделение газообразных углеводородов по молекулярной массе), для осуществления которых мембранный материал должен находиться выше температуры стеклования. В таких мембранах селективность разделения определяется термодинамическим параметрами сорбции. Для высокоэластических полимеров в литературе можно найти гораздо меньше данных о проницаемости и селективности разделения газов. Поэтому исследование транспортных и других, связанных с ними свойств каучуков, представляется важным.

Было показано [1–3], что в каучуках коэффициенты проницаемости газов при обычных условиях возрастают при снижении температуры стеклования материала, причем наиболее проницаемым из всех изученных каучуков является ПДМС, имеющий T_g = 140–150 K [3, 4]. Наибольший интерес в качестве мембранных материалов представляют каучуки с низкой T_g. Одним из та-

E-mail: Yampol@ips.ac.ru (Ямпольский Юрий Павлович).

ких полимеров является *цис*-полипентенамер (**ППМ**)

$$-[CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2]_n-,$$

получаемый метатезисной полимеризцией с раскрытием цикла циклопентена [5]. Однако до сих пор свойства этого полимера как мембранного материала изучены не были.

В настоящей работе впервые измерены коэффициенты проницаемости широкого набора газов для ППМ и исследована термодинамика сорбции этим полимером органических паров разной природы. Кроме того, в работе методом аннигиляции позитронов получены данные о свободном объеме в ППМ. Мотивация для его изучения различными физико-химическими методами была разной, однако для каждого из использованных методов этот углеводородный каучук с весьма низкой температурой стеклования явился интересным объектом, позволившим получить новые результаты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и физико-химические свойства

Цис-полипентенамер получали из циклопентена метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла в растворе толуола по методу, описанному в работах [5, 6]. Циклопентен (“Aldrich”) обрабатывали олигостириллитием и затем перегоняли под очищенным аргоном в приемный сосуд калиброванного объема. Толуол перегоняли над натриевой проволокой и хранили в колбе Шленка. Циклопентен (2 мл, ~22.6 ммоля) конденсировали из приемного сосуда в стеклянную ампулу, предварительно прогретую при непрерывном вакуумировании, а затем добавляли к нему толуольный раствор WCl_6 (0.25 мл, концентрация катализатора 0.0455 моль/л) и 1.9 мл толуола. Содержимое ампулы выдерживали при комнатной температуре в течение 30 мин, затем охлаждали до –30°C, добавляли к нему 0.25 мл 0.1 M раствора $(C_3H_5)_2SiMe_2$, после чего ампулу запаивали. Полимеризацию проводили при температуре –30°C в течение 3 ч. После вскрытия ампулы вводили метанол с небольшим количеством растворенного антиоксиданта. Полимер извлекали из ампулы и обрабатывали большим количеством метанола. После сушки в вакууме получили 1.02 г ППМ (выход 66%). ИК-спектры свидетельствовали о том, что содержание *цис*-звеньев в полимере составляло 98%. Полипентенамер имел характеристическую вязкость 1.56 дл/г (в толуоле при 30°C), что соответствовало $M_\eta = 2.6 \times 10^5$. По данным ДСК (“Mettler”, скорость нагревания 10 град/мин в интервале –150…+140°C) температура стеклования полимера составляла 168.6 K. Плотность ППМ, измеренная методом гидростатического взвешивания в изопропаноле, равна 0.86 ± 0.02 г/см^3.

Измерение газопроницаемости

Для изучения газопроницаемости отливали пленки ППМ толщиной 110–170 мкм из 2%-ного раствора в хлороформе. После испарения растворителя пленки откачивали в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы, а затем переносили их на подложку – микропористую фторопластовую мембрану МФФК-0 с диаметром пор 0.05 мкм. Коэффициенты проницаемости газов измеряли на хроматографической установке при 20–22°C и перепаде парциального давления пенетранта 1 атм.

Термодинамика сорбции

Термодинамику сорбции углеводородов C_3–C_{10} в ППМ изучали методом ОГХ [7, 8]. Хроматографическую колонку готовили следующим образом. В 3%-ный раствор полимера в *н*-гексане помещали крупнопористый диатомитовый носитель Inerton AW (размер частиц 0.16–0.26 мм). Растворитель удаляли при пониженном давлении сначала в роторном испарителе, а затем в вакуумном шкафу. Содержание ППМ на носителе, определенное методом экстракции в аппарате Сокслета, составляло 7.1 ± 0.7 мас. %. Полученный сорбент засыпали в насадочную колонку из нержавеющей стали (длина 1.5 м, внутренний диаметр 3 мм) и кондиционировали в токе газа-носителя (гелий) при ~80°C в течение 24 ч. Время удерживания сорбатов определяли на газовом хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности в интервале 25–100°C. Давление на входе в колонку регистрировали с помощью дифференциального манометра, на основе чего вносили поправки в объемы удерживания.

Метод ОГХ основан на измерении времен удерживания t_r или зависящих от них чистых удерживаемых объемов V_N

$$V_N = (t_r - t_a)J_3^2 F_c \frac{273}{T_{col}}, \quad (1)$$

где t_a – время удерживания "несорбирующейся" компонента (воздуха), J_3^2 – поправка на перепад давления газа-носителя в колонке [9], F_c – скорость газа-носителя, T_{col} – температура колонки. Удельный удерживаемый объем V_g, определяемый как отношение

$$V_g = \frac{V_N}{\omega_L} \quad (2)$$

(ω_L – масса полимера на носителе) характеризует термодинамику объемной сорбции в полимере.

Коэффициенты растворимости паров сорбатов S в условиях бесконечного разбавления и с учетом неидеальности паровой фазы можно определить по уравнению [10]

$$S = V_g \frac{\rho}{p_0} \exp\left[(2B_{11} - V_1)J_3^4 \frac{p_0}{RT}\right] \quad (3)$$

Здесь p_0 – стандартное давление, равное 1 атм, ρ – плотность полимера, B_{11} – второй вириальный коэффициент, V_1 – мольный объем сорбата, J_3^4 – поправка на перепад давления [9].

По температурной зависимости V_g (так называемой диаграмме удерживания) или S возможен расчет энтальпии сорбции ΔH_S или ΔH_S^*, соответственно:

$$V_g = (V_g)_0 \exp\left[-\frac{\Delta H_S}{RT}\right] \quad (4)$$

$$S = S_0 \exp\left[-\frac{\Delta H_S^*}{RT}\right] \quad (5)$$

В первом случае энтальпия сорбции получается в расчете на 1 г полимера, а во втором – в расчете на 1 см^3 полимера.

Коэффициент активности при бесконечном разбавлении $(a_1/\omega_1)^\infty$ можно представить [7] как

$$\ln(a_1/\omega_1)^\infty = \ln\left(\frac{273R}{V_g p_1^0 M_1}\right) - \frac{p_1^0}{RT}(B_{11} - V_1), \quad (6)$$

где p_1^0 – давление насыщенных паров сорбата при температуре T, M_1 – молекулярная масса сорбата, R – универсальная газовая постоянная, а величины B_{11} и V_1 (при T) определены выше. Производная зависимости $\ln(a_1/\omega_1)^\infty$ от обратной температуры дает парциальную мольную энтальпию смешения при бесконечном разбавлении ΔH_m^∞.

Согласно работе [11], параметр Флори–Хаггинса при бесконечном разбавлении и с учетом неравенства $V_1 \ll V_2$ для мольных объемов сорбата и полимера описывается выражением

$$\chi_{12} = \ln\left(\frac{273Rv_2}{V_g p_1^0 V_1}\right) - 1 - \frac{p_1^0}{RT}(B_{11} - V_1) \quad (7)$$

(v_2 – удельный объем полимера, см^3/г).

По хроматографическим данным можно также определить параметр растворимости полимера, как это описано в работе [12].

Метод аннигиляции позитронов

Свободный объем в ППМ исследовали методом спектроскопии времен жизни позитронов относительно аннигиляции. Эксперименты проводили с образцом, помещенным в вакуумную камеру, на стандартном спектрометре EGG@ORTEC с высокой скоростью счета (более 1 миллиона событий за один час измерений) и временным разрешением около 300 пс (полная ширина пика совпадений на половине высоты). В опытах использовали источник 2 МБк ^{22}Na. Температурный контроль в экспериментах осуществляли с помощью системы CW303 ("Iwatani Co. Ltd"). Температуру изменяли автоматически с шагом 5 K, время анализа при каждой температуре составляло 1 ч. Измерения проводили в двух частично перекрывающихся интервалах температур (применяли две термостатирующие системы: 40–380 и 298–453 K), причем в перекрывающихся областях получено достаточно хорошее совпадение данных. Спектры анализировали в трех компонентах.

Таблица 1. Коэффициенты проницаемости газов для ППМ при 22°C

Газ	Коэффициент проницаемости, Баррер*	
	ППМ	ПДМС**
He	240	650, –
H_2	415	350, 720
O_2	310	600, 640
N_2	103	280, 320
CO_2	2000	3250, 3100
CH_4	433	950, 970
C_2H_6	2070	2500, 2700
C_3H_8	4910	4100, 3300
C_4H_{10}	22810	9000, –

* 1 Баррер = 10^{-10} н-см^3 см/см^2 с см рт. ст.
** Первое значение – из работы [13], второе – из работы [14].

Только долгоживущую компоненту (интенсивность I_3 и время жизни τ_3) рассматривали как относящуюся к аннигиляции *орто*-позитрония.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Газопроницаемость ППМ

Некоторые физические свойства ППМ были рассмотрены выше. Обращает на себя внимание весьма низкая температура стеклования: по данным ДСК она составляет около 169 K, что существенно ниже, чем у других углеводородных каучуков (лишь некоторые полисилоксаны имеют более низкие значения T_g). Учитывая отмеченное выше возрастание коэффициентов проницаемости P и диффузии D газов при комнатной температуре при снижении T_g [1–3], можно было ожидать, что ППМ будет отличаться повышенными значениями P.

Для проверки этого предположения была изучена проницаемость ППМ по отношению к широкому набору газов. Результаты представлены в табл. 1. Измеренные коэффициенты проницаемости сравниваются с соответствующими величинами, приводимыми в литературе для ПДМС. Хотя газопроницаемость ПДМС исследовали неоднократно, для сравнения взяты данные из двух работ. В работе Robb [13] приводится наиболее обширный набор коэффициентов проницаемости для различных газов, однако не совсем ясно, при каком давлении до и после мембраны произведены измерения. В то же время в работе [14] была приведена зависимость P газов от давления, и опубликованные данные относятся к давлению над мембраной, равному 1 атм, т.е. хорошо сопоставимы с результатами настоящей работы. Во многих случаях, хотя и не всегда, данные обеих работ, где изучался ПДМС, близки.

Видно, что значения коэффициентов проницаемости легких газов для ППМ в 2–3 раза меньше, чем для ПДМС. Это хорошо коррелирует с более высокой температурой стеклования ППМ – около 169 K против 150 K у ПДМС. С учетом известной закономерности, согласно которой менее проницаемые полимеры более селективны [15], можно было бы ожидать, что ППМ обнаружит большую селективность при разделении легких газов, чем ПДМС. Это подтверждают данные табл. 2: факторы разделения для этого полимера в 1.5–2 раза выше, чем для ПДМС.

Характер изменения селективностей разделения в рядах газов различен для стеклообразных полимеров и каучуков. Для первых наблюдается "диффузионный" характер селективности: бóльшие коэффициенты проницаемости имеют газы с меньшими размерами и бóльшими коэффициентами диффузии. Наоборот, в каучуках селективность газоразделения следует изменениям коэффициентов растворимости, т.е. решающее значение имеют термодинамические факторы. Как видно из табл. 1 и 2, ППМ не является исключением. Для этого полимера значения P возрастают в ряду CH_4–C_4H_{10}. Обращают на себя внимание, однако, количественные различия между ППМ и ПДМС. Если для метана $P_{ППМ} < P_{ПДМС}$, то

Таблица 2. Факторы разделения $\alpha_{ij} = P_i/P_j$ для ППМ и ПДМС [14]

Полимер	Значения α_{ij}				
	O_2/N_2	CO_2/N_2	CO_2/CH_4	C_3H_8/CH_4	C_4H_{10}/CH_4
ППМ	3.0	19.4	4.6	11.3	52.7
ПДМС	2	9.7	3.2	3.4	–

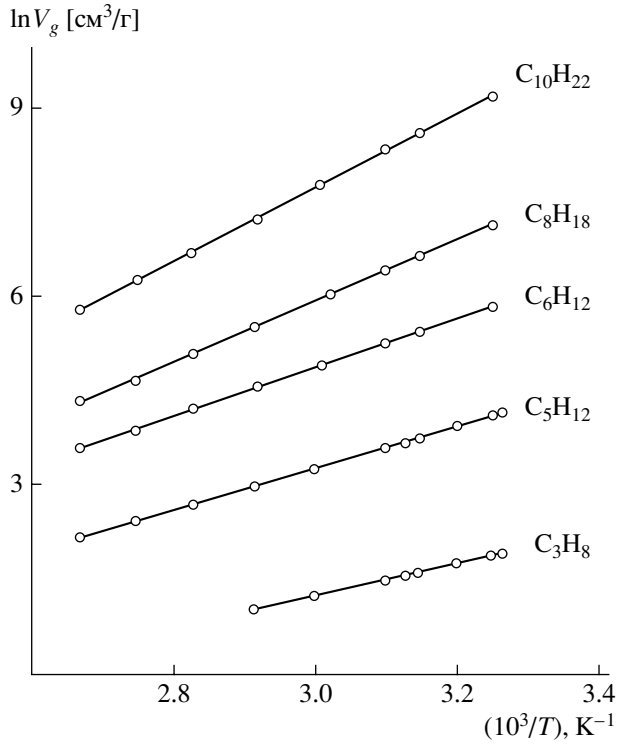


Рис. 1. Диаграмма удерживания: температурные зависимости удельных удерживаемых объемов V_g *н*-алканов и циклогексана для ППМ.

для пропана и бутана наблюдается обратное неравенство.

Термодинамика сорбции

На рис. 1 приведены диаграммы удерживания, т.е. зависимости удельного удерживаемого объема от температуры для некоторых сорбатов. Видно, что в вант-гоффовских координатах они имеют линейный характер. В соответствии с формулой (4) это свидетельствует о постоянстве энтальпии сорбции. Аналогичные зависимости получены и для других сорбатов.

Таблица 3. Термодинамические параметры сорбции углеводородов в ППМ

Сорбат	ΔH_s, кДж/моль	ΔH_m^∞, кДж/моль	χ_{12} (при 35°C)
Пропан	–21.2 ± 0.2	–2.8 ± 0.2	0.50 ± 0.06
н-Бутан	–23.5 ± 0.2	–1.3 ± 0.3	0.42 ± 0.05
н-Пентан	–27.7 ± 0.2	–1.5 ± 0.3	0.39 ± 0.04
н-Гексан	–31.2 ± 0.3	–1.1 ± 0.4	0.42 ± 0.05
н-Гептан	–36.0 ± 0.4	–1.6 ± 0.1	0.41 ± 0.05
н-Октан	–40.5 ± 0.4	–1.7 ± 0.5	0.40 ± 0.05
н-Нонан	–45.1 ± 0.5	–1.6 ± 0.5	0.39 ± 0.04
н-Декан	–48.8 ± 0.3	–1.0 ± 0.2	0.39 ± 0.04
Циклогексан	–32.2 ± 0.3	–1.0 ± 0.4	0.28 ± 0.03
Метилциклогексан	–34.8 ± 1.0	–1.9 ± 1.1	0.23 ± 0.03

В табл. 3 представлены найденные энтальпии сорбции ΔH_s. Все они имеют отрицательные значения и возрастают по абсолютной величине с ростом размера молекулы сорбата. Данный факт отражает преимущественно влияние вклада энтальпии конденсации, на что указывает постоянство в рассмотренном ряду сорбатов парциальной мольной энтальпии смешения ΔH_m^∞, также приведенной в табл. 3. То, что найденные значения ΔH_m^∞ мало отличаются от нуля и не зависят от размера молекулы сорбата, является типичным для сорбции в каучуках и свидетельствует о том, что смешение сорбата с полимером включает не образование раствора внедрения, как в стеклообразных полимерах, а раствора замещения [16–18].

В табл. 3 представлены также значения параметра Флори–Хаггинса, характеризующие взаимодействия различных углеводородов с ППМ. Параметр χ_{12} сравнительно слабо зависит от ММ сорбата. Тот факт, что $\chi_{12} < 0.5$, показывает, что все изученные углеводороды являются хорошими растворителями для изученного полимера.

По методу, предложенному DiPaola-Baranyi и Guillet [12], был оценен параметр растворимости ППМ δ: он оказался равным 16.5 (Дж/см^3)$^{1/2}$. Эта величина сравнима со значениями, известными для других углеводородных полимеров: например, для НК δ = 17, для ПЭ δ = 16–17 (Дж/см^3)$^{1/2}$ [19].

Коэффициенты растворимости и диффузии

По формуле (3) были вычислены коэффициенты растворимости S углеводородных сорбатов в ППМ. Известно, что при постоянной температуре значения S газов и паров увеличиваются с ростом склонности сорбата к переходу в конденсированное состояние (см., например, работы [1, 13]). Мерой этой склонности могут служить критическая температура или температура кипения. Для газов с узким диапазоном варьирования критической температуры в литературе часто приводятся хорошие корреляции ln$S$ с $T_{кр}$. Однако при более широком варьировании $T_{кр}$ были получены

линейные зависимости $\ln S$ с квадратом T_{cr} для полимеров выше и ниже температуры стеклования [20–22]. Интерпретация данного эффекта приведена в работе [22].

На рис. 2 представлена указанная корреляция для *н*-алканов C_3–C_{10} при 22°C. Значения *S* при этой температуре получили экстраполяцией экспериментальных значений *S*, измеренных при более высоких температурах. Аналитическое выражение зависимости $\ln S$ от T_{cr}^2 приведено ниже.

$$\ln S = -2.2 + 3 \times 10^{-5} T_{cr}^2 \quad (8)$$

Видно, что и для ППМ указанная корреляция выполняется с высокой точностью.

Уравнение (8) было использовано для оценки коэффициентов растворимости легких газов, которые непосредственно методом ОГХ измерить нельзя. По найденным значениям *S* были определены коэффициенты диффузии газов с помощью известного уравнения

$$P = DS \quad (9)$$

Полученные значения *S* и *D* представлены в табл. 4, где они сопоставлены с соответствующими величинами для ПДМС. Сравнивая *S* и *D* для двух полимеров и принимая во внимание, что значения для ПДМС относятся к несколько более высокой температуре, можно заключить, что более высокие значения коэффициентов проницаемости ПДМС по отношению к большинству газов обусловлены главным образом большими коэффициентами диффузии газов. Этот вывод согласуется с отмеченной выше корреляцией коэффициентов проницаемости и температуры стеклования высокоэластических полимеров [1–3].

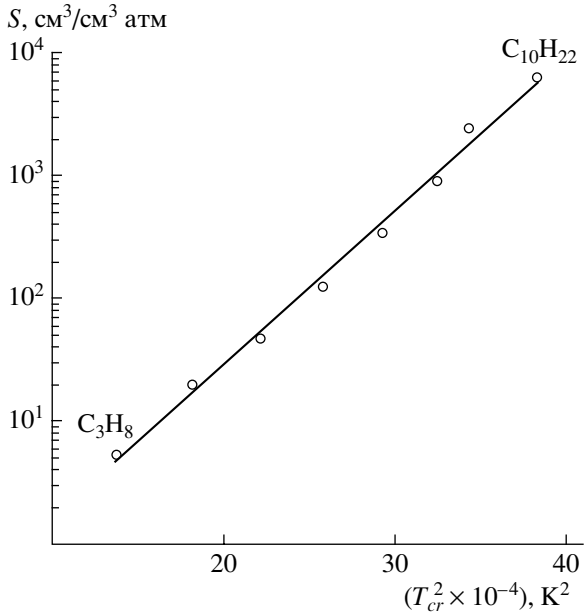


Рис. 2. Корреляция $\ln S$ с квадратом критической температуры сорбатов для *н*-алканов.

Аннигиляция позитронов

Спектроскопия времен жизни аннигиляции позитронов активно используется для зондирования свободного объема в полимерах [23–28]. Методически она основана на измерении времен жизни τ_i (нс), где i = 1–3 (иногда 1–4), позитронов в полимере и соответствующих интенсивностей I_i (%). Свободный объем в полимере характеризует так называемая долгоживущая компонента τ_3 спектра времен жизни. Согласно существующим представлениям, за нее ответственна аннигиляция связанного состояния позитрон–электрон в триплетном или *орто*-состоянии, так называемого атома *орто*-позитрония (*о*-Ps). Для такой электрон-позитрониевой пары спины образующих ее частиц параллельны, а собственное время жизни относительно аннигиляции составляет 140 нс. После образования в позитронном треке атомы позитрония быстро локализуются в элементарных свободных объемах полимерной матрицы и аннигилируют со значительно более коротким временем, зависящим от эффективных размеров этих объемов. В стеклообразных полимерах в отсутствие сегментальной подвижности элементы свободного объема фиксированы в полимерной матрице в течение времен, существенно больших, чем характерные времена жизни *о*-Ps (около 2–5 нс). В каучуках, т.е. выше T_g, свободный объем имеет флуктуационную природу, связанную с сег-

Таблица 4. Коэффициенты растворимости и диффузии газов в ППМ (при 22°C) и в ПДМС (при 35°C) [14]

Газ	*S*, н-см³/см³ атм		$D \times 10^5$, см²/с	
	ППМ	ПДМС	ППМ	ПДМС
O_2	0.29	0.18	1.1	2.7
N_2	0.24	0.09	0.43	2.7
CO_2	2.3	1.29	0.86	1.8
CH_4	0.43	0.42	1.0	1.7
C_2H_6	2.4	2.2	0.86	0.9
C_3H_8	10.3	5.0	0.48	0.41

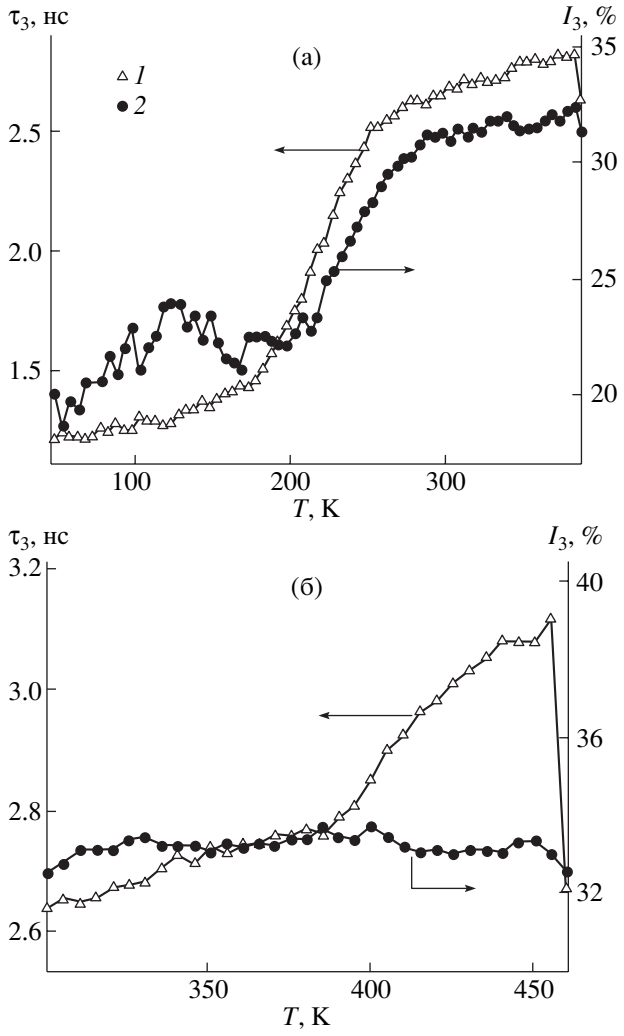


Рис. 3. Температурные зависимости времени жизни τ_3 (*1*) и интенсивности I_3 (*2*) долгоживущей компоненты для ППМ в интервале 40–380 (а) и 300–453 K (б).

ментальной подвижностью цепей, однако если время "оседлой" жизни флуктуационной "дырки" в полимере велико по сравнению с характерными временами жизни *o*-Ps, та же методология может применяться для оценки размеров элемента свободного объема. При температуре существенно выше T_g могут возникать определенные осложнения, и в связи с этим представляет интерес исследование в широком интервале температур полимеров с низкими температурами стеклования, что и обусловило постановку настоящей работы.

На рис. 3а показана температурная зависимость времени жизни τ_3 и интенсивности I_3 в интервале 40–380 K. Видно, что на температурной зависимости времени жизни τ_3 можно выделить три участка, характеризуемые существенно различными наклонами. При низких температурах наблюдается излом при $T \sim 175$ K, т.е. вблизи температуры стеклования ППМ. В высокоэластическом состоянии полимера угол наклона α зависимости $\tau_3(T)$ резко возрастает. Если в стеклообразном состоянии α_g составляет 1.1×10^{-3} K^{-1}, то выше T_g $\alpha_r = 7.1 \times 10^{-3}$ K^{-1}. Температурные зависимости τ_3 изучались для разных полимеров, и полученные для ППМ результаты хорошо согласуются с данными для других систем. Так, значения α_g, измеренные для таких полимеров, как ПЭ, ПП, ПС, ПВА и ПК, лежат в пределах $(0.7–1.1) \times 10^{-3}$ K^{-1}. В то же время для этих и ряда других полимеров величины α_r являются более высокими: $(3.4–9.6) \times 10^{-3}$ K^{-1} [29–36].

Второй излом на температурной зависимости $\tau_3(T)$ наблюдается при температуре $T^* \approx 250$ K, т.е. на ~80 градусов выше, чем T_g. При $T > T^*$ зависимость $\tau_3(T)$ вновь характеризуется меньшим углом наклона, равным 0.7×10^{-3} K^{-1}. Такого рода зависимости неоднократно приводились в литературе, особенно для полиолефинов [37–41]. В частности, было отмечено, что при температурах на 70–100 K выше T_g имеются отклонения от линейной зависимости $\tau_3(T)$ с постоянным углом наклона α_r (так называемое запределивание). Особенностью результата данной работы является то, что для ППМ, обладающего необычно низкой температурой стеклования, область выше T^*, отвечающая более слабой зависимости $\tau_3(T)$, простирается на 150 K, т.е. шире, чем для большинства изученных до сих пор полимеров.

Существует несколько возможных механизмов объяснения второго излома на кривой $\tau_3(T)$ при высоких температурах. Согласно одной точке зрения [42], при снижении микровязкости в каучуке появляется возможность образования вокруг *o*-Ps пузырька – эффект, хорошо известный для жидкостей. Однако не очевидно, что в полимере с высокой вязкостью такой пузырек может достигнуть равновесного состояния [43]. Подтверждением этому, а также проявлением структурных факторов может служить наблюдаемый нами впервые дополнительный излом зависимости $\tau_3(T)$, характеризуемый новым увеличением угла наклона (рис. 3б) и проявляющийся при 388 K. Некоторые структурные изменения при

температуре выше 303 K зафиксированы также методом ДСК. Представляется, что с повышением температуры в каучуке ускоряются релаксационные процессы, проявление которых может нарастать неравномерно. Начиная с некоторой температуры время жизни флуктуации становится короче, чем характерное время жизни *о*-Ps. Иными словами, флуктуационная "дырка" начинает двигаться в полимере столь быстро, что у захваченного ею *о*-Ps появляется вероятность аннигиляции в плотной матрице полимера.

Такая точка зрения подтверждается недавними расчетами (методом молекулярной динамики) скорости передвижения флуктуационной "дырки" в кремнийорганическом каучуке с низкой температурой стеклования [44]. В этой работе было показано, что при комнатной температуре в каучуке с T_g = 178 K за время порядка нескольких наносекунд "дырка" успевает переместиться на расстояние, существенно превышающее ее размер, т.е. за время существования позитрония свободный объем, локализующий позитроний, имеет шанс изменить свои параметры, что должно проявиться в нерегулярных изменениях времени жизни *о*-Ps.

Полученные нами результаты по температурной зависимости $\tau_3(T)$ для ППМ в широком интервале температур могут оказаться в дальнейшем полезными при формулировке общих представлений о роли отталкивательного обменного взаимодействия позитрония в полимерной матрице в эластическом состоянии при высоких температурах [39–41, 45]. Информативными в этом плане и в понимании структурных изменений полимеров в области выше температуры стеклования могут быть также данные о нерегулярных температурных изменениях интенсивности *орто*-позитрониевой компоненты I_3 [46, 47].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Объектом исследования в работе явился *цис*-полипентенамер, высокоэластический материал, получаемый полимеризацией циклопентена с раскрытием цикла и сохранением двойной связи в цепи. Определяющим свойством ППМ является исключительная гибкость цепей, проявляющаяся в рекордно низкой среди карбоцепных каучуков температуре стеклования полимера.

Полученные для ППМ данные по транспортным параметрам газов (значения P и D) еще раз убедительно доказывают корреляцию указанных величин у каучуков с T_g. Действительно, наиболее проницаемый среди карбоцепных каучуков полимер НК (T_g = 200 K) имеет коэффициенты проницаемости для разных газов на порядок и более ниже, чем у ППМ [1]. Вызвано это главным образом различиями коэффициентов диффузии в ППМ и НК, а также и более высокими значениями S в ППМ, что пока не находит рационального объяснения. Еще большие различия в значениях P и D наблюдаются для ППМ и других углеводородных каучуков, например ПБ [1]. Более высокие значения P и D характерны лишь для ПДМС, имеющего несколько более низкую температуру стеклования (табл. 1 и 4).

Неожиданным результатом работы явились повышенные для столь высокопроницаемого полимера идеальные факторы разделения α_{ij}. Они оказались выше не только соответствующих величин для ПДМС, но и для других, менее проницаемых каучуков (НК, ПБ [1]). Однако необходимо отметить, что недостатком ППМ как мембранного материала, впрочем, общим и для других аморфных каучуков, является недостаточно хорошие пленкообразующие свойства. В то же время наличие двойной связи в молекуле ППМ в принципе открывает возможность химической модификации (сшивки), которая может привести к улучшению пленкообразующих свойств.

Проведенное исследование показало, что ППМ ведет себя во многих отношениях как типичный каучук. Так, для него характерна контролируемая термодинамикой сорбции проницаемость, т.е. возрастание коэффициентов проницаемости *н*-алканов с увеличением размера молекулы пенетранта. Парциальные мольные энтальпии смешения ΔH_m^∞ различных сорбатов в ППМ малы, что характерно для растворения в полимерах при $T > T_g$. Выше температуры стеклования долгоживущая компонента спектра времен жизни аннигиляции позитронов τ_3 обнаруживает более резкую, чем при $T < T_g$ зависимость от температуры. Однако при достаточном удалении от T_g имеется еще один излом, причем для ППМ область с более слабой зависимостью $\tau_3(T)$ шире, чем для исследованных до сих пор полимеров. Последнее наблюдение также является следстви-

ем необычно низкой температуры стеклования в изученном полимере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Van Amerongen G.J.* // Rubber Chem. Technol. 1964. V. 37. № 5. P. 1065.
2. *Ямпольский Ю.П., Дургарьян С.Г., Наметкин Н.С.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 536.
3. *Stern S.A., Shah V.M., Hardy B.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1987. V. 25. № 6. P. 1263.
4. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 1151.
5. *Makovetsky K.L.* // Metathesis Polymerization of Olefins and Polymerization of Alkynes. NATO ASI Series. / Ed. by Imamoglu Y. Dordrecht: Kluwer, 1998. P. 79.
6. *Маковецкий К.Л., Редькина Л.И.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. С. 143.
7. *Braun J.-M., Guillet J. E.* // Adv. Polym. Sci. 1976. V. 21. P. 107.
8. *Нестеров А.Е.* Обращенная газовая хроматография полимеров. Киев: Наукова думка, 1988.
9. *Коцев Н.* Справочник по газовой хроматографии. М.: Мир, 1976.
10. *Kawakami M., Kagawa S.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1978. V. 51. № 1. P. 75.
11. *Patterson D., Tewari Y.B., Schreiber H.P., Guillet J.E.* // Macromolecules. 1971. V. 4. № 3. P. 356.
12. *DiPaola-Baranyi G., Guillet J.E.* // Macromolecules. 1978. V. 11. № 2. P. 228.
13. *Robb W.L.* // Ann. NY Acad. Sci. 1968. V. 146. P. 119.
14. *Merkel T.C., Bondar V.I., Nagai K., Freeman B.D.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2000. V. 38. № 3. P. 415.
15. Polymeric Gas Separation Membranes / Ed. by Paul D.R., Yampolskii Yu.P. Boca Raton: CRC Press, 1994.
16. *Galin M.* // Macromolecules. 1977. V. 10. № 6. P. 1239.
17. *Newman R.D., Prausnitz J.M.* // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. № 10. P. 1492.
18. *Соловьев С.А., Ямпольский Ю.П., Economou I.G., Ушаков Н.В., Финкельштейн Е.Ш.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 3. С. 465.
19. *Barton A.F.M.* Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters. Boca Raton: CRC Press, 1983. P. 280.
20. *Stern S.A., Mullhaupt J.T., Gareis P.J.* // AIChE J. 1969. V. 15. № 1. P. 64.
21. *Suwandi M.S., Stern S.A.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1973. V. 11. № 4. P. 663.
22. *Bondar V.I., Freeman B.D., Yampolskii Yu.P.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 19. P. 6163.
23. Positron and Positronium Chemistry / Ed. by Shrader D.M., Jean Y.C. Amstredam: Elsevier, 1988.
24. *Brandt W., Berko S., Walker W.W.* // Phys. Rev. 1960. V. 120. № 4. P. 1289.
25. *Venkateswaran K., Cheng K.L., Jean Y.C.* // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 12. P. 2465.
26. *Goldanskii A.V., Onischuk V.A., Shantarovich V.P.* // Phys. Status Solidi. A. 1987. V. 102. № 2. P. 599.
27. *Shantarovich V.P., Goldanskii V.I.* // Hyperfine Interactions. 1998. V. 116. № 1. P. 67.
28. *Shantarovich V.P., Kevdina I.B., Yampolskii Yu.P., Alentiev A.Yu.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 20. P. 7453.
29. *Uedono A., Kawano T., Tanigawa S., Ban M., Kyoto M., Uozumi T.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. № 10. P. 1601.
30. *Ban M., Kyoto M., Uedono A., Kawano T., Tanigawa S.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1996. V. 34. № 7. P. 1189.
31. *Kobayashi Y., Zheng W., Meyer E.F., McGervey J.D., Jamieson A.M., Simha R.* // Macromolecules. 1989. V. 22. № 5. P. 2302.
32. *Xie L., Gidley D.W., Hristow H.A., Yee A.F.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1995. V. 33. № 1. P. 77.
33. *Hristow H.A., Bolan B., Yee A.F., Xie L., Gidley D.W.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 26. P. 8507.
34. *Shantarovich V.P., Suzuki T., He C., Ito Y., Yampolskii Yu.P., Alentiev A.Yu.* // Radiat. Phys. Chem. 2005. V. 73. № 1. P. 45.
35. *Bartos J., Bandzuch P., Sausa O., Kristiakova K., Kristiak J., Kanaya T., Jenninger W.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 22. P. 6906.
36. *Peng Z.L., Olson B.G., Srithawatpong R., McGervey J.D., Jamieson A.M., Ishida H., Meier T.M., Halasa A.F.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1998. V. 36. № 5. P. 861.
37. *Kilburn D., Bamford D., Lupke T., Dlubek G., Alam M.A.* // Polymer. 2002. V. 43. № 25. P. 6973.
38. *Dlubek G., Stejny J., Lupke T., Bamford D., Petters K., Hubner Ch., Alam M.A., Hill M.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2002. V. 40. № 1. P. 65.

39. *Dlubek G., Bamford D., Rodriguez-Gonzalez A., Borneman S., Stejny J., Schade B., Alam M.A., Arnold M.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2002. V. 40. № 5. P. 434.

40. *Dlubek G., Bondarenko V., Pionteck J., Supej M., Wutzler A., Krause-Rehberg R.* // Polymer. 2003. V. 44. № 6. P. 1921.

41. *Bartos J., Sausa O., Bandzuch P., Zrubkova J., Kristiak J.* // J. Non-Crystalline Solids. 2002. V. 307–310. № 1. P. 417.

42. *Mogensen O.E.* Positron Annihilation in Chemistry. Berlin: Springer-Verlag, 1995. P. 21, 29, 221.

43. *Михин К.В., Степанов С.В., Бяков В.М.* // Химия высоких энергий. 2005. Т. 39. № 1. С. 44.

44. *Raptis V.E., Economou I.G., Theodorou D.N., Petrou J., Petropoulos J.H.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 3. P. 1102.

45. *Yu R., Suzuki T., Ito Y., Djourelov N., Kondo K., Shantarovich V.P.* // Acta Physica Polonica. A. 2005. V. 107. № 4. P. 697.

46. *Shantarovich V.P., Suzuki T., Ito Y., Yu R.S., Kondo K., Yampolskii Yu.P., Alentiev A.Yu.* // Radiat. Phys. Chem. 2006. V. 76. № 2. P. 134.

47. *Shantarovich V.P., Suzuki T., Ito Y., Kondo K., Gustov V.W., Pastukhov A.V., Sokolova L.V., Polyakova A.V., Belousova E.V., Yampolskii Yu.P.* // J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2007. V. 272. № 3. P. 645.

Transport and Physicochemical Parameters of Polypentenamer

L. E. Starannikova[a], N. A. Belov[a], V. P. Shantorovich[b], T. Suzuki[c], T. G. Golenko[a], K. L. Makovetskii[a], and Yu. P. Yampol'skii[a]

[a] *Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

[b] *Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

[c] *High Energy Accelerator Research Organization (KEK), Tsukuba Ibaraki, 305-801, Japan*

e-mail: Yampol@ips.ac.ru

Abstract—Physicochemical properties of a *cis*-polypentenamer—a hydrocarbon polymer with a low glass transition temperature (T_g = 168.8 K)—have been studied. Measurements of permeability coefficients P for a wide range of gases (He, H_2, O_2, N_2, CO_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, and n-C_4H_{10}) indicate a high permeability of this polymer for which the values of P are only slightly lower than those of the most permeable rubber—poly(dimethylsiloxane). The method of inverse gas chromatography has been employed to estimate solubility coefficients S for n alkanes C_3–C_{10} and cycloalkanes in *cis*-polypentenamer in the range from 25 to 150°C. It has been shown that the solubility coefficients linearly increase in $\ln S$–T_{cr}^2 coordinates, where T_{cr} is the critical temperature of a solute. In terms of the above correlation, the solubility coefficients of light gases have been estimated and the diffusion coefficients D of gases in the same polymer have been calculated via formula $P = DS$. The free volume in *cis*-polypentenamer has been studied by positron annihilation lifetime spectroscopy. The temperature dependence of the positronium lifetime τ_3 that characterizes the size of the free volume element in a polymer demonstrates saturation at temperatures above 250 K. This effect is probably related to a rapid migration of fluctuation holes in the rubbery polymer at temperatures remote enough from its glass transition temperature.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 5, с. 796–812

УДК 541.64:532.72

ВЛИЯНИЕ ЗАНЯТОГО И ДОСТУПНОГО ОБЪЕМА НА ТРАНСПОРТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ[1]

© 2007 г. И. А. Ронова*, А. Р. Хохлов*, Б. В. Щукин**

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

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

Поступила в редакцию 11.07.2006 г.
Принята в печать 28.11.2006 г.

Вычислены значения занятого и доступного объема для 32 полиимидов различного строения. Полученные величины сопоставлены с экспериментальными значениями транспортных параметров для систем один полимер–разные газы и один газ–разные полимеры. Полученные коэффициенты корреляции составляют 90–98%. Зависимости транспортных параметров от сегмента Куна имеют экстремальный характер. Наилучшими транспортными характеристиками обладают полимеры с величинами сегмента Куна 60–80 Å.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее было показано, что для изомерных ПИ при близкой энергии межцепных взаимодействий уменьшение жесткости цепи всегда приводит к снижению свободного объема и газопроницаемости. Для ПИ с родственной структурой одновременное (и зачастую разнонаправленное) влияние жесткости цепи и энергии межцепных взаимодействий неоднозначно сказывается на газопроницаемости [1].

В настоящей работе исследуется, каким образом свободный объем зависит от химического строения звена полимера и природы молекулы газа и как он влияет на транспортные параметры полимера. Свободный объем и его характеристики (средние размеры и распределение по размерам микрополостей и их топология) определяют многие свойства стеклообразных полимеров, в том числе и транспортные параметры мембранных материалов (коэффициенты диффузии и проницаемости газов). В классических работах [2–4] свободный объем в стеклообразных полимерах рассматривается как некий параметр, влияющий на коэффициенты диффузии, вязкость и ряд других полимерных свойств. Эмпирические методы оценки свободного объема в полимерах основаны на экспериментальной плотности и ван-дер-ваальсовом объеме, вычисленном из табулированных групповых вкладов [5]. Однако такое грубое приближение часто приводит к плохим корреляциям с транспортными параметрами для различных полимеров [6]. В этом приближении свободный объем остается универсальной постоянной для данного полимера, т.е. не учитывается, что в процессе транспорта различных газов свободный объем чувствителен к форме и размеру диффундирующей молекулы. Ранее проводили исследования по определению методом наименьших квадратов эффективных диаметров газов из линейной зависимости логарифма коэффициентов диффузии от квадрата такого диаметра [7, 8]. Однако авторы не приводили объяснение физическому значению этих радиусов. Если же определять свободный объем не как универсальное свойство данного полимера, а как характеристику системы газ–полимер [9] и рассматривать такое понятие как объем, доступный для системы газ–полимер [10], то возникает возможность достаточно простыми методами оценить этот доступный объем.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке фонда INTAS (грант 01-0172).

E-mail: ron@ineos.ac.ru (Ронова Инга Александровна).

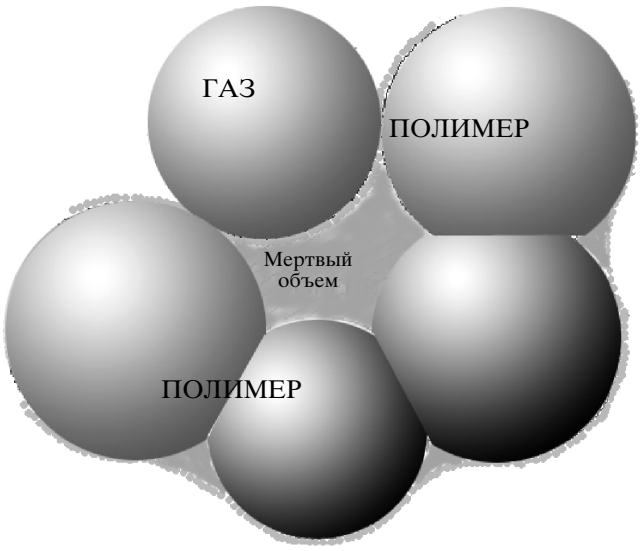
В последние годы активно развиваются методы молекулярной динамики при изучении молекулярной структуры аморфных полимеров, в том числе и мембранных материалов, которые интенсивно используются для описания сорбции и диффузии газов в полимерах [11, 12]. Но применение указанных методов к полимерам сложной химической структуры требует мощных компьютеров и большого машинного времени. Поэтому желательно развитие более простых методов оценки занятого, доступного и свободных объемов, которые в то же время были бы основаны на реальной геометрии и конформации полимерных цепей.

МЕТОД РАСЧЕТА

Ранее в работе [13] был предложен новый достаточно простой метод обкатки для вычисления ван-дер-вальсова, занятого и доступного объемов. В настоящей работе данный метод использован при вычислении ван-дер-ваальсовых занятых и доступных объемов ряда полиимидов как потенциальных материалов для газоразделительных мембран. Успешное применение метода невозможно без аккуратной оценки геометрии мономерного звена полимера. Уточнение геометрии повторяющегося мономерного звена было проведено квантово-химическим методом AM1 [14]. Полученные координаты атомов использованы для дальнейших вычислений занятого объема методом обкатки [15].

Мономерное звено полимера рассматривалось как система перекрывающихся жестких сфер с координатами центров, соответствующими координатам атомов и радиусами, равными ван-дер-ваальсовым радиусам соответствующих атомов. Ван-дер-ваальсов объем мономерного звена равен объему тела, образованного этими перекрывающимися сферами. В методе обкатки расчет ван-дер-ваальсова объема мономерного звена проведен методом Монте-Карло, и учтены любые изменения геометрии звена, которые возникают при изменении состава входящих в него групп. Отметим, что это не принимается во внимание в аддитивном методе групповых вкладов [5], что не может не сказываться на качестве и достоверности предсказаний.

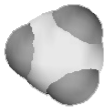
Занятый объем мономерного звена, “чувствуемый” определенным газом, определяется как сумма ван-дер-ваальсового объема и некоторого объема вблизи мономерного звена, не доступного для молекулы газа по геометрическим соображениям. Будем в дальнейшем называть этот недоступный объем “мертвым объемом”.



При подобном определении занятый объем можно интерпретировать как специфическое свойство системы газ–полимер. В работе рассмотрен ряд полиимидов, данные о диффузии и проницаемости для которых взяты из литературы. Метод вычисления занятых объемов подробно описан в работе [13].

Молекулы одноатомных газов рассматривались как сферы с радиусом, соответствующим

Таблица 1. Максимальные и минимальные радиусы сфер и ван-дер-ваальсовы объемы молекул газа

Молекула газа*	r_{ij}, Å	R_{max}, Å	R_{min}, Å	$\Delta(D_{max} - D_{min})$, Å	V_W, Å^3
CO_2	C–O 1.16	2.52	1.8	1.44	30.87
 CH_4	C–H 1.093	2.25	2.25	0	29.64
CO	C–O 1.128	2.14	1.8	0.68	27.94
N_2	N–N 1.095	2.07	1.57	1.00	25.4
O_2	O–O 1.208	1.96	1.36	1.20	17.07
H_2	H–H 0.741	1.54	1.17	0.74	9.77

* $R_{WC} = 1.80$, $R_{WO} = 1.36$, $R_{WN} = 1.57$, $R_{WH} = 1.17$ Å.

ван-дер-ваальсову радиусу атома, из которого состоит данный газ. Для остальных газов (табл. 1) молекула газа представляла собой две или более перекрывающиеся сферы с радиусами, равными ван-дер-ваальсовым радиусам входящих в молекулу газа атомов, а расстояние между центрами этих атомов в молекулах газов известно достаточно точно из работ по газовой электронографии.

При вычислении мертвого и занятого объемов ван-дер-ваальсова поверхность мономерного звена обкатывалась сферой с радиусом, соответствующим молекуле газа. Однако из простых многоатомных газов (табл. 1) только метан можно аппроксимировать сферой, остальные (двухатомные и трехатомные молекулы) можно достаточно точно аппроксимировать эллипсоидом вращения. Поэтому сканирование поверхности мономерного звена в таких случаях проводили двумя сферами с радиусами, соответствующими большой ($2R_{max}$) и малой оси ($2R_{min}$) эллипсоида вращения. Размер и форма мертвого объема определяются только теми сферами, которые касаются поверхности мономерного звена. Для точного определения мертвого объема число сфер обкатки должно быть достаточно велико. Так, на один атом мономерного звена необходимо ~10^6 виртуальных сфер газа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Занятый и доступный объемы

Мономерные звенья изученных полиимидов, их плотность ρ и вычисленные для них сегменты Куна A_{fr} [16, 17] даны в табл. 2. Ссылки, приведенные в этой таблице, относятся к работам, в которых были определены транспортные параметры и плотность.

При выборе полиимидов принимали во внимание следующие структурные соображения.

Полимеры 1–3 демонстрируют изменение диффузионных характеристик при замене фени-

Таблица 2. Мономерные звенья, сегмент Куна и плотность полиимидов

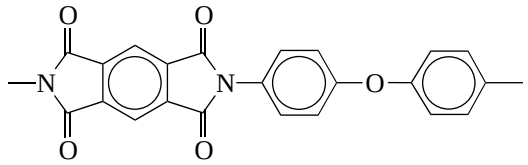
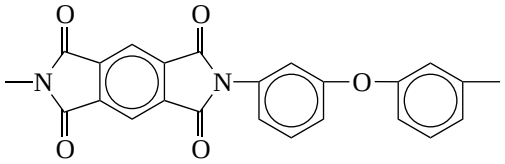
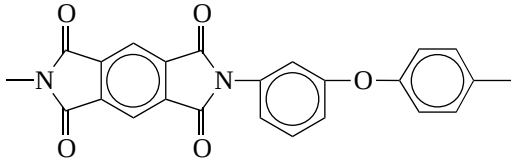
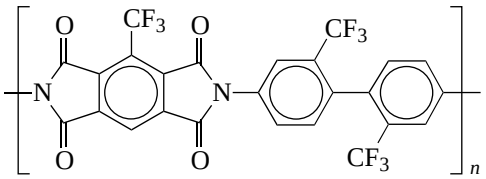
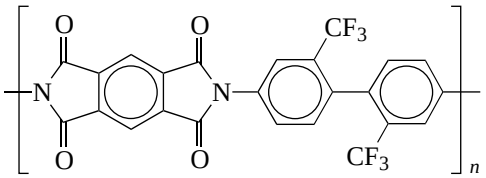
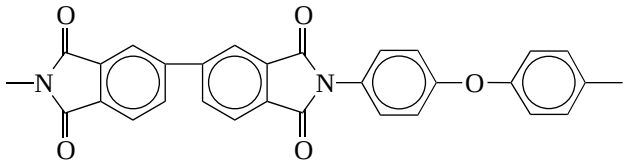
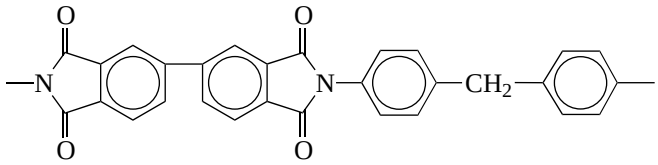
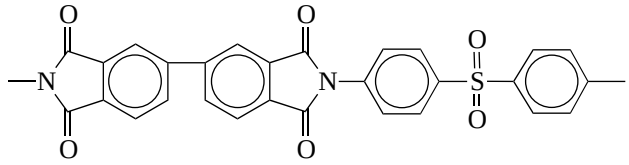
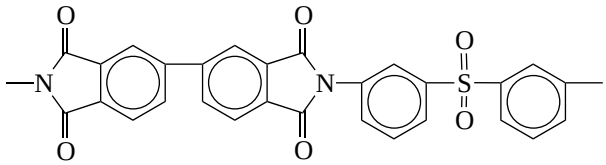
Полимер, №	Мономерное звено	l_0, А	A_{fr}, А	ρ, г/см^3	Литература
1		15.98	83.92	1.395	[19]
2		16.71	22.67	1.414	[20]
3		17.13	35.48	1.406	[19]
4		24.7	100.0	1.590	[21]
5		24.7	130.3	1.489	[21]
6		21.29	56.03	1.366	[22]
7		21.16	37.00	1.32	[22]
8		21.48	32.57	1.407	[23]
9		21.40	20.28	1.422	[24]

Таблица 2. Продолжение

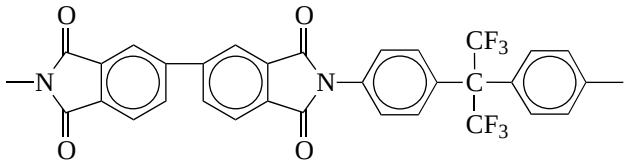
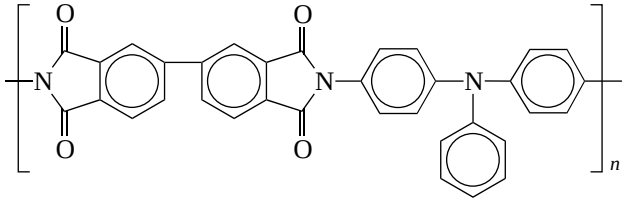
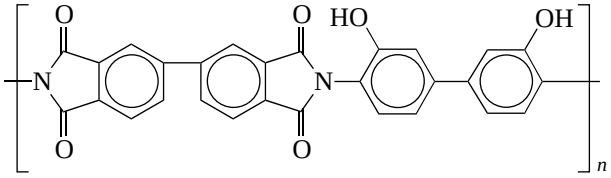
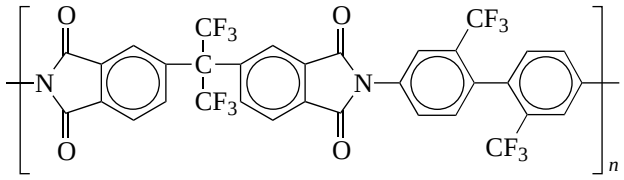
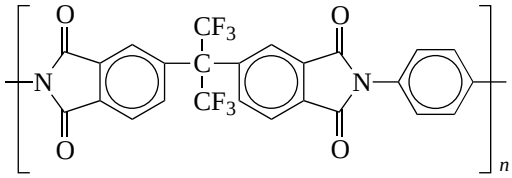
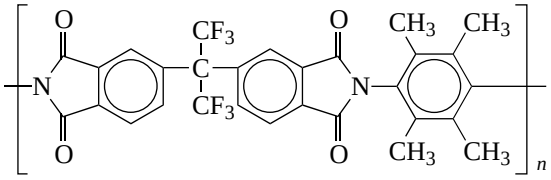
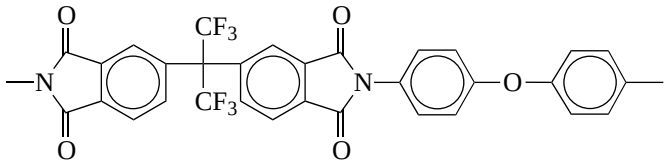
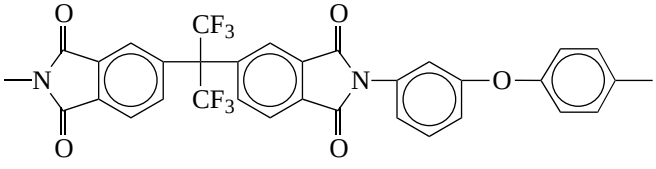
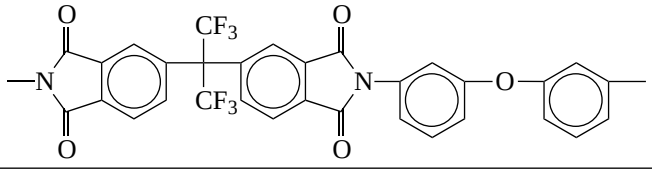
Полимер, №	Мономерное звено	l_0, А	A_{fr}, А	ρ, г/см^3	Литература
10		21.16	40.70	1.424	[19]
11		21.40	51.60	1.300	[24]
12		20.70	141.00	1.421	[25]
13		22.00	36.34 37.42	1.477	[21]
14		17.75	29.42 30.31	1.471	[26]
15		17.75	29.42 44.55	1.333	[26]
16		22.52	31.36	1.432	[19]
17		22.42	24.35	1.438	[19]
18		22.05	18.28	1.435	[27]

Таблица 2. Продолжение

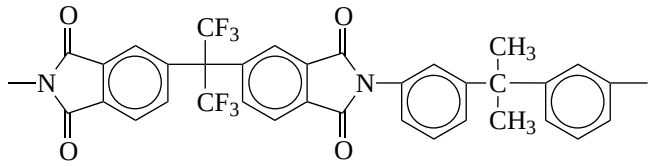
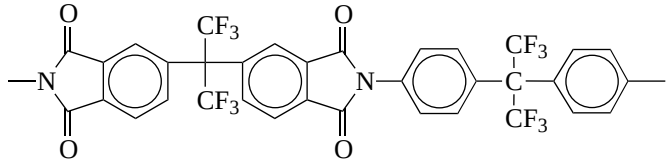
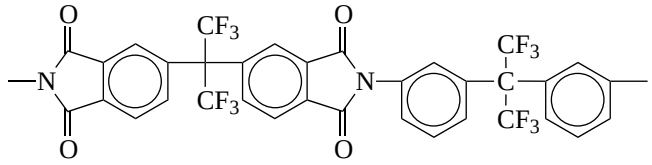
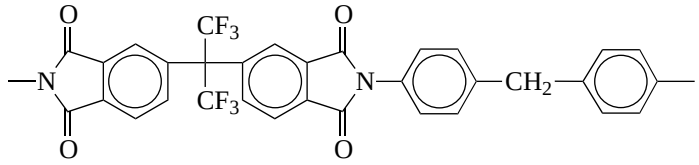
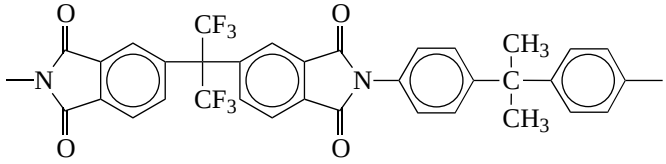
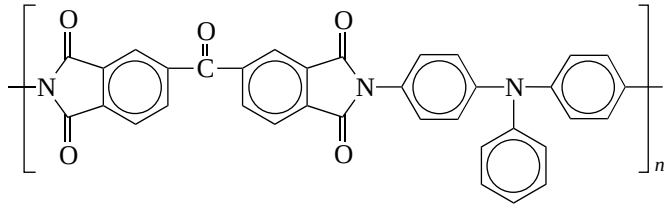
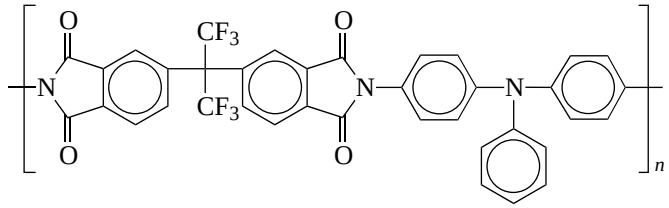
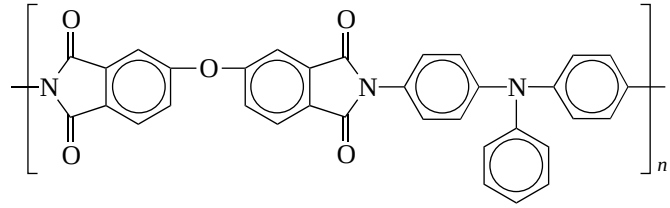
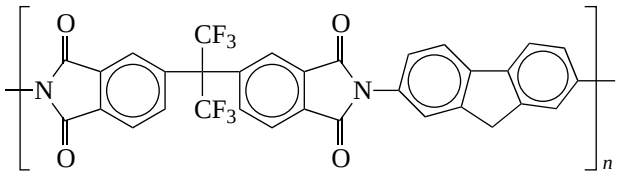
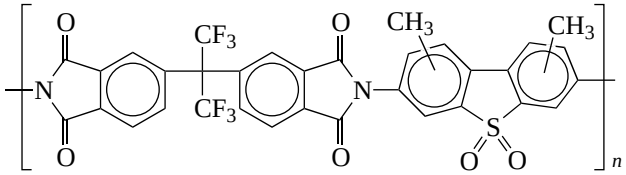
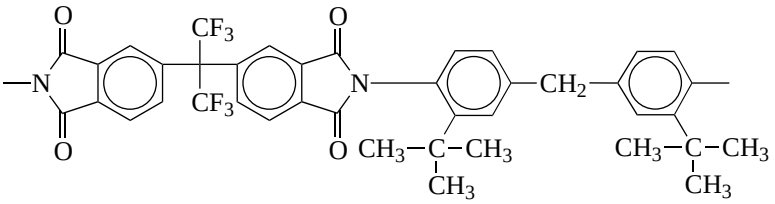
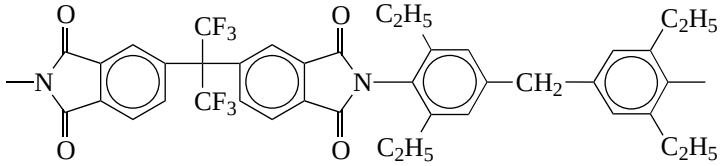
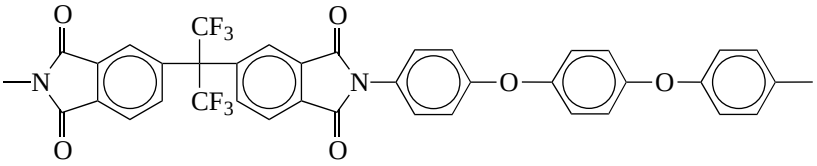
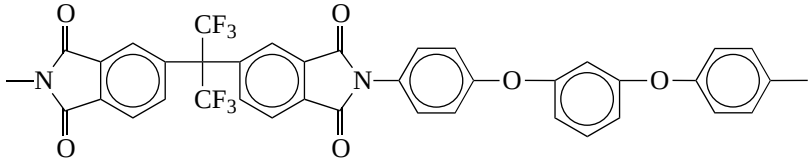
Полимер, №	Мономерное звено	l_0, А	A_{fr}, А	ρ, г/см^3	Литература
19		22.18	18.77	1.361	[19]
20		22.40	29.05	1.466	[28]
21		22.18	17.99	1.493	[28]
22		22.40	24.64	1.433	[29]
23		22.40	29.78	1.363	[29]
24		22.67	31.12	1.311	[24]
25		22.67	26.53	1.365	[23]
26		22.48	28.96	1.311	[24]

Таблица 2. Окончание

Полимер, №	Мономерное звено	l_0, А	A_{fr}, А	ρ, г/см^3	Литература
27		21.67	33.91	1.423	[30]
28		21.73	35.74	1.421	[31]
29		22.40	31.47	1.21 1.27?	[27]
30		22.40	29.66	1.29	[32]
31		27.43	28.23	1.414	[29]
32		27.70	23.77	1.418	[29]

ленового кольца в *пара*-положении на *мета*-положение.

Полимеры 6–12 отличаются от полимеров 1–5 заменой пиромеллитимидного диангидрида на бисфталевый диангидрид.

Полимеры 13–28 – это производные бисфталевого диангидрида, содержащие группу $C(CF_3)_2$ в качестве связующей, при этом в указанной группе полиимидов широко варьируется природа диаминной компоненты.

Полимеры 29 и 30 иллюстрируют влияние боковых заместителей в фениленовых кольцах.

Полимеры 31 и 32 содержат дополнительную группировку оксифенилена в основной цепи, что может приводить в повышению гибкости и подвижности элементов цепи.

Статистический сегмент Куна, согласно работам [16, 17], равен

$$A_{fr} = \lim_{n\to\infty}\left(\frac{\langle R^2\rangle}{nl_0}\right), \quad (1)$$

Таблица 3. Ван-дер-ваальсовы объемы полимеров, вычисленные предложенным методом (V_W) и методом групповых вкладов* (V_W^{Ask})

Полимер, №	V_W, Å^3	V_W^{Ask}, Å^3	$\frac{V_W}{V_W^{Ask}}$	Полимер, №	V_W, Å^3	V_W^{Ask}, Å^3	$\frac{V_W}{V_W^{Ask}}$
1	324.43	309.23	1.049	17	480.98	466.67	1.031
2	324.24	309.23	1.049	18	480.95	466.67	1.031
3	324.06	309.23	1.049	19	522.76	508.80	1.027
4	411.64	395.59	1.041	20	554.07	539.87	1.026
5	396.00	379.96	1.042	21	554.09	539.87	1.026
6	400.11	384.21	1.041	22	490.38	474.67	1.033
7	409.64	392.21	1.044	23	522.76	508.80	1.027
8	419.92	404.08	1.039	24	499.70	484.58	1.031
9	419.91	404.08	1.039	25	562.00	548.51	1.025
10	473.13	457.42	1.034	26	489.72	474.41	1.032
11	481.82	466.38	1.033	27	478.84	464.35	1.033
12	405.53	389.48	1.041	28	521.34	506.69	1.029
13	537.77	523.54	1.027	29	621.71	610.20	1.019
14	396.00	379.96	1.042	30	621.79	610.20	1.019
15	458.14	442.38	1.036	31	565.05	550.90	1.026
16	480.95	466.67	1.031	32	565.06	550.90	1.026

* По методу Аскадского.

где $\langle R^2 \rangle$ – среднеквадратичное расстояние между концами цепи, усредненное по всем возможным конформациям; величина $L = nl_0$ – контурная длина цепи, параметр, не зависящий от конформации цепи, и l_0 – контурная длина повторяющейся единицы. Все значения сегментов Куна вычислены методом Монте-Карло, при этом геометрия звена уточнялась квантово-химическим методом AM1 [14]. Из табл. 2 следует, что выбранные полимеры характеризуются широким диапазоном конформационной жесткости. Ранее в работе [18] было показано, что транспортные характеристики полимеров существенно зависят от их конформационной жесткости.

Величины транспортных параметров были измерены в работах [19–32] при разных температурах. Для устранения связанного с этим дополнительного "шума" коэффициенты диффузии D и проницаемости P были приведены к одной температуре 308 K, как описано в работе [33]. Для каждого полимера, представленного в табл. 2, проведено уточнение геометрии звена квантово-химическим методом AM1 и найдены координаты центров атомов (каждый атом звена представлен как сфера с ван-дер-ваальсовым радиусом), и для полученного тела, образованного перекрывающимися сферами, вычислены ван-дер-ваальсов объем V_W и занятый объем V_{occ} мономерного звена для всех газов, приведенных в табл. 1. Таблица 3 предоставляет возможность сравнить значения V_W, вычисленные предложенным методом, со значениями, вычисленными по аддитивной схеме методом групповых вкладов [15]. Видно, что значения, полученные новым методом, несколько выше. Отношение V_W/V_W^{Ask} падает с ростом размеров мономерного звена. Это еще раз показывает, что аддитивная схема не учитывает изменения в длине связей и углов при вхождении групп в различные мономерные звенья. Скорее всего, велико влияние соседних групп на геометрию высоко полярного имидазольного цикла, что невозможно учесть в аддитивной схеме.

Из найденных занятых объемов, зная удельный объем полимера, равный $V_{sp} = 1/\rho$, можно вычислить доступный для молекул газа объем V_{acc} из

Таблица 4. Сравнение средних размеров микрополости (МП) в полиимидах, полученных методами обкатки мономерного звена атомом позитрония, аннигиляции позитронов и вычисленных по методу Бонди

Полимер, №	V_{occ}, см^3/г	V_{acc}, см^3/г	Число МП $n \times 10^{21}$, см$^{-3}$	$R_{МП}$, Å	$R_{МП}$, Å [33]	$R_{МП}$, Å Бонди	$\frac{R_{МП}\ [33]}{R_{МП}\ Бонди}$
14	411.369	0.2213	1.3	3.44	3.43	2.67	1.28
15	476.480	0.2691	0.85	4.23	4.20	3.44	1.22
16	498.695	0.2204	1.6	3.20	3.19	2.44	1.31
17	499.956	0.2162	1.6	3.18	3.19	2.42	1.32
19	546.010	0.2323	1.6	3.26	3.25	2.52	1.29
20	579.066	0.2247	1.1	3.62	3.62	2.90	1.25

соотношения (2) для данного полимера и конкретного газа

$$V_{acc} = 1/\rho - (N_A/M_0)V_{occ}, \qquad (2)$$

где N_A – число Авогадро, M_0 – ММ звена, а V_{occ} – величина, вычисленная для данного полимера и конкретного газа. Величина V_{acc} таким образом также индивидуальна для каждой пары полимер–газ. При этом нельзя забывать, что удельный объем образца – реальная величина, а занятый полимером объем складывается из занятых объемов мономерных единиц, вычисленных в предположении, что атомы представляют собой твердые сферы. Таким образом, вводимая величина V_{acc} является некоей условной характеристикой и имеет значение максимально доступного данному газу объема полимерного тела при условии равнодоступности всех мономерных звеньев. Авторы отдают себе отчет, что в реальном полимере это не так. И в первую очередь из-за неравновесности системы, в которой микрополости и стенки периодически меняются местами, конечно, с разной скоростью.

Доступные объемы были подвергнуты еще одной проверке. Из литературных данных известно, что для нескольких рассматриваемых нами полимеров были проведены исследования свободного объема методом аннигиляции позитронов и вычислены средние размеры микрополостей в ряде исследуемых в данной работе полимеров [34]. Известно, что среднее число дырок (*NN*) в полиимидах варьируется в интервале 10^{20}–10^{21} см$^{-3}$ [35, 36].

В работе [37], полагая, что размеры атома позитрония близки к размерам атома водорода, принимают его равным 1.06 Å. Для мономерных звеньев полимеров, представленных в табл. 4, вычислены занятый и доступный объемы при обкатке мономерных звеньев сферами радиусом, принятым для атома позитрония. Чтобы найти число микрополостей в исследуемых полимерах, доступный объем для атома позитрония в этих полимерах поделили на средний размер микрополости, полученный в методе аннигиляции позитронов [34]. Число микрополостей в каждом из исследованных полимеров лежит в диапазоне 10^{20}–10^{21} см$^{-3}$, характерном для полиимидов. Таким образом, вычисленный в методе обкатки доступный объем близок к экспериментально найденному из метода по аннигиляции позитронов. В табл. 4 приведены средние размеры микрополостей, полученные методом аннигиляции позитронов, вычисленные из значений доступного объема, найденного по методу обкатки, и из свободного объема по методу Бонди. Хорошо видно,что размеры микрополостей, вычисленные для атома позитрония по методу обкатки, совпадают с экспериментальными размерами из аннигиляции позитронов. При этом число микрополостей в см^3 не выходит за интервал приводимых в работах значений [35, 36]. Размеры микрополостей, полученные из свободного объема по методу Бонди при том же числе микрополостей, что и в методе обкатки, в среднем меньше, чем из аннигиляции позитронов, в 1.3 раза, т.е. на коэффициент упаковки.

Таким образом, доступный объем, определяемый в методе обкатки, можно считать характеристикой системы газ–полимер. Следует подчеркнуть, что при вычислении в отличие от метода Бонди [5] таким методом V_{acc} не делается никаких предположений относительно упаковки цепей в стеклообразном состоянии. Следовательно, предложенный подход делает возможным рассматри-

вать только ту часть свободного объема, которая влияет на скорость диффузии газов в полимере аналогично тому, как это было сделано с использованием совершенно иной методологии в работе Park и Paul [9].

Интересно сравнить доступный объем V_{acc} со свободным объемом V_f, вычисленным по схеме Бонди [5], и, кроме того, рассмотреть удельный доступный объем *FAV*, равный V_{acc}/V_{sp}, и удельный свободный $FFV = V_f/V_{sp}$. Для простоты сравнения рассматривался только метан, молекула которого аппроксимируется сферой (табл. 5). Из таблицы видно, что свободный объем по Бонди существенно меньше, чем V_{acc}. Это показывает, что приближение упаковки цепей в стеклообразном полимере в виде сфер и цилиндров [5] дает слишком плотную матрицу, т.е. коэффициент упаковки 0.77 приводит к сильной недооценке свободного объема. Следует также отметить, что удельный свободный объем *FFV* полиимидов, вычисленный по схеме Бонди, обычно ниже, чем, например, для поликарбонатов или полисульфонов [38].

Таблица 5. Доступный объем, свободный объем, вычисленный согласно Бонди, удельный доступный и удельный свободный объемы для газа метана

Полимер, №	V_{acc}, см^3/г	V_f^{Bondi}, см^3/г	*FAV*, %	*FFV*, %
1	0.1691	0.0834	23.6	11.6
2	0.1621	0.0738	22.9	10.4
3	0.1665	0.0778	23.4	10.9
4	0.1531	0.0857	24.34	13.6
5	0.1705	0.0804	25.39	12.0
6	0.1716	0.0757	23.4	10.3
7	0.1774	0.0847	23.4	11.2
8	0.1756	0.0864	24.7	12.2
9	0.1713	0.0789	24.4	11.2
10	0.1810	0.0976	25.8	13.9
11	0.1772	0.0847	23.03	11.1
12	0.1481	0.0607	21.04	8.6
13	0.1820	0.1142	26.88	16.9
14	0.1774	0.1036	26.13	15.2
15	0.2271	0.1450	30.2	19.3
16	0.1806	0.0977	25.9	14.0
17	0.1718	0.0948	24.7	13.6
18	0.1696	0.0962	24.3	13.8
19	0.1916	0.1068	26.1	14.5
20	0.1847	0.1127	27.1	16.5
21	0.1732	0.1004	25.8	15.0
22	0.1628	0.0849	23.3	12.2
23	0.1860	0.1057	25.4	14.4
24	0.1739	0.0870	22.80	11.4
25	0.1865	0.1043	25.45	14.2
26	0.1741	0.0868	22.83	11.4
27	0.1804	0.1012	25.67	14.4
28	0.1987	0.0937	28.24	13.3
29	0.2253	0.1616	28.6	20.5
30	0.1749	0.1103	22.6	14.2
31	0.1778	0.0914	25.1	12.9
32	0.1703	0.0894	24.1	12.7

Связь с транспортными параметрами

Найденные величины занятого и доступного объема можно использовать при анализе их влияния на транспортные параметры полиимидов (коэффициенты диффузии и проницаемости газов). В таком анализе традиционно рассматривают два типа зависимостей для системы один полимер–разные газы и один газ–разные полимеры.

На рис. 1 и 2 приведены корреляции коэффициентов диффузии и проницаемости с занятым объемом, вычисленным описанным методом. Как видно, корреляции линейны с хорошей статистической достоверностью. На рис. 1 показано, что для всех полимеров также выполняется корреляция с занятым объемом, полученным при использовании максимального радиуса молекулы газа R_{max}; исключение составляет CO_2, для которого использование максимального радиуса приводит к резкому ухудшению корреляции; для него был использован занятый объем, получаемый с R_{min}.

По большей части коэффициенты корреляции *R* превышают 90%. При этом для коэффициентов проницаемости корреляция несколько выше, чем для коэффициентов диффузии. Вероятно, данный факт можно объяснить более высокой точностью экспериментального определения коэффициентов проницаемости. Полученные результаты показывают, что транспортные параметры очень чувствительны к топологии изолированного мономерного звена полимера.

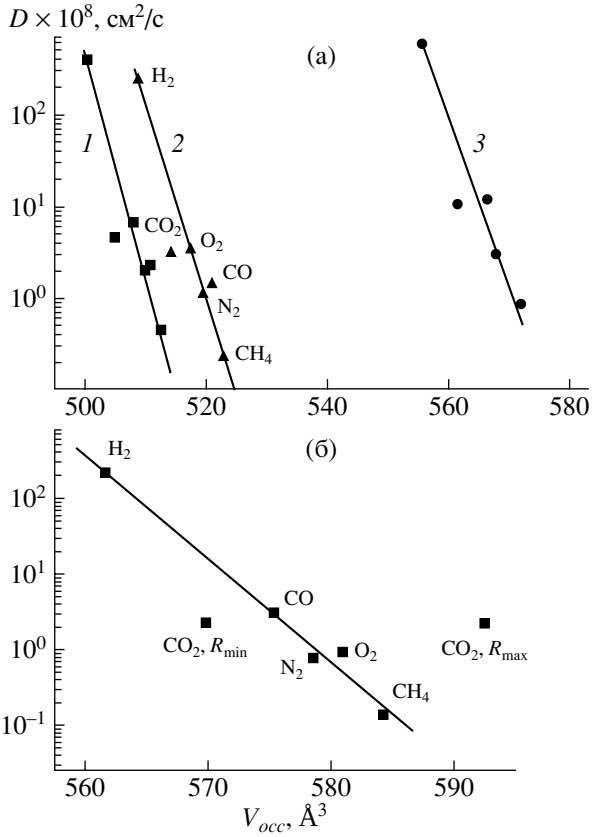


Рис. 1. Зависимости коэффициентов диффузии от занятого объема для системы один полимер–разные газы: а – полиимиды 10 (*1*), 17 (*2*) и 28 (*3*); R^2 = 94.0 (*1*), 94.1 (*2*) и 95.0% (*3*); б – полиимид 19, показано положение коэффициента диффузии CO_2 в зависимости от занятого объема, вычисленного для R_{max} или R_{min}.

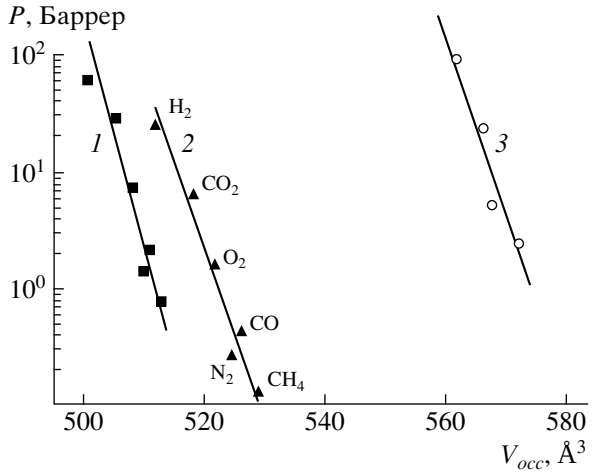


Рис. 2. Зависимость коэффициентов проницаемости от занятого объема для полиимидов 10 (*1*), 17 (*2*), 28 (*3*). R^2 = 96.4 (*1*), 97.9 (*2*) и 96.6% (*3*).

На первый взгляд, наблюдаемые корреляции с занятым объемом кажутся неожиданными, поскольку при вычислении V_{occ}, как описано в работе [13], не было сделано никаких предположений об упаковке полимерной цепи, а при расчетах не использовалась информация о плотности и удельном объеме полимера. При интерпретации этих результатов следует напомнить, что коэффициенты диффузии газов в полимерах контролируются не только свободным объемом, но и другими параметрами [39, 40]. Можно предположить, что наблюдаемые корреляции отражают процессы, протекающие в плотно упакованной матрице. Количественно такое утверждение отражается в обобщенных моделях, включающих модель свободного объема и переходного состояния. В частности, в работах [41, 42] было рассмотрено уравнение

$$D = A\exp(-E_D/RT)\exp(-V^*/V_f), \quad (3)$$

в котором предэкспонент D_0 в уравнении свободного объема

$$D = D_0\exp(-V^*/V_f) \quad (4)$$

зависит от энергии активации E_D, большей для больших молекул.

Отличительной особенностью полигетероариленов является наличие у них больших прямолинейных участков цепи (виртуальных связей) длиной от 6–18 Å (ср. с 1–2 Å для алифатических полимеров). Эти связи объединяются друг с другом под большими валентными углами (например, 116° у эфирного кислорода в основной цепи в полимерах 1–4). Таким образом, в окрестностях основной цепи образуются микрополости с объемом бóльшим, чем объем наименьшего из диффузантов. Из простых геометрических соображений средний радиус такой микрополости порядка 1–1.5 Å. Данная величина сравнима с результатами экспериментальных измерений и компьютерного моделирования для полиимидов.

Спектроскопическое исследование времени жизни позитронов при аннигиляции для разных полиимидов показало [34], что средний радиус элементов свободного объема порядка 3–4 Å. Несколько меньшие величины получены при компьютерном моделировании полиимидов [43]: ~2 Å. Однако существует большое число экспериментальных данных, указывающих на то, что сво-

бодный объем в полимерах имеет определенную форму распределения по размерам микрополостей. В обычных стеклообразных полимерах (в том числе и полиимидах [43]) распределение описывается гауссовой функцией с полушириной 0.6–0.9 Å [44–46]. Это означает, что внутри полимерной матрицы существуют микрополости с размерами менее 1.5–2 Å. Можно предположить, что они располагаются непосредственно между плотно упакованными цепями полимера в "стенке" и ответственны за диффузию пенетрата между элементами свободного объема, и, таким образом, объяснить влияние занятого объема на диффузию.

Коэффициенты диффузии некоторого газа для разных полимеров различаются значительно больше, чем соответствующие коэффициенты растворимости. Вследствие этого факторы, действующие на величины D, оказывают определяющее влияние на коэффициент проницаемости $P = DS$. Следовательно, те же аргументы могут служить для объяснения корреляций коэффициентов проницаемости с занятым объемом (рис. 2).

Для всех полимеров наблюдается аномалия в поведении CO_2 в зависимостях коэффициентов диффузии от занятого объема. Если использовать величину занятого объема, вычисленную для R_{max}, наблюдается сильное отклонение точек для двуокиси углерода на корреляциях D и V_{occ}. Эти отклонения становятся существенно ниже, если использовать величины занятого объема, соответствующей R_{min} для данной молекулы, характеризующейся наибольшим отношением полуосей эллипсоида (табл. 1). Было показано [47], что коэффициенты растворимости S газов в полимерах коррелируют с площадью поверхности растворенных газовых молекул, при этом для CO_2 также систематически наблюдалось отклонение, хотя и в противоположную сторону. Противоположные отклонения $D(CO_2)$ и $S(CO_2)$ приводят к отсутствию таковых для коэффициентов проницаемости (рис. 2).

Корреляции, представленные на рис. 1 и 2, можно записать как

$$\ln D = a_1 - b_1(V_{occ}) \quad (5)$$

$$\ln P = a_2 - b_2(V_{occ}) \quad (6)$$

Таблица 6. Наклоны зависимостей $D(V_{occ})$ и $P(V_{occ})$

Полимер, №	b_1	b_2
1	0.759	0.663
2	–	0.601
3	0.838	0.754
4	–	0.486
5	–	0.428
10	0.486	0.373
11	0.161	0.298
13	–	0.210
14	0.573	0.468
15	0.413	0.229
16	0.431	0.348
17	0.375	0.312
19	0.190	0.233
24	–	0.279
25	0.153	0.218
26	0.149	0.284
27	0.312	0.471
28	–	0.273

В табл. 6 приведены параметры b_1 и b_2, найденные методом наименьших квадратов. Эти величины показывают, что селективность диффузии D_i/D_j и проницаемости P_i/P_j чувствительна к изменениям занятого объема для данного полимера в зависимости от размеров молекулы газа. Для полимеров с пирромеллитимидным циклом (полимеры 1–3) значения b_1 и b_2 самые высокие, но как только появляются боковые заместители (полимеры 4 и 5), селективность падает. При замене пирромеллитимидного цикла на два имидных цикла, связанных непосредственно (полимеры 10 и 11), селективность также уменьшается и с ростом ван-дер-ваальсова объема заместителя в указанных полимерах снижается еще больше. У полимеров с двумя имидными циклами, связанными через шарнирную группировку, селективность ниже, чем у полимеров с пирромеллитимидным циклом, и падает с ростом ван-дер-ваальсова объема шарнирной группировки (полимеры 26, 24 и 25). При одинаковых шарнирных группировках объем боковых заместителей также уменьшает селективность полимера (полимеры 14 и 15, 27 и 28). Снижение селективности при наличии боковых заместителей указывает на чувствительность процессов диффузии газа в полимере к поверхности полимера. Все боковые заместители и

Таблица 7. Коэффициенты корреляции R (%) для зависимостей, описываемых уравнениями (7), (8), (10)–(13)

Газ	R_7 $D(1/V_{acc})$	R_8 $P(1/V_{acc})$	R_{10} $D(FAV)$	R_{11} $P(FAV)$	R_{12} $D(FFV)$	R_{13} $P(FFV)$
H_2	97.1	93.1	93.5	97.0	92.9	85.2
O_2	84.4	87.0	97.5	92.1	88.5	90.7
N_2	90.42	90.9	92.6	95.6	85.7	91.8
CO	95.3	85.6	92.2	89.7	85.7	85.9
CO_2	82.1	87.2	94.4	95.3	82.0	80.6
CH_4	84.1	84.1	88.0	91.0	42.9	69.4

шарнирные группировки делают поверхность мономерного звена "шероховатой". Наличие "шероховатости" на его поверхности приводит к замедлению процесса диффузии. Это проявляется и в изменении ΔV_{occ} для определенных пар газов, например H_2 и CH_4: для полимеров 11, 26, 24, 25 она меняется от 16 до 21 Å^3, в то время как для полимеров 1–3 от 7.5 до 10.5 Å^3.

Хорошо известно, что полиимиды, содержащие шарнирную группу $C(CF_3)_2$ в основной цепи, отличаются повышенной проницаемостью [48]. Обычно этот эффект объясняется большим объемом шарнирной группы, что приводит к разрыхлению плотной упаковки цепей и делает эту систему более "открытой". Результаты настоящей работы показывают, что, возможно, существуют и другие причины данного явления.

Поскольку доступный объем определен как объем пространства внутри полимера, которое может быть занято центрами масс молекул пенетрата при условии, что ван-дер-ваальсовы сферы пенетрата не перекрываются с ван-дер-ваальсовыми сферами атомов полимера [10], можно применить обычный формализм приближения свободного объема и вывести следующие уравнения:

$$D = A_3 \exp(-B_3/V_{acc}) \quad (7)$$

$$P = A_4 \exp(-B_4/V_{acc}) \quad (8)$$

Однако чаще используется безразмерная величина доли свободного объема (*FFV*), которая приводит к лучшим корреляциям с коэффициентами диффузии и проницаемости. Аналогично можно записать удельный доступный объем (*FAV*):

$$FAV = V_{acc}/V_{sp} = V_{acc}\rho, \quad (9)$$

который может быть использован для проверки корреляций с транспортными параметрами полимеров

$$D = A_5 \exp(-B_5/FAV) \quad (10)$$

$$P = A_6 \exp(-B_6/FAV) \quad (11)$$

Рисунок 3 иллюстрирует такие корреляции в системе один газ–разные полимеры для диффузии и проницаемости водорода. Аналогичные корреляции получены для других газов. Коэффициенты корреляции для уравнений (7), (8) и (10), (11) представлены в табл. 7. В большинстве случаев корреляции *FAV* лучшие по сравнению с корреляциями с V_{acc}. Параметры традиционной корреляции с *FFV*

$$D = A_7 \exp(-B_7/FFV) \quad (12)$$

$$P = A_8 \exp(-B_8/FFV), \quad (13)$$

где доля свободного объема оценена с использованием табулированных инкрементов [5], показывают худшие результаты по сравнению с корреляциями, использующими *FAV* (табл. 7). Это служит еще одним доказательством, что вычисление свободного объема, согласно схеме Бонди, с некими коэффициентами упаковки и стандартными групповыми вкладами в V_W дает нереальные оценки свободного объема в стеклообразных полимерах. Кроме того, высокие коэффициенты корреляции коэффициентов диффузии и проницаемости с параметрами, производными от доступного объема, указывают на правомерность использования одного мономерного звена при вычислении занятого и доступного объема предложенным в работе [13] методом.

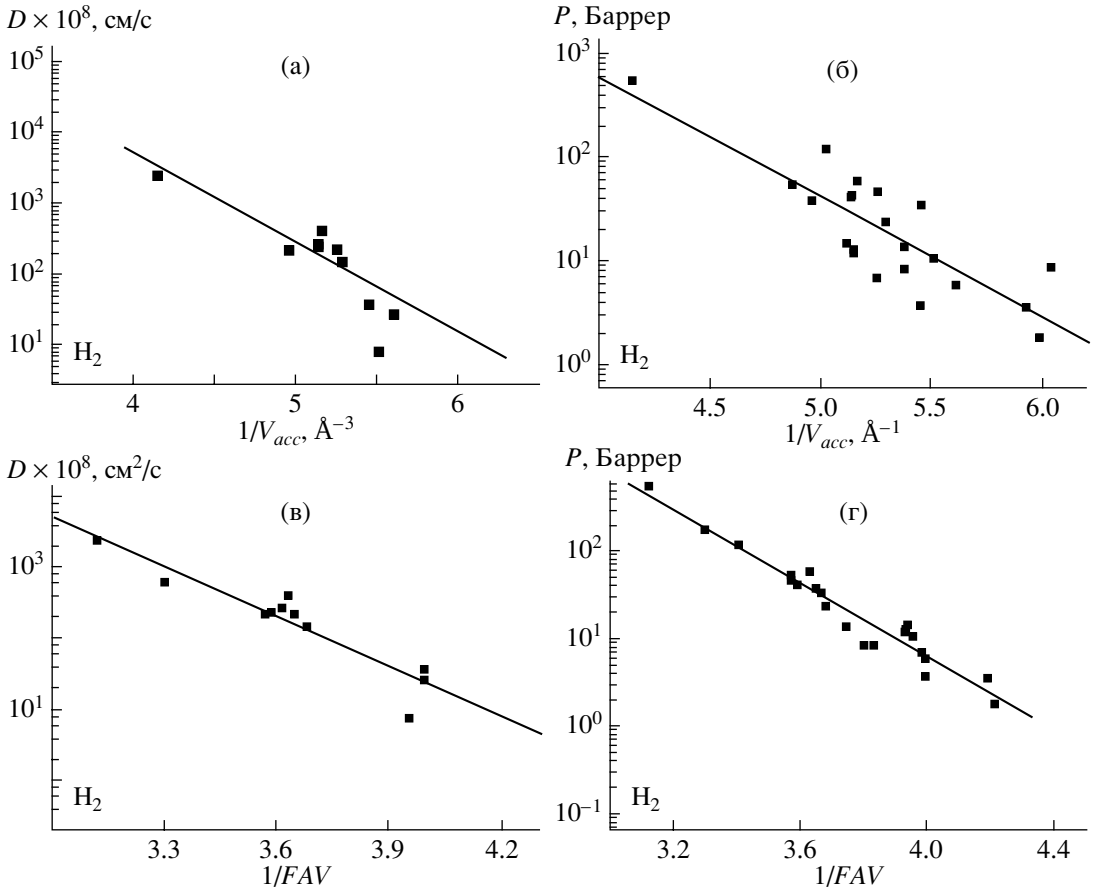


Рис. 3. Зависимость коэффициентов диффузии (а, в) и проницаемости (б, г) для системы один газ–разные полимеры для газа водорода от доступного объема (а, б) и от удельного доступного объема (в, г). R^2 = 97.1 (а), 93.1 (б), 93.5 (в) и 97.0% (г).

Рассмотрим зависимости V_{acc} и FAV для корреляций типа один полимер–разные газы. И в данном случае лучшие результаты получены для D и P при использовании параметра FAV:

$$D = A_9 \exp(-B_9/FAV) \quad (14)$$

$$P = A_{10} \exp(-B_{10}/FAV) \quad (15)$$

Коэффициенты корреляции варьируются в интервале 91–99% для большинства полимеров. Примеры таких зависимостей приведены на рис. 4. Параметры B_9 и B_{10} характеризуют селективность диффузии и проницаемости, связанную с удельным доступным объемом, соответствующим данному газу. Заранее ясно, что селективность диффузии B_9 выше для всех полимеров, чем селективность проницаемости B_{10}.

В рассматриваемой группе полимеров конформационная жесткость варьируется от 18.0 Å для полимера 21 до 141 Å для полимера 12 (табл. 2). Из рис. 5 следует, что параметры уравнений (14) и (15) достаточно четко зависят от конформационной жесткости полимера. При этом в начале предэкспотенциальные множители A_9 и A_{10}, а также селективность диффузии B_9 и проницаемости B_{10} возрастают с увеличением сегмента Куна.

Однако для полимеров с конформационной жесткостью, превышающей 50–70 Å (полимеры 1, 4, 5 и 12), зависимость проходит через максимум и постепенно понижается. По-видимому, одинаковое поведение кривых для D и P означает, что диффузия является управляющим процессом в полиимидах. Повышение газовой проницаемости с конформационной жесткостью ранее наблюдали в полиимидах, имеющих различное изомерное строение [1].

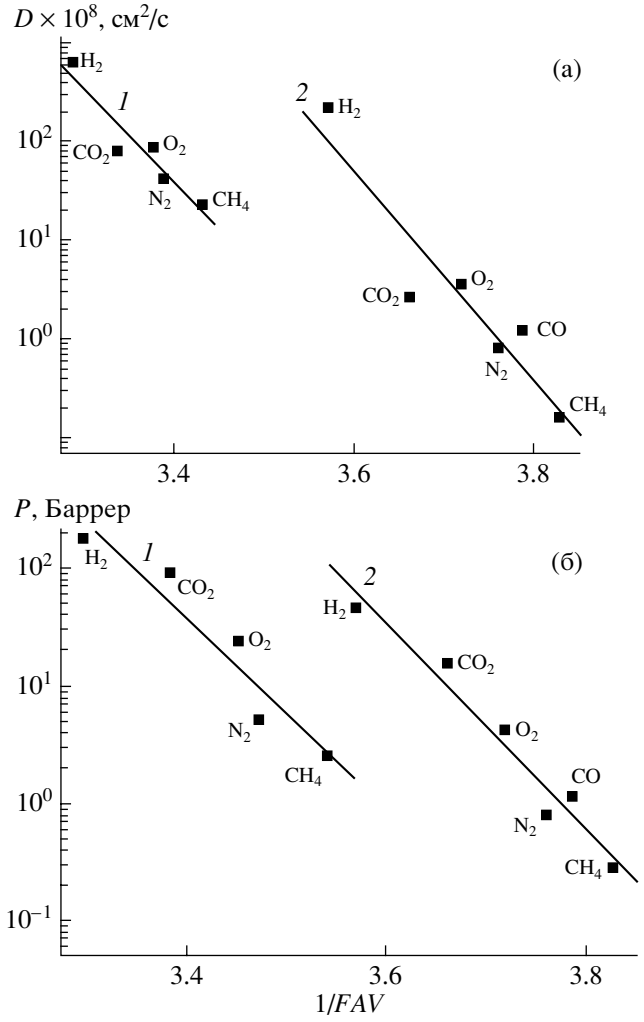


Рис. 4. Зависимость коэффициентов диффузии (а) и проницаемости (б) от удельного доступного объема для системы один полимер–разные газы для полиимидов 28 (*1*) и 14 (*2*). а: R^2 = = 95.0 (*1*) и 93.9% (*2*), б: R^2 = 95.7 (*1*) и 97.7% (*2*).

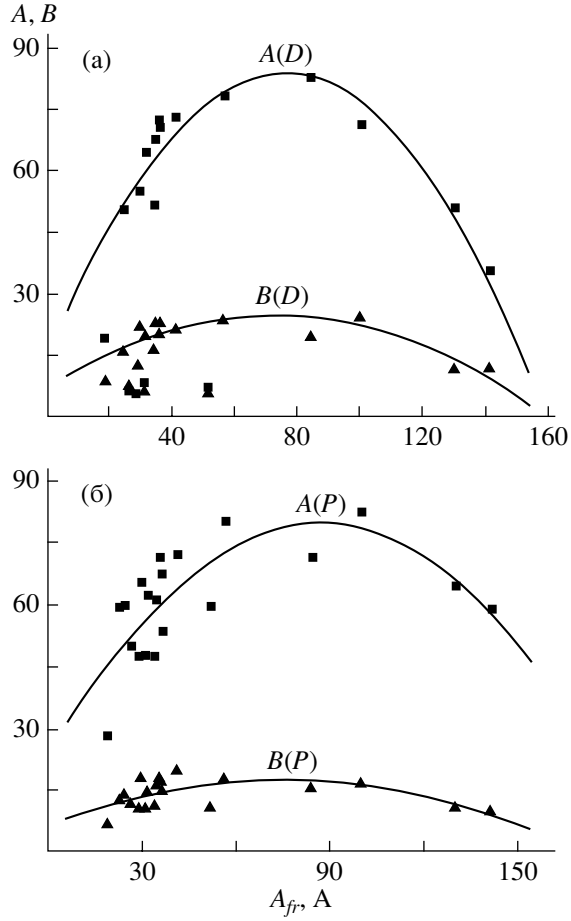


Рис. 5. Влияние конформационной жесткости A_{fr} на параметры уравнений (10) (а) и (11) (б).

ВЫВОДЫ

Для большой группы полиимидов из 32 полимеров различного строения предложены новые корреляции, связывающие транспортные параметры полимеров с рассчитанными занятым и доступным объемом для изолированных цепей. В результате представлены статистически значимые корреляции с занятым, доступным и удельным доступным объемом этих полимеров применительно к различным газам. Впервые получены корреляции транспортных параметров с занятым объемом для системы один полимер–разные газы. Показано также, что транспортные параметры очень чувствительны к геометрии изолированного звена. Параметры корреляций коэффициентов диффузии и проницаемости с удельным доступным объемом для системы один полимер–разные газы чувствительны к конформационной жесткости полимерного звена, а для системы один газ–разные полимеры – к форме молекулы газа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алентьев А.Ю., Ронова И.А., Щукин Б.В., Ямпольский Ю.П.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 10. С. 1876.

2. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1958.

3. *Cohen M.H., Turnbull D.* // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. P. 1164.

4. *Simha R., Boyer R.F.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. P. 1008.

5. *Bondi A.* Physical Properties of Molecular Crystals, Liquid, and Gases. New York: Wiley, 1968.

6. *Hirayama Y., Yoshinaga T., Kusuki Y., Nonomiya K., Sakakibara T., Tamari T.* // J. Membr. Sci. 1996. V. 111. № 1. P. 169.

7. *Тепляков В.В., Дургарьян С.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1498.

8. *Тепляков В.В., Дургарьян С.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2159.

9. *Park J.Y., Paul D.R.* // J. Membr. Sci. 1997. V. 125. № 1. P. 23.

10. *Theodorou D.N.* // Diffusion in Polymers / Ed. by Neogi P. New York: Marcel Decker, 1996. P. 67.

11. *Hofmann D., Fritz L., Ulbricht J., Shepers C., Boehning M.* // Macromol. Theory Simulation. 2001. V. 9. № 2. P. 293.

12. *Hofmann D., Heuchel M., Yampolskii Yu., Khotimskii V., Shantarovich V.* // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 2129.

13. *Rozhkov E.M., Schukin B.V., Ronova I.A.* // Europ. J. Chem. (Central European Science Journals). 2003. V. 1. № 4. P. 402.

14. *Dewar M.J.S., Zoebisch E.F., Healy E.F., Stewart J.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 3903.

15. *Аскадский А.А., Кондращенко В.И.* Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999.

16. *Pavlova S.S.A., Ronova I.A., Timofeeva G.I., Dubrovina L.V.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1993. V. 31. № 5. P. 725.

17. *Ronova I.A., Pavlova S.S.A.* // High Perform. Polym. 1998. V. 10. № 2. P. 309.

18. *Alentiev A.Yu., Ronova I.A., Yampolskii Yu.P.* // 2 Russian Kargin Symposium "Chemistry and Physica of Polymers in XXI Century". St. Petersburg, 2000. P. C1-9.

19. *Tanaka K., Kita H., Okono M., Okamoto K.* // Polymer. 1992. V. 33. № 2. P. 585.

20. *Stern S.A., Mi Y., Yamamoto H., St. Clair A.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1989. V. 27. P. 1887.

21. *Tanaka K., Okano M., Kita H., Okamoto K., Nishi S.* // Polym. J. 1994. V. 26. P. 1186.

22. *Tanaka K., Kita H., Okamoto K., Nakamura A., Kusuki Y.* // J. Membr. Sci. 1989. V. 47. № 1. P. 203.

23. *Tanaka K., Kita H., Okamoto K., Nakamura A., Kusuk Y.* // Polym. J. 1990. V. 22. P. № 2. P. 381.

24. *Okamoto K., Tanaka K., Kita H., Ishida M., Kakimoto M., Imai Y.* // Polym. J. 1992. V. 24. № 3. P. 451.

25. *Hirayama K., Yoshinaga T., Kusuki Y., Ninomiya K., Sakakibara T., Tamari T.* // J. Membr. Sci. 1996. V. 111. № 1. P. 169.

26. *Tanaka K., Okano M., Toshino H., Okamoto K.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1992. V. 30. № 3. P. 907.

27. *Stern A., Mi Y., Yamamoto H., St. Clair A.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1989. V. 27. P. 1887.

28. *Coleman M.R., Koros W.J.* // J. Membr. Sci. 1990. V. 50. № 2. P. 285.

29. *Matsumoto K., Xu P., Nishikimi T.* // J. Membr. Sci. 1993. V. 81. № 1. P. 15.

30. *Walker D.R., Koros W.J.* // J. Membr. Sci. 1991. V. 55. № 1. P. 99.

31. *Tanaka K., Osada Y., Kita H., Okamoto K.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1995. V. 33. P. 1907.

32. *Langsam M., Burgoyne W.F.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 31. P. 909.

33. База данных "Газоразделительные параметры стеклообразных полимеров". Информрегистр. 1998. № 3585.

34. *Tanaka K., Katsuba M., Okamoto K., Kita H., Sueoka O., Ito Y.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1992. V. 65. P. 1891.

35. *Kristiak J., Bartos J., Kristiakova K., Sausa O., Bandzuch P.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 6601.

36. *Srithawatpong R., Peng Z.L., Oslon B.G., Jamieson A.M., Simha R., McGervey J.D., Meier T.R., Halasa A.F., Ishida H.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1999. V. 37. P. 2754.

37. *Гольданский В.И., Онищук В.А., Шантарович В.П., Волков В.В., Ямпольский Ю.П.* // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 4. С. 616.

38. *Pixton M.R., Paul D.R.* // Polymeric Gas Separation Membranes / Ed. by Paul D.R., Yampolskii Yu.P. Boca Raton: CRC Press, 1994. P. 83.

39. *Alentiev A.Yu., Yampolskii Yu.P.* // J. Membr. Sci. 2002. V. 206. № 2. P. 291.

40. *Nagel C., Guenther-Schade K., Fritsch D., Strunskus T., Faupel F.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 1. P. 2071.

41. *Vrentas J.S., Duda J.L.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1977. V. 15. № 2. P. 403, 417.

42. *Miyamoto T., Shibayama K.* // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. P. 5372.

43. *Hofmann D.* // 3 Int. Workshop. "Molecular Modeling in Membrane Research". Teltow, 2002.

44. *Deng Q., Jean Y.C.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 1. P. 30.

45. *Dlubek G., Clarke A.P., Fretwell H.M., Dugdale S.B., Alam M.A.* // Phys. Stat. Solid. A. 1996. V. 157. № 2. P. 351.

46. *Shantarovich V.P., Kevdina I.B., Yampolskii Yu.P., Alentiev A.Yu.* // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 7453.

47. *Yampolskii Y., Wiley D., Maher C.* // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 76. P. 552.

48. *Koros W.J., Fleming G.K.* // J. Membr. Sci. 1993. V. 82. № 1. P. 1.

Transport Parameters of Glassy Polymers: Effect of Occupied and Accessible Volumes

I. A. Ronova[a], A. R. Khokhlov[a], and B. V. Shchukin[b]

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

[b] *Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

e-mail: ron@ineos.ac.ru

Abstract—The occupied and accessible volumes have been calculated for 32 polyimides of various structures. The calculation data have been compared with the experimentally measured transport parameters for one polymer-various gases and one gas-various polymers systems. The correlation coefficients have been estimated as 90–98%. The transport parameters plotted as a function of the Kuhn segment are described by curves with maxima. The best transport characteristics are exhibited by polymers with Kuhn segments of 60–80 Å.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 5, с. 813–819

УДК 541.64:539(199+2)

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ПОЛИСИЛОКСАНИМИДОВ[1]

© 2007 г. А. Е. Грищенко*, О. В. Худякова*, Н. А. Михайлова*, А. С. Губарев*, А. Н. Ионов, М. Н. Николаева**, ***, В. М. Светличный*****

**Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета 198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1*

***Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук 194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26*

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

Поступила в редакцию 25.07.2006 г.
Принята в печать 13.12.2006 г.

Методами наклонного поляризованного луча и фотоупругости исследованы эффекты спонтанной упорядоченности молекулярных цепей блок-сополимеров полисилоксанимидов в поверхностных слоях тонких пленок на стеклянной и золотой подложках. Определена эффективная термодинамическая жесткость молекулярных цепей блок-сополимеров (длина статистического сегмента) $A = 10.4 \times 10^{-7}$ см. Ориентационная упорядоченность молекулярных цепей в поверхностных слоях полисилоксанимидов характеризуется небольшими значениями параметра ориентационного порядка ($S_0 \sim 0.007$), что объясняется микрофазовым расслоением блок-сополимеров. Обнаружено, что напыленный "слой" золота вносит вклад в эффект поверхностного двойного лучепреломления, что является следствием образования на поверхности стекла упорядоченной системы островов-кластеров, образованных атомами золота.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие нанотехнологий вызывает интерес к получению тонких полимерных пленок, исследованию их структуры и физических свойств, в частности, электрических, механических, оптических и других [1–4]. Многие эффекты, обнаруживаемые при уменьшении толщины пленок, обусловлены увеличением вклада в макроскопические свойства поверхностных областей. Изучение размерного эффекта в пленках позволяет оценить критическую толщину, при которой проявляются эффекты, не свойственные объемным материалам [5–7]. Например, тонкие пленки некоторых недопированных полимеров становятся электропроводящими в структурах металл–полимер–металл при напряженности электрического поля меньше пробойного [8, 9]. При переходе металлических электродов в сверхпроводящее состояние через структуру сверхпроводник–полимер–сверхпроводник может протекать сверхпроводящий ток, при этом критическая толщина полимерной пленки может достигать нескольких микрон [10]. Благоприятными условиями для наблюдения данного эффекта является наличие высокой пластичности у полимерного материала [8] и подходящего металлического электрода [11, 12].

Изучение структуры, ориентации молекулярных цепей на границе между полимером и такими материалами, как металлы, сверхпроводники и полупроводники, представляет несомненный интерес при создании модели, объясняющей высокую проводимость в тонких полимерных пленках. Эти знания могут быть полезными при создании функционирующих систем молекулярной электроники [13].

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Отделения химии неорганических материалов Российской академии наук и Гранта Министерства образования и науки "Развитие научного потенциала Высшей школы (2006–2008 гг.)" (код 2.1.1.4139).

E-mail: a.grishchenko@mail.ru (Грищенко Алексей Елисеевич).

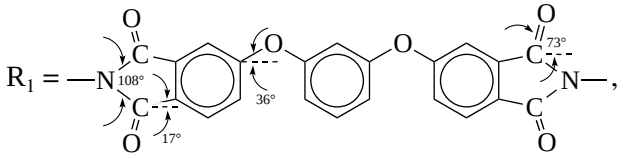
Настоящая работа посвящена исследованию некоторых особенностей структуры и формирования ориентационного порядка в поверхностных слоях полимерных пленок полисилоксанимидов (**ПСИ**) методами фотоупругости и наклонного поляризованного луча.

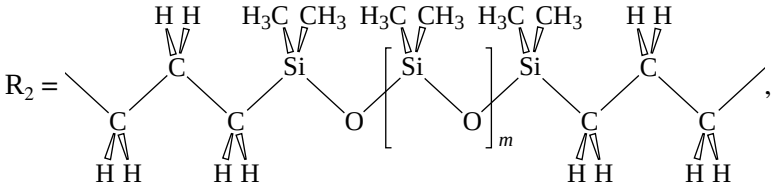
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

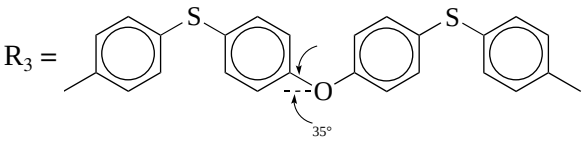
В работе исследованы блок-сополимеры ПСИ, имеющие химическое строение

$$(-R_1-R_2-R_1-R_4-)_n,$$

где







Блок-сополимеры ПСИ получали двустадийным методом [14]. Степень имидизации синтезированных ПСИ, по данным ИК-спектроскопии, составляла 93–95%.

Для изучения свойств образцов готовили пленки ПСИ разной толщины методом испарения растворителя из растворов ПСИ на стекле и золотой подложке. Исследовали два образца ПСИ с различным содержанием звеньев диметилсилоксана (**ДМС**) в молекулярном фрагменте радикала R_2. В дальнейшем блок-сополимер, содержащий два звена ДМС ($m = 0$), обозначен, как ПСИ-2, а содержащий двадцать звеньев ДМС ($m = 18$) – ПСИ-20. Образцы характеризовались значением $n \approx 40$.

Структуру поверхностных слоев ПСИ-2 и ПСИ-20 исследовали с помощью метода наклонного поляризованного луча [15–17], а молекулярные характеристики ПСИ-20 – с помощью метода фотоупругости [17, 18].

Метод наклонного поляризованного луча [15, 16] основан на измерении разности фаз δ компонентов света, поляризованных в двух взаимно перпендикулярных направлениях, возникающей при прохождении светового луча через полимерную пленку, нормаль к поверхности которой образует угол i с направлением распространения светового луча. Наблюдаемый эффект обусловлен ориентацией молекулярных цепей относительно поверхности пленок. При этом количественной мерой упорядоченности фрагментов цепной молекулы может служить параметр ориентационного порядка

$$S = \frac{1}{2}(3\overline{\cos^2\theta} - 1), \qquad (1)$$

где θ – угол между осью анизотропного элемента молекулярной цепи и нормалью к поверхности пленки.

При наличии ориентационной упорядоченности фрагментов цепной молекулы в поверхностных слоях ($S \neq 0$) пленка проявляет оптическую анизотропию при наклонном прохождении поляризованного светового луча. Как видно из формулы (1), в случае планарной ориентации ($\theta = 90°$) анизотропных элементов относительно поверхности пленки $S_\parallel = -0.5$, а в случае гомеотропной ориентации ($\theta = 0°$) параметр ориентационного порядка $S_\perp = 1$.

Оптическую разность фаз δ, создаваемую полимерной пленкой, определяли визуально с ис-

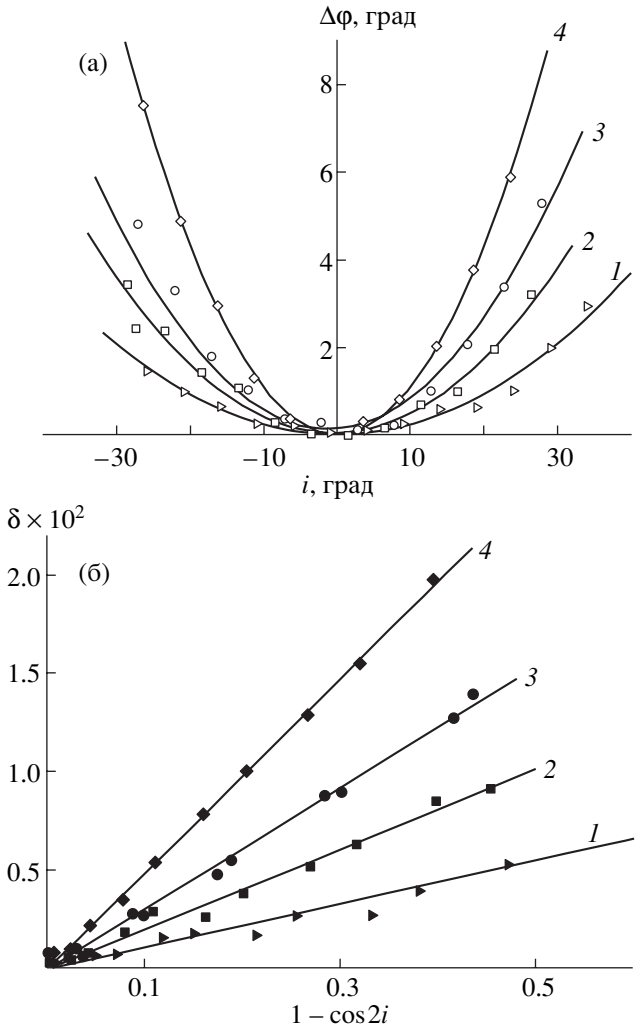


Рис. 1. Зависимости $\Delta\varphi$ (величины, пропорциональной ДЛП) от угла падения i поляризованного луча (а) и δ от $1 - \cos 2i$ (б) для пленок ПСИ-20 толщиной 1.5×10^{-3} (*1*), 12×10^{-3} (*2*), 18×10^{-3} (*3*) и 22×10^{-3} см (*4*).

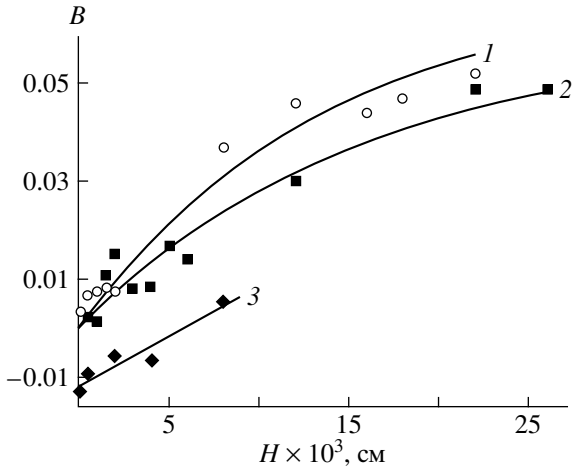


Рис. 2. Зависимость коэффициента поверхностного ДЛП B пленок ПСИ-2 (*1*), ПСИ-20 (*2*) на стеклянной подложке и ПСИ-20 (*3*) на золотой подложке.

пользованием компенсатора Брейса. При небольших значениях разности фаз δ_0, создаваемой слюдяной пластинкой компенсатора, $\delta = \delta_0 \sin 2\Delta\varphi$ ($\delta_0 = 0.076$, $\Delta\varphi = \varphi - \varphi_0$ – разность отсчетов компенсатора при расположении пленки под углом к оптической оси установки и при нормальном падении поляризованного луча на пленку).

В соответствии с теорией [15, 16] зависимость δ от i имеет вид

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

Здесь B – коэффициент поверхностного ДЛП.

Для примера на рис. 1а представлены несколько экспериментальных зависимостей δ от угла падения луча i на пленки из ПСИ-20. Видно, что с увеличением угла падения i луча на пленку разность фаз δ ($\delta \sim \Delta\varphi$) возрастает. На рис. 1б приведены зависимости δ от $(1 - \cos 2i)$ для тех же пленок.

Тангенсы углов наклонов этих зависимостей позволили охарактеризовать исследованные пленки различной толщины коэффициентами поверхностного ДЛП B. Зависимости $\Delta\varphi$ от i и δ от $(1 - \cos 2i)$ для всех пленок из образцов ПСИ-2 и ПСИ-20 имеют аналогичный вид.

Рисунок 2 иллюстрирует экспериментальные зависимости B от H пленок ПСИ-2 и ПСИ-20 на стеклянных подложках и пленок ПСИ-20 на золотых подложках.

Для характеристики оптических свойств молекул ПСИ-20 применяли метод фотоупругости, позволяющий обнаружить ДЛП при прохождении светового луча через пленку, находящуюся под механическим напряжением [17, 18]. Исследовали температурную зависимость фотоупругих свойств ПСИ-20. Двулучепреломление Δn, возникающее при приложении к полимерным пленкам механического напряжения σ, равного отношению приложенной силы к площади поперечного сечения полимерной пленки, при всех исследованных температурах оказалось пропорциональным напряжению. Это позволило оха-

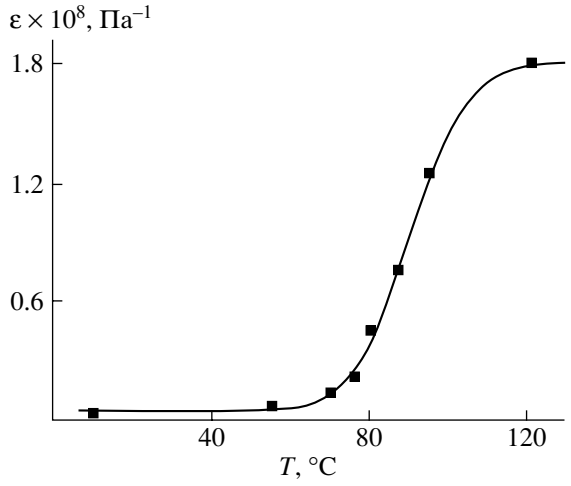


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента фотоупругости пленок из ПСИ-20.

рактеризовать оптические свойства ПСИ-20 при всех температурах коэффициентом фотоупругости $\varepsilon = \frac{\Delta n}{\sigma} = \frac{\delta_0 \lambda l}{F} \sin 2\Delta\varphi$ ($\delta_0 = 0.076$ радиан – разность фаз, создаваемая компенсатором, λ – длина волны света, l – ширина полимерной пленки, $\Delta\varphi = \varphi - \varphi_0$ – разность отсчетов компенсатора при прохождении поляризованного луча через пленку, находящуюся под механическим напряжением, и в отсутствие приложенного напряжения).

На рис. 3 представлена температурная зависимость коэффициента фотоупругости ε блок-сополимера ПСИ-20.

ОЦЕНКА ОПТИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ЖЕСТКОСТИ

Используя принцип аддитивности поляризуемостей химических групп и связей, можно вычислить разность главных поляризуемостей Δb повторяющегося звена ПСИ-20. Очевидно, что величина Δb складывается из оптических анизотропий радикалов R_2, R_3 и двух радикалов R_1:

$$\Delta b = 2\Delta b_1 + \Delta b_2 + \Delta b_3 \qquad (3)$$

Здесь Δb_1, Δb_2 и Δb_3 – оптическая анизотропия радикалов R_1, R_2 и R_3. При этом

$$\Delta b_k = b_1 - \frac{b_2 + b_3}{2} = \sum_i \Delta a_i F_i(\theta), \qquad (4)$$

где b_1, b_2 и b_3 – главные поляризуемости радикалов R_1, R_2 и R_3; Δa_i – оптическая анизотропия химических групп и связей, составляющих рассматриваемые радикалы; $F_i(\theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$ – функция ориентации i-й химической связи относительно b_1; θ – угол между i-й связью и направлением b_1.

Разность главных поляризуемостей первого радикала Δb_1 можно выразить так:

$$\begin{aligned}\Delta b_1 = {} & 4\Delta a^{C-N}\frac{1}{2}(3\cos^2 54^\circ - 1) + \\ & + 4\Delta a^{C-C}\frac{1}{2}(3\cos^2 17^\circ - 1) + 4\Delta a^{Ph} + \\ & + 4\Delta a^{C-O}\frac{1}{2}(3\cos^2 36^\circ - 1) + \\ & + 4\Delta a^{C=O}\frac{1}{2}(3\cos^2 73^\circ - 1)\end{aligned} \qquad (5)$$

Оптическую анизотропию второго радикала Δb_2 можно представить в виде суммы оптических анизотропий $(m + 2)$ мономерных звеньев диметилсилоксанов $\Delta a^{ДМС}$ и трех звеньев $(-CH_2-CH_2-)$ Δa^{Me}

$$\begin{aligned}\Delta b_2 = {} & (m+2)\Delta a^{ДМС} + 3\Delta a^{CH_2-CH_2} + \\ & + 2\Delta a^{Si-C}\frac{1}{2}(3\cos^2 35^\circ - 1) + \\ & + \Delta a^{Si-O}\frac{1}{2}(3\cos^2 35^\circ - 1) + 2\Delta a^{Si-C}\frac{1}{2}(3\cos^2 90^\circ - 1)\end{aligned} \qquad (6)$$

Разность главных поляризуемостей третьего радикала Δb_3 можно представить в виде

$$\Delta b_3 = (4\Delta a^{Ph} + 4\Delta a^{C-S} + 2\Delta a^{C-O})\frac{1}{2}(3\cos^2 35^\circ - 1) \qquad (7)$$

Для получения численных значений Δb_i в работе были использованы следующие величины оптических анизотропий химических групп и связей [17, 19–21]:

$\Delta a^{Ph} = 29.6 \times 10^{-25}$ см^3, $\Delta a^{C-C} = 18.6 \times 10^{-25}$ см^3,

$\Delta a^{C-N} = 7.0 \times 10^{-25}$ см^3, $\Delta a^{C-O} = 13.5 \times 10^{-25}$ см^3,

$\Delta a^{C=O} = 12.4 \times 10^{-25}$ см^3, $\Delta a^{ДМС} = 1.0 \times 10^{-25}$ см^3,

$\Delta a^{CH_2-CH_2} = 7.0 \times 10^{-25}$ см^3, $\Delta a^{C-S} = 48.0 \times 10^{-25}$ см^3

Характеристики ПСИ

Полимер	M	$L \times 10^8$, см	$\Delta b \times 10^{25}$, см^3	$\Delta\beta \times 10^{17}$, см^2	$\frac{\Delta b}{M} \times 10^{25}$, см^3 г$^{-1}$ моль	$A \times 10^8$, см	S_0	$H_0 \times 10^2$, см
ПСИ-2	1399	76	552	7.3	0.39	–	–0.008	1.36
ПСИ-20	2734	102	570	5.6	0.21	104	–0.006	1.58

Значения Δb_1, Δb_2 и Δb_3 позволяют получить по формуле (3) величину разности главных поляризуемостей повторяющегося звена исследованного блок-сополимера:

$$\Delta b = 569.7 \times 10^{-25} \text{ см}^3 \quad (8)$$

Эта величина в свою очередь дает возможность произвести оценку средней оптической анизотропии исследованного полимера, приходящейся на единицу длины молекулярной цепи $\Delta\beta$, и средней оптической анизотропии, приходящейся на единицу ее массы $\Delta b/M$:

$$\Delta\beta = \frac{\Delta b}{L} = 5.6 \times 10^{-17} \text{ см}^2 \quad (9)$$

$$\frac{\Delta b}{M} = 0.21 \times 10^{-25} \text{ см}^3 \text{ г}^{-1} \text{ моль} \quad (10)$$

Здесь L и M – контурная длина и ММ повторяющегося звена исследованного блок-сополимера. Формулы (3)–(10) позволяют получить значения Δb, $\Delta\beta$, $\Delta b/M$, которые для ПСИ-20 и ПСИ-2 приведены в таблице.

Из температурной зависимости коэффициента фотоупругости ε (рис. 3) следует, что при низких температурах (<60°C) коэффициент ε принимает небольшие значения. С повышением температуры ε возрастает, достигая насыщения.

Максимальная величина $d\varepsilon/dT$ наблюдается в области $T \approx 90°$, что соответствует температуре перехода в высокоэластическое состояние исследованного ПСИ-20. Значение коэффициента фотоупругости ε в высокоэластическом состоянии ($T > 120$°C) оказалось равным 1.8×10^{-8} Па$^{-1}$. Эта величина позволяет определить значение оптической анизотропии $(\alpha_1 - \alpha_2)$ статистического сегмента ПСИ-20 по формуле Куна–Трелоара [17]:

$$\varepsilon = \frac{\Delta n}{\sigma} = \frac{2\pi}{45kT}\frac{(n^2+2)^2}{n}(\alpha_1 - \alpha_2) \quad (11)$$

Здесь n – показатель преломления полимера, k – постоянная Больцмана.

Воспользовавшись значением $\varepsilon = 1.8 \times 10^{-8}$ Па$^{-1}$ и формулой (11), можно получить

$$(\alpha_1 - \alpha_2) = 582 \times 10^{-25} \text{ см}^3$$

Тогда длина статистического сегмента A ПСИ-20 может быть вычислена по формуле

$$A = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\Delta\beta} \approx 10.4 \times 10^{-17} \text{ см}$$

Видно, что исследованный полимер обладает повышенной термодинамической жесткостью. Это можно объяснить наличием циклических структур и фенильных радикалов в цепи, что делает его похожим на полулестничные полимеры, характеризующиеся термодинамической жесткостью того же порядка [22].

ОЦЕНКА ПАРАМЕТРА ОРИЕНТАЦИОННОГО ПОРЯДКА И ТОЛЩИНЫ АНИЗОТРОПНОГО ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ

Ориентационное упорядочение фрагментов молекулярных цепей с увеличением расстояния H от поверхности пленки становится менее совершенным. Известно [23], что параметр ориентационного порядка уменьшается с ростом H экспоненциально:

$$S = S_0 e^{-H/H_0}, \quad (12)$$

где $S_0 = \lim_{H \to 0} S$, а H_0 – толщина оптически анизотропного поверхностного слоя, равная расстоянию H от поверхности пленки, на котором параметр ориентационного порядка S убывает в e раз и составляет величину S_0/e.

Теория поверхностного ДЛП в пленках с неоднородным распределением ориентационного по-

рядка по толщине пленки [23] дает следующее выражение для зависимости B от H:

$$B = B_0(1 - e^{-H/H_0}) \quad (13)$$

Здесь

$$B_0 = -\frac{\pi N_A \rho}{n^3 \lambda} \frac{\Delta b}{M} \left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^2 S_0 H_0,$$

где $\Delta b/M$ – средняя оптическая анизотропия фрагмента молекулярной цепи единичной массы, ρ – плотность полимера; n – показатель преломления полимера, λ – длина волны света, N_A – число Авогадро.

Как следует из рис. 2, экспериментальные зависимости B от H удовлетворительно описываются теоретической зависимостью (формула (13)). Сопоставление теоретической и экспериментальной зависимостей позволяет оценить параметры ориентационного порядка S_0 и толщины оптически анизотропных поверхностных слоев H_0 пленок ПСИ-2 и ПСИ-20. Определенные таким образом значения S_0 и H_0 исследованных полимеров представлены в таблице.

Видно, что параметр S_0 принимает небольшие отрицательные значения, что свидетельствует о слабой, преимущественно параллельной ориентации фрагментов молекулярных цепей ПСИ относительно поверхности пленок. Для гомополимеров сопоставимой с ПСИ термодинамической жесткостью молекулярных цепей параметр S_0 обычно принимает значительно большие по абсолютной величине значения. По-видимому, это связано с микрофазовым расслоением исследованных полимеров, состоящих из существенно отличающихся по своим термодинамическим свойствам блоков, что и приводит к нарушению среднего ориентационного порядка фрагментов молекулярных цепей относительно поверхности пленок.

Оценка толщины оптически анизотропных поверхностных слоев исследованных ПСИ (таблица) показывает, что влияние поверхности пленок на ориентационный порядок молекулярных цепей распространяется на значительные макроскопические расстояния ($H_0 \sim 15 \times 10^{-3}$ см), что на три порядка превосходит диаметр исследованных молекулярных цепей.

Обращает на себя внимание зависимость коэффициента поверхностного ДЛП B от H пленок ПСИ-20 на золотой подложке (рис. 2, кривая *3*). Видно, что начальный наклон этой зависимости практически совпадает с начальным наклоном зависимости B от H пленок ПСИ-20 на стеклянной подложке (кривая *2*). Данный факт указывает на то, что на ориентационные эффекты молекулярных цепей в поверхностных слоях природа подложки влияет несущественно. То, что эти зависимости (кривые *2* и *3*) смещены относительно оси ординат, показывает, что напыленный "слой" золота сам вносит вклад в эффект поверхностного ДЛП. Это может быть следствием того, что при осаждении атомов золота из газовой фазы на стекле образуются спонтанно упорядоченные структуры [3, 4] из определенным образом распределенных по поверхности островков-кластеров, что и проявляется в эффекте ДЛП. Это обстоятельство позволяет рекомендовать метод наклонного поляризованного луча для исследования структур такого рода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Salaneck W.R., Fabish T.J., Ritsko J.J., Thomas H.R., Paton A.* // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. P. 5717.
2. *Пул Ч., Оуэнс Ф.* Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2005.
3. *Суздалев И.П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006.
4. *Лифшиц В.Г., Репинский С.М.* Процессы на поверхности твердых тел. Владивосток: Дальнаука, 2003.
5. *Дулов А.А., Абрамова Л.А., Щербакова Н.М., Шерле А.И.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 4. С. 624.
6. *Кочервинский В.В.* // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 3. С. 542.
7. *Блинов Л.М., Фридкин В.М., Палто С.П., Буне А.В., Даубен П.А., Дюшарм С.* // Успехи физ. наук. 2000. Т. 170. № 3. С. 247.
8. *Ениколопян Н.С., Григоров Л.Н., Смирнова С.Г.* // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. № 6. С. 326.
9. *Архангородский В.М., Гук Е.Г., Ельяшевич А.М., Ионов А.Н., Тучкевич В.М., Шлимак И.С.* // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 30. № 9. С. 603.

10. *Архангородский В.М., Ионов А.Н., Тучкевич В.М., Шлимак И.С.* // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 1. С. 56.

11. *Fabish T.J., Saltsburg H.M., Hair M.L.* // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. P. 940.

12. *Rentzsch R., Ionov A.N., Nikolaeva M.N., Dunaevskii M.S.* // Phys. Status Solidi. B. 2006. V. 243. № 2. P. 275.

13. *Adams D.M., Brus L.C., Chidsey C.E.D., Creager S., Creutz C., Kagan C.R., Kamat P.V., Lieberman M., Lindsay S., Marcus R.A., Metzger R.M., Mitchel-Beyerle M.E., Miller J.R., Newton M.D., Rolison D.R., Sankey O., Schanze K.S., Yardley J., Zhu X.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 6668.

14. *Светличный В.М., Архипова Е.В., Денисов В.М., Кольцов А.И., Копылов В.М., Рейхсфельд В.О., Светличная В.М.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2075.

15. *Черкасов А.Н., Витовская М.Г., Бушин С.В.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 7. С. 1628.

16. *Грищенко А.Е., Черкасов А.Н.* // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. № 3. С. 269.

17. *Грищенко А.Е.* Механооптика полимеров. СПб.: СПбГУ, 1996.

18. *Трелоар Л.* Физика упругости каучука. М.: Изд-во иностр. лит., 1953.

19. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.

20. *Вукс М.Ф.* Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: ЛГУ, 1977.

21. *Denbigh K.G.* // Trans. Faraday Soc. 1940. № 233. P. 936.

22. *Цветков В.Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.

23. *Грищенко А.Е., Павлов Г.М., Вихорева Г.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 8. С. 1347.

Molecular Characteristics and Surface Layer Structure of Poly(siloxane imides)

A. E. Grishchenko[a], O. V. Khudyakova[a], N. A. Mikhailova[a], A. S. Gubarev[a], A. N. Ionov[b], M. N. Nikolaeva[b, c], and V. M. Svetlichnyi[c]

[a] *Fock Research Institute of Physics, St. Petersburg State University, Ul'yanovskaya ul. 1, Petrodvorets, 198504 Russia*

[b] *Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, Polytekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg 194021 Russia*

[c] *Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

e-mail: a.grishchenko@mail.ru

Abstract—The effects of spontaneous ordering of molecular chains of poly(siloxane imide) block copolymers in the surface layers of thin films on glass and gold supports have been studied by the oblique polarized beam and photoelasticity methods. The effective thermodynamic rigidity of molecular chains of the block copolymers (the statistical segment length) has been found to be $A = 10.4 \times 10^{-7}$ cm. The orientational ordering of molecular chains in poly(siloxane imide) surface layers is characterized by small values of the orientational order parameter ($S_0 \sim 0.007$). This finding is explained by the microphase separation of the block copolymers. The evaporated gold layer contributes to the effect of surface birefringence due to formation of the ordered system composed of islets–clusters of gold atoms.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 5, с. 820–831

УДК 541.64:539.2:547.581.2

ИНДУКЦИЯ МЕЗОМОРФИЗМА В СМЕСЯХ ПОЛИ[4-(3-МЕТАКРИЛОИЛПРОПИЛ)ПИРИДИНА] С ЧАСТИЧНО ФТОРИРОВАННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ[1]

© 2007 г. А. И. Смирнова*, **, G. Lattermann**

**Ивановский государственный университет*
153025 Иваново, ул. Ермака, 39

***Makromolekulare Chemie I, Universität Bayreuth*
D-95440 Bayreuth, Germany

Поступила в редакцию 09.06.2006 г.
Принята в печать 16.11.2006 г.

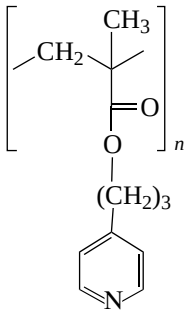
Получены ЖК-комплексы немезоморфного поли[4-(3-метакрилоилпропил)пиридина] с частично фторированными производными бензойной кислоты за счет формирования между ними межмолекулярных водородных связей. Эффект индукции мезоморфного состояния наблюдали как с мезоморфными, так и с немезоморфными кислотами. Тип мезофазы, проявляемой комплексами, варьировался от слоевой до колончатой и кубической в зависимости от числа заместителей в низкомолекулярном компоненте.

ВВЕДЕНИЕ

Полимеры, содержащие в своей структуре пиридиновые фрагменты, привлекают к себе особый интерес, который объясняется присутствием в них нуклеофильного атома азота, дающего возможность осуществления различных реакций (например, протонирования, кватернизации или комплексообразования с металлами) [1]. Кроме того, к пиридиновому кольцу с помощью водородных связей можно дополнительно присоединять различные функциональные (в том числе и мезогенные) группы [2, 3].

Известно также, что полимеры с метакрилатной основой проявляют отличные оптические свойства и высокий постоянный дипольный момент, что необходимо для получения эффективных устройств нелинейной оптики [4].

Исследуемый в настоящей работе поли[4-(3-метакрилоилпропил)пиридин]



1

обладает такими привлекательными для практического использования свойствами, как, например, низкой температурой стеклования и хорошей растворимостью в органических растворителях [5]. Полимер 1 немезоморфен, тем не менее пиридиновый фрагмент, находящийся на конце боковых ответвлений, потенциально дает возможность индуцировать ЖК-состояние вследствие формирования водородных связей. В качестве благоприятного структурного фактора следует отметить активность пиридинового фрагмента, повышенную введением гибкого пропилового спейсера [5].

Получение мезоморфных материалов при помощи формирования водородных связей (Н-связей) – хорошо известный, простой и в то же время

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке программы Немецкого исследовательского общества (проект SFB 481 A4 "Orientierbarkeit in Block-Copolymeren mit Flüssigkristallinen Bereichen").

E-mail: antonia_smirnova@mail.ru (Смирнова Антонина Игоревна), btc702@uni-bayreuth.de (Günther Lattermann).

эффективный способ [2]. В течение последних лет этим методом было получено значительное число водородно-связанных мезогенных комплексов, образованных как низкомолекулярными [6–9], так и высокомолекулярными [10–12] компонентами. Как было указано ранее [3, 11, 12], образованные таким путем ЖК-полимеры могут представлять исключительно удобные системы для создания материалов новых типов, проявляющих функциональные свойства, заданные вторым компонентом.

Исходя из изложенного выше, в настоящей работе пиридиновый фрагмент полимера 1 использовался в качестве акцептора Н-связи. В качестве донора Н-связи были избраны моно-, ди- или тризамещенные производные бензойной кислоты с частично фторированными заместителями, поскольку включение фторированных цепей в концевые группы мезогенов обычно приводит к стабилизации мезофазы [2]. Последнее связано с увеличением степени микросегрегации, оказывающей определяющее влияние на формирование мезофаз [13]. Кроме того, фторирование полимеров приводит к проявлению новых свойств, важных для практического использования в связи с их низкой поверхностной энергией [14]. Обычно для повышения растворимости фторированных полимеров в органических растворителях в структуру полимера включают нефторированные части [14]. Поэтому мы проводили лишь частичное фторирование низкомолекулярных компонентов.

Таким образом, основная идея работы состояла в получении новых мезогенных водородно-связанных полимеров на основе комплексов немезогенного полимера 1 с частично фторированными производными бензойной кислоты (рис. 1) и установлении влияния вариац
ии структуры донора на тип и температурный интервал существования образующихся мезофаз.

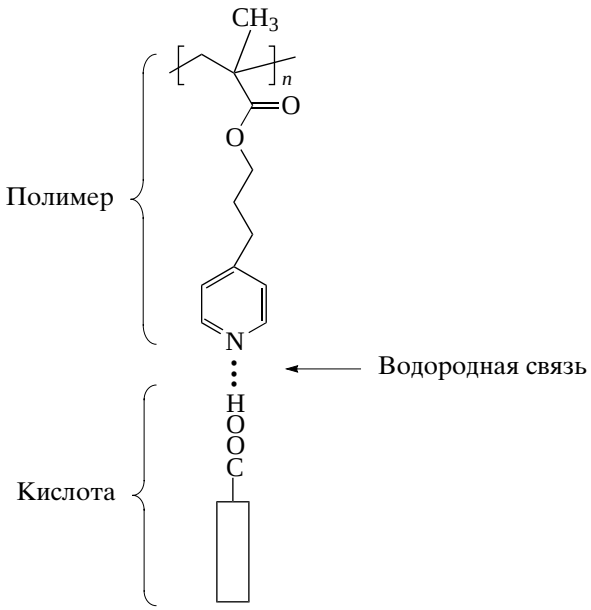
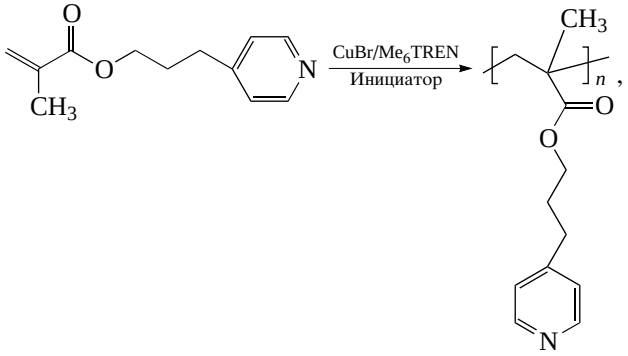


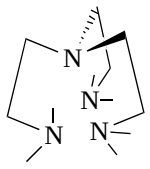
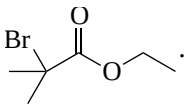
Рис. 1. Схема формирования нового ЖК-полимера при помощи межмолекулярной водородной связи.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Поли[4-(3-(метакрилоилпропил)пиридин]

Исследуемый полимер 1 синтезировали методом псевдоживой радикальной полимеризации (atom transfer radical polymerization – ATRP) в блоке [5]



где Me_6TREN –  , Инициатор –  .

Степень конверсии контролировали методом спектроскопии ЯМР ^1H (“Bruker AC 250”, 250 МГц, растворитель $CDCl_3$, стандарт тетраметилсилан); ее считали 100%-ной при полном исчезновении сигналов водорода этильной группы,

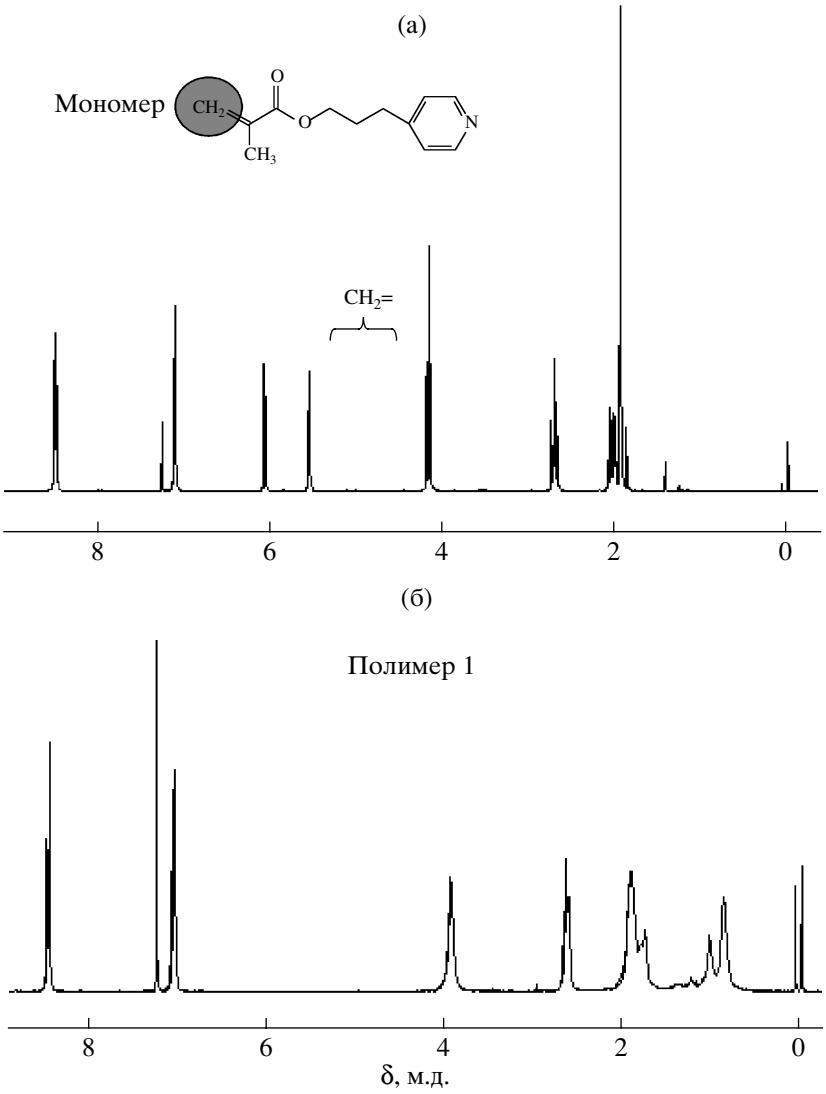


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{1}H мономера (а) и полимера 1 (б).

характерных для мономера и отсутствующих в спектре полимера (рис. 2).

Среднюю ММ полимера 1 ($M_{n\text{SEC}} = 2.37 \times 10^4$) и его полидисперсность ($D = 1.6$) определяли методом ГПХ при 70°C (хроматограф "Waters 150CV+" с детектором "RI-WAT 150CV+"; стандарт полистирол, элюент N,N-диметилацетамид с добавкой 0.05 M LiCl). Кривая ГПХ для полимера представлена на рис. 3.

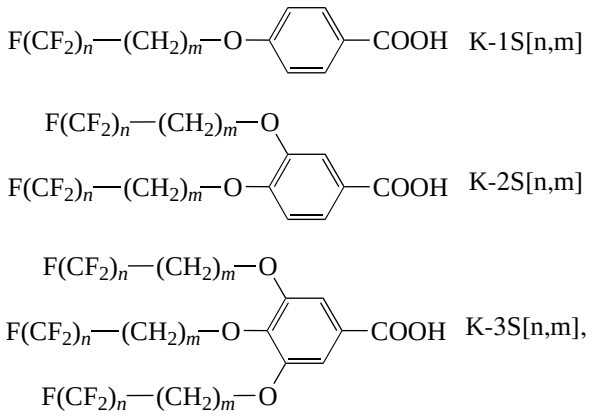
Исследование полученного полимера методом термогравиметрического анализа показало, что он стабилен до температуры ~226°C.

Методами поляризационной микроскопии и ДСК установили, что полимер 1 – аморфный с температурой стеклования ~30°C (рис. 4), т.е. практически совпадающей с комнатной температурой. Низкое значение температуры стеклования T_g, вероятно, объясняется наличием подвижной метакрилатной основы полимера и достаточной длиной спейсера боковых фрагментов [5].

Полимер 1 исследовали также методом рентгеноструктурного анализа при 25 и 60°C. На рентгенограммах наблюдались два диффузных гало (рис. 5): первое менее интенсивное, располагающееся в малоугловой области ($d \sim 12.5$ Å), и второе более ярко выраженное – в широкоугловой области ($d \sim 5$ Å). Положение сигналов и их интенсивность идентичны при обеих температурах. Появление малоуглового рефлекса свидетельствует о наличии слоевого порядка в полимере.

Это явление типично для полимеров, полученных полимеризацией в блоке [15].

Частично фторированные производные бензойной кислоты



избранные для приготовления комплексов с полимером 1, были синтезированы ранее [16–18]. Их выбор обусловлен тем, что такой набор позволял исследовать влияние изменения соотношения углеводородной/фтороуглеродной частей заместителей, их числа и длины на структуру и мезоморфные свойства образующихся с полимером комплексов. Мезоморфные свойства этих кислот были изучены ранее [16–18]. Как видно из данных табл. 1, в монозамещенных гомологах возникает *SmC*-фаза. Среди двух дизамещенных кислот одна была немезоморфна, а другая образовывала колончатую гексагональную фазу. Все тризамещенные гомологи формировали колончатую фазу Col_h.

Межмолекулярные комплексы полимер 1–кислота (мольное соотношение 1 : 1) готовили растворением компонентов в хлороформе. Затем растворитель выпаривали и смеси дополнительно сушили под вакуумом. Образование водородносвязанных межмолекулярных комплексов подтверждено методом ИК-спектроскопии (рис. 6): наличие широких характеристических полос поглощения, центрированных в области 2500 и 1900 $см^{-1}$, указывает на формирование Н-связей между пиридиновым фрагментом полимера и карбоксильной группой кислот [2, 6, 19].

Полученные комплексы исследовали методами оптической поляризационной микроскопии (Invers Microscope “Nikon Diaphot 300” с нагревательным столиком “Linkam LTS 350”, видеокамерой “JVC”, принтером “Sony Color video printer 1800” и фотонасадкой “Nikon F 70”), методами ДСК (“Perkin-Elmer DSC 7”, скорость нагревания 10 град/мин) и рентгеноструктурного анализа (“Huber Guinier-goniometer 600”, оснащенный монохроматором “Huber quarz-monocromator 611”, а

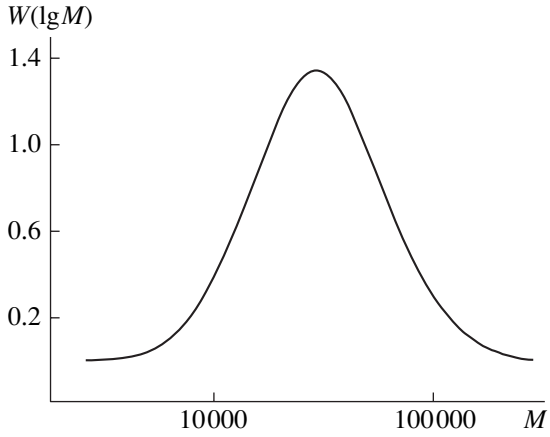


Рис. 3. Кривая ГПХ полимера 1.

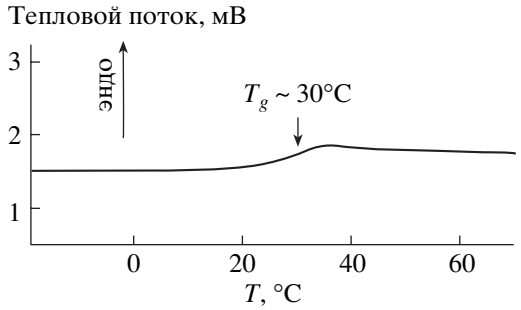


Рис. 4. Кривая ДСК полимера 1 при нагревании со скоростью 10 град/мин.

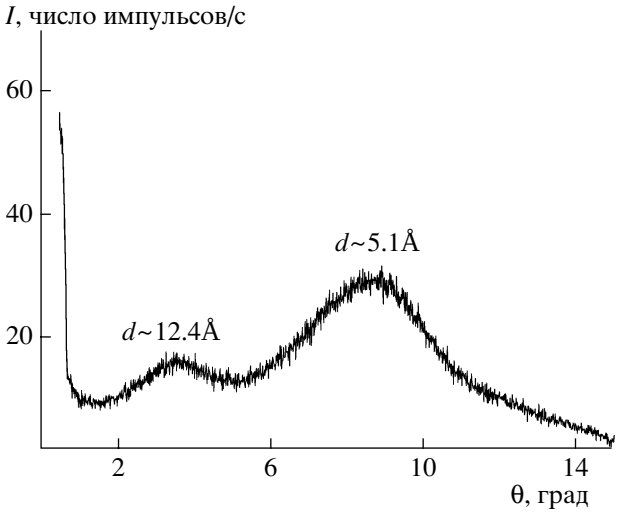


Рис. 5. Рентгенограмма неориентированного образца полимера 1 при 60°C.

Таблица 1. Термотропный мезоморфизм частично фторированных производных бензойной кислоты [16–18]

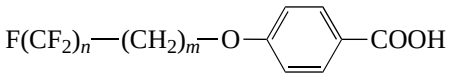
Частично фторированные кислоты	Мезоморфные свойства
K-1S[6,8]	*Cr* 146.5 *SmC* 173.0 *Iso*
K-1S[8,8]	*Cr* 158.0 *SmC* 175.0 *Iso*
K-2S[6,8]	*Cr* 88.0 *Iso*
K-2S[8,8]	*Cr* 98.0 Col_h 124.5 *Iso*
K-3S[6,8]	Cr_1 34.5 Cr_2 53.0 Col_h 76.5 *Iso*
K-3S[8,8]	Cr_1 66.5 Cr_2 84.0 Col_h 103.0 *Iso*
K-3S[6,11]	Cr_1 47.0 Cr_2 58.0 Col_h 80.0 *Iso*

Примечание. *SmC* – смектическая *C*-мезофаза, Col_h – колончатая гексагональная мезофаза, *Cr* – кристаллическая фаза, *Iso* – изотропная фаза.

также регулятором пошагового двигателя “Huber HTC 9000 stepping motor controller” и регулятором температуры “Huber 9634 temperature controller”, стандартное разрешение 0.01°, время сбора данных 20 с за шаг; для получения рентгеновского излучения использовали трубку с медным катодом: Cu$K_{\alpha 1}$, λ = 1.54051 Å).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Мезоморфизм комплексов полимер 1–K-1S[n,m]



(K-1S[6,8] и K-1S[8,8]).

Проведенные исследования показали, что при эквимольном смешении между немезогенным полимером 1 с мезоморфными монозамещенными кислотами K-1S[6,8] или K-1S[8,8], которые в индивидуальном состоянии образовывали *SmC*-фазу (табл. 1, рис. 7а), при помощи межмолекулярных водородных связей формируются мезоморфные комплексы. В поляризованном свете в образовавшихся комплексах возникает мезофаза, текстура которой имела тенденцию к гомеотропной ориентации, а при механическом сдвиге появлялась двулучепреломляющая текстура в виде миелиновых фигур (рис. 7б), типичная для ламелярной мезофазы.

Мезофаза, образуемая комплексами полимер–кислота, четко идентифицируется на кривых ДСК и располагается между кристаллической и изотропной фазами.

Ламелярная структура индуцированной в комплексах мезофазы была подтверждена методом рентгеноструктурного анализа. На дифракто-

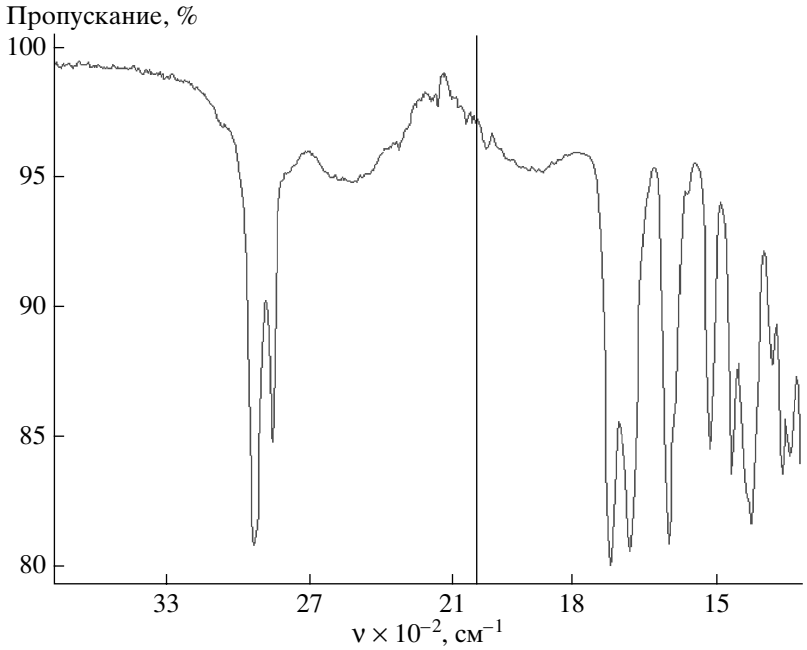


Рис. 6. Фрагмент ИК-спектра комплекса полимер 1–K-2S[6,8] (мольное соотношение компонентов 1 : 1) при комнатной температуре.

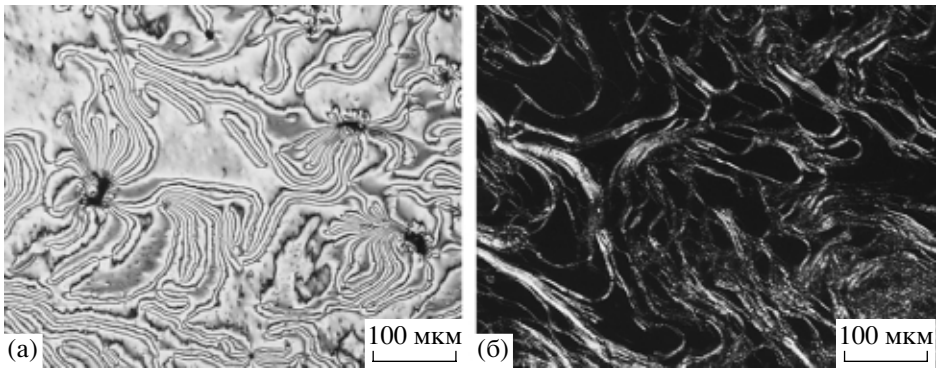
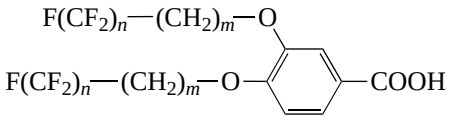


Рис. 7. Микрофотографии текстур, наблюдавшихся в поляризованном свете: а – шлирен-текстура *SmC*-фазы индивидуального соединения K-1S[6,8] при охлаждении; б – текстура ламелярной фазы комплекса полимер 1–K-1S[6,8] (мольное соотношение компонентов 1 : 1) при нагревании. T = 154 (а) и 156°C (б).

граммах (пример одной из них показан на рис. 8) в малоугловой области видны два рефлекса. Рассчитанные брэгговские расстояния относятся как 1 : 1/2, что типично для слоевой упаковки ламелярной фазы. Возникающее в индуцированной мезофазе слоевое упорядочение, тем не менее, отличается от слоевой упаковки *SmC*-фазы кислот в индивидуальном состоянии. Рентгенографические данные для индивидуальных кислот и двух комплексов полимер 1–K-1S[n,m] представлены в табл. 2.

Таким образом, мезоморфные кислоты K-1S[n,m], образующие *SmC*-фазу в индивидуальном состоянии, вызывали индукцию мезоморфизма у комплексов немезогенный полимер 1–K-1S[6,8] и 1–K-1S[8,8].

Мезоморфизм комплексов полимер 1–K-2S[n,m]



(K-2S[6,8] и K-2S[8,8]).

Из двух выбранных дизамещенных частично фторированных кислот одно соединение K-2S[6,8] с более короткими заместителями было немезоморфно, а второе K-2S[8,8] могло существовать в виде колончатой гексагональной мезофазы (табл. 1).

Случай формирования межмолекулярного комплекса в смеси полимера 1 с первой из этих кислот представляется особенно интересным, поскольку оба компонента (и полимер, и кислота) в индивидуальном состоянии были немезоморфны, а сформировавшийся комплекс образовывал ЖК-фазу, текстура которой показана на рис. 9. Эта мезофаза находится между застеклованным состоянием и изотропной фазой в температурном диапазоне между ~70 и 135°C, что подтверждается данными ДСК (рис. 10).

Рентгеноструктурный анализ наблюдаемой мезофазы, проведенный при 110°C после охлаждения образца из изотропной фазы, показал, что это Col_h-мезофаза (табл. 3). На рентгенограмме в малоугловой области наблюдается три четких сигнала (рис. 11), соответствующих межплоскостным расстояниям 100, 110 и 200. Брэгговские расстояния, рассчитанные для этих рефлексов,

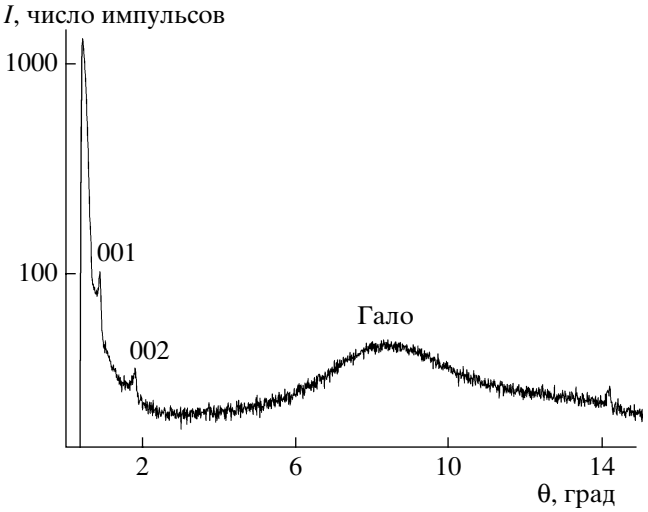


Рис. 8. Рентгенограмма неориентированного образца: межмолекулярный комплекс, образованный в смеси полимер 1–K-1S[6,8] (1 : 1) при охлаждении до 150°C, *Lam*-фаза.

Таблица 2. Данные рентгеноструктурного анализа мезофаз, формируемых индивидуальными кислотами K-1S[n,m] и межмолекулярными комплексами полимер 1–K-1S[n,m] (мольное соотношение компонентов 1 : 1)

Кислота	Данные для индивидуальных кислот K-1S[n,m] [16]	Данные для комплексов полимер 1–K-1S[n,m] (1 : 1)
K-1S[6,8]	*SmC*, при T = 167°C	*Lam*, при T = 150°C (при охлаждении)
	c = 39.8 Å	c = 48.92 Å
	гало: d = 5.4 Å	гало: d = 5.3 Å
	θ = 1.11°/2.22°	θ = 0.90°/1.81° (эксперимент)
		θ = 0.90°/1.81° (расчет)
K-1S[8,8]	*SmC*, при T = 171°C	*Lam*, при T = 168°C (при охлаждении)
	c = 41.7 Å	c = 50.75 Å
	гало: d = 5.4 Å	гало: d = 5.5 Å
	θ = 1.06°/2.12°	θ = 0.87°/1.74° (эксперимент)
		θ = 0.87°/1.74° (расчет)

Примечание. *Lam* – ламелярная мезофаза, θ – угол отражения с индексированием *hkl* = 001/002, c – параметр слоевой упаковки, d – межплоскостное расстояние.

относятся как $1 : 1/\sqrt{3} : 1/2$, что типично для колончатой гексагональной мезофазы. В широкоугловой области имеется диффузное гало (θ ~ 8.4°, d ~ 5.3 Å).

Таким образом, в данном случае было индуцировано ЖК-состояние, используя немезоморфные исходные компоненты. Полученный комплекс оказался мезоморфным в достаточно широком температурном диапазоне.

Другая дизамещенная кислота K-2S[8,8] отличается от рассмотренной выше K-2S[6,8] наличием только двух дополнительных групп CF_2. Однако она уже мезоморфна в индивидуальном состоянии (табл. 1). Случай смеси с K-2S[8,8] аналогичен: образующийся межмолекулярный комплекс также формировал колончатую гексагональную мезофазу, структура которой была подтверждена. Данные рентгеноструктурного анализа представлены в табл. 3.

Следует отметить интересное явление, наблюдаемое в смесях полимера 1 с дизамещенными кислотами K-2S[n,m]: при определенных температурах (соответствующих переходу застеклованное состояние ⟷ колончатая фаза) исчезает ДЛП, которое при дальнейшем нагревании или

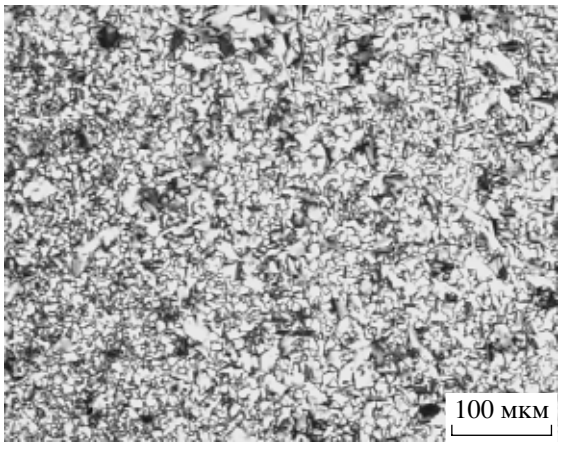


Рис. 9. Текстура колончатой мезофазы, проявляемой комплексом полимер 1–K-2S[6,8] (соотношение компонентов 1 : 1) при охлаждении, 115°C, николи скрещены.

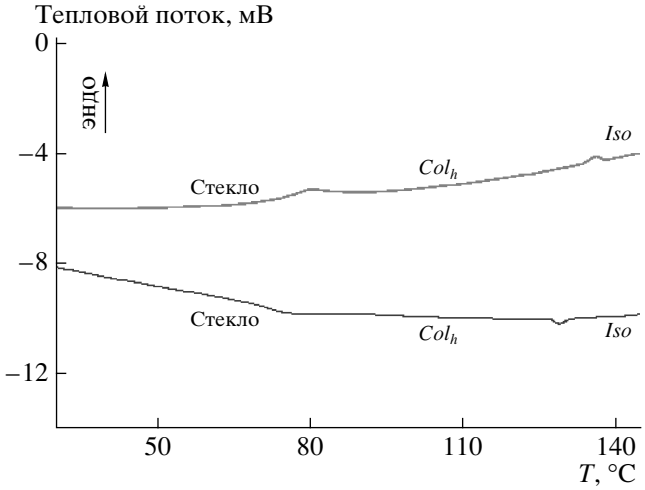


Рис. 10. Кривые ДСК эквимольной смеси полимер 1–K-2S[6,8], второй цикл нагревание (верхняя кривая)–охлаждение (нижняя кривая), скорость 10 град/мин.

Таблица 3. Данные рентгеноструктурного анализа мезофаз, формируемых индивидуальными кислотами K-2S [n,m] и межмолекулярными комплексами полимер 1–K-2S[n,m] (мольное соотношение компонентов 1 : 1)

Кислота	Данные для индивидуальных кислот K-2S[n,m] [16]	Данные для комплексов полимер 1–K-2S[n,m] (1 : 1)
K-2S[6,8]	*Cr*	Col_h, при T = 110°C (при охлаждении)
	Нет данных	a = 57.07 Å
		гало: d = 5.3 Å
		θ = 0.89°/1.55°/1.79° (эксперимент)
		θ = 0.89°/1.55°/1.79° (расчет)
K-2S[8,8]	Col_h, при T = 116°C	Col_h, при T = 117°C (при охлаждении)
	a = 42.6 Å	a = 73.78 Å
	гало: d = 5.5 Å	гало: d = 5.5 Å
	θ = 1.20°/2.07°/2.39°	θ = 0.69°/1.20°/1.38° (эксперимент)
		θ = 0.69°/1.20°/1.38° (расчет)
		Col_h, при T = 95°C (при охлаждении)
		a = 78.28 Å
		гало: d = 5.4 Å
		θ = 0.65°/1.13°/1.27° (эксперимент)
		θ = 0.65°/1.12°/1.29° (расчет)

Примечание. θ – угол отражения с индексированием hkl = 100/110/200, a – параметр гексагональной решетки.

охлаждении вновь возвращается. При детальном рассмотрении оказывается, что образец при этом сохраняет некоторую "зернистость". Такой эффект воспроизводится при многократных повторных циклах нагревание–охлаждение. Начало данного процесса представлено на рис. 12.

Для межмолекулярного комплекса полимер 1–K-2S[6,8] это явление наблюдается в диапазоне

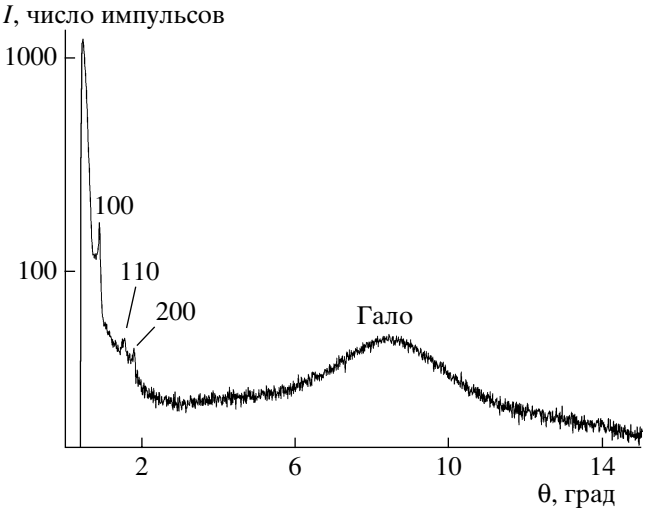


Рис. 11. Рентгенограмма неориентированного образца: межмолекулярный комплекс, образованный в смеси полимер 1–K-2S[6,8] (1 : 1) при охлаждении. T = 110°C, Col_h-фаза.

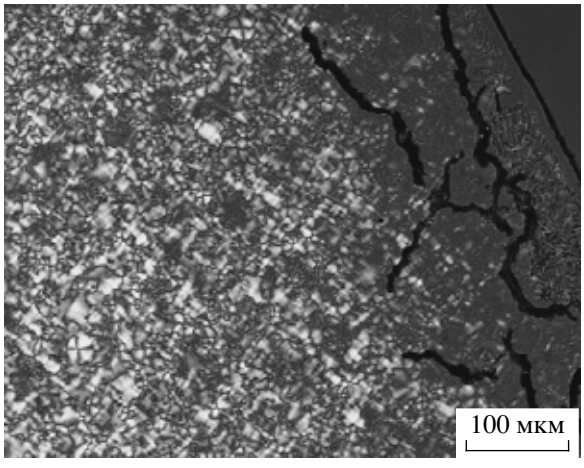


Рис. 12. Микрофотография межмолекулярного комплекса полимер 1–K-2S[6,8] (1 : 1) при нагревании, 74°C, николи скрещены. Слева – двулучепреломляющее стекло, справа – "потемнение" образца в процессе перехода в колончатую фазу.

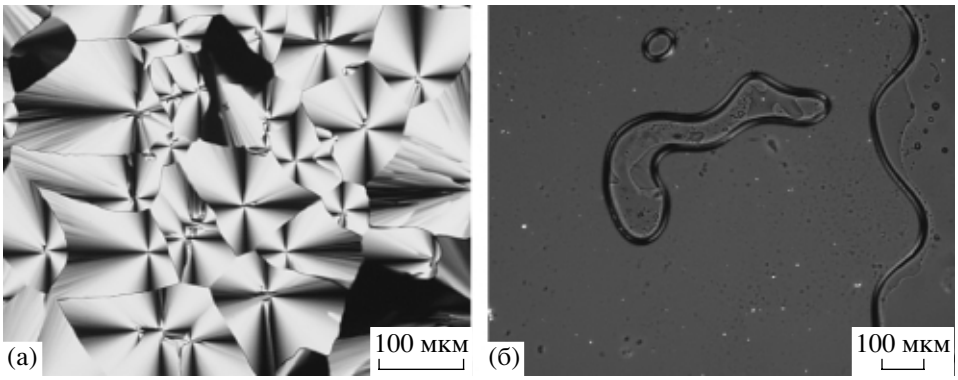


Рис. 13. Микрофотографии текстур, наблюдаемые в скрещенных николях: а – веерная текстура колончатой гексагональной мезофазы индивидуального соединения K-3S[6,11] при охлаждении; б – вязкая изотропная мезофаза, проявляемая межмолекулярным комплексом полимер 1–K-3S[6,11] (соотношение компонентов 1 : 1) при нагревании. T = 81 (а) и 93°C (б).

74–78°C (при нагревании) и 77–72°C (при охлаждении). На кривых ДСК в указанных температурных интервалах существует лишь перегиб, но не обнаруживается дополнительных пиков, которые бы свидетельствовали об образовании новой фазы (рис. 10). Рентгенографические исследования, выполненные в диапазоне существования данного явления (при 75°C, после нормализации образца при этой температуре в течение 5 ч), показали наличие двух рефлексов в малоугловой области и диффузного гало в широкоугловой области. Вид рентгенограммы свидетельствует о том, что образец находился либо в твердом застеклованном, либо в мезоморфном состоянии, так что процесс кристаллизации исключен. Однако малоугловые сигналы не позволяют дать какое-либо четкое заключение о структуре, существующей при данной температуре. Описанное явление требует проведения дополнительных исследований другими методами.

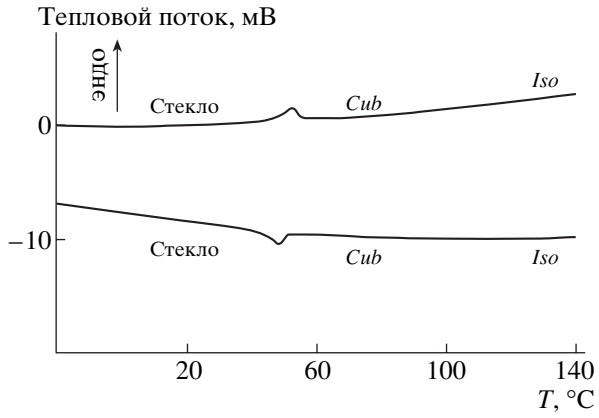
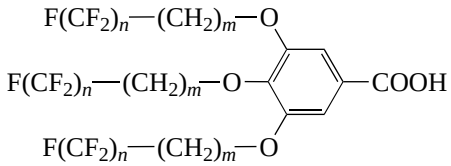


Рис. 14. Кривые ДСК эквимольной смеси полимер 1–K-3S[8,8], второй цикл нагревание (верхняя кривая)–охлаждение (нижняя кривая), скорость 10 град/мин.

В смеси полимер 1–K-2S[8,8] явление, описанное выше, также наблюдалось, но в более широких температурных интервалах: например, при охлаждении от 77 до 63°C. Однако в противоположность предыдущему комплексу в нашем случае на кривых ДСК данная фаза находится между релаксационным пиком четко определяемого перехода в стеклообразное состояние и еще одним широким пиком. Несмотря на это, рентгеноструктурные исследования не дали ответа на вопрос о структуре наблюдаемой фазы.

Мезоморфизм комплексов полимер 1–K-3S[n,m]



(K-3S[6,8], K-3S[8,8] и K-3S[6,11]).

Три выбранные кислоты K-3S[n,m], несущие по три заместителя, в индивидуальном состоянии образуют колончатую гексагональную мезофазу (табл. 1) с типичной веерной текстурой (рис. 13а).

Все три комплекса, сформированные полимером 1 с перечисленными кислотами, проявляли высоковязкую оптически изотропную мезофазу без какой-либо текстуры (рис. 13б). Эта мезофаза, по данным ДСК и поляризационной микроско-

Таблица 4. Мезоморфные свойства комплексов, сформированных в смесях полимер 1–K-3S[n,m] (мольное соотношение компонентов 1 : 1)

Полимер	Переход, °C	
	$T_g \longrightarrow Cub$	$Cub \longrightarrow Iso$
K-3S[6,8]	3.0 (1.3)	~100 (~85)
K-3S[8,8]	37.0 (37.9)	~113 (~104)
K-3S[6,11]	29.7 (24.1)	~104 (~96)

Примечание. T_g – температура стеклования, *Cub* – кубическая мезофаза. В скобках указана температура фазовых переходов при охлаждении. Температуру стеклования определяли методом ДСК, температуру перехода в изотропное состояние – методом поляризационной микроскопии.

пии, возникает сразу после застеклованного состояния и при дальнейшем нагревании постепенно переходит в изотропную фазу. Однако ни на одной из кривых ДСК переход мезофаза $\rightleftharpoons$ изотроп не был обнаружен (рис. 14), он определялся только методом поляризационной микроскопии по снижению вязкости образца. При охлаждении эта вязкая мезофаза стеклуется, и ни в одном случае не было обнаружено кристаллизации. Данные фазовых переходов для указанных смесей приведены в табл. 4. Следует отметить, что в смеси с K-3S[6,8] вязкая изотропная мезофаза существует уже при комнатной температуре (поскольку переход стекло–мезофаза имеет место при 3°C), а в смесях с двумя другими кислотами такой переход наблюдается при более высоких температурах (табл. 4).

Рентгеноструктурные исследования для всех трех смесей были выполнены при температурах, попадающих в интервал существования вязкой изотропной фазы. Вид рентгенограмм (пример одной из них представлен на рис. 15) свидетельствует в пользу мезоморфного состояния. На рентгенограммах наблюдается по два рефлекса в малоугловой области. Эти сигналы могут быть отнесены к межплоскостным расстояниям 100 и 111 соответственно (если принять, что проявляются лишь нечетные рефлексы) и указывают на вероятность формирования мезофазы с кубической симметрией (табл. 5). С повышением

Таблица 5. Данные рентгеноструктурного анализа мезофаз, формируемых индивидуальными кислотами K-3S [n,m] и межмолекулярными комплексами полимер 1–K-3S[n,m] (мольное соотношение компонентов 1 : 1)

Кислота	Данные для индивидуальных кислот K-3S[n,m] [17, 18]	Данные для комплексов полимер 1–K-3S[n,m] (1 : 1)
K-3S[6,8]	Col_h, при T = 65°C	*Cub*, при T = 30°C (при охлаждении)
	a = 36.4 Å	a = 51.33 Å
	гало: d = 5.2 Å	гало: d = 5.1 Å
	θ = 1.39°/2.43°/2.80°	θ = 0.86°/1.49° (эксперимент)
		θ = 0.86°/1.49° (расчет)
K-3S[8,8]	Col_h, при T = 50°C	*Cub* (застеклованная), при T = 30°C
	a = 39.5 Å	a = 54.76 Å
	гало: d = 5.4 Å	гало: d = 4.9 Å
	θ = 1.29°/2.24°/2.59°	θ = 0.81°/1.39° (эксперимент)
		θ = 0.81°/1.40° (расчет)
		Cub, при T = 110°C (при охлаждении)
		a = 50.36 Å
		гало: d = 5.4 Å
		θ = 0.87°/1.53° (эксперимент)
		θ = 0.88°/1.52° (расчет)
K-3S[6,11]	Col_h, при T = 70°C	*Cub*, при T = 95°C
	a = 40.0 Å	a = 51.33 Å
	гало: d = 5.7 Å	гало: d = 5.2 Å
	θ = 1.26°/2.21°/2.55°	θ = 0.86°/1.49° (эксперимент)
		θ = 0.86°/1.49° (расчет)

Примечание. θ – угол отражения с индексированием *hkl* = 100/110/200 (Col_h-фаза) и 100/111 (*Cub*-фаза).

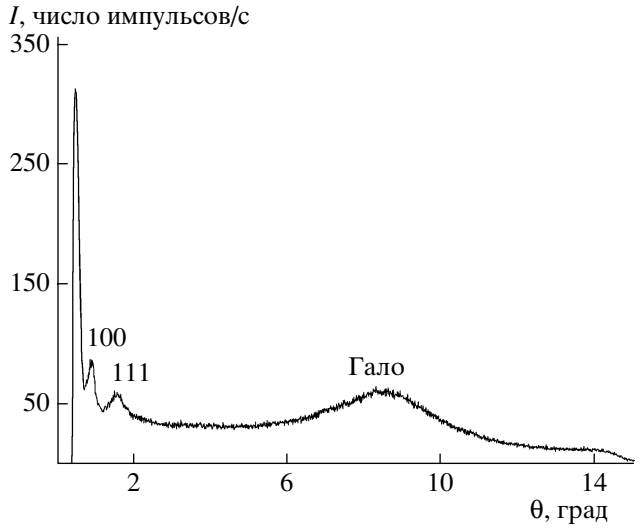


Рис. 15. Рентгенограмма неориентированного образца: межмолекулярный комплекс, образованный в смеси полимер 1–K-3S[6,11] (1 : 1) при 95°C. *Cub*-фаза.

температуры интенсивность сигналов уменьшается, и они уширяются. В широкоугловой области имеется диффузное гало с $d \sim 5.2$–5.3 Å, соответствующее расстоянию между фторированными цепями, находящимися в разупорядоченном состоянии.

Обобщая приведенные выше данные, можно констатировать, что надмолекулярные комплексы, формирующиеся при помощи Н-связей между немезоморфным полимером 1 и частично фторированными кислотами, избранными для выполненных экспериментов, обладают мезоморфными свойствами. Тип формируемой комплексами мезофазы зависит от числа заместителей в низкомолекулярных кислотах (табл. 6). При наличии в молекуле кислоты одного заместителя в комплексах полимер–кислота возникает мезофаза со слоевой структурой, два заместителя приводят к формированию колончатой гексагональной фазы. Это означает, что в таких случаях тип упаковки мезофазы образующегося комплекса повторяет мезоморфную упаковку, характерную для кислот в индивидуальном состоянии. Тризамещенные кислоты вызывают индукцию нового типа мезофазы – вязкой кубической.

Таблица 6. Мезоморфные свойства частично фторированных кислот и их смесей с полимером 1

Кислота	Проявляемая мезофаза	
	кислота в индивидуальном состоянии	комплекс полимер–кислота (1 : 1)
K-1S[6,8]	*SmC*	*Lam*
K-1S[8,8]	*SmC*	*Lam*
K-2S[6,8]	–	Col_h*
K-2S[8,8]	Col_h	Col_h
K-3S[6,8]	Col_h	*Cub**
K-3S[8,8]	Col_h	*Cub**
K-3S[6,11]	Col_h	*Cub**

* Индуцированные мезофазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Достигнута индукция мезоморфизма у немезоморфного 4-(3-метакрилоилпропил)пиридинового полимера 1 при помощи формирования межмолекулярных водородных связей с частично фторированными производными алкоксибензойной кислоты.

Эффект индукции реализуется как с мезоморфными, так и с немезоморфными производными бензойной кислоты, взятыми для исследования.

В исследованных комплексах варьируется надмолекулярная упаковка от слоевой (с соединениями K-1S[6,8] и K-1S[8,8]) до колончатой (с K-2S[6,8] и K-2S[8,8]) и кубической (с K-3S[6,8], K-3S[8,8] и K-3S[6,11]) в зависимости от строения низкомолекулярного компонента.

Наблюдается четкая зависимость типа формируемой комплексом мезофазы от числа заместителей в молекуле производного бензойной кислоты (при равной их протяженности). Это дает возможность целенаправленной модификации исходного полимера с получением заданного типа ЖК-фазы.

Авторы выражают благодарность Н.В. Усольцевой (Ивановский государственный университет) за полезную дискуссию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kahn I.M.* // Vinylpyridine Polymers/Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. New York: Wiley, 1989. V. 17. P. 567.
2. *Kato T.* // Struct. Bond. 2000. V. 96. P. 95.
3. *Cui L., Zhao Y.* // Chem. Mater. 2004. V. 16. P. 2076.

4. *Patel P.R., Dave J.S.* // Liq. Cryst. 2003. V. 30. № 6. P. 691.

5. *Cui L., Lattermann G.* // Macromol. Chem. Phys. 2002. V. 203. P. 2432.

6. *Lee J.-W., Jin J.-I., Achard M.F., Hardouin F.* // Liq. Cryst. 2001. V. 28. № 5. P. 663.

7. *Song X., Li J., Zhang S.* // Liq. Cryst. 2003. V. 30. № 3. P. 331.

8. *Parra M., Hidalgo P., Barbera J., Alderete J.* // Liq. Cryst. 2005. V. 32. № 5. P. 573.

9. *Xu J., Toh C.L., Liu X., Wang S., He C., Lu X.* // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 1684.

10. *Felekis T., Tsiourvas D., Tziveleka L., Paleos C.M.* // Liq. Cryst. 2005. V. 32. № 1. P. 39.

11. *Барматов Е.Б., Бобровский А.Ю., Барматова М.В., Шибаев В.П.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1769.

12. *Шаталова А.М., Шандрюк Г.А., Бодягин М.Б., Купцов С.А., Kresse H., Торгова С.И., Тальрозе Р.В.* Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 11. С. 1891.

13. *Tschierske C.* // J. Mater. Chem. 2001. V. 11. P. 2647.

14. *Imae T.* // Current Opinion in Colloid and Interface Science. 2003. V. 8. P. 307.

15. *Платэ Н.А., Шибаев В.П.* Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.

16. *Schaz A., Valaityte E., Lattermann G.* // Liq. Cryst. 2004. V. 31. № 10. P. 1311.

17. *Schaz A., Lattermann G.* // Liq. Cryst. 2005. V. 32. P. 407.

18. *Schaz A., Valaityte E., Lattermann G.* // Liq. Cryst. 2005. V. 32. P. 513.

19. *Kang Y.-S., Kim H., Zin W.-C.* // Liq. Cryst. 2001. V. 28. № 5. P. 709.

Induction of Mesomorphism in Mixtures of Poly[4-(3-methacrylolpropyl)pyridine] with Partially Fluorinated Derivatives of Benzoic Acid

A. I. Smirnova[a, b] and G. Lattermann[b]

[a] *Ivanovo State University, ul. Ermaka 39, Ivanovo, 153025 Russia*

[b] *Makromolekulare Chemie I, Universität Bayreuth, D-95440 Bayreuth, Germany*

e-mail: antonia_smirnova@mail.ru; btc702@uni-bayreuth.de

Abstract—LC complexes of nonmesomorphic poly[4-(3-methacrylolpropyl)pyridine] with partially fluorinated derivatives of benzoic acid have been prepared via intermolecular hydrogen bonding between complex components. The induction of mesomorphic state has been observed for both mesomorphic and nonmesomorphic acids. It has been shown that the type of a mesophase manifested by the complexes varies from layered to columnar and cubic depending on the number of substituents in a low-molecular-mass component.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 5, с. 832–842

УДК 541.64:539.3

ТЕРМОСТИМУЛИРУЕМАЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ И СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ[1]

© 2007 г. Д. С. Сандитов

Бурятский государственный университет
670000 Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а
Отдел физических проблем Бурятского научного центра
Сибирского отделения Российской академии наук
670047 Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8

Поступила в редакцию 03.07.2006 г.
Принята в печать 13.12.2006 г.

Наблюдается глубокая аналогия между процессами низкотемпературной термостимулируемой релаксации пластической деформации аморфных полимеров и неорганических стекол. Результаты расчетов энергии и объема активации данного релаксационного процесса в рамках модели возбужденного состояния удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными как для эпоксидного полимера, так и для листового силикатного стекла. Развивается представление о том, что начальная стадия макроскопической пластической деформации стеклообразных систем складывается из малых критических смещений возбужденных атомов (групп атомов), связанных с локальными перегруппировками соседних частиц (флуктуацией энтропии). Число возбужденных атомов в единице объема, возникающих под действием механических напряжений, вблизи предела текучести вполне достаточно (10^{26}–10^{27} м$^{-3}$) для заметной пластической деформации стекол и сохранения значительной внутренней энергии.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что пластически деформированные полимерные стекла при нагревании ниже температуры стеклования T_c (а также и вблизи T_c) обычно возвращаются к исходному недеформированному состоянию. Полное восстановление деформации происходит при не очень больших остаточных деформациях. Исследование кинетики и термодинамики такого термостимулируемого процесса релаксации дает много полезных сведений о структурных изменениях, происходящих в этих материалах под действием механического напряжения [1–5].

Процесс восстановления деформации при нагревании состоит из низкотемпературной (ниже T_c) и высокотемпературной (вблизи и выше T_c) составляющих. В настоящей работе рассматривается низкотемпературная область.

Для объяснения обсуждаемого явления предложено несколько подходов. Одни авторы [3, 4] связывают его с последовательным размягчением структурных областей, обладающих пониженной плотностью упаковки частиц и собственной локальной температурой стеклования (размягчения). Другой подход [1, 2] предполагает, что неупругая деформация и ее термостимулируемое восстановление происходят не в исходной, а в иной, возбужденной структуре, возникающей непосредственно в процессе деформации. Элементарными носителями указанных процессов являются возникающие под действием внешних напряжений и исчезающие при нагревании сдвиговые трансформации – локальные микросдвиги.

Недавно предложен еще один вариант объяснения пластической деформации аморфных полимеров и ее термостимулируемого восстановления [6], согласно которому важное значение придается возникновению поверхностей раздела в деформированной структуре и залечиванию этих

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-01-00071а).

E-mail: sanditov@bsu.ru (Сандитов Дамба Сангадиевич).

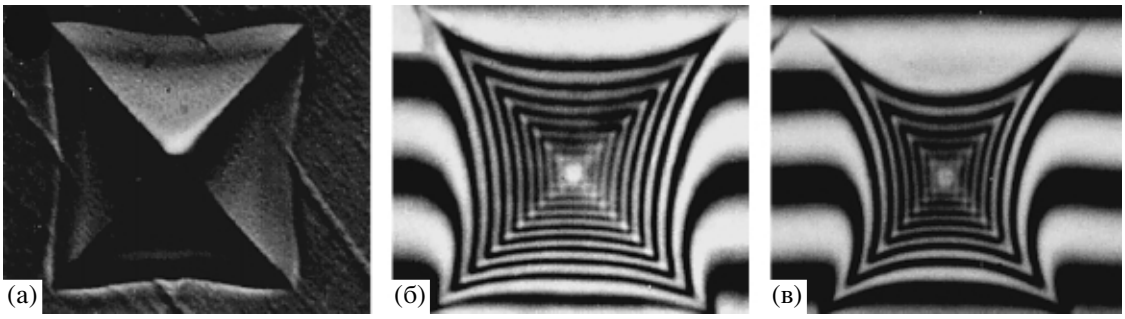


Рис. 1. Микроотпечатки Виккерса на листовом силикатном стекле. а – при 20°C, б и в – изображение в интерференционном микроскопе после нагревания при 100 (б) и 450°C (в) в течение 10 мин. P = 150 г.

межфазных границ при термостимулируемой релаксации деформации.

Пластичность наблюдается не только у органических стеклообразных полимеров, но и у низкомолекулярных неорганических стекол и у металлических аморфных сплавов, причем основные закономерности деформации у них практически такие же, что и у аморфных полимеров. В частности, при нагревании деформированного силикатного стекла при $T < T_c$ восстанавливается исходное состояние [7–9]. В физике полимеров, как правило, не обращают внимание на данный факт. Между тем, если природа пластичности аморфных полимеров и неорганических стекол едина, то оказывается необходимым корректировать чисто полимерные теории этого явления, основанные на специфических свойствах макромолекул [3–6].

В настоящей работе предлагается сравнительный анализ данных о низкотемпературной части термостимулируемой релаксации пластической деформации стеклообразных полимеров и силикатных стекол с привлечением модели возбужденного состояния [10–12]. Имеются основания полагать, что именно эта составляющая термостимулируемой релаксации и начальная стадия активной пластической деформации при $\varepsilon_{деф} \le \varepsilon_y$ (ε_y – деформация в пределе текучести) являются универсальными свойствами неупорядоченных стеклообразных систем [2] и могут быть описаны в рамках модели возбужденного состояния.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМОСТИМУЛИРУЕМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОСТАТОЧНОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Неупругая деформация силикатных стекол наблюдается при условии, когда предел текучести ниже предела их прочности, например, при растяжении высокопрочных стеклянных нитей [13]. Это условие выполняется также в методе микровдавливания и в режиме одноосного сжатия. После вдавливания заостренного индентора и его удаления в силикатном стекле при 20°C остается пластичный микроотпечаток, практически ничем не отличающийся от такового в металлах (рис. 1). Таким методом испытывают стекла на микротвердость [7, 14].

При нагревании оставшиеся после удаления индентора пластичные микроотпечатки – лунки частично или полностью восстанавливаются (исчезают), причем этот эффект зависит от температуры нагревания и нагрузки на индентор P.

Ниже приводятся некоторые результаты исследования кинетики термостимулированного восстановления микроотпечатков и микроканавок Виккерса на листовом силикатном стекле, нанесенных при комнатной температуре (20°C) при разной нагрузке на индентор (четырехгранная алмазная пирамидка с углом при вершине 136°). Отпечатки в виде пирамидальной лунки получали вдавливанием пирамидки Виккерса (при выдержке под нагрузкой 15 с), а микроканавки наносили путем вдавливания и последующего протягивания этого же индентора со скоростью 0.05 мм/с. Затем образцы выдерживали различное время при постоянной температуре (отжигали) в интервале 20–800°C. Температура стеклования листового стекла составляет 534°C.

Размеры отпечатка и микроканавки измеряли с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4, а также профилографа-профилометра. Отпечаток Виккерса в интерференционном микроскопе представляет собой совокупность “концентрических квадратиков Ньютона”, число ко-

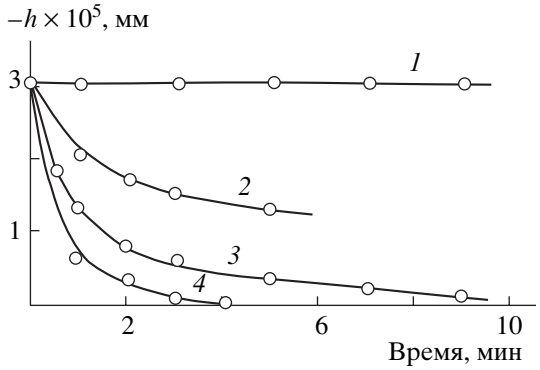


Рис. 2. Уменьшение глубины микроканавки $-h$ с временем выдержки при постоянной температуре. Листовое силикатное стекло. Нагрузка на индентор 2 г. Температуры отжига: 20 (*1*), 225 (*2*), 400 (*3*) и 500°C (*4*).

торых пропорционально глубине отпечатка (рис. 1). В поляризованном свете около отпечатка ясно видны ореолы остаточных напряжений и деформаций, что указывает на рост внутренних напряжений в структуре стекла при пластической деформации. Чем больше нагрузка на индентор, тем больше и ярче начальные ореолы напряжений. При нагревании в процессе восстановления отпечатка они постепенно исчезают.

Как видно из рис. 2, чем выше температура нагревания, тем с большей скоростью микроканавка восстанавливается: при 400–500°C достаточно нескольких минут, чтобы микроканавка полностью исчезла (при $P < 5$ г).

Рисунок 3 демонстрирует квазиравновесный характер изотермического термостимулируемого восстановления. На первой стадии, в течение первых 1–2 мин, процесс идет с большой скоростью, после чего, на второй стадии, наблюдается сравнительно медленный выход остаточного размера отпечатка на кажущееся постоянное значение, характерное для каждой температуры испытания. Квазиравновесный предел глубины микроканавки не зависит от того, сразу нагрели деформированный образец до данной температуры (600°C) или отжигали его ступенчато. При другой температуре (в интервале 200–650°C при $P > 5$ г) прослеживается такая же закономерность – каждая температура дает свой квазиравновесный предел. Анализ кривой глубина микроканавки – температура при t = const приводит к аналогичным выводам [9].

Определив изменение ширины $a(t)$ или глубины $h(t)$ отпечатков, из кинетических кривых оценили начальную скорость уменьшения размера отпечатка $i = da/dt$. Температурная зависимость скорости низкотемпературного восстановления отпечатка как по ширине, так и по глубине оказывается экспоненциальной (рис. 4). Энергия активации данного процесса для листового силикатного стекла составляет $u \approx 21$ кДж/моль, что значительно ниже энергий активации вязкого

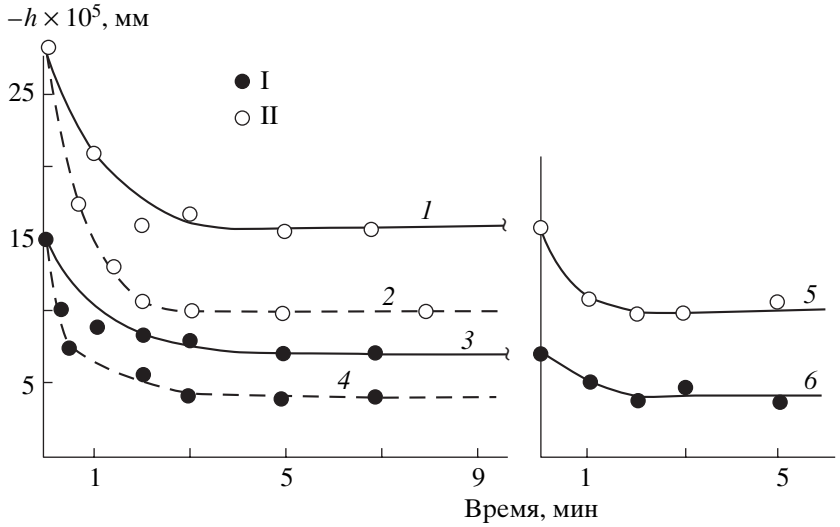


Рис. 3. Уменьшение глубины микроканавки с временем выдержки при ступенчатом (*1, 5* и *3, 6*) и непрерывном (*2, 4*) изменении температуры. Кривые *1* и *3* относятся к 300°C, кривые *5* и *6* – к 600°C. Листовое силикатное стекло. Нагрузка на индентор 5 (I) и 10 г (II).

течения (250–300 кДж/моль) и процессов диффузии ионов (80–100 кДж/моль) в силикатных стеклах [7].

Характер восстановления отпечатка на неорганическом стекле существенно отличается от закономерности залечивания микроотпечатков и микроканавок в кристаллических твердых телах, которое происходит путем поверхностной диффузии при повышенных температурах [15]. В частности, для кристаллов наблюдается оплывание острых углублений (дно отпечатка становится плоским), а в случае стекла за время выдержки (5–10 мин) отпечаток с острыми краями сохраняется вплоть до 800°C.

Отсутствие заметного вязкого течения контролировали специально нанесенными глубокими царапинами, оплывание острых краев и углублений которых обнаруживается лишь при больших временах и $T > 800$°C.

Процесс вдавливания пирамидки Виккерса в листовое силикатное стекло состоит из двух стадий [16]. На первой (быстрой) стадии температурные зависимости времени релаксации в координатах $\ln\tau$–$1/T$ при различном давлении на индентор дают семейство прямых, которые пересекаются в точке полюса с координатами $\tau_p \cong 10^{-12}$ с и $T_p \cong -196$°C. Температура полюса близка температуре (–200°C), при которой у силикатных стекол наблюдаются пик внутреннего трения и максимум диэлектрических потерь с энергией активации около 21 кДж/моль. Для энергии активации первой стадии процесса микровдавливания листового стекла получено значение 19 кДж/моль [16], что практически совпадает с приведенной выше энергией активации термостимулированного восстановления отпечатка на начальной стадии процесса.

При давлениях одноосного (а также всестороннего) сжатия выше $P_0 \approx 50$ МПа силикатные стекла при 20°C неупруго уплотняются до 10% [7, 17–19]. Путем нагревания при $T \le T_c$ можно восстановить их исходное состояние (см. ссылки в работе [7]). Обращает на себя внимание то, что порог давления уплотнения силикатных стекол P_0 совпадает с их микротвердостью по Виккерсу $H_V \approx 50$ МПа. Кроме того, энергия активации низкотемпературного разуплотнения этих стекол 21 кДж/моль такая же, что и энергия активации

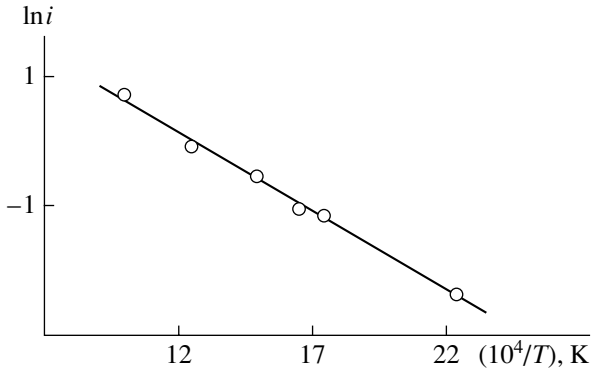


Рис. 4. Зависимость логарифма скорости низкотемпературного восстановления ширины микроотпечатка Виккерса от обратной величины температуры. Листовое силикатное стекло. Нагрузка на индентор 150 г.

процесса термостимулируемого восстановления микроотпечатка.

У деформированных стеклообразных органических полимеров при нагревании наблюдается аналогичная релаксация остаточной деформации [1–5]. Кинетические кривые восстановления образцов ПММА (одноосно сжатых при 20°C до 30% [3, 4]) идентичны приведенным выше зависимостям для силикатного стекла.

При малых $\varepsilon_{ост}$ полимер полностью восстанавливается ниже T_c в области низких температур. При увеличении деформации $\varepsilon_{ост}$ появляется и начинает расти высокотемпературная составляющая при постоянной величине низкотемпературного компонента $\varepsilon_{ост}$. При повышении температуры деформирования низкотемпературный вклад уменьшается, однако его максимальное значение сохраняется [4].

Спрямление части релаксационных кривых в полулогарифмических координатах дает возможность оценить времена релаксации при $T < T_c$, а затем определить энергию активации процесса термостимулируемой низкотемпературной релаксации пластической деформации. В частности, для ПММА [3] было получено $u \approx 25$ кДж/моль, что по порядку величины совпадает с аналогичной величиной для силикатных стекол.

Скорость низкотемпературного восстановления исходных размеров деформированных органических стеклообразных полимеров как функ-

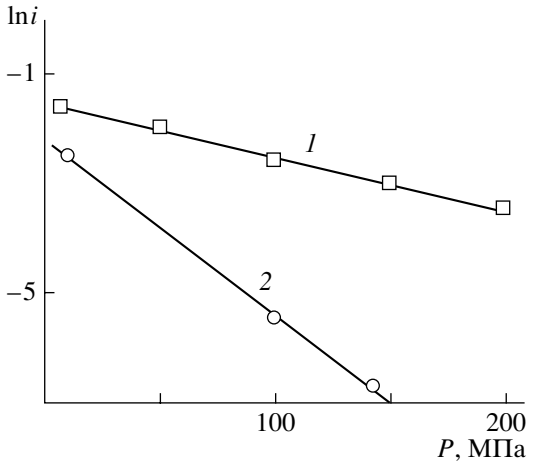


Рис. 5. Логарифм скорости низкотемпературного восстановления размеров эпоксидного полимера ЭААН (*1*) и ПК (*2*) при постоянной температуре T = 85°C после одноосного сжатия при разных P [1, 20].

ция температуры и давления подчиняется уравнению (рис. 5) [1, 20]

$$i = A\exp\left(-\frac{u_0 + v_y p}{kT}\right)$$

Объем активации данного процесса v_y, например, для сшитого сетчатого полимера на основе эпоксидов ЭААН, равен

$$v_y = 55 \pm 8 \text{ Å}^3 \ (34 \pm 5 \text{ см}^3/\text{моль})$$

Активационный объем v_y существенно меньше объема звеньев и сегментов полимерных макромолекул. Результаты расчета энергии активации u_0 не приводятся в цитируемых работах [1, 20]. Судя по оценке величины u (см. выше), полагаем, что u_0 составляет по порядку величины 20–25 кДж/моль.

Таким образом, можно заключить, что термостимулируемая низкотемпературная релаксация пластической деформации стеклообразных систем, как органических, так и неорганических, связана с низкоэнергетическими мелкомасштабными молекулярными движениями [1–9].

МОДЕЛЬ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ

Рассмотрим приведенные выше данные с точки зрения модели возбужденного состояния [10–12], которая носит феноменологический характер и применима ко всем стеклообразным системам.

Будем исходить из представления о том, что при пластической деформации структура стекол переходит из неравновесного в еще более неравновесное, возбужденное состояние [1, 2, 17, 21–23], о чем свидетельствует, в частности, рост внутренних напряжений.

Элементарным актом начальной стадии пластической деформации стекол служит возбуждение атома (или группы атомов), которое сводится к его критическому смещению Δr_m, соответствующему максимуму силы межатомного притяжения (рис. 6). Здесь важную роль играет флуктуация упаковки соседних частиц (локальная флуктуация энтропии) [12]. В линейных аморфных полимерах в качестве "возбужденного атома" выступает, по-видимому, небольшой участок цепи (группа атомов в повторяющемся звене [11]), а в силикатных стеклах – вероятно, мостиковый атом кислорода в фрагменте Si–O–Si [10, 11]. В связи с этим отметим, что в ряде теорий молекулярной подвижности и динамических свойств сильновязких жидкостей и стекол, в частности вязкого течения [24], в той или иной степени рассматриваются предельные смещения атомов при их локальных перегруппировках [21–27]. Критические смещения возбужденных кинетических единиц по смыслу близки к "незавершенным сдвигам" [23], "сдвиговым трансформациям" [1, 2] и "дислокациям Сомилианы" [28].

Предполагается, что вероятность критического смещения атома Δr_m (вероятность локальной перегруппировки соседних частиц) в жидкостях и аморфных средах выражается соотношением, аналогичным формуле вероятности свободного пробега молекулы газа [10–12]

$$W = \exp\left(-\frac{\Delta r_m}{\overline{\Delta r}}\right), \quad (1)$$

где $\overline{\Delta r}$ – среднее смещение атома, для которого можно записать уравнение Клаузиуса

$$\overline{\Delta r} \cong \frac{1}{\pi r^2 n} \quad (2)$$

Здесь πr^2 – эффективная площадь сечения, приходящаяся на атом, n – концентрация атомов. Под-

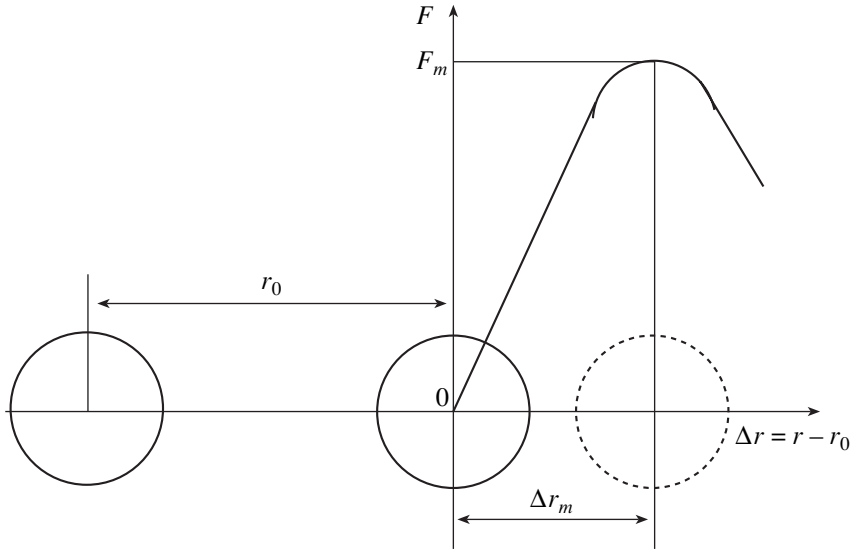


Рис. 6. Схема механизма возбуждения атома. Δr_m – предельное смещение атома, соответствующее максимуму силы межатомного притяжения F_m. r_0 – среднее межатомное расстояние.

ставив зависимость $n(p, T)$ из уравнения состояния, а затем и выражение (2) в равенство (1), для вероятности процесса возбуждения атома $W = N_e/N$ приходим к соотношению [10–12]

$$\frac{N_e}{N} = \exp\left[-\frac{\pi r^2 \Delta r_m (p + p_m)}{kT}\right] = \exp\left(-\frac{\varepsilon_e + v_e p}{kT}\right), \quad (3)$$

где отношение N_e/N равно доле (концентрации) возбужденных атомов. Элементарный объем $v_e = \pi r^2 \Delta r_m$ представляет собой локальный флуктуационный объем, необходимый для процесса возбуждения атома. Иными словами, v_e характеризует минимальную величину локальной флуктуации объема, необходимую для реализации критического смещения атома. Энергия атомного возбуждения $\varepsilon_e = v_e p_m$ равна работе против максимального внутреннего давления p_m, обусловленного силами межатомного (межмолекулярного) притяжения.

В модели возбужденного состояния вводится суммарный флуктуационный объем $V_f = v_e N_e$, доля которого при температуре стеклования $T = T_c$ достигает некоторого критического значения $f = f_g$ [10–12] (таблица)

$$f_g = \left(\frac{V_f}{V}\right)_{T = T_c} \approx \text{const} \approx 0.02\text{–}0.03, \quad (4)$$

ниже которого (при $T \le T_c$) замораживаются процессы рождения и исчезновения возбужденных атомов. Эти процессы могут идти ниже T_c под действием механического напряжения, радиационного облучения и других внешних воздействий. Равенство (4) представляет собой приближенный критерий стеклования, который выполняется для подавляющего большинства аморфных органических полимеров, неорганических стекол и аморфных металлических сплавов [11]. Оценку f_g можно получить по данным о значениях вязкости вблизи T_c.

Таким образом, с точки зрения модели возбужденного состояния пластическая деформация происходит не в исходной, а в возбужденной структуре. Образование возбужденных атомов начинается с самых ранних стадий нагружения [1, 2] и выходит на стационарный режим, когда концентрация таких критически смещенных атомов достигает максимального предельного значения

$$\left(\frac{N_e}{N}\right)_{\sigma = \sigma_y} \cong \text{const},$$

которое, на наш взгляд, может быть связано с критерием стеклования (4) (см. ниже); здесь σ_y – предел текучести.

Термостимулированное восстановление исходных размеров деформированных стекол объясняется возвращением возбужденных атомов в

Параметры модели возбужденного состояния аморфных полимеров и неорганических стекол

Состав стекла, мол. %	T_c, K	f_g	v_e, Å^3	ε_e, кДж/моль	$n_e \times 10^{-26}$, м$^{-3}$	$S_e = \frac{\varepsilon_e}{T_c}$, кДж/моль K
ПММА	373	0.030	53	11	6	0.029
ПС	366	0.030	47	11	6	0.030
ПВХ	358	0.025	43	11	6	0.031
ПК	420	0.036	58	13	6	0.031
R_2O–SiO_2 (R = Na, K)						
Na_2O						
20	752	0.029	10	22	29	0.029
40	688	0.031	7	20	16	0.029
K_2O						
20	775	0.029	11	23	26	0.030
32	713	0.023	16	22	14	0.031
K_2O–B_2O_3						
K_2O						
2.5	588	0.033	15	18	23	0.031
18.0	685	0.029	13	20	24	0.029
33.5	706	0.026	11	22	24	0.031
Na_2O–GeO_2						
Na_2O						
5	729	0.025	13	23	19	0.031
25	755	0.025	10	23	25	0.030
Металлические стекла						
$Fe_{83}B_{17}$	760	0.026	–	23	–	0.030
$Ni_{62.4}Nb_{37.6}$	945	0.026	–	28	–	0.029

основное состояние, соответствующее недеформированным стеклообразным системам. Скорость такого релаксационного процесса определяется скоростью уменьшения количества возбужденных атомов при отжиге $i \sim dN_e/dt$ и выражается через концентрацию этих атомов при данных p и T (соотношение (3))

$$i = A\exp\left(-\frac{\varepsilon_e + v_e p}{kT}\right),$$

что совпадает с записанной выше эмпирической зависимостью для i при $u_0 = \varepsilon_e$ и $v_y = v_e$.

В модели возбужденного состояния разработаны способы расчета параметров ε_e и v_e, исходя из данных о температуре стеклования, модуле упругости E, коэффициенте Пуассона μ и величине f_g. У эпоксидных полимеров типа модифицированной эпоксидной смолы ЭД-16 (T_c = 358 K, μ = 0.33–0.37, E = (28–35) × 10^8 Па, f_g = 0.025 [29]) объем возбуждения атома

$$v_e = \frac{3(1-2\mu)T_c}{f_g E} \cong 45\text{–}74\ \text{Å}^3\ (27\text{–}44\ \text{см}^3/\text{моль})$$

по порядку величины совпадает с объемом активации термостимулируемого низкотемпературного восстановления пластической деформации эпоксидного полимера ЭААН (см. выше): $v_y \cong$ $\cong$ 55 Å^3 (34 см^3/моль).

Энергия атомного возбуждения для листового стекла (T_c = 807 K, f_g = 0.027 [30], R = 8.3 Дж/моль K)

$$\varepsilon_e = RT_c\ln\left(\frac{1}{f_g}\right) = 24\ \text{кДж/моль}$$

практически совпадает с энергией активации процесса восстановления пластической деформации этого стекла при отжиге $u \approx 21$ кДж/моль.

Расчет параметров модели возбужденного состояния основан на критерии стеклования (размягчения) (4). Совпадение v_e и ε_e соответственно с объемом и энергией активации термостимулированного восстановления пластической деформации v_y и u_0 указывает на определенную связь этой деформации с процессом размягчения стекол. Наличие такой связи подтверждается другими данными. Например, наблюдается линейная корреляция между микротвердостью и температурой стеклования аморфных полимеров и неорганических стекол [7], а микротвердость в свою очередь пропорциональна пределу текучести при сжатии. Поэтому пластическую деформацию стекол можно интерпретировать как механическое размягчение, что приводит к вполне разумным результатам [31]. Однако следует отметить, что такой подход остается дискуссионным [1], ибо ряд экспериментальных фактов свидетельствует о том, что пластичность стеклообразных систем определяется не только размягчением, но и другими факторами.

ОЦЕНКА ЧИСЛА ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ

Макроскопическая пластическая деформация складывается из малых смещений возбужденных атомов. Для достижения значительных деформаций стекла концентрация возбужденных атомов должна быть велика. Это соответствует накоплению значительной внутренней энергии, что и наблюдается в эксперименте [1, 2]. Число возбужденных атомов в единице объема $n_e = \dfrac{N_e}{V}$ можно выразить через объем атомного возбуждения v_e и долю флуктуационного объема f

$$f = \frac{V_f}{V} = \frac{v_e N_e}{V} = v_e\left(\frac{N_e}{V}\right) = v_e n_e$$

Для сетчатых эпоксидных полимеров при температуре стеклования можно принять $f = f_g \cong 0.025$ и $v_e \approx 55$ Å^3, откуда приходим к следующей оценке n_e:

$$n_e = \frac{f_g}{v_e} \approx 5 \times 10^{26}\ \text{м}^{-3},$$

что практически совпадает с данными для линейных аморфных полимеров и ряда неорганических стекол (таблица). Если пластическую деформацию рассматривать приближенно как механическое размягчение [31], то вблизи предела текучести число возбужденных атомов в единице объема должно быть также большим по порядку величины.

ЭНТРОПИЙНЫЙ МЕХАНИЗМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ЖИДКОСТЯХ И СТЕКЛАХ

Известно, что в кристаллах низкоэнергетические мелкомасштабные процессы диффузионного характера протекают только при относительно высоких температурах $T > 0.7T_{\text{пл}}$. Остается не совсем ясным вопрос, почему в стеклообразных системах такие процессы (типа критического смещения атома) идут и при низких температурах $T \ll T_c$, вплоть до комнатной.

Остановимся на одном из возможных вариантов интерпретации данного явления. При рассмотрении молекулярно-кинетических процессов в кристаллах с регулярной структурой обычно пользуются представлением о том, что молекула (атом) в результате тепловых флуктуаций перескакивает из одного равновесного положения в другое, преодолевая потенциальный барьер, обусловленный флуктуацией свободной энергии (энергетический механизм) [32, 33].

В жидкостях и аморфных средах при хаотической упаковке частиц наряду с энергетическим механизмом существует другая возможность элементарного смещения молекулы, а именно путем локальной флуктуации энтропии, а не энергии [12, 34, 35]. Флуктуация упаковки частиц в неупорядоченной структуре во многих случаях (особенно при низких температурах) оказывается важнее, чем накопление энергии, которую молекула не может эффективно использовать для продвижения сквозь плотный заслон соседних частиц, тогда как флуктуация локального беспорядка структуры способна дать возможность молекуле сместиться. Такой энтропийный механизм характерен для аморфных веществ при относительно низких температурах и слабо выражен для кристаллических твердых тел (с низким значением энтропии).

Энтропию, характеризующую локальную флуктуационную перегруппировку кинетических единиц в жидкостях и стеклообразных системах,

можно оценить отношением энтальпии возбуждения атома H_e к температуре $S_e = H_e/T$. В частности, при температуре стеклования она равна [12]

$$S_e = \frac{H_e}{T_c} = \frac{(\varepsilon_e + v_e p)}{T_c} \approx 0.03 \text{ кДж/моль K}$$

При обычном внешнем давлении $p \approx 1$ атм выполняется неравенство $\varepsilon_e \gg v_e p$, поэтому $S_e \approx \varepsilon_e/T_c$ (таблица).

Таким образом, с этих позиций первая стадия пластической деформации стекол и ее термостимулируемая низкотемпературная релаксация, связанные с мелкомасштабной молекулярной подвижностью, реализуются при низких температурах главным образом через энтропийный механизм элементарного акта этих процессов. Здесь важную роль в активации процессов играют механические напряжения.

МОДЕЛЬ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ И КОНЦЕПЦИЯ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА

По внешнему виду уравнение (3) совпадает с формулой для концентрации дырок в теориях свободного объема Френкеля и Эйринга [32, 33]. Однако параметры данного уравнения ε_e и v_e имеют другой физический смысл, чем в этих теориях (см. выше) [11].

Известны различные подходы к пластической деформации стеклообразных твердых тел, основанные на концепции свободного объема [21, 36–39]. Анализ указанных работ приводит к выводу о том, что в большинстве случаев используемое в них понятие о свободном объеме по своему физическому смыслу фактически совпадает с флуктуационным объемом в модели возбужденного состояния, который по существу не является свободным объемом [11]. В этом отношении характерна теория [38], которая на основе комбинации кинетики изменения свободного объема с концепцией сдвиговых трансформационных зон [39] успешно описывает основные закономерности пластической деформации стеклообразных материалов.

Для скорости перегруппировки частиц (скорости трансформации) i используется следующее уравнение [38]:

$$i = i_0 \exp\left(-\frac{v_0}{\bar{v}_f}\right)\exp\left(-\frac{\sigma}{\bar{\mu}}\right),$$

где v_0 – свободный объем вблизи зоны трансформации, необходимый для смещения частицы в поле напряжений сдвига, $\bar{v}_f$ – средний свободный объем, σ – напряжение, $\bar{\mu}$ – некоторое усредненное напряжение.

С точки зрения модели возбужденного состояния величина v_0 выполняет роль флуктуационного объема, необходимого для критического смещения атома, как и объем возбуждения атома v_e. В этом смысле v_0 не является свободным объемом как таковым (в духе Ван-дер-ваальса).

Данное соотношение отражает представление о том, что вероятность критического смещения атома в зоне трансформации определяется, во-первых, вероятностью образования необходимого флуктуационного объема v_0 у данного атома (вследствие локальной атомной перестройки) $W_1 = \exp\left(-\frac{v_0}{\bar{v}_f}\right)$ и, во-вторых, вероятностью того, что внутренние механические напряжения вблизи него распределены так, что возможен переход возбужденного атома в новое положение: $W_2 = \exp\left(-\frac{\sigma}{\bar{\mu}}\right)$. Выражение для W_1 совпадает с формулой модели возбужденного состояния (1) при $v_0 = v_e = \pi r^2 \Delta r_m$ и $\bar{v}_f = \pi r^2 \overline{\Delta r}$. В настоящем варианте нашей модели не учитывается фактор W_2, что является ее недостатком. Тем не менее приведенные выше данные указывают на перспективность дальнейшего развития подобных моделей.

Таким образом, в рамках модели возбужденного состояния вполне удовлетворительно может быть интерпретирован ряд важных аспектов проблемы пластической деформации стеклообразных систем, в частности, ее термостимулируемая низкотемпературная релаксация.

Естественно предположить, что пластическая деформация стекол (до и в области предела текучести) и ее низкотемпературная релаксация отно-

сятся к универсальным свойствам неупорядоченных стеклообразных систем такого же типа, что и универсальный бозонный пик в КР-спектре [40, 41], однотипные аномалии низкотемпературных свойств [42–44], универсальные эмпирические уравнения и правила в области стеклования [7, 30]. По мнению авторов [2], способность полимерных стекол в отличие от кристаллов накапливать значительную внутреннюю энергию в ходе первой стадии пластической деформации является "характерной чертой пластичности любых неупорядоченных твердых тел" и обусловлена особенностями их структуры.

Автор выражает благодарность Э.Ф. Олейнику за обсуждение результатов и внимание к данной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.В., Шеногин С.В.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.
2. *Шеногин С.В., Hohne G.W.H., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Олейник Э.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 11. С. 30.
3. *Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Аржаков С.А.* // Докл. РАН. 1999. Т. 369. № 5. С. 629.
4. *Аржаков М.С.* Дис. … д-ра хим. наук. М.: МГУ, 2003.
5. *Quinson R., Perez J., Rink M., Pavan A.* // J. Mater. Sci. 1996. V. 31. P. 4387.
6. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. С. 2005. Т. 47. № 7. С. 1332.
7. *Сандитов Д.С., Бартенев Г.М.* Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982.
8. *Бартенев Г.М., Сандитов Д.С.* // Докл. АН СССР. 1967. Т. 176. № 1. С. 66.
9. *Bartenev G.M., Razumovskaya I.V., Sanditov D.S.* // J. Non-Cryst. Solids. 1969. V. 1. № 5. P. 388.
10. *Сандитов Д.С.* // Докл. РАН. 2003. Т. 390. № 2. С. 209.
11. *Сандитов Д.С.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 3. С. 478.
12. *Сандитов Д.С.* // Докл. РАН. 2005. Т. 403. № 4. С. 123.
13. *Бартенев Г.М.* Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла. М.: Стройиздат, 1974.
14. *Balta F.J., Sanditov D.S., Privalko V.P.* // J. Mater. Sci. 2002. V. 37. P. 4507.
15. *Гегузин Я.Е., Шпунт А.А.* // Кристаллография. 1959. Т. 4. С. 579.
16. *Разумовская И.В., Мухина Л.Л., Бартенев Г.М.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 213. № 4. С. 822.
17. *Mackenzie J.D.* // J. Am. Ceram. Soc. 1964. V. 47. P. 76.
18. *Шишкин Н.И.* // Физика твердого тела. 1960. Т. 2. № 2. С. 350.
19. *Шишкин Н.И., Селицкий Г.Р., Милагин М.Ф.* // Механические и тепловые свойства и строение неорганических стекол. М.: ВНИИЭСМ, 1972. С. 43.
20. *Магафуров И.Ш., Тополкараев В.А., Маркарян Р.Е., Коварский А.Л., Олейник Э.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 2. С. 147.
21. *Глезер А.М., Молотилов Б.В.* Структура и механические свойства аморфных сплавов. М.: Металлургия, 1992.
22. *Egami T., Viteck V.* // J. Non-Cryst. Solids. 1984. V. 62. № 4. P. 499.
23. Структурные уровни пластической деформации и разрушения / Под ред. Панина В.Е. Новосибирск: Наука, 1994.
24. *Nemilov S.V.* Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State. Boca Raton; Ann Arbor; London; Tokyo; CRC Press, 1995.
25. *Волчек А.О., Гусаров А.И., Доценко А.В.* // Физика и химия стекла. 1996. Т. 22. № 4. С. 417.
26. *Иржак В.И.* // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 9. С. 1616.
27. *Иржак В.И.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 8. С. 1401.
28. *Ли Дж.М.* Металлические стекла / Под ред. Гилман Дж.Дж., Лими Х.Дж. М.: Металлургия, 1984.
29. *Филянов Е.М.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 975.
30. *Бартенев Г.М., Сандитов Д.С.* Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск: Наука, 1986.
31. *Андрианова Г.П., Каргин В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 1. С. 3.
32. *Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.

33. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1945.

34. *Cohen M.H., Turnbull D.* // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 5. P. 1164.

35. *Бурштейн А.И.* // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 2. С. 212.

36. *Козлов Г.В., Сандитов Д.С.* Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск: Наука, 1994.

37. *Spaepen F.* // Acta Metall Mater. 1977. V. 25. № 3. P. 407.

38. *Lemaitre A.* // arXiv: cond-mat/0108442. V. 1.27. Aug. 2001 (http://arxiv.org/archive/cond-mat).

39. *Falk M.L., Langer J.S.* // Phys. Rev. E. 1998. V. 57. P. 7192.

40. *Малиновский В.К., Новиков В.Н., Соколов А.П.* // Физика и химия стекла. 1996. Т. 22. № 3. С. 204.

41. *Malinovsky V.K., Novikov V.N.* // J. Phys.: Condens. Mater. 1992. V. 4. № 2. P. 139.

42. *Anderson P.M., Halperin B.I., Varma C.M.* // Phil. Mag. 1972. V. 25. № 31. P. 1.

43. *Клингер М.И.* // Успехи физ. наук. 1987. Т. 154. № 4. С. 623.

44. *Чабан И.А.* // Физика твердого тела. 1979. Т. 21. № 5. С. 1444.

Thermally Induced Low-Temperature Relaxation of Plastic Deformation in Glassy Organic Polymers and Silicate Glasses

D. S. Sanditov

Buryat State University,
ul. Smolina 24, Ulan-Ude, 670000 Buryat Republic, Russia
Department of Physical Problems, Buryat Scientific Center, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
ul. M. Sakh'yanovoi 8, Ulan-Ude, 670047 Buryat Republic, Russia
e-mail: sanditov@bsu.ru

Abstract—A deep analogy between the processes of low-temperature thermally induced relaxation of plastic deformation in amorphous polymers and inorganic glasses is observed. The results of the calculation of activation energy and activation volume of this relaxation process in terms of the excited state model fairly agree with the experimental data obtained for both epoxy polymer systems and sheet silicate glasses. This evidence allows us to conclude that the initial stage of macroscopic plastic deformation in glassy systems involves small-sized critical displacements of excited atoms (groups of atoms) that are provided by local rearrangements of neighboring particles (entropy fluctuations). In the vicinity of the yield point, the number of excited atoms per unit volume induced by the action of mechanical stresses appears to be quite sufficient (10^{26}–10^{27} m^{-3}) in order to promote a marked plastic deformation of glasses and to preserve appreciable amounts of internal energy.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 5, с. 843–850

КОМПОЗИТЫ

УДК 541.64:542.954

ВЛИЯНИЕ ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВ РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИАМИННОГО СВЯЗУЮЩЕГО[1]

© 2007 г. А. С. Волков*, Ю. А. Горбаткина, И. Ю. Горбунова*, М. Л. Кербер*, С. Н. Салазкин***, В. В. Шапошникова*****

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*
125047 Москва, Миусская пл., 9

***Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук*
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

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

Поступила в редакцию 27.07.2006 г.
Принята в печать 22.11.2006 г.

Методом вытягивания определена адгезионная прочность на границе раздела биполимерная смесь–волокно. В качестве адгезивов использованы смеси эпоксидной смолы с термостойкими линейными термопластами – полиариленэфиркетонами различной молекулярной массы и химического строения, а в качестве подложки – стальная проволока диаметром 150 мкм. Установлено, что при введении в эпоксидную смолу 5–20 мас. % полиариленэфиркетонов адгезионная прочность увеличивается на 10–20%; резкий рост адгезионной прочности (на 50–80%) наблюдается при содержании модификатора 30%. Введение в композицию эпоксидная смола–полиариленэфиркетон наночастиц (Na^+-монтмориллонит) повышает прочность сцепления со стальной проволокой. Обсуждены возможные причины наблюдаемых изменений адгезионной прочности.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы весьма интенсивно исследуют смеси реактопластов с теплостойкими термопластами [1, 2]. Предполагалось, что использование таких смесей в качестве матриц в волокнистых композитах решит проблему получения материалов, обладающих не только высокой прочностью и жесткостью, но и высокой вязкостью разрушения и постударными характеристиками.

Модифицирование реактопластов (прежде всего эпоксидов) термопластами рассматривают как альтернативу модифицирования каучуками, введение которых, как известно [3, 4], во многих случаях позволяет повысить трещиностойкость материалов, но одновременно понижает их модуль упругости, термо- и теплостойкость, а также окислительную стабильность.

В качестве модификаторов реактопластов используют полисульфоны, полиэфирсульфоны, полиэфиримиды, полиариленсульфоны, полиэфирэфиркетоны и т.п.

Чаще всего в работах, посвященных улучшению свойств смесей реактопласт–термопласт, основное внимание уделяется проблемам совместимости, эволюции фазовой структуры и морфологии [5, 6]. Наименее изученной остается адгезия смесевых композиций к твердым телам, в частности к волокнам. Изучению этой проблемы посвящен целый ряд работ [7–9], в которых была исследована адгезия смесей эпоксидная смола–жесткоцепной термопласт (полиэфиримид, полисульфон) и полисульфон–ЖК-полиэфир к волокнам различной химической природы.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-33059).

E-mail: alexvolkoff@inbox.ru (Волков Александр Сергеевич).

Таблица 1. Некоторые характеристики используемых полиариленэфиркетонов

Полиариленэфиркетон	$M \times 10^{-3}$	Приведенная вязкость $\eta_{пр}$, дл/г (растворитель)	Температура начала размягчения, °C
ПАЭК-21Н	29	0.39 ($CHCl_3$)	210*
ПАЭК-21В	73	0.66 ($CHCl_3$)	235**
ПАЭК-22	–	0.56 (ДМАА)	260
ПАЭК-22-21	36	0.48 (ДМАА)	215–220*, 240**
ПАЭК-41	–	0.40 (ДМАА)	215

* Нагрузка на пуансон P = 1000 и ** 10 Н/м^2.

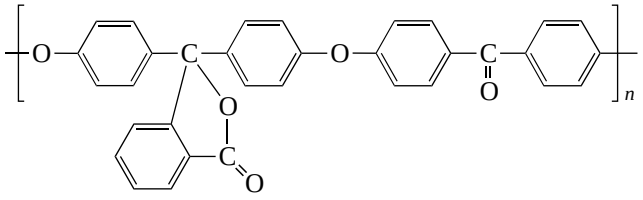
В настоящей работе исследованы адгезионные свойства смесей эпоксидная смола–полиариленэфиркетон.

Полиариленэфиркетоны – термопласты, имеющие очень высокую термо- и теплостойкость, характеризующиеся высокой удельной вязкостью разрушения, трещино- и ударостойкостью. Их выбор в качестве модификаторов определяется перспективностью для получения теплостойких композитов с высокими эксплуатационными свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали смеси эпоксидного связующего марки ЭД-22 с полиариленэфиркетонами (**ПАЭК**) разной молекулярной массы и химического строения, синтезированными в ИНЭОС РАН; отвердителем служил 4,4'-диаминодифенилсульфон (**ДАДФС**). Некоторые характеристики различного вида ПАЭК представлены в табл. 1.

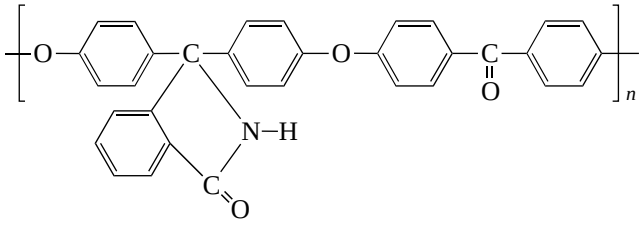
ПАЭК-21 – термопластичный прозрачный кардовый гомополимер, от темно-желтого до красно-коричневого цвета, получаемый по реакции поликонденсации 4,4'-дифторбензофенона с 3,3-*бис*-(4'-гидроксифенил)фталидом в ДМАА в присутствии K_2CO_3 [10, 11]:



ПАЭК-21

Монолитные образцы полимера в виде кусочков пленки толщиной 300–400 мкм либо вспененных чешуек получали поливом из раствора на подложку. В зависимости от условий поликонденсации были приготовлены образцы ПАЭК-21 с различной приведенной вязкостью $\eta_{пр}$ = 0.39 дл/г (ПАЭК-21Н) и 0.68 дл/г (ПАЭК-21В).

ПАЭК-22 – гомополимер на основе 4,4'-дифторбензофенона и имида фенолфталеина, содержащий фталимидные группировки, выделен в виде белого дисперсного порошка [12]:

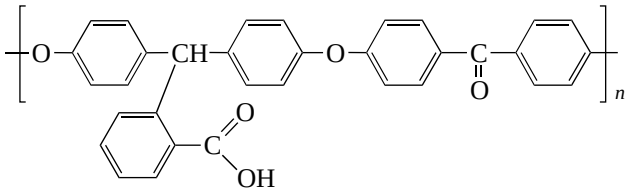


ПАЭК-22

ПАЭК-22-21 – сополимер на основе 4,4'-дифторбензофенона и смеси 3,3-*бис*-(4'-гидроксифенил)фталида и 3,3-*бис*-(4'-гидроксифенил)фталимидина с фталидными и фталимидными группировками в соотношении 0.75 : 0.25.

Сополимер представляет собой прозрачную пленку толщиной 200–300 мкм или вспененные чешуйки светло-коричневого цвета, полученные методом полива из раствора в хлороформе.

ПАЭК-41 – гомополимер на основе 4,4'-дифторбензофенона и фенолфталеина, содержащий активные карбоксильные группы, представляет собой мелкодисперсный порошок белого цвета [13]:



ПАЭК-41

Все ПАЭК при комнатной температуре растворимы в хлороформе, диэтиленгликоле и не растворимы в воде. Некоторые из ПАЭК растворимы в ЭД-22 при нагревании до 115–120°C, а

некоторые при нагревании взаимодействуют с ней с образованием частично сшитых структур.

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

Значения приведенной вязкости $\eta_{пр}$ полимеров определяли в вискозиметре Оствальда при 25°C (0.5 г полимера в 100 мл хлороформа или ДМАА).

Термомеханические испытания ПАЭК проводили по методике [14]; за температуру начала размягчения принята температура, соответствующая точке пересечения касательных к участкам термомеханической кривой в области начала течения. Для оценки термомеханических свойств образцов в виде пленки и перерабатываемости исследованных материалов использовали плоскостной пластометр ПП-1 [15].

В работе исследовали немодифицированную композицию, состоящую из 70 мас. % эпоксидного олигомера ЭД-22 и 30 мас. % ДАДФС, и ту же композицию, в которую вводили 5, 10, 15, 20 и 30% от массы эпоксидного олигомера ПАЭК.

В навеску эпоксидной смолы добавляли необходимое количество модификатора, смесь тщательно перемешивали и подогревали при 130°C в течение суток и более до полного растворения модификатора в смоле.

Такую высокую температуру для изготовления смеси выбрали потому, что все виды ПАЭК не растворимы в ЭД-22 при комнатной температуре и начинают растворяться лишь при 115–120°C. В горячую смесь с растворенным модификатором (ПАЭК) добавляли порошкообразный отвердитель (ДАДФС), и всю массу охлаждали до комнатной температуры при постоянном и тщательном перемешивании. При приготовлении немодифицированной композиции в навеску ЭД-22 вводили 30 мас. % ДАДФС при комнатной температуре и смесь тщательно перемешивали.

Максимальное количество ПАЭК, которое удалось ввести (растворить) в эпоксидную смолу, зависело от его химического строения. При использовании ПАЭК-21 и ПАЭК-22-21 это количество достигало 30 мас. %; при введении ПАЭК-41 и ПАЭК-22 – всего 10–15 мас. %. При бóльших количествах модификатора системы теряли текучесть и не переходили в вязкотекучее состояние даже при нагревании их до 180°C (т.е. до температуры формирования адгезионных соединений).

Отметим, что в интервале температур, которые использовали для приготовления композиций (100–180°C), возможно взаимодействие оксирановых циклов эпоксидных олигомеров с боковыми функциональными группами ПАЭК: с карбоксильной группой ПАЭК-41 и с фталимидной группой ПАЭК-22 и ПАЭК-22-21, причем с ПАЭК-41 взаимодействие происходит более интенсивно.

Используемые полимерные системы при комнатной температуре представляют собой весьма вязкие системы, поэтому при заливке связующего в чашечки (при изготовлении адгезионных соединений) его периодически подогревали в термошкафу при 100–120°C, но не более 5 мин, чтобы не допустить нарастания вязкости из-за быстрого отверждения. Режим термообработки адгезионных соединений для всех рассматриваемых систем был установлен заранее (отверждение при 180°C в течение 5.5 ч без применения давления в воздушной атмосфере). Выбранный режим позволил получить хорошо сформированную границу раздела и обеспечить хорошую воспроизводимость результатов. Для ПАЭК, полученных в виде пленок, адгезионные соединения со стальной проволокой удалось получить при помощи краткого одновременного воздействия давления и высокой температуры.

Во всех опытах субстратом в соединениях служила стальная проволока. Ее высокая прочность позволила избежать при нагружении соединений их когезионного разрушения и тем самым уменьшить число испытываемых образцов.

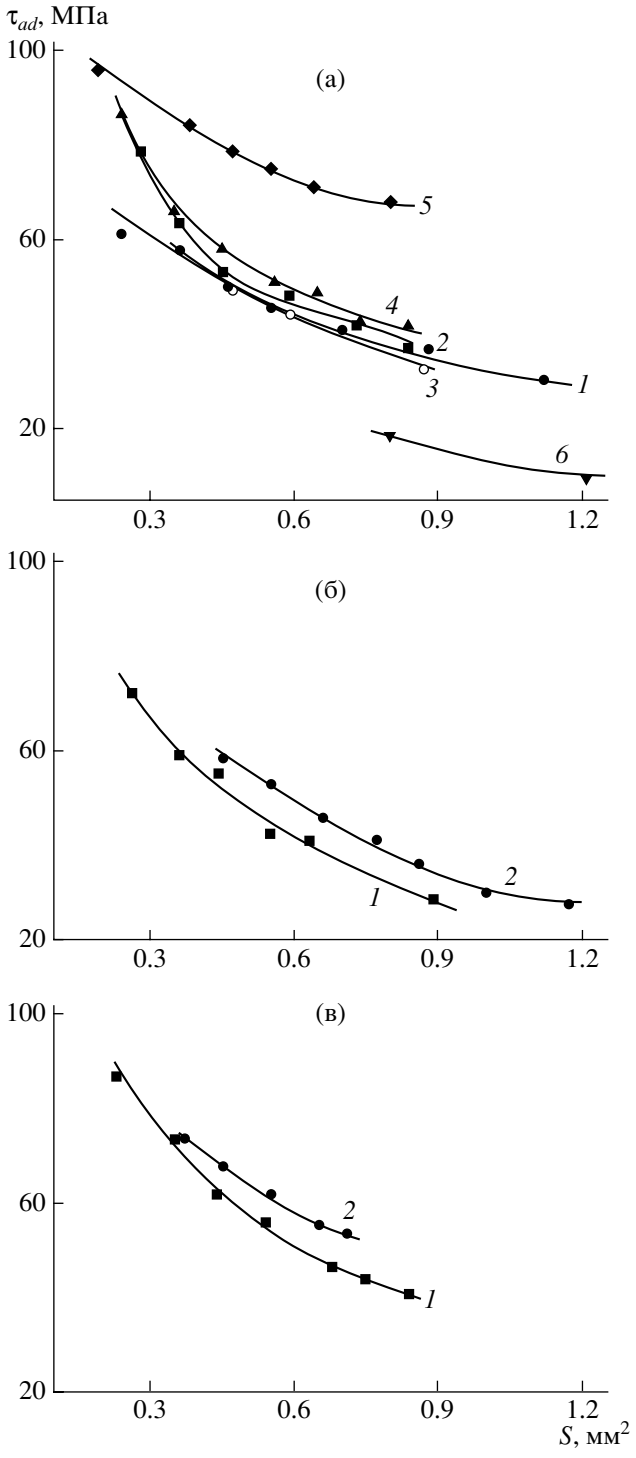


Рис. 1. Зависимость адгезионной прочности от площади соединений для систем (ЭД-22–ДАДФС–полиариленэфиркетон)–стальная проволока диаметром 150 мкм при различном содержании модификаторов. а: [ПАЭК-22-21] = = 0 (*1*), 5 (*2*), 10 (*3*), 15 (*4*) и 30 мас. % (*5*), *6* – чистый ПАЭК-22-21; б: [ПАЭК-41] = 5 (*1*) и 10 мас. % (*2*); в: [ПАЭК-21В] = 10%, для кривой *2* – система ЭД-22–ДАДФС–полиариленэфиркетон с добавкой 10% от массы ЭД-22 Na^+-монтмориллонита.

Для оценки адгезионных свойств эпоксиполиариленэфиркетоновых смесей методом "pull-out" оценивали прочность их соединений со стальной проволокой [16].

Образцы испытывали на усовершенствованной модели адгезиометра МАВ-2ТС (микроразрывная машина, разработанная в ИХФ РАН [16]). При этом записывали диаграмму нагружения, из которой определяли усилие F, необходимое для выдергивания волокна из слоя адгезива. Измерения проводили при постоянной скорости нагружения, равной 1 Н/с.

Адгезионную прочность τ_{ad} для каждого испытанного образца рассчитывали по формуле

$$\tau_{ad} = F/S, \quad (1)$$

где $S = \pi dl$ – площадь адгезионного соединения (площадь контакта смолы и волокна), d – диаметр стального волокна, равный 150 мкм, l – толщина слоя адгезива.

Толщину слоя полимера находили после разрушения адгезионного соединения. При этом использовали микрометр с двумя конусными вставками МВМ. Так как при смачивании волокна адгезивом всегда образуются мениски, высоту слоя полимера измеряли непосредственно над отверстием, остающимся после выдергивания волокна. Диаметр площади опоры конических вставок 1–2 мм. Использование такой малой площади опоры позволяет избежать ошибок за счет неровности полимерного слоя.

Площадь S исследованных адгезионных соединений изменялась в интервале 0.2–1.3 мм^2. При обработке результатов этот интервал делили на субинтервалы с одинаковой площадью ΔS = = 0.1 мм^2. Для каждого субинтервала рассчитывали соответствующие средние значения $\bar{F}$ и $\bar{\tau}_{ad}$, которые использовали для построения зависимостей $\tau_{ad} = f(S)$ (рис. 1). Каждая точка на кривых τ_{ad}–S – результат измерения 15–25 образцов. Подробно методики измерения адгезионной прочности в системах полимер–волокно и обработки результатов описаны в работе [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из рис. 1 следует, что адгезионная прочность τ_{ad} монотонно понижается при увеличении пло-

щади контакта между полимером и волокном. Подобные кривые наблюдаются для всех исследованных пар. Зависимость прочности границы раздела в системах полимер–волокно от размеров соединений (масштабный эффект в адгезионной прочности), как известно, явление общее, связанное с неравномерным распределением сдвиговых (касательных) напряжений на межфазной границе волокно–полимер [16–18].

Результаты, полученные в настоящей работе для не исследованных ранее систем, подтверждают общность этой закономерности и соответственно причин, ее обусловливающих.

Типичные результаты, показывающие, как введение модификатора влияет на значения τ_{ad}, приведены на рис. 2. Видно, что при небольших (до 15 мас. %) количествах ПАЭК-22-21 прочность границы раздела меняется мало; существенные изменения наступают только при введении 30 мас. % термопласта: прирост τ_{ad} достигает при этом 60–80% в зависимости от размеров (геометрии) соединения. Адгезивы при такой концентрации модификатора непрозрачны, что свидетельствует о происшедшем в процессе отверждения фазовом расслоении эпоксиполиариленэфиркетоновой смеси.

Аналогичные зависимости адгезионной прочности от концентрации модификатора наблюдаются и для системы с ПАЭК-21Н. При увеличении концентрации термопласта до 30 мас. % снова проявляется расслоение фаз и значительное (на 60–80%) возрастание адгезионной прочности. Это хорошо видно на рис. 2.

Как отмечено выше, при добавлении в эпоксидную смолу ПАЭК-41 удалось получить адгезионные соединения и исследовать адгезионную прочность только при небольшом (до 10 мас. %) количестве термопласта (рис. 1б). При такой концентрации рост межфазной прочности не превышал 13–20% (рис. 2). Адгезивы остаются при этом прозрачными, т.е. фазового расслоения смесей в процессе отверждения, видимо, не происходит.

Результаты, полученные для систем с ПАЭК-21В, хорошо согласуются с данными, приведенными в работе [8]. В ней показано, что при модифицировании эпоксидиановой смолы ЭД-20 (близкой по составу к ЭД-22) тем же полиариленэфиркетоном с $\eta_{пр}$ = 0.68 дл/г адгезионная

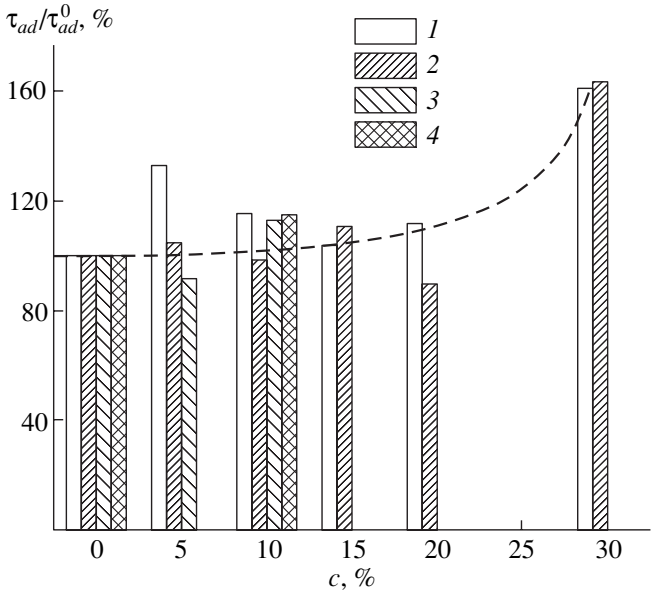


Рис. 2. Изменение относительного прироста адгезионной прочности от концентрации ПАЭК-21Н (*1*), ПАЭК-22-21 (*2*), ПАЭК-41 (*3*) и ПАЭК-21В (*4*) в системах биполимерная матрица–стальная проволока при введении ПАЭК в эпоксидиановую смолу ЭД-22 при площади контакта S = 0.6 мм^2; τ_{ad}^0 – адгезионная прочность немодифицированной ЭД-22.

прочность также увеличивалась только после того, как концентрация термопласта в смеси достигает 15 мас. %. Рост τ_{ad} не превышает 20–25%; фазового разделения (визуально) не наблюдается: адгезив остается прозрачным.

Попытки оценить адгезионные свойства полиариленэфиркетонов ПАЭК-22 и ПАЭК-41 к успеху не привели: для этих порошкообразных полимеров не удалось получить однородный расплав и соответственно сформировать соединение с качественной границей раздела.

При исследовании адгезионных характеристик самих модификаторов ПАЭК-21 и ПАЭК-22-21, полученных в виде пленок, оказалось, что адгезионная прочность соединений ПАЭК-21 (без химически активных групп) со стальной проволокой вне зависимости от ММ модификатора очень низка: 2–6 МПа. Адгезионная прочность ПАЭК-22-21, содержащего небольшое количество фталимидных групп, несколько выше (рис. 1а).

Рисунок 2 также показывает, что химическое строение вводимых полиариленэфиркетонов на

Таблица 2. Прирост адгезионной прочности при использовании в качестве адгезивов смесей эпоксид–жесткоцепной термопласт

Эпоксидная смола	Отвердитель	Модификатор	c^*_{max}, %	Интервал исследованных концентраций, %	$\Delta\tau_{ad}/\tau^0_{ad}$, %	Литература
ЭД-20	ТЭАТ	ПСК-1 (M = 60000)	10	0–25	25–40	[22]
ЭД-20	ТЭАТ	Ультем-1000	15	0–20	25–30	[21]
ЭД-20	ДАДФС	ПАЭК-21	15	0–15	25–35	[9]
ЭД-22	ДАДФС	ПАЭК-21	30	0–30	60–80	Настоящая работа
ЭД-22	ДАДФС	ПАЭК-22-21	30	0–30	50–80	То же

Примечание. $\Delta\tau_{ad}/\tau^0_{ad} = (\tau_{ad\,max} - \tau^0_{ad})/\tau^0_{ad}$, где $\tau_{ad\,max}$ – максимальное значение τ_{ad}, которое удалось достичь, τ^0_{ad} – значение τ_{ad} для соединений с немодифицированной эпоксидной смолой; величина $\Delta\tau_{ad}/\tau^0_{ad}$ зависит от размеров адгезионного соединения. ТЭАТ – триэтаноламинотитанат.
* Концентрация, при которой получено максимальное значение адгезионной прочности.

значения τ_{ad} сказывается мало: добавление небольшого количества (до 10–15 мас. %) любого из модификаторов – и ПАЭК-21, который не содержит химически активных функциональных групп, и ПАЭК-22-21 с активными фталимидными группами, и ПАЭК-41 с фенилкарбоксильными группами – приводит к примерно одинаковому (10–15%) росту адгезионной прочности.

При малой концентрации ПАЭК повышение ММ модификатора также существенно не изменяет значений τ_{ad}, что видно при сравнении межфазной прочности образцов, в адгезивы которых добавлены высоко- и низкомолекулярный ПАЭК-21. При введении 10 мас. % ПАЭК-21 адгезионная прочность в обоих случаях возрастает всего на 13% (по сравнению с прочностью соединений, в которых использована немодифицированная эпоксидная смола). Некоторого повышения адгезионной прочности (при малой концентрации модификатора) удалось достичь, вводя в биполимерную матрицу наночастицы. На рис. 1в это продемонстрировано для системы с ПАЭК-21В. Видно, что рост адгезионной прочности составляет 10–15%. Причины такого повышения не ясны и требуют дальнейшего изучения.

Из результатов, приведенных на рис. 1а, следует, что в широком интервале концентраций адгезионная прочность эпоксиполиариленэфиркетоновых смесей изменяется немонотонно. Действительно, значения τ_{ad} в соединениях модификатор–волокно намного ниже, чем в соединениях эпоксид–волокно. Наблюдаемая ситуация типична. В работах [19, 20], где систематизированы зависимости τ_{ad}–S для компонентов целого ряда биполимерных смесей, показано, что адгезионная способность модифицирующих добавок, если она вообще может быть измерена, как правило, ниже, чем у основного (модифицируемого) полимера. Это означает, что адгезионная прочность с добавлением минорного компонента должна уменьшаться. Однако на концентрационных зависимостях τ_{ad} смесей в ряде случаев существуют области, в которых адгезионная прочность с увеличением концентрации модификатора растет. В настоящей работе для двух из исследованных адгезивов ЭД-22 + ПАЭК-21Н и ЭД-22 + + ПАЭК-22-21, для которых удалось сформировать соединения в относительно широком (до 30 мас. %) интервале составов, характерна та же картина. Ранее при исследовании концентрационной зависимости адгезионной прочности смесей реактопласт–термопласт к волокнам мы тоже наблюдали немонотонное (по кривой с более или менее четким максимумом) изменение прочности границы раздела.

Для иллюстрации в табл. 2 приведены значения концентрации, при которых достигался максимум, и относительный прирост адгезионной прочности $\Delta\tau_{ad}/\tau^0_{ad}$. Видно, что добавляя в эпоксидные смолы различные жесткоцепные термо-

пласты, можно весьма значительно повысить прочность границы раздела связующее–волокно. Степень увеличения зависит от химической природы термопласта и фазового состояния смеси после отверждения. Максимальный эффект наблюдается при добавлении полиариленэфиркетонов. Из табл. 2 следует также, что максимальные значения τ_{ad} достигаются, как правило, при фазовом расслоении смесей. Прирост адгезионной прочности определяется при этом, по всей вероятности, морфологией приповерхностных (граничащих с волокнами) слоев, которая в свою очередь влияет на процесс разрушения адгезионных соединений и тем самым на межфазную прочность. Отмеченные выше особенности подробно рассмотрены в работах [9, 19, 20].

Таким образом, результаты, приведенные в настоящей работе и в работе [8], показывают, что, используя эпоксиполиариленэфиркетоновые смеси, можно весьма значительно (на 50–80%) увеличить прочность границы раздела матрица–волокнистый наполнитель. Это позволило получить с помощью таких смесей волокнистые композиты с улучшенными физико-механическими характеристиками. Результаты исследования свойств подобных композитов будут опубликованы в дальнейшем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martinez M., Martin M.D., Eceiza A., Oyanguren P., Mondragon I.* // Polymer. 2000. V. 41. № 8. P. 1027.
2. *Saalbrink A., Mureau M., Peijs T.* // Proc. 11 Int. Conf. Composite Materials (ICCM-11) / Ed. by Scott M.L. Sidney: Australian Composite Structures Soc., 1997. V. IV.
3. *Ratna D.* // Polymer. 2001. V. 42. № 6. P. 4209.
4. *Козий В.В., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 11. С. 3.
5. *Чалых А.Е., Герасимов В.К., Бухтеев А.Е., Шапагин А.В., Кудрякова Г.Х., Бранцева Т.В., Горбаткина Ю.А., Кербер М.Л.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 7. С. 1148.
6. *Varley R.J., Hodgkin J.H., Hawthorne D.G.* // Polymer. 2000. V. 41. № 10. P. 3425.
7. *Gorbatkina Yu.A., Pankratov V.A., Frenkel Ts.M., Chernyshova A.G., Shvorak A.E.* // J. Adhesion Sci. Technol. 1997. V. 11. № 7. P. 803.
8. *Калаев Д.В., Бранцева Т.В., Горбаткина Ю.А., Кербер М.Л., Кравченко Т.П., Салазкин С.Н., Шапошникова В.В.* // Высокомолек. соед А. 2003. Т. 45. № 5. С. 779.
9. *Brantseva T.V., Gorbatkina Yu.A., Mäder E., Dutschk V., Kerber M.L., Schneider K., Haßler R.* // J. Adhesion Sci. Technol. 2004. V. 8. № 18. P. 1293, 1309.
10. *Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Донецкий К.И., Горшков Г.В., Шарапов Д.С., Мамедова И.А., Петровский П.В., Аскадский А.А., Бычко К.А., Казанцева В.В., Краснов А.П., Афоничева О.В., Ткаченко А.С., Генина М.М.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 6. С. 925.
11. *Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Донецкий К.И., Горшков Г.В., Аскадский А.А., Бычко К.А., Казанцева В.В., Саморядов А.В., Краснов А.П., Лиознов Б.С., Афоничева О.В., Светлова Н.А., Коган А.С., Ткаченко А.С.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 2. С. 217.
12. *Салазкин С.Н., Донецкий К.И.* // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 6. С. 789.
13. *Донецкий К.И., Салазкин С.Н., Горшков Г.В., Шапошникова В.В.* // Докл. РАН. 1996. Т. 350. № 2. С. 213.
14. *Цетлин Б.Л., Гаврилов В.И., Великовская Н.А., Кочкин В.В.* // Завод. лаб. 1956. Т. 22. № 3. С. 352.
15. *Лиознов Б.С., Краснов А.П.* Машины и приборы для испытания полимеров. М.: Металлургия, 1971.
16. *Горбаткина Ю.А.* Адгезионная прочность в системах полимер–волокно. М.: Химия, 1987.
17. *Ramaman Krishnamoorti, Koray Yurekli* // Colloid Interface Sci. J. 2001. № 6. P. 46.
18. *Kelly A., Macmillan N.H.* Strong Solids. Oxford: Clarendon Press, 1986.
19. *Горбаткина Ю.А.* // Клеи, герметики, технологии. 2004. № 4. С. 18.
20. *Горбаткина Ю.А.* // Клеи, герметики, технологии. 2004. № 5. С. 24.
21. *Бранцева Т.В., Горбаткина Ю.А., Кербер М.Л.* // Механика композитных материалов. 2001. Т. 37. № 1. С. 3.
22. *Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Кербер М.Л.* // Механика композитных материалов. 1997. Т. 33. № 4. С. 433.

Effect of Poly(arylene ether ketone)s of Different Chemical Constitutions on Adhesion Properties of Epoxyamine Binder

A. S. Volkov[a], Yu. A. Gorbatkina[b], I. Yu. Gorbunova[a], M. L. Kerber[a], S. N. Salazkin[c], and V. V. Shaposhnikova[c]

[a] *Mendeleev University of Chemical Technology, Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia*

[b] *Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

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

e-mail: alexvolkoff@inbox.ru

Abstract—The adhesive strength on the bipolymer blend/fiber interface was determined by the pull-out method. Epoxy resin blends with heat-resistant linear thermoplastics, poly(arylene ether ketone)s of different molecular masses and chemical compositions, were used as adhesives, and a steel wire of 150 μm diameter was used as a substrate. It was found that the addition of 5–20 wt % poly(arylene ether ketone) to epoxy resin results in a 10–20% increase in the adhesive strength; a sharp gain in the adhesive strength (by 50–80%) is observed at a modifier content of 30%. The introduction of nanoparticles (Na^+-montmorillonite) into the epoxy resin–poly(arylene ether ketone) blend increases the strength of adhesive bonding to steel wire. Possible reasons for the observed changes in the adhesive strength are discussed.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 5, с. 851–858

МЕДИЦИНСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:547.96

ПОВЕРХНОСТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ МИКРОСФЕР ПОЛИСТИРОЛА СИНТЕТИЧЕСКИМИ АНТИГЕННЫМИ ДЕТЕРМИНАНТАМИ ВИРУСА ИММУНОДЕФИЦИТА ЧЕЛОВЕКА[1]

© 2007 г. А. Ю. Меньшикова*, Ю. О. Скуркис*, Т. Г. Евсеева*, М. Ю. Дорош*, С. В. Буров*, С. С. Иванчев**

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

***Санкт-Петербургский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук 197198 Санкт-Петербург, пр. Добролюбова, 14*

Поступила в редакцию 01.08.2006 г.
Принята в печать 21.11.2006 г.

Проведено исследование хемосорбции синтетических антигенных детерминант вируса иммунодефицита человека на поверхности микросфер полистирола с поверхностным слоем, содержащим привитые сополимеры полистирол–поливинилпирролидон и карбоксильные группы. Изучены электроповерхностные свойства частиц-носителей до и после модификации пептидами, а также агглютинация модифицированных пептидами латексов гипериммунными кроличьими антисыворотками. Показано, что стабилизация структуры гидрофильного поверхностного слоя путем увеличения длины цепей полистирола в привитых сополимерах повышает эффективность экспонирования антигенных детерминант на границе раздела фаз и чувствительность латексных иммунореагентов на их основе.

Монодисперсные полимерные микросферы применяют в качестве носителей иммунореагентов с целью визуализации иммунохимических реакций, которые проявляются в этом случае как агрегация частиц латекса [1, 2]. Чтобы избежать работы с особо опасным инфекционным материалом при создании тест-систем для определения антител к вирусу иммунодефицита человека (**ВИЧ**), целесообразно использовать в качестве антигена не инактивированный вирус [3], а рекомбинантные белки [4] или синтетические пептиды – антигенные детерминанты белков ВИЧ [5, 6]. На специфичность и чувствительность таких систем существенное влияние оказывает конформация биолигандов в поверхностном слое частиц [2, 7, 8]. Биологически активная конформация гидрофобных пептидов может быть искажена при их физической адсорбции на поверхности носителя.

В связи с этим актуальной задачей является поиск методов связывания с носителем диагностически значимых гидрофильных пептидов, а также купирование гидрофобных взаимодействий между пептидами и полимерной подложкой. Повышение адсорбционной способности гидрофильных пептидов путем конъюгирования их со спейсерами дифильной природы или с бычьим сывороточным альбумином (**БСА**), как предлагается в работах [9–12], также может привести к понижению специфической активности полученого конъюгата. Более перспективна модификация самих полимерных частиц-носителей гидрофильными спейсерами, способными к ковалентному связыванию биолигандов. Модифицированные таким образом частицы ПС были получены нами методом дисперсионной полимеризации, инициированной карбоксилсодержащим азоинициатором в присутствии поливинилпирролидона (**ПВП**) как гидрофильного стерического стабилизатора [13, 14]. Поверхностный слой частиц ПС обогащался в процессе их формирования

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-33080) и Научной программы Отделения химии и наук о материалах РАН “Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений” на 2003–2005 гг.

E-mail: asya@hq.macro.ru (Меньшикова Анастасия Юрьевна).

Таблица 1. Характеристики латексов

Образец	Среднее число		D, мкм	σ,* %	$S_{уд}$, $м^2/г$	C_{COOH}, мкмоль/$м^2$
	точек прививки в сополимерах ПС–ПВП	звеньев в привитых цепях ПС				
А	9.9	35	1.2	3.4	4.8	1.6
Б	2.3	96	1.9	5.9	3.0	1.4

* Среднеквадратичная дисперсия диаметров частиц.

Таблица 2. Характеристики пептидов

Синтетические пептиды	ММ	Последовательность аминокислот	Число остатков аминокислот	Соотношение групп $–NH_2/–COOH$	Расчетное значение ИЭТ	Посадочная площадка на частицах латекса Б, $нм^2$/цепь
“gp41-sp-12”	1275	LGLWGCSGKLIC этиламид	12	2/0	10.1	0.9
“gp41-sp-35”	3900	RILAVERYLKDQQLLGIWGCSGKLICTTAVPWNAS амид	35	5/2	10.1	2.7
“p24-sp-15”	1544	ALGPAATLEEXXTAC (X = Nle)	15	1/3	3.1	1.1

привитыми сополимерами ПС–ПВП и карбоксильными группами, локализованными на концах полимерных цепей. Изучение хемосорбции БСА как модельного белка на таких частицах показало, что этот спейсерный слой позволяет проводить ковалентное связывание биолигандов белковой природы по карбоксильным группам [14, 15]. Данный подход целесообразно применить и для модификации поверхности носителя низкомолекулярными лигандами пептидной природы, поскольку он может способствовать не только повышению сорбционной емкости, но и сохранению биологической активности указанных лигандов в поверхностном слое полимерных частиц. Таким образом, перед нами стояла задача установить взаимосвязь между структурой поверхности частиц-носителей на основе ПС, их способностью к связыванию синтетических антигенных детерминант ВИЧ, эффективностью экспонирования этих пептидов на границе раздела фаз и интенсивностью их взаимодействия с комплементарными антителами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монодисперсные микросферы ПС с усложненной структурой поверхностного слоя, содержащего как привитые сополимеры ПС–ПВП дифильной природы, так и карбоксильные группы инициатора 4,4'-*азо-бис*-4-(цианизовалериановой кислоты) получали методом дисперсионной полимеризации в спиртовой среде [13]. Латексы А и Б (табл. 1) отбирали, чтобы проследить влияние двух различных поверхностных структур на связывание диагностически значимых пептидов ВИЧ со сравнительно небольшой ММ. Образец А был получен в условиях, когда в поверхностном слое частиц образуются сополимеры с короткими привитыми цепями ПС, что обусловливает лабильность структуры поверхностного слоя. Частицы Б с малым количеством длинных привитых цепей ПС в сополимерах обладают более стабильной поверхностной структурой. Дисперсии частиц А и Б в бидистиллированной воде (концентрация 10 мас. %) хранили в холодильнике при 4–6°C. Поверхностную концентрацию карбоксильных групп на частицах ПС определяли методом кондуктометрического титрования после трехкратной отмывки латексов от водорастворимых примесей последовательным центрифугированием и редиспергированием. Чтобы впоследствии избежать вымывания слабо заякоренных в поверхностном слое привитых сополимеров ПС–ПВП и связывания их с пептидами в растворе в процессе хемосорбции, проводили экстракцию таких сополимеров в спирто-щелочную среду [14, 15].

Синтетические антигенные детерминанты поверхностного белка (gp 41) “gp41-sp-12”, “gp41-sp-35” и белка ядра (p24) ВИЧ “p24-sp-15” (табл. 2)

Таблица 3. Исследование гипериммунных кроличьих сывороток в иммуноферментном анализе (ИФА)

Кроличьи сыворотки	Титр в ИФА	D_{490} пептидов при сорбции на планшетах		
		"gp41-sp-12"	"gp41-sp-35"	"p24-sp-15"
Анти "gp41-sp-12"	10240	3.283	0.613	0.037
Анти "gp41-sp-35"	2560	2.674	2.731	0.517
Контроль	–	0.042	0.050	0.032

получали методом твердофазного пептидного синтеза [16]. Все изученные пептиды являются диагностически значимыми для определения антител к ВИЧ и используются с этой целью в иммуноферментных тест-системах [5].

Присутствие на поверхности частиц ПС карбоксильных групп дает возможность проводить не только адсорбцию, но и ковалентное связывание биолигандов с применением метода активированных эфиров. В процессе хемосорбции использовали водорастворимый карбодиимид ("Sigma") и N-гидроксибензотриазол ("Sigma") в эквимольном отношении к поверхностным карбоксильным группам согласно методике [14]. Стадию активации карбоксильных групп осуществляли при 0°C в растворе морфолиноэтансульфоновой кислоты (**МЭС**) 10^{-2} моль/л ("Reanal") с pH 5.5 в течение 15 мин. Затем реагенты удаляли центрифугированием. Частицы ПС редиспергировали в растворе МЭС, добавляли растворы пептидов с концентрацией 0.05–1.50 мг/мл в этом же буфере и выдерживали сутки при 20°C. После центрифугирования и отбора проб для определения концентрации свободного биолиганда в супернатанте осадок редиспергировали в фосфатно-солевом буфере с добавкой 0.01% азида натрия. Раздельное проведение стадий активации карбоксильных групп поверхности частиц и ковалентного связывания пептида позволяет избежать активации его карбоксильных групп и образования внутренних сшивок с нарушением биологически активной конформации [14].

Концентрацию антигенных детерминант в растворах до и после сорбции определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (**ВЭЖХ**) на колонке Zorbax Extend-C 18 150 × 4.6 мм, хроматограф фирмы "Beckman", скорость элюирования 1.0 мл/мин. Для создания градиента использовали буферные растворы: 0.1%-ный водный раствор H_3PO_4 и тот же раствор с добавлением 50 об. % ацетонитрила.

Электрофоретическую подвижность частиц ПС до и после модификации их биолигандами изучали стандартным методом микроэлектрофореза в растворах NaCl (10^{-3} моль/л) в диапазоне pH 2.1–11.4. Перед исследованием частицы приводили в равновесие с раствором фонового электролита данной концентрации и pH в течение суток. На основе полученных данных по электрофоретической подвижности рассчитывали ζ-потенциалы частиц по уравнению Смолуховского [17].

Реакцию агглютинации латекса проводили в фосфатно-солевом буфере с pH 7.2. Гипериммунные кроличьи сыворотки были получены при иммунизации кроликов детерминантами "gp41-sp-12" и "gp41-sp-35" (табл. 2). Исследование их методом твердофазного иммуноферментного анализа показало, что сыворотка Анти"gp41-sp-12" реагирует с пептидами "gp41-sp-12" и "gp41-sp-35", поскольку в их составе есть гомологичные участки аминокислотной последовательности. Сыворотка Анти"gp41-sp–35" интенсивно реагировала не только с этими пептидами, но также и с пептидом "p24-sp-15" за счет перекрестных реакций (табл. 3). Полученные сыворотки были использованы в качестве положительного контроля латексных тест-систем в реакции агглютинации латекса. Отрицательным контролем служила нормальная кроличья сыворотка. Учет реакции проводили визуально по интенсивности образования агглютинатов, которую оценивали стандартным четырехкрестным методом [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При изучении хемосорбции пептидов "gp41-sp-12", "gp41-sp-35" и "p24-sp-15" поверхностью частиц ПС обнаружено, что ее предельные значения близки и составляют 2.40–2.65 мг/м^2 независимо от типа частиц и молекулярной массы пептида (рис. 1). Это указывает на то, что предельная емкость хемосорбции достигается при достаточ-

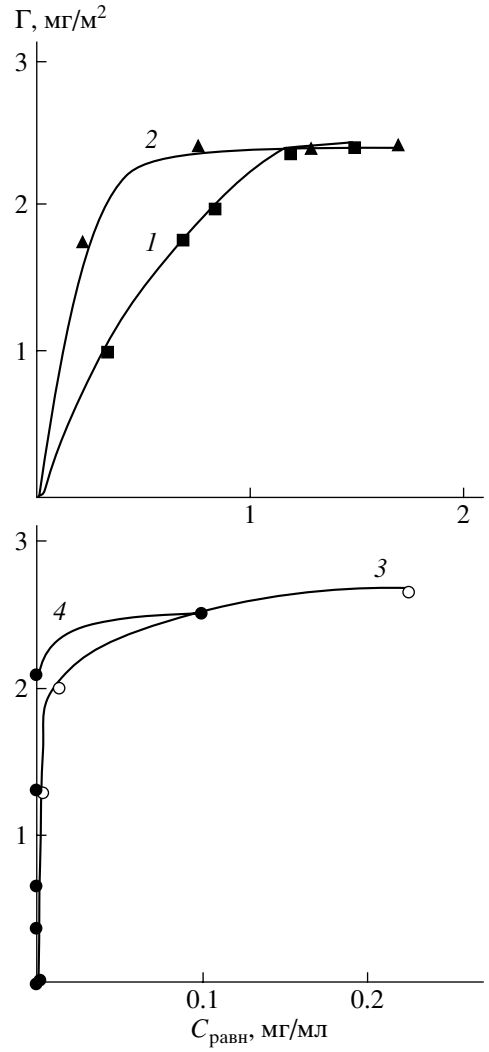


Рис. 1. Изотермы ковалентного связывания пептидов "gp41-sp-12" (*1*) и "p24-sp-15" (*2*) частицами латекса А, а также пептида "gp41-sp-35" частицами латексов А (*3*) и Б (*4*).

но плотной укладке пептидных цепей в поверхностном слое. Однако для достижения предельной емкости хемосорбции пептида "gp41-sp-35" требуется в несколько раз меньше по сравнению с пептидами "p-24-sp-15" и "gp41-sp-12", цепи которых почти в 3 раза короче. Наличие в аминокислотной последовательности "gp41-sp-35" гидрофобных остатков тирозина и триптофана повышает поверхностную активность пептида и способствует концентрированию его на границе раздела полимер–водный раствор.

Следует отметить, что при малых концентрациях "gp41-sp-35" в растворе его хемосорбция частицами латекса А протекает интенсивнее, чем частицами латекса Б. Это может быть обусловлено тем, что концентрация карбоксильных групп на поверхности частиц образца А несколько выше (табл. 1). Исходя из предельной емкости хемосорбции пептида "gp41-sp-35", был проведен расчет его посадочной площадки на частицах А и Б: 3.0 и 2.7 нм^2 на одну пептидную цепь соответственно. Данные значения на порядок превышают величины поперечных сечений молекул ПАВ с алифатической и(или) ароматической цепью (0.21 и 0.32 нм^2) [18]. Это свидетельствует о том, что даже при плотной укладке пептидных цепей в поверхностном слое они не разворачиваются, но могут сохранить свойственную им энергетически выгодную конформацию.

Результаты расчета такой конформации, выполненного с помощью компьютерной программы ALCHEMY III, представлены на рис. 2. Рассматривая пространство, занимаемое одной цепью пептидов "gp41-sp-12", "p24-sp-15" и "gp41-sp-35", как эллипсоид вращения, можно определить диаметр их продольного и поперечного сечений: 2.31 × 1.48, 3.25 × 1.56 и 6.45 × 2.50 нм соответственно. Площадь сечений составляет, таким образом, 2.7 и 1.7; 4.0 и 1.9; 5.1 и 2.0 нм^2. Сопоставление этих значений с величинами посадочных площадок пептидов "gp41-sp-12" и "p24-sp-15", полученных из данных по адсорбции на частицах образца Б (табл. 2), показало, что их молекулы занимают в поверхностном слое заметно меньше места, чем можно было ожидать из их расчетных размеров. Следовательно, в поверхностном слое цепи коротких пептидов "gp41-sp-12" и "p24-sp-15" либо частично разворачиваются, ориентируясь при этом вертикально к поверхности, либо распределены в некотором объемном поверхностном слое, т.е. не все пептидные цепи экспонированы на границе раздела фаз. Оба варианта локализации ведут к понижению биологической активности пептидов на полимерных частицах; первый – в результате конформационных изменений в пептидной цепи, второй – из-за понижения эффективной концентрации пептида на внешней границе поверхностного слоя. Только для самой большой пептидной цепи "gp41-sp-35" значения посадочных площадок на частицах образцов А и Б (3.0 и 2.7 нм^2) соизмеримы с расчетными размерами пептида. Это указывает на сохранение его вторичной структуры после кова-

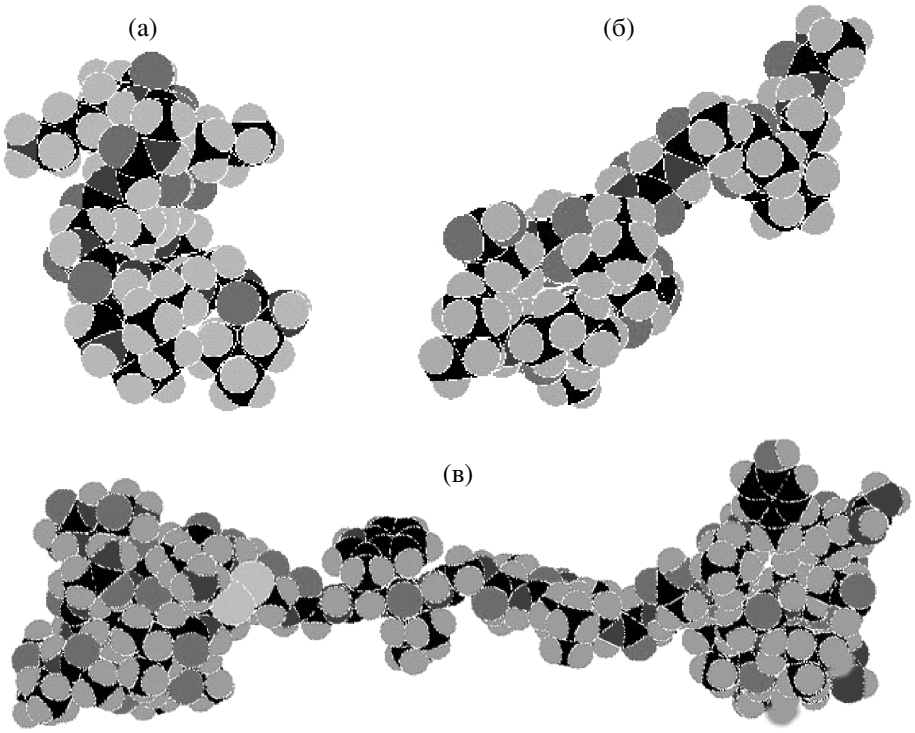


Рис. 2. Энергетически выгодная конформация пептидов "gp41-sp-12" (а), "p24-sp-15" (б) и "gp41-sp-35" (в).

лентного связывания с поверхностью частиц-носителей.

Таким образом, несмотря на гидрофилизацию поверхности частиц, связывание коротких пептидов в поверхностном слое может приводить к изменению их конформации, лабильность которой обусловлена малым числом внутримолекулярных связей. Напротив, конформация более крупного пептида "gp41-sp-35" стабилизирована наличием в ней сульфидного цикла (табл. 2). Расчет его вторичной структуры методом Чоу–Фасмана с помощью компьютерной программы [19] выявил также наличие α-спиральных (2–17 и 25–33) и β-складчатых (2–31) участков. В результате внутримолекулярных взаимодействий пептид "gp41-sp-35" имеет самую стабильную конформацию из ряда исследованных антигенных детерминант, а большие размеры его молекул не позволяют им внедриться вглубь поверхностного слоя частиц под цепи привитых сополимеров ПС–ПВП. Следовало ожидать, что этот пептид будет лучше экспонирован на границе раздела фаз и сохранит свою биологически активную конформацию.

С целью оценки эффективности экспонирования пептидов на поверхности частиц исследовали их электроповерхностные свойства до и после хемосорбции, уделяя особое внимание смещению изоэлектрических точек (**ИЭТ**) при встраивании пептидов в поверхностный слой частиц. Так, по мере заполнения поверхности пептидами "gp41-sp-35" и "gp41-sp-12" значения ее ИЭТ смещались от 2.0 в щелочную область pH, но только для образца Б достигали ИЭТ пептида 10.1 (рис. 3б, табл. 2). Таким образом, частицы латекса Б обладали поверхностной структурой, способной эффективно экспонировать пептид "gp41-sp-35" на границе раздела фаз, обеспечивая тем самым его доступность для дальнейших иммунохимических реакций. Для образца А при предельных величинах хемосорбции данного пептида значение ИЭТ достигало 8.3 (рис. 3в). Для образца Б, модифицированного пептидом "gp41-sp-12", данная величина составила всего лишь 6.6 (рис. 3а). Таким образом, структура поверхности частиц образца А, а также меньший размер цепи пептида "gp41-sp-12" способствуют формированию мозаичной структуры поверхности. При этом положение ИЭТ определяется присутствием на границ раздела фаз как пептидов, так и фрагментов привитых сополимеров. При предельном заполнении поверхностного слоя частиц латекса Б пептидом "p24-sp-15" ИЭТ поверхности также смещалась к вели-

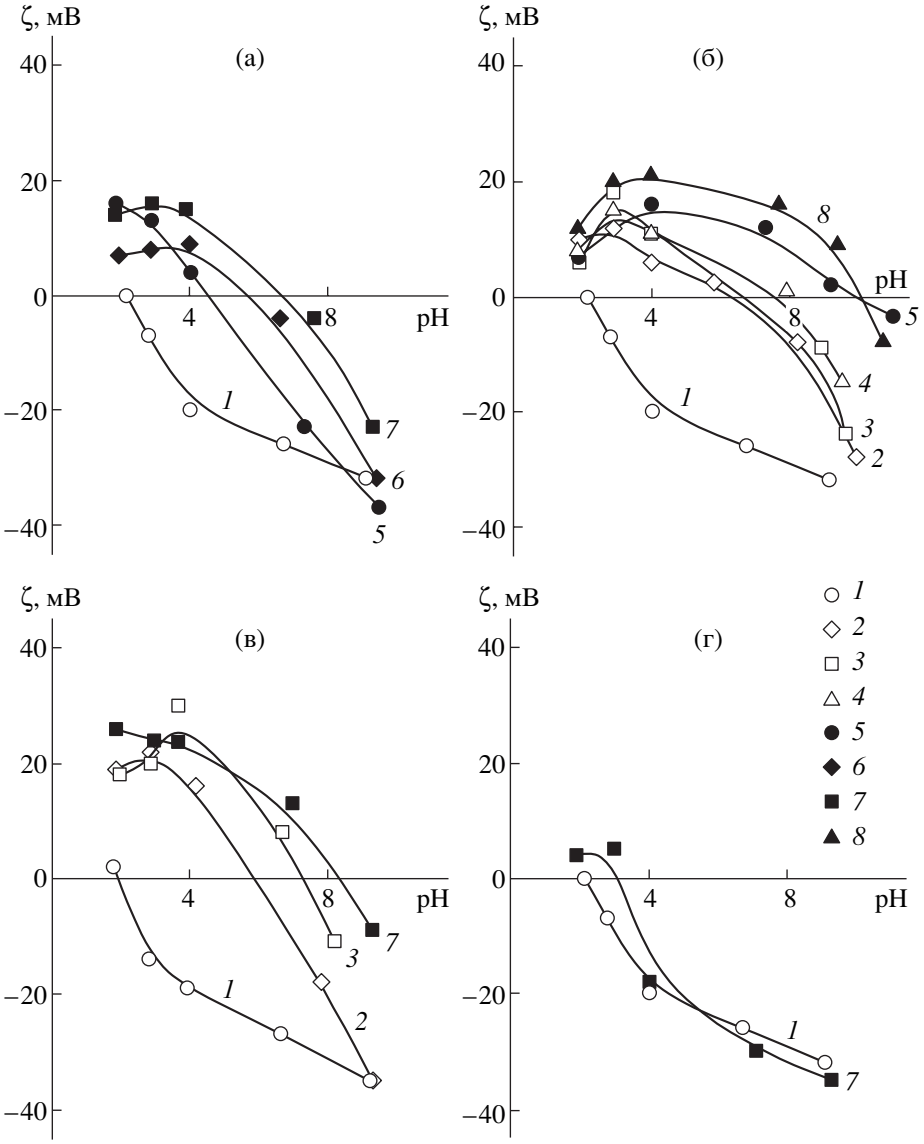


Рис. 3. Влияние pH на ζ-потенциал частиц латексов Б (а, б, г) и А (в) до и после модификации их поверхности пептидами "gp41-sp-12" (а), "gp41-sp-35" (б, в) и "p24-sp-15" (г). Величина хемосорбции пептида: 0 (*1*), 0.4 (*2*), 0.7 (*3*), 1.3 (*4*), 2.0 (*5*), 2.4 (*6*), 2.5 (*7*) и 2.6 мг/м^2 (*8*).

чине ИЭТ пептида, равной 3.1 (рис. 3г). Однако значения ИЭТ исходных частиц и пептида столь близки, что невозможно однозначно подтвердить полное экранирование поверхности носителя пептидом "p24-sp-15". Тем не менее, это весьма вероятно, поскольку большое содержание карбоксильных групп в аминокислотной последовательности и, значит, больший отрицательный заряд могли способствовать электростатическому отталкиванию молекул пептида "p24-sp-15" от карбоксилированной поверхности частиц и выдвижению их к границе скольжения фаз.

Оценку биологической активности антигенных детерминант ВИЧ на поверхности частиц-носителей осуществляли методом реакции агглютинации латекса. Следует отметить, что для эффективного протекания реакции агглютинации латекса плотная укладка биолигандов в поверхностном слое носителя невыгодна, поскольку не все сайты, отвечающие за специфическое взаимодействие, оказываются стерически доступны для определяемых антител. Антитела могут также реализовать обе свои связи на поверхности одной микросферы, не приводя к перекрестному связыванию частиц.

Таблица 4. Реакция агглютинации латексов, модифицированных пептидом "gp41-sp-35"

Латекс	Величина хемосорбции, мг/м^2	Разведение сывороток				Время, мин
		1 : 100	1 : 200	1 : 400	1 : 800	
А	0.1	2+	2+	2+	2+	20
	0.4	2+	2+	2+	2+	10
	0.7	2+	**3+**	**3+**	**3+**	10
	1.3	2+	2+	2+	2+	10
	2.0	2+	2+	2+	2+	10
Б	0.1	2+	2+	2+	2+	10
	0.4	2+	**3+**	**3+**	2+	5
	0.7	2+	**3+**	**3+**	**3+**	5
	1.3	2+	**3+**	**3+**	2+	5
	2.1	2+	2+	2+	2+	10

Следовательно, не только при очень низкой, но и при слишком высокой поверхностной концентрации антигенных детерминант интенсивность реакции агглютинации латекса понижается. Это подтвердилось при исследовании активности пептидов, связанных с поверхностью латексных частиц, в реакции с гипериммунными кроличьими сыворотками. Наибольшую активность в реакции агглютинации латекса показали латексные иммунореагенты на основе частиц образца А с величиной хемосорбции пептида "gp41-sp-35" 0.70 мг/м^2 а также частиц образца Б с величиной хемосорбции этого пептида 0.40, 0.70 и 1.30 мг/м^2. Таким образом, эффективный интервал поверхностной концентрации пептида для образца Б оказался шире, а результат реакции агглютинации латекса можно было регистрировать уже через 5 мин, тогда как в случае образца А образование видимых агглютинатов происходило через 10 мин (табл. 4). Значит, более стабильный гидрофильный поверхностный слой образца Б лучше выполняет спейсерную функцию, эффективно экспонируя пептиды для участия в иммунохимических реакциях. В случае частиц латекса А, несущих на поверхности сополимеры с короткими привитыми цепями ПС, их лабильный поверхностный слой способен частично поглощать даже сравнительно большой пептид "gp41-sp-35", понижая реакционную способность латексного иммунореагента. Напротив, на поверхности частиц латекса Б даже самый короткий из исследованных пептидов "gp41-sp-12" проявлял специфическую активность. Однако из-за экранирования его цепями привитых сополимеров лишь при величине хемосорбции 2.0 мг/м^2 на границе раздела фаз достигалась концентрация, достаточная для визуального наблюдения результата реакции агглютинации латекса, который проявлялся через 15–20 мин. Следует также отметить, что все латекс-тесты были чувствительны в реакции агглютинации латекса с антисыворотками в разведении до 1 : 1600. Исследованные нами ранее иммунореагенты на основе тех же пептидов, связанных с частицами сополимера стирола с акролеином, были активны лишь при разведении антисывороток 1 : 40 [6].

Таким образом, экспонирование антигенных детерминант на поверхности полимерных микросфер путем их ковалентного связывания через гидрофильный спейсерный слой привитых сополимеров ПС–ПВП способствует повышению чувствительности латексных тестов, увеличивая доступность этих биолигандов для участия в биоспецифических реакциях. Наилучшие результаты достигаются для частиц-носителей, структура поверхностного слоя которых стабилизирована длинными цепями ПС (до 100 мономерных звеньев) в составе привитых сополимеров. Данные, полученные по ИЭТ частиц после связывания пептидов, хорошо согласуются с результатами испытания биологической активности латексных иммунореагентов. Это свидетельствует о том, что при выборе частиц-носителей следует принимать во внимание не только их диаметр, концентрацию функциональных групп и степень гидрофобности, но учитывать и особенности структуры их поверхностного слоя. В случае использования низкомолекулярных биоспецифических лиган-

дов, и в частности синтетических пептидов, такой подход является необходимым для создания условий, позволяющих сохранить их биологическую активность на поверхности носителя. При этом исследование электроповерхностных свойств, и прежде всего определение значений ИЭТ частиц после связывания биолиганда, оказывается очень информативным для оценки пригодности того или иного носителя для создания латексных диагностикумов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чайка Н.А.* Иммунологическая диагностика вирусных инфекций / Под ред. Перадзе Т.В., Халонена П. М.: Медицина, 1985. С. 121.
2. *Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Черкасов В.Р., Чалых А.Е.* // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 2. С. 178.
3. *Sing E.H., Tan B.B., Chik H.L.* // Genitourin. Med. 1988. V. 64. P. 266.
4. *Wu J.-Y., Riggin C.H., Seals J.R., Murphy C.I., Newman M.J.* // J. Immunol. Methods. 1991. V. 143. P. 1.
5. Пат. 5260189. США. 1993.
6. *Меньшикова А.Ю., Шабсельс Б.М., Скуркис Ю.О., Дорош М.Ю., Тенникова Т.Б., Буров С.В.* // Структура и динамика молекулярных систем. Казань: Изд-во Казанского гос. ун-та, 2004. Вып. 11. Т. 1. С. 296.
7. *Kondo A., Kawano T., Itoh F., Higashitani K.* // J. Immunol. Methods. 1990. V. 135. № 1–2. P. 111.
8. *Ortega-Vinuesa J.I., Galvez-Ruiz M.J., Hidalgo-Alvares R.* // Langmuir. 1996. V. 12. № 13. P. 3211.
9. *Меньшикова А.Ю., Шабсельс Б.М., Евсеева Т.Г., Красникова Е.Н., Власов Г.П.* // Структура и динамика молекулярных систем. Казань: Изд-во Казанского гос. ун-та, 2003. Вып. 10. Т. 3. С. 73.
10. *Kondo A., Furukawa S., Taira M., Higashitani K.* // J. Ferment. Bioeng. 1991. V. 72. № 6. P. 409.
11. *Molina-Bolivar J.A., Galisteo-Gonzalez F., Quesada-Perez M., Hidalgo-Alvarez R.* // Colloid Polym. Sci. 1998. V. 276. P. 1117.
12. Eur. pat. 0445650. 1991.
13. *Меньшикова А.Ю., Евсеева Т.Г., Скуркис Ю.О., Шабсельс Б.М., Власова Е.Н., Иванчев С.С.* // Высокомолек. соед. А. 2004. V. 46. № 9. С. 1479.
14. *Menshikova A.Yu., Evseeva T.G., Skurkis Y.O., Tennikova T.B., Ivanchev S.S.* // Polymer. 2005. V. 46. № 4. P. 1417.
15. *Меньшикова А.Ю., Скуркис Ю.О., Евсеева Т.Г., Шкарубская З.П., Тенникова Т.Б., Иванчев С.С.* // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. № 12. С. 2036.
16. The Peptides, Analysis, Synthesis, Biology/Ed. by Undenfriend S., Meienhofer J. London: Acad. Press, 1987. V. 9.
17. *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1974.
18. *Нейман Р.Э.* Очерки коллоидной химии синтетических латексов. Воронеж: Изд-во Воронежского гос. ун-та, 1980.
19. http://fasta.bioch.virginia.edu/fasta/chofas.htm

Surface Modification of Polystyrene Microspheres with Synthetic Antigenic Determinants of Human Immunodeficiency Virus

A. Yu. Men'shikova[a], Yu. O. Skurkis[a], T. G. Evseeva[a], M. Yu. Dorosh[a], S. V. Burov[a], and S. S. Ivanchev[b]

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

[b] *Boreskov Institute of Catalysis (St. Petersburg Branch), Siberian Division, Russian Academy of Sciences, pr. Dobrolyubova 14, St. Petersburg, 197198 Russia*

e-mail: asya@hq.macro.ru

Abstract—The chemisorption of synthetic antigenic determinants of the human immunodeficiency virus on the surface of polystyrene microspheres with surface layers containing polystyrene–poly(vinylpyrrolidone) graft copolymers and carboxyl groups has been studied. The electrosurface properties of carrier particles before and after modification with peptides and agglutination of peptide-modified latexes with hyperimmune rabbit antisera have been investigated. It has been demonstrated that the stabilization of the structure of the hydrophilic surface layer in the graft copolymers via lengthening of polystyrene chains in the graft copolymers leads to an increase in the efficiency of exposure of antigenic determinants at the interface and improves the sensitivity of latex immunoreagents produced on their basis.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 5, с. 859–866

УДК 541.64:539.2

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ МЕМБРАНООБРАЗУЮЩИХ СОПОЛИМЕРОВ ТОЛУЛИЛЕНДИМОЧЕВИНЫ И ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА[1]

© 2007 г. А. Е. Грищенко*, Д. Ройзард, А. П. Петраков****, Н. А. Михайлова*, Л. Н. Андреева***, В. К. Турков******

**Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета 198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1*

***Institut national polytechnique de Lorraine Groupe ENSIC LSGC-BP 451-1, rue Grandville, F-54001 NANCY Cedex-FRANCE*

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

*****Сыктывкарский государственный университет 167000 Сыктывкар, Октябрьский пр., 55*

Поступила в редакцию 10.05.2006 г.
Принята в печать 22.11.2006 г.

Методами механических и диэлектрических потерь, фотоупругости и рентгеноструктурного анализа изучена молекулярная структура сополимеров толулилендимочевины и полидиметилсилоксана. Обнаружено микрофазовое расслоение в исследованных сополимерах. Проведена оценка радиуса инерции доменов, образованных жесткими блоками толулилендимочевины ($R \approx 30$ Å). Показано, что жесткие блоки, скрепленные водородными связями, ориентированы в доменах преимущественно перпендикулярно осям максимальной вытянутости доменов. Предложенная молекулярная модель мембраны на основе исследованного полимера представляет собой молекулярную сетку из гибких цепей полидиметилсилоксана, соединенных физическими узлами, роль которых играют домены, образованные термодинамически жесткими блоками толулилендимочевины.

Мембранные методы очистки и разделения жидких и газообразных веществ находят широкое применение в медицине, биологии, пищевой промышленности, энергетике и других областях [1].

Одно из направлений мембранных технологий – создание синтетических полимерных мембран. Выбор полимера как материала для формирования мембраны осуществляется с учетом первичной (химической) структуры полимерных молекул, характера их межмолекулярных взаимодействий и морфологических особенностей полимера в массе.

Количественной характеристикой массопереноса низкомолекулярных веществ через мембрану является коэффициент проницаемости. С такой точки зрения наиболее эффективные полимеры для изготовления мембран – политриметилсилилпропин и силиконовые каучуки [1, 2].

Следует отметить, что на сегодняшний день отсутствует рецепт получения полимерных мембран, обладающих одновременно большой проницаемостью, высокой селективностью и удовлетворительными механическими свойствами. Поэтому исследования мембранообразующих полимеров, используемых для получения мембран, с применением новых методов представляются весьма актуальными.

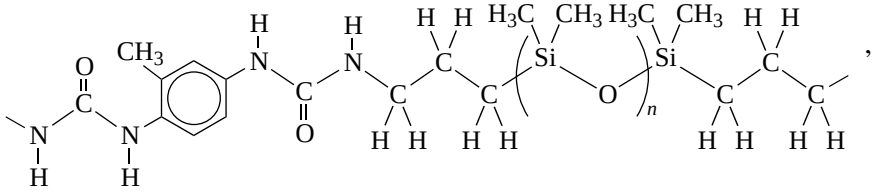
Хорошо зарекомендовали себя для разделения органических компонентов растворов мембраны из сшитого полидиметилсилоксана [3]. Для придания полимерным пленкам необходимых механических свойств используются различные приемы, в частности основанные на образовании в сополиме-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32414) и Министерства образования и науки РНП (код 2.1.1. 413).

E-mail: a.grishchenko@mail.ru (Грищенко Алексей Елисеевич).

рах доменов одного компонента сополимера в матрице другого компонента.

Настоящая работа посвящена исследованию молекулярных характеристик, морфологии и релаксационного поведения сополимеров, содержащих ПДМС-блоки, соединенные друг с другом толулилендимочевинными фрагментами (**ПСТМ**). Специфика этого сополимера заключается в наличии в нем физических узлов, образованных звеньями толулилендимочевины (**ТДМ**), за счет водородных связей.



где n – число мономерных звеньев диметилсилоксана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали сополимеры, состоящие из фрагментов ТДМ, соединенных между собой гибкими блоками полидиметилсилоксана:

Для изучения свойств ПСТМ использовали методы ДЛП в потоке, вискозиметрии, фотоупругости, электрических и механических потерь, малоуглового рассеяния и дифракции рентгеновских лучей. Образцы в виде пленок получали методом испарения растворителя из растворов ПСТМ.

Двойное лучепреломление в потоке и характеристическая вязкость

Сополимеры исследовали в смешанном растворителе гексаметапол–хлороформ в соотношении 2 : 3. Образцы отличались друг от друга длиной полидиметилсилоксановых участков цепей.

Для определения величины ДЛП в потоке Δn использовали титановый динамооптиметр высотою ротора 4.0 см и величиной зазора между ротором и статором 0.032 см. Регистрацию ДЛП осуществляли визуально с применением полутеневой методики [4]. Зависимости величин Δn от напряжения сдвига $\Delta\tau = g(\eta - \eta_0)$ (g – градиент скорости потока раствора в зазоре динамооптиметра, η и η_0 – коэффициенты внутреннего трения раствора и растворителя) оказались линейными (рис. 1), что позволило охарактеризовать свойства растворов сополимеров величинами оптических коэффициентов сдвига $\Delta n/\Delta\tau$, численно равными тангенсам углов наклонов этих зависимостей [4].

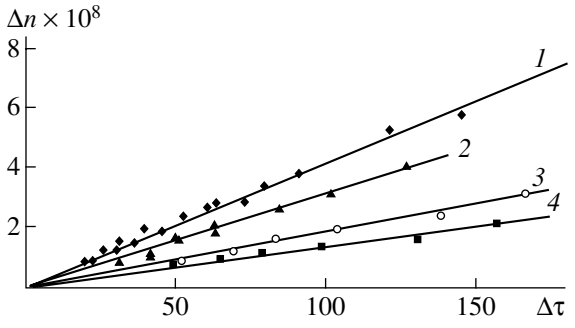


Рис. 1. Зависимость ДЛП Δn от сдвигового напряжения $\Delta\tau$ растворов ПСТМ. Здесь и на рис. 2 цифры у прямых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ образцов измеряли в вискозиметре Оствальда [4]. Значения $\Delta n/\Delta\tau$ и $[\eta]$ представлены в табл. 1.

Механические и диэлектрические потери

Тангенс механических потерь $\mathrm{tg}\varphi$ определяли методом обратного торсионного маятника [7]. Измеряли период свободных колебаний T_0 инерционной массы, период колебаний T системы с образцом и логарифмический декремент затухания Δ. Величины T_0, T и Δ позволили охарактеризовать температурную зависимость $\mathrm{tg}\varphi$ в широком диапазоне температур. Температурный режим нагревания образцов задавался с помощью программного устройства, позволяющего осуществлять различные скорости нагревания образцов.

Диэлектрические характеристики образцов измеряли стандартным методом на фиксирован-

Таблица 1. Характеристики изученных образцов ПСТМ по данным ДЛП и вискозиметрии

Образец, №	n	W, %	$(1 - W)$, %	$[\eta]$, см^3/г	$\Delta n/\Delta\tau \times 10^{10}$, см с^2/г	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}$, см^3	$\Delta\beta \times 10^{25}$, см^3	$A \times 10^8$, см
1	10	81.2	18.8	87.3	4.40	55.0	1.84	29.9
2	19	88.1	11.9	69.4	3.12	39.0	1.35	28.8
3	38	93.4	6.6	46.9	1.83	22.9	0.95	24.1
4	65	96.0	4.0	50.6	1.34	16.8	0.74	22.7
5	∞	100	0	–	–	8.0*	0.40*	20.0*

* По данным работ [5, 6] для образца ПДМС (измерено в тетрахлорэтане).

ной частоте 1592 Гц при различных температурах [8, 9]. Рисунки 2 и 3 иллюстрируют температурные зависимости тангенса механических $\mathrm{tg}\varphi$ и диэлектрических $\mathrm{tg}\delta$ потерь.

Малоугловое рассеяние и дифракция рентгеновских лучей

Дифракционные измерения проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 на излучении CuK_α (λ = 1.54 Å). На рис. 4 представлена дифракционная кривая исследованных полимеров. Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей изучали на высокоразрешающем рентгеновском дифрактометре с щелевым кремниевым монохроматором. Угловое распределение интенсивности рассеянного образцом излучения I фиксировалось с использованием кремниевого анализатора. Зависимость I от угла рассеяния ϑ представлена на рис. 5.

Фотоупругость

Были изучены временны́е зависимости ДЛП Δn при включении и выключении механического напряжения, приложенного к полимерной пленке, при разной температуре [5, 8, 11].

Для измерения величины ДЛП Δn применяли стандартную оптическую схему с визуальной системой регистрации Δn. При этом использовали полутеневой компенсатор Брейса, состоящий из тонкой слюдяной пластинки, укрепленной на лимбе, и тонкой полутеневой пластинки, покрывающей половину поля зрения [5, 8]. Эксперименты проводили в следующей последовательности. После термостатирования полимерной пленки к ней прикладывалось постоянное механическое напряжение $\sigma = F/S$ (F – приложенная сила, S – площадь поперечного сечения полимерной пленки). В результате пленка становилась оптически анизотропной. Оптическую анизотропию пленки оценивали измерением оптической разности фаз

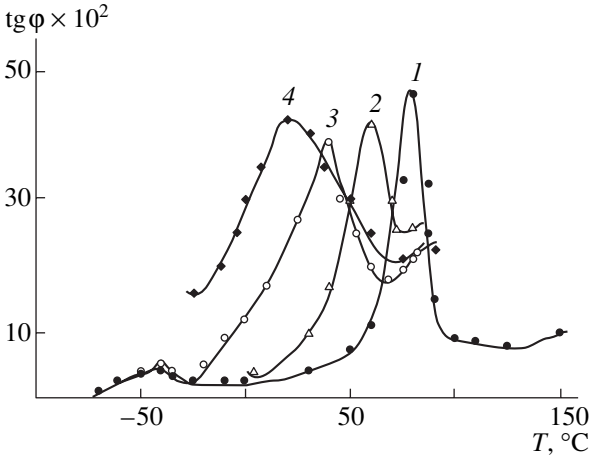


Рис. 2. Температурная зависимость $\mathrm{tg}\varphi$.

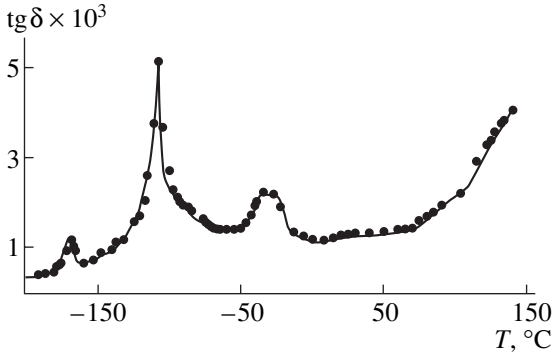


Рис. 3. Температурная зависимость $\mathrm{tg}\delta$ образца 3.

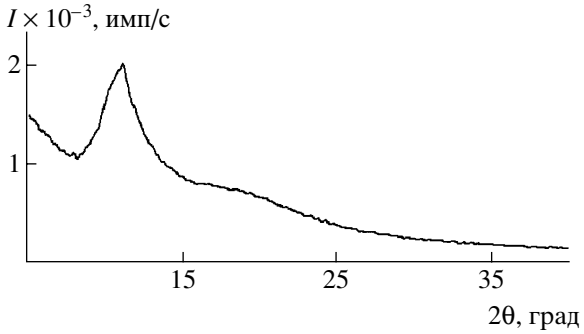


Рис. 4. Зависимость интенсивности рассеяния рентгеновского излучения от угла рассеяния.

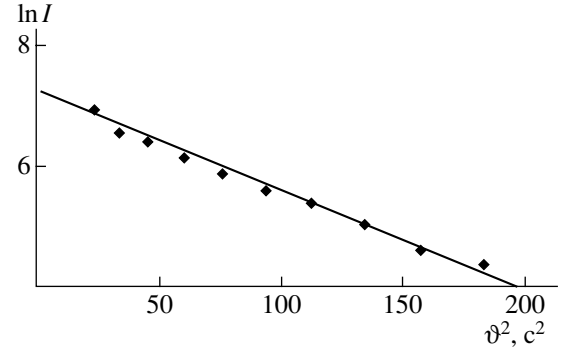


Рис. 5. Зависимость логарифма интенсивности рассеянного рентгеновского излучения I от ϑ^2.

δ, которая определялась установкой компенсатора (вращением лимба) в положение равной освещенности двух половин поля зрения (полутеневой азимут). При этом $\delta = \delta_0 \sin 2\Delta\varphi$ (δ_0 – разность фаз, создаваемая компенсатором, $\Delta\varphi = \varphi - \varphi_0$ – разность отсчетов компенсатора при нагруженном и ненагруженном состояниях пленки). Временны́е зависимости ДЛП исследованных образцов представлены на рис. 6.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предположение, что исследованные молекулярные структуры в растворах являются гауссовыми клубками, позволяет определить разность главных поляризуемостей ($\alpha_1 - \alpha_2$) статистических сегментов цепных молекул исследованных сополимеров по формуле Куна [10, 11]

$$\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} = \frac{4\pi}{45kT}\frac{(n^2+2)^2}{n}(\alpha_1 - \alpha_2), \qquad (1)$$

где n – показатель преломления полимера, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

В табл. 1 приведены значения ($\alpha_1 - \alpha_2$). Величины $\Delta n/\Delta\tau$ и ($\alpha_1 - \alpha_2$) положительны и существенно зависят от массовой доли ПДМС. В этой же таблице представлено значение ($\alpha_1 - \alpha_2$) гомополимера ПДМС, измеренное в тетрахлорметане [5, 6].

Полученные результаты позволяют оценить эффективную термодинамическую жесткость исследованных сополимеров, т.е. размер эффективного статистического сегмента ПСТМ.

Используя принцип аддитивности поляризуемостей химических групп и связей, можно вычислить разность главных поляризуемостей Δb повторяющегося звена ПСТМ. Предполагая для простоты, что валентные углы в молекулярной цепи одинаковы и равны 116° (т.е. углы между химическими связями, входящими в молекулярную цепь основной цепи, и направлением молекулярной цепи равны θ = 32°), можно получить:

$$\begin{aligned}\Delta b &= \sum \Delta a_i F_i(\theta) = \\ &= (4\Delta a^{C-C} + 8\Delta a^{C-N} + \Delta a^{Ph} + 2\Delta a^{Si-C}) \times \\ &\times (3\cos^2 32° - 1)/2 + \\ &+ (16\Delta a^{C-H} + 2\Delta a^{C=O})(3\cos^2 90° - 1)/2 + \\ &+ (a_{\parallel} - a_{\perp})n = (79.5 + 1.14n) \times 10^{-25}\ \text{см}^3,\end{aligned} \qquad (2)$$

где Δa_i – поляризуемость химических связей, $F_i(\theta)$ – функция ориентации i-й химической связи относительно основной цепи, равная $F_i(\theta) = (3\cos^2\theta - 1)/2$.

Для получения численного значения Δb в работе были использованы следующие величины оптических анизотропий [8, 12]: $\Delta a^{C-N} = 7.0 \times 10^{-25}$ см^3, $\Delta a^{Ph} = 29.6 \times 10^{-25}$ см^3, $\Delta a^{C-C} = 18.6 \times 10^{-25}$ см^3, $\Delta a^{C=O} = 12.4 \times 10^{-25}$ см^3, $\Delta a^{C-H} = 2.0 \times 10^{-25}$ см^3; а для анизотропии поляризуемости мономерного звена ПДМС значение $(a_{\parallel} - a_{\perp}) = 1.14 \times 10^{-25}$ см^3 [5, 6]. Нетрудно оценить длину повторяющегося звена молекулы ПСТМ

$$\begin{aligned}L &= \sum L_i \cos\theta = \\ &= (4L^{C-C} + 8L^{C-N} + L^{Ph} + 2L^{Si-C})\cos\theta + 2.86n = \\ &= (20.8 + 2.86n)\ \text{Å}\end{aligned} \qquad (3)$$

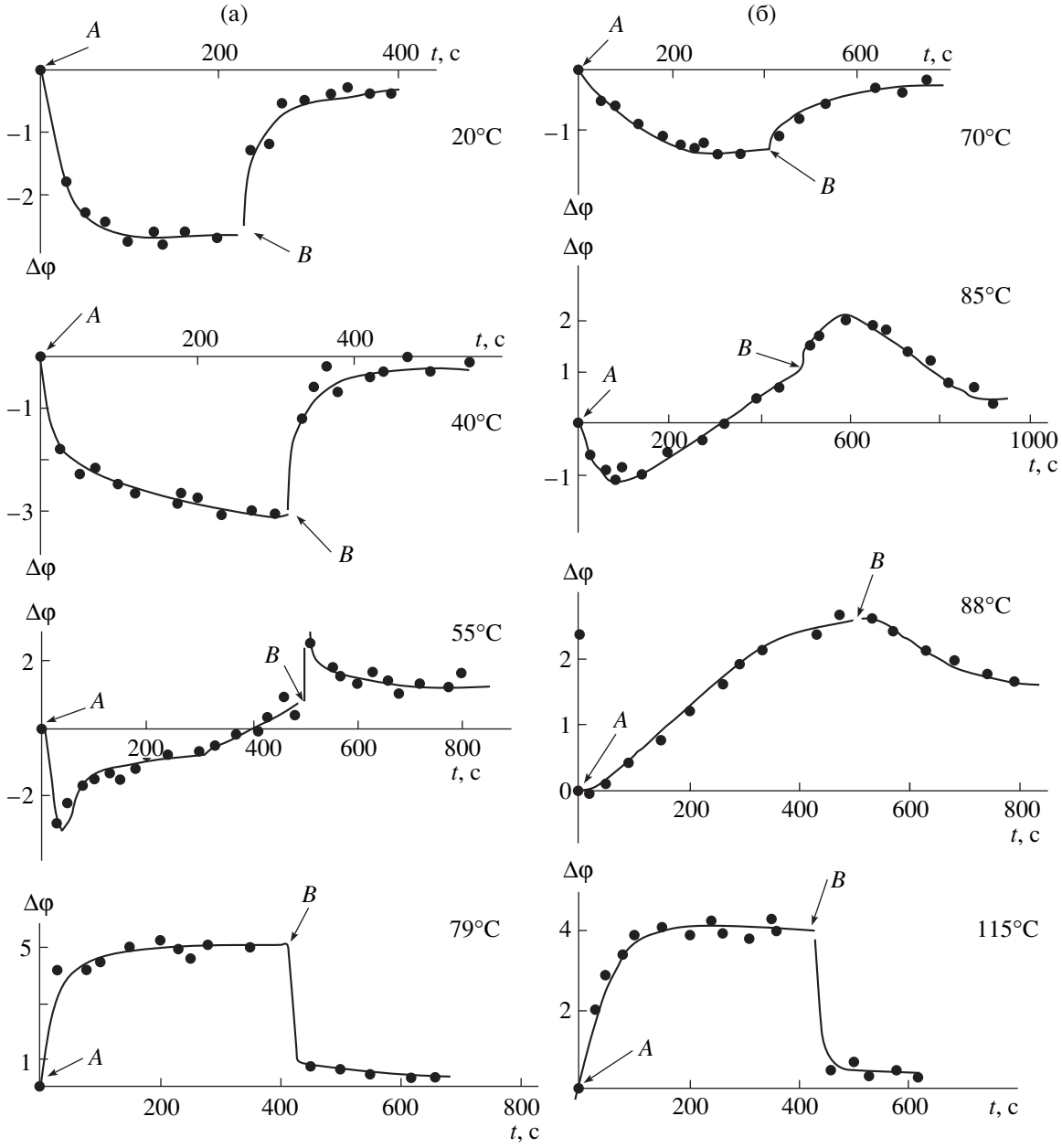


Рис. 6. Временны́е зависимости разности отсчетов компенсатора Δφ после включения (*A*) и после выключения (*B*) механического напряжения, приложенного к пленке, для образцов 3 (а) и 1 (б).

Для получения численного значения L были использованы такие значения длины связей: $L^{C–N}$ = = 1.48 Å, L^{Ph} = 2.80 Å, $L^{C–C}$ = 1.54 Å, $L^{Si–C}$ = 1.85 Å, а для проекции мономерного звена ПДМС на направление цепи значение λ = 2.86 Å [4].

Зная разность главных поляризуемостей Δb и длину повторяющегося звена ПСТМ L, можно определить анизотропию поляризуемости единицы длины исследованных молекулярных цепей $\Delta\beta = \Delta b/L$. Тогда длина A статистических сегментов исследованных сополимеров может быть вычислена по формуле

$$A = (\alpha_1 - \alpha_2)/\Delta\beta \qquad (4)$$

В табл. 1 представлены значения Δβ и A исследованных сополимеров. Как видно, с повышением в цепной молекуле массового содержания ТДМ-фрагментов увеличиваются средняя анизотропия поляризуемости молекулярных цепей и эффективная длина статистических сегментов Куна. Это свидетельствует о том, что ТДМ-блоки

характеризуются повышенной разностью главных поляризуемостей и большой термодинамической жесткостью.

Последнее обстоятельство создает благоприятные условия для образования ориентационной упорядоченности ТДМ-блоков относительно друг друга.

Температурная зависимость $\mathrm{tg}\varphi$ для всех исследованных образцов представлена на рис. 2, а температурная зависимость тангенса диэлектрических потерь $\mathrm{tg}\delta$ для образца 3 – на рис. 3. Зависимости $\mathrm{tg}\delta$ от температуры для других образцов выглядят аналогично. Видно, что образцы характеризуются несколькими релаксационными переходами. Для всех исследованных образцов можно выделить четыре области переходов: –170, –110, –35°C, а также высокотемпературный переход, значение температуры которого зависит от массового содержания ТДМ-блоков.

Релаксационный переход при –110°C соответствует температуре механического стеклования ПДМС, т.е. он отражает сегментальную подвижность цепных молекул ПДМС [9]. Переход в области $T = -170$°C обусловлен тепловой подвижностью небольших участков цепи или боковых радикалов. Релаксационный переход в области –35°C может быть отнесен к плавлению ПДМС-блоков [9]. Обращает на себя внимание четвертый переход в области положительных температур (рис. 2). Видно, что температура перехода существенно зависит от массового содержания ТДМ-блоков в сополимерах. Этот релаксационный переход, очевидно, соответствует подвижности молекулярных фрагментов ТДМ.

Обнаруженные эффекты свидетельствуют о сложной морфологии исследованных сополимеров, являющейся следствием агрегации каждого компонента в отдельную фазу и возникновения двухфазной морфологии. Можно предположить, что жесткие блоки ТДМ объединяются в небольшие домены, которые выполняют функции физических узлов ПДМС-сетки. Отмеченные закономерности характерны для многих блок-сополимеров [9].

Экспериментальные зависимости I от ϑ соответствуют формуле Гинье [13]

$$I(s) = I(0)\exp(-s^2R^2/3), \qquad (5)$$

где $s = 4\pi\sin\vartheta/\lambda$, ϑ – угол поворота детектора, R – радиус инерции рассеивающих надмолекулярных образований (доменов). Сопоставление экспериментальных результатов (рис. 5) и формулы (5) позволяет оценить радиус инерции доменов $R \approx 30$ Å.

Как видно на рис. 2, температура максимумов механических потерь в области $T > 0$°C существенно зависит от относительного массового содержания компонентов в сополимере.

На рис. 6 для примера представлены временны́е зависимости $\Delta\varphi$ ($\Delta\varphi$ пропорционально Δn) при разной температуре для образцов 3 и 1. Как следует из рис. 6а, приложение к образцу 3 при 20°C растягивающей силы ($F = 5$ г) вызывает отрицательное ДЛП ($\Delta\varphi < 0$). При выключении нагрузки эффект исчезает. При более высокой температуре (40°C) временна́я зависимость $\Delta\varphi$ носит идентичный характер. При 55°C обнаруживаются два эффекта. При включении нагрузки ($F = 5$ г) практически мгновенно возникает отрицательное ДЛП ($\Delta\varphi < 0$). Со временем на него накладывается релаксирующий положительный эффект. При этом (как видно из рис. 6а) через 400 с после приложения растягивающего напряжения наблюдается даже инверсия знака ДЛП. После выключения нагрузки эффекты исчезают в том же порядке. Сначала исчезает отрицательный эффект, что приводит к резкому увеличению положительного значения ДЛП. Затем со временем убывает положительный эффект, и пленка возвращается в изотропное состояние. При дальнейшем нагревании пленки отрицательный эффект не обнаруживается, а при приложении к пленке силы ($F = 2$ г) возникает положительный эффект, который исчезает при выключении механического напряжения.

Для образца 1, ТДМ-блоки которого разделены короткими ПДМС-цепочками ($n = 10$), наблюдаются идентичные закономерности. Из рис. 6б следует, что при 70°C приложение к пленке растягивающей силы ($F = 5$ г) вызывает отрицательное ДЛП ($\Delta\varphi < 0$). При 85°C помимо отрицательного эффекта проявляется и положительный релаксирующий эффект. После выключения нагрузки эффекты исчезают в том же порядке. Сначала исчезает отрицательный эффект, что приводит к увеличению ДЛП. Затем убывает по-

ложительный эффект, характеризующийся большим временем релаксации.

С ростом температуры роль отрицательного эффекта ДЛП убывает. Как видно на рис. 6б, в области 88°C при включении и выключении нагрузки в основном проявляется релаксирующий положительный эффект. При 115°C при приложении к пленке растягивающей силы (F = 1 г) наблюдается эффект только положительного знака. Аналогичные закономерности были обнаружены и для образцов 2 и 4.

Обращает на себя внимание тот факт, что с уменьшением длины гибкоцепных ПДМС-развязок область инверсии знака ДЛП смещается в сторону более высоких температур. В табл. 2 представлены значения температур инверсии знака двойного лучепреломления $T_{инв}$ для четырех образцов. Для сравнения в этой таблице приведены и температуры релаксационных переходов $T_{рел}$, обнаруженных в высокотемпературной области для этих же образцов. Видно, что значения $T_{инв}$ и $T_{рел}$ практически совпадают, одновременно уменьшаясь с увеличением длины ПДМС-цепочек, соединяющих блоки ТДМ.

Рассмотренные экспериментальные результаты могут быть объяснены на основе молекулярной модели, представленной на рис. 7. Предлагаемая модель учитывает, что жесткие блоки ТДМ сегрегированы в домены, которые погружены в матрицу, состоящую из гибких блоков ПДМС, а домены играют роль физических узлов полимерной сетки.

Такое предположение подтверждается результатами, представленными на рис. 4. Дифракционный максимум на рисунке указывает на наличие ориентационного порядка в расположении фрагментов исследованных сополимеров. Периодичность в их расположении, оцененная по формуле Вульфа–Брэгга ($2d\sin\vartheta = \lambda$), составляет d = = (7.88 ± 0.02) Å, что соответствует расстоянию между параллельно расположенными жесткими фрагментами ТДМ исследованных сополимеров.

При приложении к пленке растягивающей силы происходит ориентация вдоль оси растяжения молекулярных цепочек ПДМС и доменов. При этом вклад в оптическую анизотропию пленок, проявляющуюся в эффекте ДЛП при комнатной температуре, вносят только домены, так как молекулярные цепочки ПДМС обладают небольшой оптической анизотропией.

Таблица 2. Изменение температуры инверсии знака ДЛП и температуры максимума тангенса механических потерь tgφ при T > 0°C в зависимости от длины ПДМС-блока

Образец, №	n	$T_{инв}$, °C	$T_{рел}$, °C
1	10	85	75
2	19	74	58
3	38	55	40
4	65	20	20

Тот факт, что при $T < T_{инв}$ наблюдается отрицательное ДЛП, означает, что жесткие ТДМ-блоки в доменах располагаются преимущественно перпендикулярно осям максимальной вытянутости доменов, ориентирующихся вдоль оси растяжения. При $T = T_{инв}$ происходит разрушение доменов, а сополимер полностью переходит в высокоэластическое состояние. Поскольку оптическая анизотропия жестких и гибких блоков положительна, наблюдаемое ДЛП становится положительным.

Сопоставление эффективных значений оптической анизотропии сополимеров с величинами ДЛП Δn при $T > T_{инв}$ показывает, что Δn пропорционально разности главных поляризуемостей молекулярных цепей сополимера ($\alpha_1 - \alpha_2$) и имеет положительный знак. Последнее обстоятельство

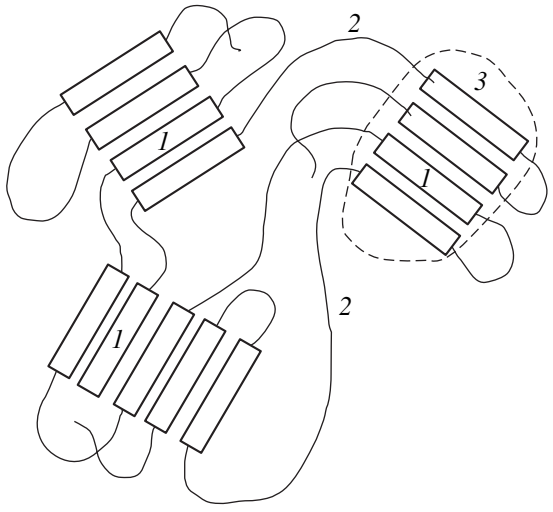


Рис. 7. Молекулярная модель сополимера ПСТМ: *1* – жесткие блоки, *2* – гибкие блоки, *3* – домены.

подтверждает, что молекулярным механизмом возникновения ДЛП при $T > T_{инв}$ является ориентация фрагментов цепных молекул сополимера ПСТМ вдоль оси растяжения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mulder M.* Basic Principles of Membrane Technology. Dodrecht; Boston; London: Kluwer Acad. Publ., 1995.
2. *Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B.D., Pinnau I.* // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. P. 721.
3. *Schnabel S., Roizard D., Nguyen T., Lochen P., Aptel Ph.* // Colloids and Surfaces. A. 1998. V. 138. P. 335.
4. *Tsvetkov V.N., Andreeva L.N., Tsvetkov N.V.* // Polymer Handbook / Ed. by Brandrup J., Immergut E.H. New York: Willey, 1998. Ch. VII. P. 577.
5. *Цветков В.Н., Грищенко А.Е.* // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 5. С. 817.
6. *Грищенко А.Е., Астапенко Э.П.* // Вестн. ЛГУ. Физика. Химия. 1967. № 6. С. 71.
7. *Nilsen L.E.* Mechanical Properties of Polymers and Composites. New York: Marcel Dekker, 1974.
8. *Грищенко А.Е.* Механооптика полимеров. СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского гос. ун-та, 1996.
9. *Noshay A., McGrath J.E.* Block Copolymers. New York; San Francisco; London: Academic Press, 1977.
10. *Tsvetkov V.N.* Rigid-Chain Polymers. New York: Plenum, 1989.
11. *Kuhn W., Grun F.* // Kolloid-Z. 1942. B. 101. S. 248.
12. *Denbigh K.G.* // Trans. Faraday Soc. 1940. № 233. P. 936.
13. *Иверонова В.И., Ревкевич Г.П.* Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: МГУ, 1978.

Molecular Structure and Morphology of Membrane-Forming Copolymers of Tolylene Diurea and Poly(dimethylsiloxane)

A. E. Grishchenko[a], D. Roizard[b], A. P. Petrakov[d], N. A. Mikhailova[a], L. N. Andreeva[c], and V. K. Turkov[d]

[b] Fock Research Institute of Physics, St. Petersburg State University, ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, 198504 Russia

[b] Institut national polytechnique de Lorraine Groupe ENSIC LSGC-BP 451-1, rue Grandville, F-54001 NANCY Cedex, France

[c] Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

[d] Syktyvkar State University, Oktyabr'skii pr. 55, Syktyvkar, 167000 Russia

e-mail: a.grishchenko@mail.ru

Abstract—The molecular structure of tolylene diurea and poly(dimethylsiloxane) copolymers has been studied by the methods of mechanical and dielectric losses, photoelasticity, and X-ray analysis. The above copolymers are found to experience microphase separation. The radius of gyration of domains formed by the hard blocks based on tolylene diurea was estimated as $R \approx 30$ Å. Hard blocks connected by the hydrogen bonds in domains are shown to be perpendicular to directions of the maximum extension of domains. The proposed molecular model of a membrane based on the above copolymer includes a molecular network composed of flexible poly(dimethylsiloxane) chains connected by physical junctions; the above physical junctions are domains formed by the thermodynamically hard blocks of tolylene diurea.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 5, с. 867–873

УДК 541.64:536.7:547.458.82

ТЕРМОДИНАМИКА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ГИДРОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ВОДЕ И ЭТАНОЛЕ[1]

© 2007 г. С. А. Вшивков*, Л. В. Адамова*, Е. В. Русинова*, А. П. Сафронов*, В. Е. Древаль**, А. Г. Галяс*

*Уральский государственный университет им. А.М. Горького
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

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

Поступила в редакцию 12.07.2006 г.
Принята в печать 19.12.2006 г.

Методами статической сорбции, калориметрии, определения точек помутнения, измерения интенсивности пропускания поляризованного света, поляризационной микроскопии и РСА построены фазовые диаграммы и проведен полный термодинамический анализ систем гидроксипропилцеллюлоза–вода и гидроксипропилцеллюлоза–этанол. Определены концентрационные зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования жидкокристаллических фаз в системах. Обнаружено, что возникновение жидкокристаллических растворов гидроксипропилцеллюлозы в воде обусловлено энергетическим взаимодействием компонентов, а в этанольных растворах – изменением комбинаториальной энтропии.

Целлюлоза и ее производные относятся к полужесткоцепным полимерам. ЖК-состояние их расплавов и растворов было обнаружено и изучено в 1960–1980 гг. [1, 2]. Растворы производных целлюлозы используют для получения высокопрочных пленок и волокон, а также в пищевой промышленности и в медико-фармацевтической области [3, 4]. Особый интерес представляют системы на основе гидроксипропилцеллюлозы (**ГПЦ**), которая растворима в воде и в большом числе органических растворителей. При этом сама ГПЦ находит широкое применение в приготовлении лекарственных форм, покрытий и т.п. Для регулирования условий формования растворов ГПЦ необходимы знание их фазовых диаграмм и сведения о взаимодействии компонентов. Варианты фазовых диаграмм систем ГПЦ–вода и ГПЦ–этанол приводятся в обзоре [1] и работах [5, 6]. Однако сведения о термодинамических параметрах этих систем отсутствуют. Цель настоящей работы – построение фазовых диаграмм и определение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования ЖК-фаз систем ГПЦ–вода и ГПЦ–этанол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали образец ГПЦ марки Klucel-JF фирмы “Hercules” (США) с $M_w = 9.5 \times 10^4$ и степенью замещения, равной 3.4. Методом РСА было показано, что степень кристалличности ГПЦ составляет 10–15%, что согласуется с литературными данными [7, 8]. В качестве растворителя использовали свежеперегнанную дистиллированную воду и абсолютированный этанол [9]. О чистоте растворителей судили по показателям преломления [10], величины которых определяли с помощью рефрактометра ИРФ-22. Растворы полимеров готовили в запаянных ампулах в течение нескольких недель при комнатной температуре (водные растворы) и 353 K (растворы в этаноле). Образцы в виде тонкодисперсных порошков для термохимических и сорбционных измерений сушили при 328 K и давлении 10^{-3} Па до постоянной массы.

Температуру фазового перехода определяли методом точек помутнения (метод Алексеева) [11]. Скорость охлаждения (нагревания) растворов составляла 12 град/ч. Наблюдаемое помутне-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32888 и 05-08-17948).

E-mail: sergey.vshivkov@usu.ru (Вшивков Сергей Анатольевич).

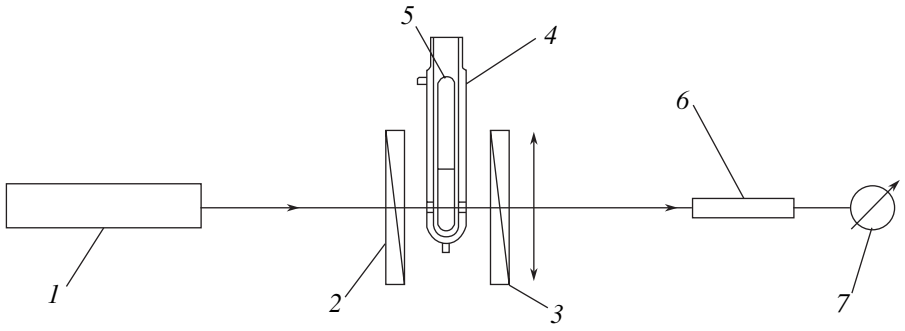


Рис. 1. Схема поляризационно-фотоэлектрической установки: *1* – гелий-неоновый лазер ЛГН-105, *2* – поляризатор, *3* – анализатор, *4* – термостатирующая рубашка, *5* – ампула с раствором, *6* – фотодиод ФД-26 К, *7* – микроамперметр М-2000.

ние было обратимым. Фазовое состояние растворов изучали при помощи поляризационного микроскопа "Olympus BX 51". Рентгеноструктурные исследования проводили с помощью дифрактометра ДРОН-4-13 в излучении CuK_α.

При определении типа фазового перехода в растворах использовали поляризационно-фотоэлектрическую установку (рис. 1). В зазор между скрещенными поляроидами помещали запаянную ампулу с раствором полимера. Через поляроиды перпендикулярно ампуле с раствором (толщина слоя раствора ~5 мм) пропускали луч света от He-Ne-лазера ЛГН-105. Для изотропного раствора интенсивность прошедшего света равна нулю. Наблюдаемый при нагревании раствора или при увеличении концентрации полимера в растворе рост интенсивности светопропускания, обнаруживаемый с помощью фотодиода и микроамперметра, свидетельствовал об анизотропном характере образующейся фазы, т.е. о фазовом ЖК-переходе.

Для определения энергии Гиббса взаимодействия ГПЦ с водой и этанолом использовали метод статической сорбции [12]. Применяли весовой вариант сорбционного метода со спиральными весами чувствительностью (4–6) $\times 10^2$ м/кг. Опыт проводили при 298 K и остаточном давлении воздуха 10^{-3} Па. Разность удельных химических потенциалов растворителя рассчитывали по уравнению

$$\Delta\mu_1 = \frac{RT\ln(p/p_s)}{M_1}, \qquad (1)$$

где p и p_s – давление пара растворителя над раствором и упругость насыщенного пара растворителя соответственно. M_1 – молярная масса сорбата.

Изменение химического потенциала ГПЦ вычисляли по уравнению Гиббса–Дюгема

$$\Delta\mu_2 = -\int_{\infty}^{\Delta\mu_1} (\omega_1/\omega_2)d(\Delta\mu_1) \qquad (2)$$

(ω_2 – массовая доля полимера). Зная $\Delta\mu_2$ и $\Delta\mu_1$, находили среднюю удельную энергию Гиббса смешения ГПЦ с растворителем:

$$\Delta g_m = \omega_2\Delta\mu_2 + \omega_1\Delta\mu_1 \qquad (3)$$

С помощью калориметра типа Тиана–Кальве ДАК-1-1 (объем камеры 10 см^3, чувствительность 0.71 В/Вт) измеряли при 298 K энтальпии растворения полимера $\Delta H_{\text{раств}}$ и энтальпии разбавления $\Delta H_{\text{разб}}$ заранее приготовленных гомогенных и гетерогенных смесей с растворителями заданной массовой концентрации ω_2, которые готовили непосредственно в калориметрических ампулах либо добавлением растворителя (при больших концентрациях), либо сорбцией его паров (при малых концентрациях). Для достижения равновесия смеси термостатировали в течение нескольких недель. Калориметрический опыт заключался в измерении количества тепла, выделяющегося или поглощающегося при взаимодействии смесей с большим избытком растворителя при периодическом перемешивании. Относительная погрешность определения тепловых эффектов не превышала 2%.

По термохимическому циклу Тагер–Домбек [12, 13] рассчитывали энтальпии Δh_m смешения

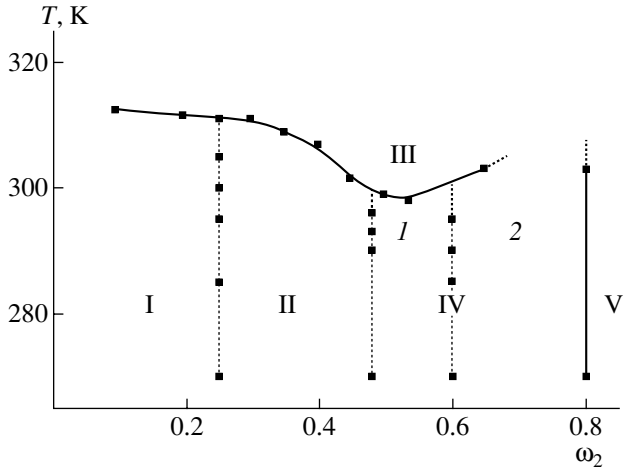


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы ГПЦ–вода. Пояснения в тексте.

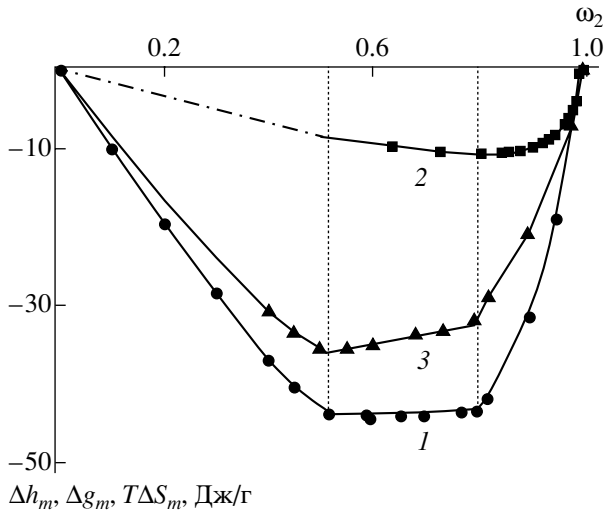


Рис. 3. Концентрационные зависимости энтальпии Δh_m (*1*), энергии Гиббса Δg_m (*2*) и энтропии $T\Delta S_m$ смешения ГПЦ с водой (*3*).

ГПЦ с растворителями во всей области составов при 298 K.

$$\Delta h_m = \omega_2(\Delta H_{\text{раст}} - \Delta H_{\text{разб}}) \quad (4)$$

Энтропию смешения находили по уравнению

$$T\Delta S_m = \Delta h_m - \Delta g_m \quad (5)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Система ГПЦ–вода

Водные растворы большинства полимеров, и ГПЦ в частности, относятся к системам с сильными электронодонорными (водородными) взаимосвязями. При этом сама вода является специфическим растворителем с очень развитой вследствие образования водородных связей структурой, зависящей от природы и концентрации растворенного в ней вещества [14]. На рис. 2 представлена фазовая диаграмма системы ГПЦ–вода. В основном она согласуется с фазовыми диаграммами этой системы, приведенными в обзоре [1] и работах [5, 6]. На диаграмме можно выделить пять областей: I – область существования изотропных прозрачных растворов, II – область сосуществования изотропной и анизотропной фаз (растворы прозрачны), III – область аморфного расслаивания при нагревании с выпадением анизотропного осадка белого цвета, IV – область полностью анизотропных, опалесцирующих по всему объему растворов (*1* – неокрашенных, *2* – окрашенных в синий цвет, что типично для жидких кристаллов холестерического типа [15]). Согласно литературным данным [5], при концентрации ГПЦ $\omega_2 \sim 0.8$ раствор переходит в кристаллосольват (область V).

На рис. 3 показана концентрационная зависимость энергии Гиббса смешения в системе ГПЦ–вода при 298 K, рассчитанная с помощью уравнений (1)–(3) по данным о сорбции паров воды. В таблице приведены экспериментально измеренные величины энтальпии разбавления предварительно приготовленных растворов ГПЦ. Видно, что для всех концентраций энтальпия разбавления отрицательна, что свидетельствует об энергетически сильном взаимодействии между компонентами. Эти данные были использованы для расчета энтальпии смешения Δh_m ГПЦ с водой во всей области составов при 298 K по уравнению (4). Концентрационная зависимость Δh_m также представлена на рис. 3. Там же приведена аналогичная зависимость для Δs_m, рассчитанная по уравнению (5). Видно, что все термодинамические функции смешения ГПЦ с водой отрицательны, т.е. смешение происходит экзотермически и сопровождается уменьшением энтропии. Соотношение энтальпийного и энтропийного вкладов таково, что энергия Гиббса смешения отрицательна во всей области составов.

Отрицательные значения всех трех термодинамических функций смешения с водой наблюда-

Энтальпии разбавления растворов ГПЦ при 298 K

Массовая доля ГПЦ в растворе ω_2	$\Delta H_{разб}$, Дж/г ГПЦ	Массовая доля ГПЦ в растворе ω_2	$\Delta H_{разб}$, Дж/г ГПЦ
вода		этанол	
0.1	–3.6	0.15	–2.7
0.22	–6.8	0.31	–5.8
0.33	–10.7	0.50	–8.1
0.42	–11.4	0.65	–9.9
0.51	–17.7	0.75	–11.5
0.52	–20.7	0.90	–12.1
0.60	–32.7	0.95	–12.3
0.61	–34.2	1.0	–11.5
0.71	–47.0		
0.80	–53.1		
0.83	–59		
0.89	–77.6		
0.90	–71.3		
0.98	–95.0		
1.0	–105.2		

ли и для растворов аморфных полимеров винилового ряда, имеющих в качестве заместителей азотсодержащие пятичленные циклы, которые способны к донорно-акцепторному взаимодействию с водой [16, 17]. Однако в отличие от этих полимеров ГПЦ содержит 10–15% кристаллической фазы и 80–85% застеклованной холестерической ЖК-фазы [7, 8]. Термодинамические функции смешения в подобных сложных системах принято рассматривать [18] как сумму нескольких вкладов, часть из которых обусловлена структурными изменениями компонентов, а часть – межмолекулярными взаимодействиями между ними. В случае ГПЦ структурные изменения могут быть связаны, во-первых, с изотермическим плавлением кристаллических доменов, что сопровождается ростом энтальпии и энтропии, во-вторых, с релаксацией метастабильной стеклообразной структуры ГПЦ, которая, как показано в работе [19], сопровождается значительным уменьшением энтальпии и энтропии.

Межмолекулярные взаимодействия ГПЦ с водой могут определяться как сольватацией макромолекул водой с образованием водородных связей между полимером и растворителем [1, 5], так и явлением "гидрофобной гидратации" самой воды [14]. Последняя заключается в уплотнении структуры воды при проникновении в пустоты ее структуры неполярных молекул или их фрагментов. Неполярными фрагментами в случае ГПЦ могут являться метильные и метиленовые группы полимера. В результате происходит уменьшение межмолекулярных расстояний в воде, усиление взаимодействия ее молекул, возрастание экзотермического эффекта и уменьшение энтропии за счет дополнительного структурирования. По-видимому, взаимодействия обоих типов вносят вклад в отрицательное значение энтальпии и энтропии смешения ГПЦ с водой. Преобладание того или другого вклада должно зависеть от концентрации системы и температуры. Именно с температурным плавлением уплотненной водной структуры вокруг гидрофобных фрагментов полимера связывают авторы работы [6] фазовое разделение системы ГПЦ–вода при повышении температуры.

На рис. 3 обращает на себя внимание практически линейный участок на концентрационной зависимости всех термодинамических функций смешения в области составов $0.5 < \omega_2 < 0.8$, т.е. в области существования анизотропной холестерической мезофазы ГПЦ–вода. Линейное изменение энтальпии смешения с составом системы известно как в случае смесей низкомолекулярных жидкостей, так и для смесей аморфных полимеров с растворителем или друг с другом. Его связывают с аморфным расслаиванием компонентов системы [20, 21]. Для ЖК-систем подобная зависимость обнаружена впервые. Выяснение причин такого поведения требует проведения дополнительных экспериментальных исследований. Однако уже сейчас можно высказать некоторые общие соображения. Согласно сведениям, приведенным в работе [5], при 293–298 K концентрации возникновения полностью анизотропных опалесцирующих растворов (50–55% ГПЦ) соответствует примерно 18 молекулам воды на звено полимера. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к уменьшению количества воды, приходящейся на звено ГПЦ. В результате при $\omega_2 = 0.76$ мономерному звену соответствует лишь 6 молекул воды, т.е. ~2 молекулы воды на гидроксильную группу звена полимера. При этом ГПЦ и вода образуют устойчивые кристаллогидраты, сохраняющиеся и при повышенных температурах в области III фазовой диаграммы [5].

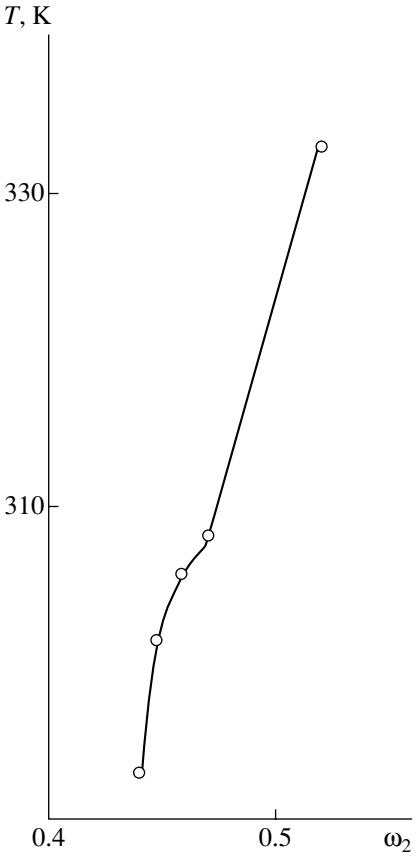


Рис. 4. Пограничная кривая системы ГПЦ–этанол.

В рассматриваемой области составов с ростом концентрации ГПЦ при комнатной температуре происходит, по данным ЯМР, локальное упорядочение молекул воды [22] и уменьшение шага надмолекулярной холестерической спирали [1]. По-видимому, эти эффекты определяются энтропийными причинами и существенно не влияют на энтальпию смешения. О слабом изменении энергии взаимодействия в системе в рассматриваемой области свидетельствуют, на наш взгляд, очень низкие, по данным [22], значения энтальпии перехода из холестерической мезофазы в области IV в состояние кристаллосольвата ГПЦ в области V (рис. 2).

Система ГПЦ–этанол

Этанол, как и вода, способен образовывать водородные связи. Однако вода обладает развитой пространственной структурой, а в этаноле существуют короткие цепочечные агрегаты. При этом, если в воде неспецифические взаимодействия составляют всего 7%, то в этаноле такие взаимодействия достигают 43% [14]. На рис. 4 приведен фрагмент фазовой диаграммы системы ГПЦ–этанол. Определенная пограничная кривая, отделяющая область изотропных растворов от анизотропных, удовлетворительно согласуется с литературными данными [1]. С повышением концентрации ГПЦ наблюдается переход к окрашенным анизотропным опалесцирующим растворам. Детально проследить изменение цвета растворов с ростом концентрации экспериментально не представлялось возможным, хотя хорошо известно, что в системе ГПЦ–этанол, как и в системе ГПЦ–вода, образуется холестерическая мезофаза [1]. В отличие от системы ГПЦ–вода растворы ГПЦ в этаноле не расслаиваются при нагревании в изученном диапазоне температур.

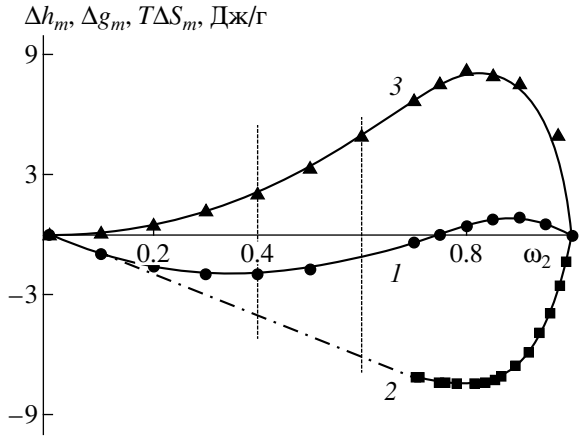


Рис. 5. Концентрационные зависимости энтальпии Δh_m (*1*), энергии Гиббса Δg_m (*2*) и энтропии $T\Delta S_m$ смешения ГПЦ с этанолом (*3*).

На рис. 5 приведена концентрационная зависимость энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса смешения ГПЦ с этанолом, рассчитанные по данным о сорбции образцом ГПЦ паров этанола. Из сопоставления величин термодинамических функций смешения ГПЦ с этанолом с аналогичными функциями системы ГПЦ–вода можно выделить два отличия. Во-первых, зависимость $\Delta h_m = f(\omega_2)$ системы ГПЦ–этанол является знакопеременной: в области концентрации полимера до $\omega_2 = 0.75$ величины Δh_m отрицательны, в области более высоких концентраций – положительны. При этом значения тепловых эффектов оказываются по абсолютной величине в десятки раз ниже, чем в случае системы ГПЦ–вода. Во-вторых, в отличие от водных растворов ГПЦ, но по-

добно растворам аморфных неполярных гибкоцепных полимеров [12], общая энтропия смешения $T\Delta S_m$ растворов ГПЦ в этаноле положительна во всей области составов.

Интегральные термодинамические функции смешения для системы ГПЦ–этанол подвержены влиянию тех же факторов, что и рассмотренные выше для водных растворов ГПЦ за исключением сольвофобных эффектов, которые для этанола не характерны из-за отсутствия развитой пространственной сетки Н-связей и значительной доли неспецифических взаимодействий. По-видимому, это обстоятельство является решающим для столь существенных различий в величинах и знаках энтальпии и энтропии смешения. Если, как было отмечено выше, растворение ГПЦ в воде носит энтальпийный характер, то растворение ГПЦ в этаноле обусловлено в основном увеличением энтропии системы. Происходит разупорядочение полимера при проникновении молекул растворителя в его ЖК-структуру. Поскольку для эфиров целлюлозы характерно заметное повышение гибкости цепи с ростом температуры [23], вероятно, данный фактор также способствует переходу растворов ГПЦ в этаноле из анизотропного ЖК-состояния в состояние изотропной жидкости при нагревании. Кривые на рис. 5 в диапазоне составов $0.4 < \omega_2 < 0.6$ включают прямолинейный участок. Из сопоставления с рис. 4 следует, что при 298 K и $\omega_2 \sim 0.4$ в растворах ГПЦ начинают образовываться жидкие кристаллы. Следовательно, горизонтальный участок кривых рис. 5, как и для системы ГПЦ–вода, может быть связан с возникновением жидких кристаллов в растворах.

Из полученных данных следует, что растворение ГПЦ в этаноле обусловлено в основном увеличением энтропии системы, т.е. определяется разупорядочением полимера, происходящим при проникновении молекул растворителя в его структуру. Таким образом, замена атома водорода на группу C_2H_5 в молекулах растворителя при переходе от воды к этанолу меняет механизм растворения ГПЦ с энергетического на энтропийный. Это связано, по-видимому, с тем, что молекулы этанола из-за наличия этильного радикала образуют меньше водородных связей как с полимером, так и с соседними молекулами растворителя.

Авторы благодарят Л.К. Голову за внимание к работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Куличихин В.Г., Голова Л.К.* // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
2. *Gray D.G.* // J. Appl. Polym. Sci., Polym. Symp. 1983. V. 37. P. 179.
3. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. Малкина А.Я., Папкова С.П. М.: Химия, 1980.
4. *Папков С.П., Куличихин В.Г.* Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
5. *Fisher H., Murray M., Keller A., Odell J.A.* // J. Mater. Sci. 1995. V. 30. № 23. P. 4624.
6. *Fortin S., Charlet G.* // Macromolecules. 1989. V. 22. № 5. P. 2286.
7. *Shimura K., White J.L., Feller J.F.* // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. № 7. P. 2165.
8. *Charlet G., Gray D.G.* // Macromolecules. 1987. V. 20. № 1. P. 33.
9. *Вайсбергер М., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
10. *Иоффе Б.В.* Рефрактометрические методы в химии. Л.: Химия, 1974.
11. *Вшивков С.А., Русинова Е.В.* Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2001.
12. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
13. *Тагер А.А., Домбек Ж.* // Коллоид. журн. 1953. Т. 15. № 1. С. 69.
14. *Белоусов В.П., Панов М.Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983.
15. *Капустин А.П.* Экспериментальные методы исследования жидких кристаллов. М.: Наука, 1978.
16. *Тагер А.А., Сафронов А.П., Лопырев В.А., Ермакова Т.Г., Татарова Л.А., Кашик Т.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2421.
17. *Тагер А.А., Сафронов А.П., Шарина С.В., Галаев И.Ю.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 529.

18. *Сафронов А.П., Суворова А.И., Королева Е.В.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 2. С. 275.

19. *Safronov A.P., Adamova L.V.* // Polymer. 2002. V. 43. № 10. P. 2653.

20. *Белоусов В.П., Морачевский А.Г.* Теплоты смешения жидкостей. Л.: Химия, 1970.

21. *Тагер А.А., Бессонов Ю.С.* // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2383.

22. *Werbowyj R.S., Gray D.G.* // Macromolecules. 1980. V. 13. № 1. P. 69.

23. *Guido S.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 13. P. 4530.

Thermodynamics of Liquid-Crystalline Solutions of Hydroxypropyl Cellulose in Water and Ethanol

S. A. Vshivkov[a], L. V. Adamova[a], E. V. Rusinova[a], A. P. Safronov[a], V. E. Dreval'[b], and A. G. Galyas[a]

[a] *Ural State University, pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia*

[b] *Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

e-mail: sergey.vshivkov@usu.ru

Abstract—Phase diagrams were constructed and comprehensive thermodynamic analysis was performed for hydroxypropyl cellulose–water and hydroxypropyl cellulose–ethanol systems with the use of the static sorption, calorimetry, cloud-point, polarization microscopy, and X-ray diffraction analysis techniques and the measurement of transmitted polarized light intensity. The concentration dependences of the enthalpy, entropy, and Gibbs energy of the formation of liquid-crystalline phases in the systems were determined. It was found that the formation of liquid-crystalline solutions of hydroxypropyl cellulose in water is associated with the energy term of interaction between the components and that in ethanol solutions is due to changes in combinatorial entropy.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 5, с. 874–883

УДК 541(64+49):547.39

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СОПОЛИМЕРА 2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ И ВИНИЛОВОГО ЭФИРА МОНОЭТАНОЛАМИНА С ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ[1]

© 2007 г. Е. М. Шайхутдинов, С. Х. Хусаин, К. Ж. Абдиев, Н. Ж. Сейткалиева

Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева
050013 Алматы, ул. Сатпаева, 22

Поступила в редакцию 11.04.2006 г.
Принята в печать 20.12.2006 г.

Радикальной сополимеризацией синтезирован новый водорастворимый полиэлектролит – сополимер 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия и винилового эфира моноэтаноламина. Обнаружена типичная для полиэлектролитов зависимость приведенной вязкости растворов сополимера от концентрации. Определена относительная активность мономеров, которая свидетельствует о более низкой реакционноспособности винилового эфира моноэтаноламина по сравнению с 2-акриламидо-2-метилпропансульфонатом натрия. Исследовано комплексообразование полученного сополимера с полиакриловой кислотой и поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлоридом. Установлено, что сополимер проявляет свойства полиамфолита и способен образовывать интерполимерные комплексы как с поликатионами, так и с полианионами. Показано, что поликомплекс сополимера с полиакриловой кислотой имеет развернутую структуру из-за наличия сульфонатных групп, не вступивших в реакцию комплексообразования, а комплекс сополимера с поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлоридом компактизирован за счет усиления гидрофобных взаимодействий, и размеры его частиц составляют порядка 80 нм.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к синтезу новых высокомолекулярных соединений на основе производных акриламида обусловлен непрерывным расширением области их применения в качестве высокоэффективных загустителей, флокулянтов, структурообразователей почв, абсорбентов, регуляторов реологических свойств буровых растворов, пленкообразователей для фармацевтических препаратов пролонгированного действия и т.д. [1–4].

Среди производных акриламида особое внимание привлекают 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота и ее соли, на основе которых можно синтезировать различные водорастворимые сополимеры [5, 6].

Для осуществления реакции сополимеризации с натриевой солью 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты (**Na-АМС**) в качестве второго сомономера нами выбран простой виниловый эфир – виниловый эфир моноэтаноламина (**ВЭМЭА**). Следует отметить, что в литературе отсутствуют данные по исследованию сополимеризации Na-АМС с простыми виниловыми эфирами. В нашем случае ВЭМЭА представляет особый интерес из-за содержания в составе функциональной аминогруппы, способной вступать в мягких условиях в различные реакции с образованием новых ценных высокомолекулярных соединений [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения мономера Na-АМС использовали 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту (**Н-АМС**) (содержание основного компонента не менее 99 мас. %) производства “Avocado Research Chemicals Ltd.” (Швейцария) без дополнительной очистки.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (код проекта 3.657. Ф.03) по фундаментальным исследованиям.

E-mail: sarah_khussain@mail.ru (Хусаин Сара Хусаиновна).

ВЭМЭА очищали вакуумной перегонкой ($T_{кип}$ = 45–46°C/1.333 кПа, n_D^{20} = 1.4357).

Радикальную сополимеризацию Na-АМС и ВЭМЭА проводили в инертной среде при температуре 60°C и различных мольных соотношениях исходных мономеров в водном растворе (pH 9) в присутствии окислительно-восстановительного инициатора – эквимольной смеси гидросульфита натрия и персульфата калия. Масса инициатора составляла 0.1% от суммарной массы мономеров.

Относительную скорость реакции сополимеризации находили дилатометрическим методом на начальных степенях превращения мономеров. Конверсия не превышала 10%.

Полученный сополимер двукратно переосаждали ацетоном и сушили до постоянной массы под вакуумом при 40°C.

Состав сополимера определяли методами ИК-спектроскопии и потенциометрического титрования на иономере ЭВ-74 с применением стеклянного и хлорсеребряного электродов.

Полиакриловую кислоту (**ПАК**) (г. Дзержинск) с $M = 4.5 \times 10^5$ очищали переосаждением из диоксанового раствора петролейным эфиром.

Промышленный образец поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида (**ПМААХ**) (г. Стерлитамак) с $M = 7 \times 10^4$ очищали переосаждением из водного раствора ацетоном и сушили при комнатной температуре под вакуумом.

Вязкость растворов полимеров в воде и в растворе NaCl измеряли в вискозиметре Уббелоде при 25°C.

ИК-спектры сополимеров и их комплексов снимали на спектрометре "Avator 370 CsJ" с Фурье-преобразователем в диапазоне частот 400–4000 $см^{-1}$. Спектры ПАК, сополимера Na-АМС–ВЭМЭА и их комплекса получали от порошковых препаратов с CsJ. Спектры поликомплекса сополимера Na-АМС–ВЭМЭА с ПМААХ измеряли на образцах, препарированных в вазелиновом масле в окнах KRS-5.

Оптическую плотность D растворов смесей полимеров определяли на спектрофотометре СФ-16 при длине волны падающего света, равной 600 нм.

Свежеприготовленные водные растворы полимеров использовали в течение двух дней. Поликомплексы полимеров получали путем постепенного добавления раствора одного полимера в раствор второго при интенсивном перемешивании и оставляли на 24 ч для установления равновесного состояния при комнатной температуре, после чего измеряли вязкость и pH раствора.

При расчете концентрации растворов ПАК и ПМААХ использовали ММ повторяющегося мономерного звена полимера (осново-моль/л), а в случае сополимера Na-АМС–ВЭМЭА – усредненную молекулярную массу $M_{ср}$ повторяющихся мономерных звеньев:

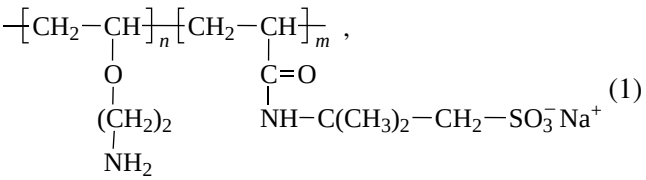
$$M_{ср} = M_{Na\text{-}AMC}\nu_{Na\text{-}AMC} + M_{ВЭМЭА}\nu_{ВЭМЭА},$$

где M и ν – ММ и мольная доля мономерного звена в составе сополимера соответственно.

В смесях с полиэлектролитами относительную концентрацию сополимера выражали также как отношение мольной концентрации активного мономерного звена (Na-АМС или ВЭМЭА), участвующего в реакции интерполиэлектролитного взаимодействия, к мольной концентрации другого полимера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Радикальной сополимеризацией нами получен новый линейный водорастворимый сополимер Na-АМС–ВЭМЭА с общей формулой


(1)

что подтверждается данными ИК-спектроскопии, потенциометрического и вискозиметрического титрования.

В ИК-спектрах сополимера имеются широкие полосы поглощения в области 3455 и 1651 $см^{-1}$, характерные для валентных и деформационных колебаний групп NH_2 [8]. В области 1248–1044 $см^{-1}$ обнаруживаются полосы поглощения, характерные для сульфонатных групп.

Состав сополимеров, определенный потенциометрическим титрованием (таблица), свидетель-

Влияние соотношения мономеров в исходной смеси на относительную скорость реакции сополимеризации $\upsilon_{отн}$, состав сополимера Na-АМС–ВЭМЭА и характеристическую вязкость раствора в 0.1 моль/л NaCl (T = 298 K)

Состав исходной смеси, мол. %		Состав сополимера, мол. %		[η], дл/г	$\upsilon_{отн}$
ВЭМЭА	Na-АМС	ВЭМЭА	Na-АМС		
25.0	75.0	17.5	82.5	3.05	6.6
50.0	50.0	21.2	78.8	2.10	5.3
60.0	40.0	23.4	76.6	0.91	4.0
75.0	25.0	37.5	62.5	0.90	3.2

ствуют о том, что при любых исходных соотношениях мономеров образуется сополимер, обогащенный звеньями Na-АМС (M_2). Доля ВЭМЭА (M_1) в составе сополимера растет с повышением его доли в исходной реакционной смеси, однако не превышает 40 мол. %.

Методом Майо-Льюиса были рассчитаны константы сополимеризации мономеров (r_1 = 0.06, r_2 = 1.2). Их значения свидетельствуют о меньшей реакционной способности ВЭМЭА по сравнению с Na-АМС, так что при сополимеризации растущий радикал, оканчивающийся на звено ВЭМЭА, преимущественно взаимодействует с мономером Na-АМС. Следует отметить, что найденное значение r_1 очень близко к относительной активности ВЭМЭА при его радикальной сополимеризации со стиролом [9] и метакриловой кислотой [10]. Такая низкая реакционная способность радикалов ВЭМЭА при сополимеризации с другими виниловыми мономерами объясняется тем, что кислород простого винилового эфира не имеет свободных стабильных орбит, в результате чего невозможна резонансная стабилизация между виниловым радикалом и кислородом [11].

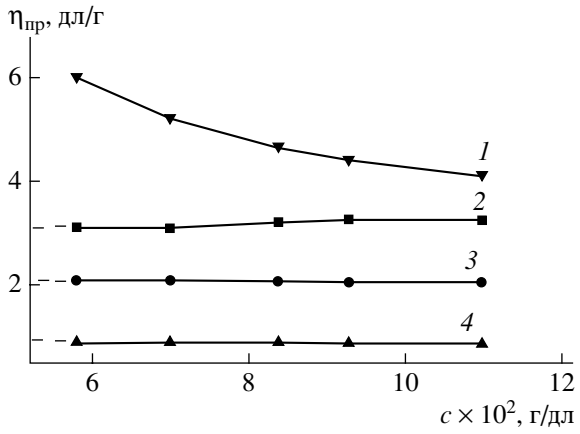


Рис. 1. Приведенная вязкость раствора сополимера Na-АМС–ВЭМЭА в воде (*1*) и в 0.1 моль/л NaCl (*2–4*) в зависимости от концентрации полимера. Содержание ВЭМЭА в сополимере 17.5 (*1*, *2*), 21.2 (*3*) и 37.5 мол. % (*4*).

На рис. 1 представлены зависимости приведенной вязкости раствора сополимера Na-АМС–ВЭМЭА в воде и в 0.1 моль/л NaCl от концентрации полимера. Очевидно, что в водных растворах сополимера с ростом концентрации наблюдается уменьшение вязкости (кривая *1*), в то время как в 0.1 моль/л растворе NaCl приведенная вязкость увеличивается, причем зависимость имеет линейный характер (кривые *2–4*). Эти результаты свидетельствуют о том, что полученный сополимер является типичным полиэлектролитом.

Следует отметить, что повышение содержания мономера ВЭМЭА в составе сополимера приводит к уменьшению характеристической вязкости сополимера в растворе NaCl (таблица). Это можно объяснить большей гидрофобностью мономера ВЭМЭА по сравнению с мономером Na-АМС, в результате чего с ростом содержания мономера ВЭМЭА в составе сополимера повышается гидрофобность макромолекул и усиливается компактизация макроцепи.

Для определения константы диссоциации аминогрупп были обработаны данные потенциометрического титрования водного раствора сополимера Na-АМС–ВЭМЭА раствором HCl (рис. 2) с помощью уравнения Гендерсона–Хассельбаха и построена зависимость pK от степени диссоциации (рис. 3). Экстраполируя зависимость pK–α до пересечения с осью ординат (при α = 0), находили значение кажущейся константы диссоциации аминогрупп, которое составило pK = pK_w – pK (при α = 0) = 14.0 – 10.8 = 3.2 (K_w – ионное произведение воды).

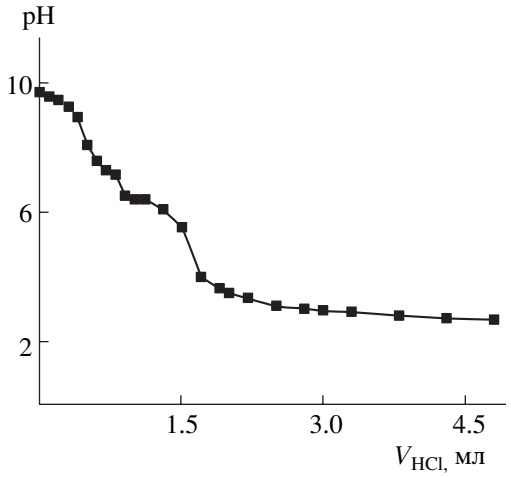


Рис. 2. Кривая потенциометрического титрования водного раствора сополимера Na-АМС–ВЭМЭА раствором HCl с концентрацией 0.01 моль/л. Концентрация сополимера 4×10^{-4} г/мл. Исходный объем раствора 10 мл.

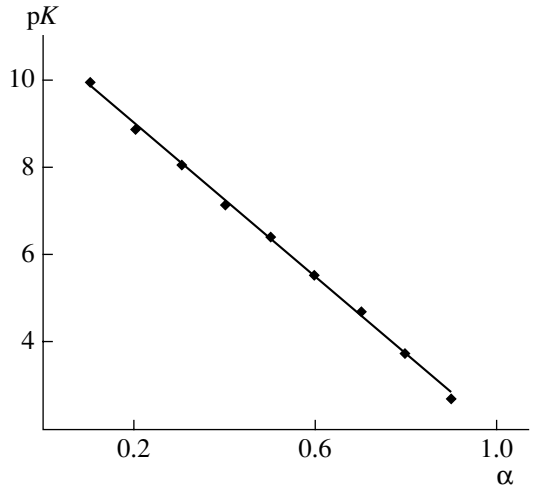
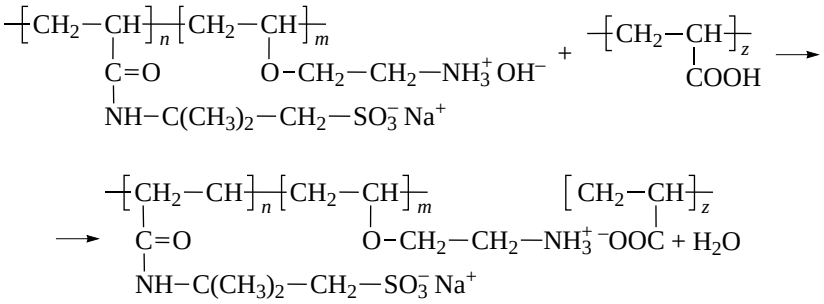


Рис. 3. Зависимость от степени ионизации pK сополимера Na-АМС–ВЭМЭА, содержащего 61 мол. % Na-АМС.

Комплексообразование сополимера Na-АМС–ВЭМЭА с полиэлектролитами в водных растворах

Как известно, для модификации свойств полимеров и расширения возможностей их практического применения все чаще используют интерполимерные реакции, приводящие к образованию полимер-полимерных комплексов (поликомплексов) [4, 12–14]. Кроме того, знание закономерностей изменения свойств полимеров в ходе интерполимерных реакций открывает широкую перспективу целенаправленного регулирования их физико-химических и поверхностных свойств.

В настоящей работе исследовано комплексообразование сополимера Na-АМС–ВЭМЭА с ПАК (полианион) и ПМААХ (поликатион). На рис. 4 показано изменение pH и приведенной вязкости раствора ПАК при добавлении сополимера Na-АМС–ВЭМЭА. Видно, что при введении сополимера pH раствора поликислоты увеличивается, а приведенная вязкость падает. Такое изменение pH можно объяснить следующим образом. В водном растворе аминные группы сополимера присоединяют молекулы воды, образуя гидроксоаммониевые группы. При добавлении сополимера в раствор ПАК эти аммониевые группы взаимодействуют с карбоксильными группами поликислоты по кислотно-основному механизму:



(2)

Поликомплекс

Очевидно, что в результате межмакромолекулярного взаимодействия концентрация ионов водорода в растворе ПАК будет уменьшаться, pH раствора увеличиваться (рис. 4, кривая *1*). С другой стороны, блокирование карбоксильных групп поликислоты в ходе комплексообразования вызывает

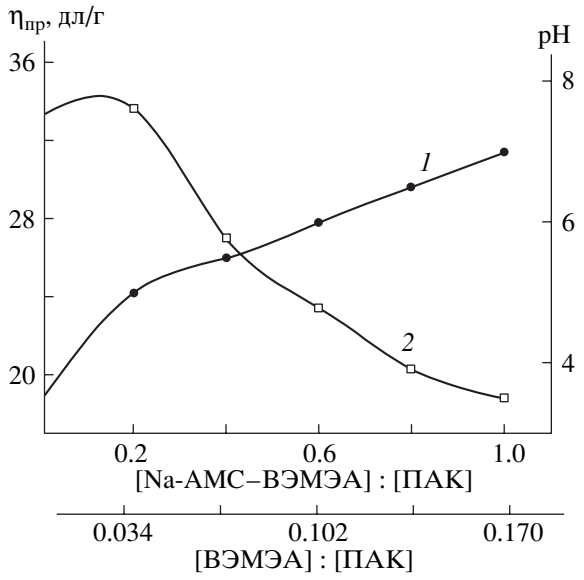


Рис. 4. Зависимости pH (*1*) и приведенной вязкости (*2*) водного раствора ПАК от относительной концентрации добавленного сополимера Na-АМС–ВЭМЭА (содержание Na-АМС 83 мол. %). [ПАК] = 5×10^{-3} осново-моль/л. T = 298 K.

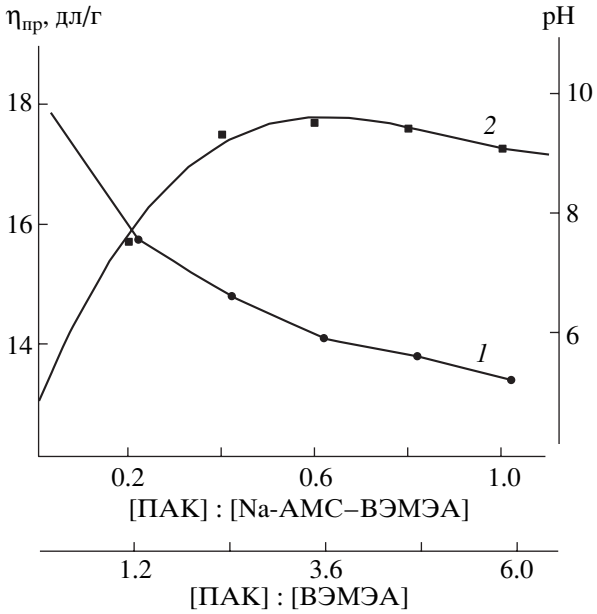


Рис. 5. Зависимости pH (*1*) и приведенной вязкости (*2*) водного раствора сополимера Na-АМС–ВЭМЭА (содержание Na-АМС 83 мол. %) от относительной концентрации добавленной ПАК. [Na-АМС–ВЭМЭА] = 5×10^{-3} осново-моль/л. T = 298 K.

рост гидрофобности макромолекул, что в конечном итоге приводит к усилению компактизации цепи поликислоты, и тем самым, к уменьшению вязкости раствора (рис. 4, кривая *2*).

На рис. 5 представлены результаты потенциометрического и вискозиметрического титрования раствора сополимера Na-АМС–ВЭМЭА раствором ПАК. Водный раствор сополимера имеет щелочную среду (pH 9.8), что обусловлено присутствием основных аминогрупп в составе полимера. При добавлении поликислоты в раствор сополимера аминогруппы последнего взаимодействуют с карбоксильными группами ПАК по кислотно-основному механизму, согласно схеме (2). Это приводит к снижению pH (кривая *1*) вследствие уменьшения концентрации гидроксидионов и к увеличению вязкости раствора сополимера (кривая *2*). Повышение приведенной вязкости раствора сополимера с ростом относительной концентрации ПАК в смеси можно объяснить тем, что макромолекула сополимера в своем составе имеет как положительно заряженные (аминогруппы), так и отрицательно заряженные (сульфонатные) функциональные группы. В водной среде эти группы могут взаимодействовать между собой, блокируя друг друга (внутримолекулярные солевые связи). Так как в составе сополимера мольное содержание сульфонатных групп (83 мол. %) в несколько раз превышает количество аминогрупп (17 мол. %), макромолекулы сополимера в целом заряжены отрицательно. Следовательно, можно предположить, что при добавлении ПАК в раствор сополимера Na-АМС–ВЭМЭА карбоксильные группы поликислоты конкурентно взаимодействуют с аминогруппами сополимера. В результате этого внутримолекулярные солевые связи в макромолекулах сополимера разрушаются и вместо них появляются межмакромолекулярные солевые связи между аминогруппами сополимера и карбоксильными группами поликислоты. Это ведет к росту доли свободных отрицательно заряженных сульфонатных групп вдоль макроцепи сополимера, разворачиванию клубка сополимера и увеличению вязкости раствора. А свободные от интерполимерных взаимодействий сульфонатные группы обеспечивают растворимость поликомплекса в воде.

На образование полимерных комплексов между полиэлектролитами указывают также данные ИК-спектроскопии ПАК и ее смеси с сополимером Na-АМС–ВЭМЭА (рис. 6). Порошковые об-

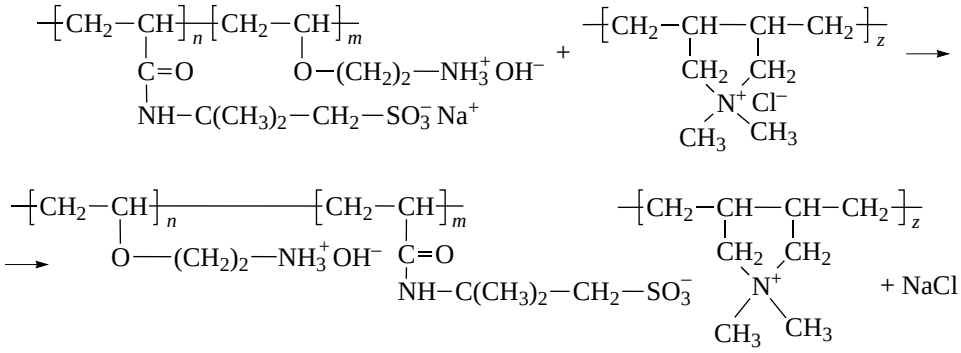
разцы для измерения спектра поликомплекса ПАК–сополимер получены путем выпаривания водного раствора смеси полиэлектролитов с мольным составом n = [ПАК] : [Na-АМС–ВЭМЭА] = 0.5 при комнатной температуре под вакуумом.

В спектре ПАК обнаруживается характеристическая полоса поглощения групп C=O при частоте колебания 1712 $см^{-1}$ и широкая полоса поглощения в области частот 2670–3135 $см^{-1}$, характерная для гидроксидных групп кислоты.

А в спектре смеси ПАК с сополимером характеристическая полоса поглощения групп C=O смещена в сторону более высоких частот (1715 $см^{-1}$) и интенсивность несколько снижена. В спектре смеси также присутствует широкая полоса поглощения в области частот 1044–1218 $см^{-1}$, характерная для групп S=O [8]. Эти изменения в спектрах свидетельствуют о взаимодействии сополимера Na-АМС–ВЭМЭА с ПАК.

На рис. 7 представлены зависимости pH, приведенной вязкости и оптической плотности водного раствора сополимера Na-АМС–ВЭМЭА от относительной концентрации добавленного ПМААХ. Видно, что при постепенном увеличении относительной концентрации ПМААХ в смеси наблюдается уменьшение pH и приведенной вязкости раствора сополимера (кривые *1*, *2*) и монотонный рост оптической плотности раствора смеси (кривая *3*).

Указанные эффекты объясняются тем, что при добавлении ПМААХ в раствор сополимера, вероятно, происходит электростатическое взаимодействие сульфонатных групп сополимера с четвертичными аммониевыми группами ПМААХ по следующей схеме:



(3)

Поликомплекс

В результате блокирования отрицательно заряженных сульфонатных групп усиливаются гидрофобные взаимодействий между углеводородными радикалами макромолекул, что приводит к уменьшению приведенной вязкости раствора сополимера. Гидрофобизация макромолекул поликомплекса сопровождается ухудшением их растворимости, о чем свидетельствует повышение оптической плотности раствора сополимера по мере роста относительной концентрации ПМААХ в смеси (рис. 7, кривая *3*). Незначительное уменьшение pH раствора сополимера (рис. 7, кривая *1*) при добавлении ПМААХ, по-видимому, обусловлено снижением степени ионизации аминогрупп сополимера в составе поликомплекса вследствие образования компактной макромолекулярной структуры.

Изменение pH, приведенной вязкости и оптической плотности водного раствора ПМААХ при добавлении сополимера Na-АМС–ВЭМЭА представлено на рис. 8. В этом случае наблюдается уменьшение вязкости, увеличение оптической плотности и незначительное повышение pH раствора ПМААХ с повышением относительной концентрации добавленного сополимера. Небольшой рост pH раствора полиоснования по мере увеличения концентрации сополимера можно считать результатом ионизации аминогрупп сополимера, входящего в состав поликомплекса.

Об образовании комплекса (сополимер Na-АМС–ВЭМЭА)–ПМААХ свидетельствуют также данные ИК-спектроскопии (рис. 9). В спектре сополимера обнаружены полосы поглощения ва-

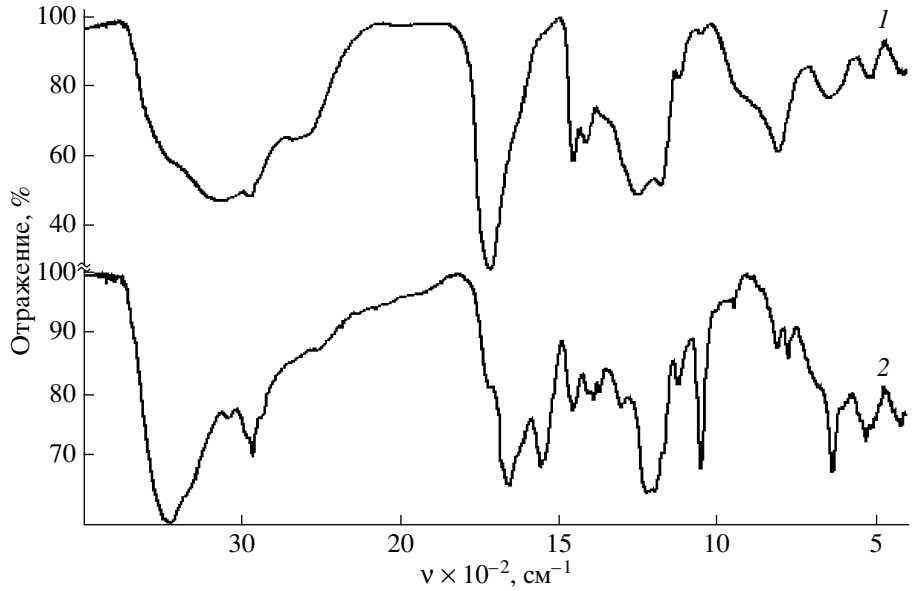


Рис. 6. ИК-спектры ПАК (*1*) и ее смеси с сополимером Na-АМС–ВЭМЭА (*2*). Состав смеси полиэлектролитов n = [ПАК] : [Na-АМС–ВЭМЭА] = 0.5.

лентных колебаний групп O–H и N–H с максимумами при 3315 и 3417 см$^{-1}$. Полосы поглощения, проявляющиеся при 1607 и 1659 см$^{-1}$, можно отнести к карбонильным (C=O) группам. В спектре ПМААХ полоса поглощения валентных колебаний, соответствующая четвертичным аммониевым и гидроксидным группам, наблюдается при 3404 см$^{-1}$. В спектре смеси сополимера с ПМААХ

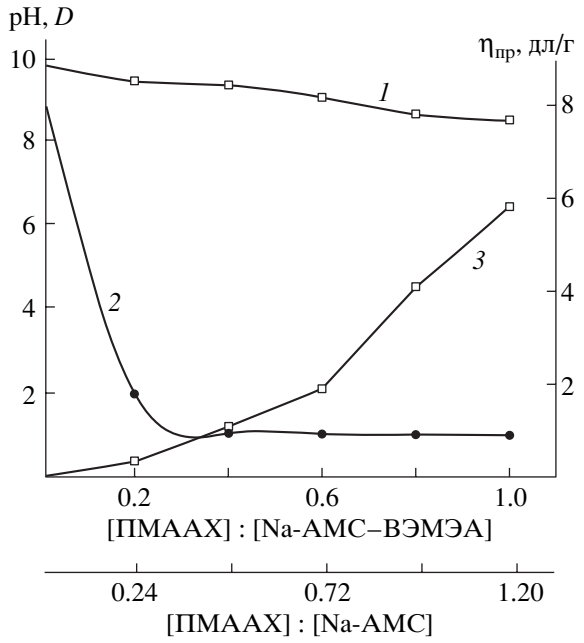


Рис. 7. Зависимости pH (*1*), приведенной вязкости (*2*) и оптической плотности (*3*) водного раствора сополимера Na-АМС–ВЭМЭА (содержание Na-АМС 83 мол. %) от относительной концентрации добавленного ПМААХ. [Na-АМС–ВЭМЭА] = 5×10^{-3} осново-моль/л. T = 298 K.

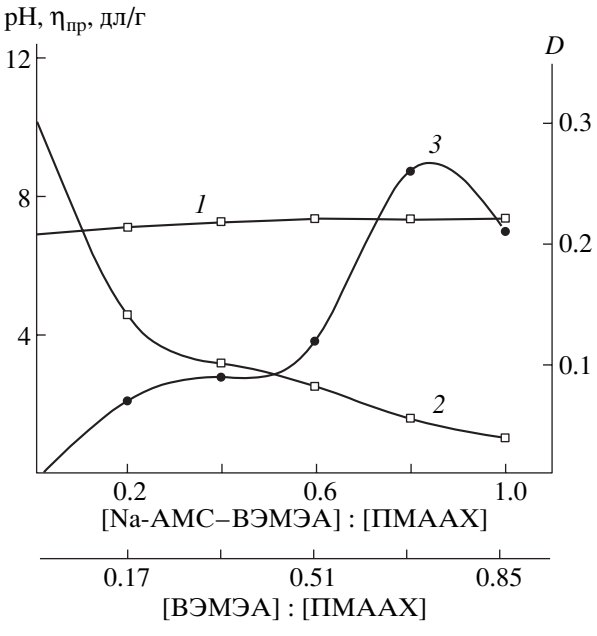


Рис. 8. Зависимости pH (*1*), приведенной вязкости (*2*) и оптической плотности (*3*) водного раствора смеси ПМААХ от относительной концентрации добавленного сополимера Na-АМС–ВЭМЭА (содержание Na-АМС 83 мол. %). [ПМААХ] = 5×10^{-3} осново-моль/л. T = 298 K.

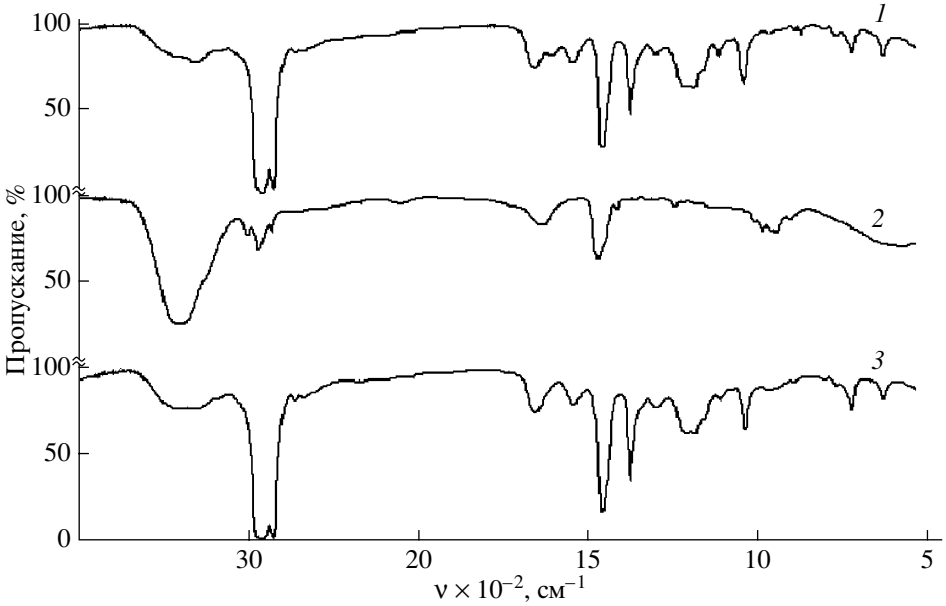


Рис. 9. ИК-спектры сополимера Na-АМС–ВЭМЭА (*1*), ПМААХ (*2*) и их смеси (*3*). Состав смеси n = [ПМААХ] : [Na-АМС–ВЭМЭА] = 0.5.

присутствует характеристическая полоса поглощения группы C=O сополимера (1657 $см^{-1}$), а полосы аминогрупп смещены в область меньших частот (3411 и 3312 $см^{-1}$). Кроме того, в спектре смеси полимеров отсутствует полоса поглощения при 1607 $см^{-1}$, характерная для индивидуального сополимера. Указанные изменения в спектрах сополимера подтверждают образование полиэлектролитного комплекса между сополимером Na-АМС–ВЭМЭА и ПМААХ.

Из турбидиметрических данных определен размер частиц полиэлектролитного комплекса сополимера Na-АМС–ВЭМЭА с ПМААХ. Известно, что если размер дисперсных частиц составляет от 1/10 до 1/3 длины световой волны и показатели преломления частиц и среды не сильно отличаются, то для описания светорассеяния в системе можно применить эмпирическое уравнение Геллера [15]:

$$D = k\lambda^{-n}, \qquad (4)$$

где D – оптическая плотность, λ – длина волны падающего света, k – константа, не зависящая от длины волны света, n – показатель степени длины волны света. Уравнение (4) применимо при очень малых концентрациях дисперсной фазы. В данном случае концентрация полимеров составляет 5×10^{-3} осново-моль/л.

Значение показателя степени n в уравнении (4) зависит от соотношения между радиусом частиц r и длиной волны падающего света, характеризуемого параметром Z:

$$Z = 8\pi r/\lambda \qquad (5)$$

Между значением показателя степени и параметром Z существует обратная линейная зависимость (рис. 10) [15].

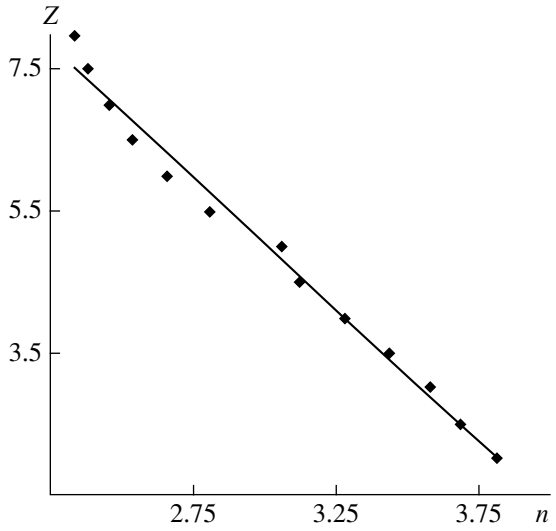


Рис. 10. Зависимость показателя степени n в уравнении Геллера от параметра Z [15].

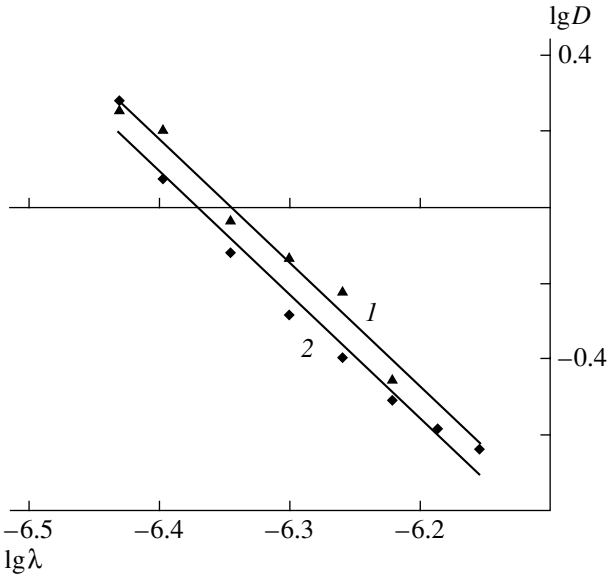


Рис. 11. Зависимости lg$D$ от lgλ для поликомплекса (сополимер Na-АМС–ВЭМЭА)–ПДМДААХ, полученного при добавлении ПМААХ в раствор сополимера (состав смеси n = = [ПМААХ] : [Na-АМС–ВЭМЭА] = 0.4; [Na-АМС–ВЭМЭА] = 5×10^{-3} осново-моль/л) (*1*) и при добавлении сополимера в раствор ПМААХ (состав смеси n = [Na-АМС–ВЭМЭА] : [ПМААХ] = 0.8; [ПМААХ] = 5×10^{-3} осново-моль/л) (*2*).

На рис. 11 представлены зависимости логарифма оптической плотности от логарифма длины волны падающего света для водного раствора поликомплекса, полученного путем добавления раствора ПМААХ в раствор сополимера Na-АМС–ВЭМЭА (кривая *1*) и путем добавления раствора сополимера в раствор ПМААХ (кривая *2*). Из графика найдено значение тангенса угла наклона прямой lg$D$–lgλ, которое составило для первой прямой –3.2. Из зависимости Z от n (рис. 10) определено значение параметра $Z = 4.2$ и по уравнению (5) рассчитан средний радиус частиц поликомплекса (Na-АМС–ВЭМЭА)–ПМААХ, который оказался равным 80 нм. При этом за длину волны падающего света брали среднеарифметическую длину волны пропущенного через раствор света (485 нм).

Для поликомплекса, полученного путем добавления раствора сополимера в раствор ПМААХ, параметры светорассеяния, определенные графически, имели следующие значения: $n = -3.3$ и $Z = 4.1$. Соответственно радиус частиц поликомплекса r = 79 нм. Следовательно, можно предположить, что размер частиц поликомплекса (сополимер Na-АМС–ВЭМЭА)–ПМААХ не зависит от пути его получения. Это возможно в том случае, если независимо от состава смеси полимеров образуется поликомплекс с постоянным составом, т.е. стехиометричный интерполимерный комплекс [16, 17].

Таким образом, можно заключить, что сополимер Na-АМС–ВЭМЭА в водных растворах ведет себя как полиамфолит и способен взаимодействовать как с катионными, так и с анионными полиэлектролитами [18], причем благодаря усилению внутри- и межмакромолекулярных гидрофобных взаимодействий в ходе интерполимерных реакций частицы поликомплекса имеют компактную структуру.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полиакриламид / Под ред. Куренкова В.Ф. М.: Химия, 1992.
2. *Куренков В.Ф.* // Соросовский образоват. журн. 1997. № 7. С. 57.
3. *Куренков В.Ф.* // Соросовский образоват. журн. 1997. № 5. С. 48.
4. *Куренков В.Ф., Шевцова С.А., Антонович О.А., Hartan Hans-Georg, Лобанов Ф.И.* // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. Тематический раздел: Химическая технология. 2004. Т. 5. № 3. С. 39. (Интернет журнал).
5. *Kurenkov V.F., Kolesnikova I.Yu., Solov'ev D.A.* // J. Appl. Chem. 2001. V. 74. № 3. P. 501.
6. *Kurenkov V.F., Zaitseva O.A., Karyagina S.V.* // Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 44. № 2. P. 124.
7. *Жубанов Б.А., Шайхутдинов Е.М., Осадчая Э.Ф.* Простые виниловые эфиры в радикальной полимеризации. Алма-Ата: Наука, 1985.
8. *Сильверстейн Р., Басслер Г., Морил Т.* Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977.
9. *Осадчая Э.Ф., Парецкая Н.А.* // Вестн. Казахского национального университета. 2003. №. 2 (30). С. 204.
10. *Чопобаева Н.Н., Мун Г.А.* // Вестн. Казахского национального университета. 1998. № 10. С. 72.

11. *Хэм Д.* Сополимеризация / Пер. с англ. под ред. Кабанова В.А. М.: Химия, 1971.

12. *Смирнов Н.Н., Федотов Ю.А.* // Критические технологии. Мембраны. 2001. № 12. С. 25.

13. *Бимендина Л.А., Яшкарова М.Г., Кудайбергенов С.Е., Бектуров Е.А.* Полимерные комплексы. Семипалатинск: Семипалатинский гос. ун-т, 2003.

14. *Mende M., Petzold G., Buchhammer H.* // Colloid Polym. Sci. 2002. V. 280. P. 342.

15. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Фролова Ю.Г., Гродского А.С. М.: Химия, 1986. С. 216.

16. *Зезин А.Б., Рогачева В.Б.* Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973. С. 3.

17. *Кабанов В.А., Зезин А.Б., Харенко А.В., Калюжная Р.И.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 230. № 1. С. 139.

18. *Бектуров Е.А., Кудайбергенов С.Е., Рафиков С.Р.* // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 4. С. 835.

Complexation of Sodium 2-Acrylamido-2-methylpropanesulfonate–Monoethanolamine Vinyl Ether Copolymer with Polyelectrolytes in Aqueous Medium

E. M. Shaikhutdinov, S. Kh. Khusain, K. Zh. Abdiev, and N. Zh. Seitkalieva

Kanysh Satpaev Kazakh National Technical University,
ul. Satpaeva 22, Almaty, 050013 Kazakhstan
e-mail: sarah_khussain@mail.ru

Abstract—A new water-soluble polyelectrolyte–the copolymer of sodium 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate and monoethanolamine vinyl ether—has been synthesized by free-radical copolymerization. The concentration behavior of the reduced viscosity of copolymer solutions that is typical for polyelectrolytes has been revealed. The reactivity ratios of the monomers have been measured. These values indicate a lower reactivity of monoethanolamine vinyl ether than that of sodium 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate. The complexation of this copolymer with poly(acrylic acid) and poly(N,N-dimethyl-N,N-diallylammonium chloride) has been studied. It has been found that the copolymer demonstrates the polyampholytic behavior and is able to form interpolymer complexes both with polycations and polyanions. It has been established that the polycomplex of the copolymer with polyacrylic acid has the unfolded structure due to the presence of sulfonate groups uninvolved in complexation, while the complex of the copolymer with poly(N,N-dimethyl-N,N-diallylammonium chloride) is compact due to enhancement of hydrophobic interactions, and the sizes of its species are of the order of 80 nm.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 5, с. 884–890

УДК 541.64:539.2

МОДЕЛЬ ПЕРЕХОДА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В МЕЗОФАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ

© 2007 г. А. А. Забелина, Е. С. Савин

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 06.07.2006 г.
Принята в печать 02.11.2006 г.

Структурная неустойчивость полимерного кристалла может быть связана с захватом в нелинейный резонанс колебаний решетки различных типов. Условием захвата является превышение внутримодового ангармонизма над межмодовым взаимодействием. Построена модель фазовых переходов в полимерах типа ПММА. Ниже точек перехода образуются когерентные состояния ориентационных колебаний тяжелых боковых привесков. Найдены термодинамические характеристики этих состояний. Структурная неустойчивость решетки полимера является фазовым переходом второго рода.

ВВЕДЕНИЕ

В научной литературе большое внимание уделяется изучению структурных фазовых превращений в полимерных материалах. Были обнаружены состояния с промежуточным уровнем организации структуры между истинно кристаллическим и аморфным, называемые мезофазными состояниями или мезофазами. Такие структуры могут сосуществовать в равновесии с другими фазами в частично кристаллическом полимере.

Считается, что для полимеров возможны мезофазы двух классов. Макромолекулы, содержащие жесткие мезогенные фрагменты в основной или в боковых цепях, способны находиться в ЖК-состоянии, характеризующемся наличием дальнего ориентационного порядка и в основном отсутствием позиционной упорядоченности. Другой тип мезоморфного состояния – конформационно разупорядоченный кристалл (кондис-кристалл), в котором сохраняется дальний ориентационный и дальний позиционный порядок упаковки центров параллельно расположенных макромолекул, а конформационная упорядоченность в определенной степени утрачена. Кондис-кристаллам отвечают высокий уровень выпрямленности макромолекул и их параллельная ориентация. Существенно, что фазовые переходы кристалл–кондис-кристалл – это, как правило, превращения первого рода, сопровождающиеся тепловым эффектом и скачком первой производной функции свободной энергии Гиббса – энтропии. Наряду с рассмотренными двумя классами мезофаз, как будет показано ниже, может осуществляться и другая форма мезофазного состояния. В этом случае сохраняются ориентационный порядок и позиционная конформационная упорядоченность, но нарушается порядок в динамическом поведении некоторых определенных структурных элементов решетки.

На практике мезоморфные состояния полимера можно получить либо понижая температуру расплава, либо повышая температуру полимера, находящегося в аморфно-кристаллическом состоянии. Теоретические модели при переходе в мезофазу из раствора главным образом основаны на континуальном или решеточном подходах [1]. Были разработаны модели, базирующиеся на применении метода среднего молекулярного поля (Maier, Saupe [2], Jahnig [3], Русаков и Шлиомис [4], Warner [5], Wang, Warner [6] и другие).

В меньшей степени изучали возможность перехода полимера в мезофазу из кристаллического состояния. С динамической точки зрения такой переход может осуществляться или в результате колебательной неустойчивости (появление “мяг-

E-mail: av87576@comtv.ru (Забелина Анастасия Андреевна).

кой моды", частота которой стремится к нулю при $T \longrightarrow T_{cr}$ [7]), или неустойчивости резонансного типа, возникающей в результате взаимодействия определенных типов степеней свободы кристаллической решетки [8, 9]. Здесь T_{cr} – критическая температура, при которой происходит структурный переход.

Изменение внешних условий (температуры, поля деформаций, электромагнитного поля и т.д.) может привести к сближению некоторых собственных частот системы атомов и их резонансному взаимодействию. Поскольку вблизи фазового перехода должны иметь место значительные ангармонические эффекты, нелинейный резонанс приводит к сильной качественной перестройке фазового портрета системы и соответственно к структурному переходу [10].

По сравнению с изучением фазовых переходов в низкомолекулярных кристаллах [7, 8] определение температурной эволюции полимера от кристаллического к разупорядоченному состоянию является более сложной задачей ввиду того, что элементарная ячейка полимерного кристалла содержит много атомов. Однако, как и при описании фазовых переходов в низкомолекулярных кристаллах, в полимерах удается выделить группу атомов, характер движения которых существенно зависит от температуры, так что их можно считать ответственными за возникновение фазового перехода. При этом в первом приближении действие остальных атомов заменяется средним статическим полем. Так как качественные особенности кристаллических полимеров являются следствием специфически полимерной иерархии межатомного взаимодействия, можно предположить, что в полимерах за переход в разупорядоченное состояние ответственны смещения атомов, связанные слабым межмолекулярным взаимодействием макромолекул.

Цель настоящей работы – построение динамической модели структурного перехода полимера в мезофазное состояние, обусловленного захватом в нелинейный резонанс различных типов колебаний решетки. Чтобы произошел фазовый переход из-за неустойчивости резонансного типа, существен ангармонизм колебаний. В работах [8, 9] рассматривали модель структурного (сегнетоэлектрического) перехода, связанного с нелинейностью одной из двух взаимодействующих ветвей колебаний. При этом условии резонансные процессы взаимодействия колебаний приводят к фазовому переходу второго рода, состоящему в появлении при температуре $T < T_{cr}$ спонтанной когерентности колебаний атомов (аналогично спонтанной намагниченности в системе спинов) [11]. В работе [12] рассмотрен фазовый переход в ПЭ, вызванный резонансным взаимодействием двух нелинейных ветвей колебаний. В данном случае структурному изменению отвечает фазовый переход первого рода, близкий к переходу второго рода.

В настоящей работе, следуя работам [9, 12], рассматривается фазовый переход в полимерах, имеющих более сложную структуру, чем ПЭ. В сложных решетках могут существовать различные виды структурных групп атомов, сравнительно слабо связанных с остальной решеткой и совершающих движения, почти независимые от других групп. При изменении температуры происходит упорядочение тех или иных структурных элементов, следовательно, в таких полимерах может осуществляться целый ряд последовательных фазовых переходов. В частности, можно предположить, что в ПММА ориентационные колебания к фазовым переходам приводят упорядочение групп CH_3, с одной стороны, и групп $COOCH_3$ – с другой. Атомы углерода основной цепи ПММА совершают трансляционные колебания и образуют коллективные ансамбли. Боковые группы CH_2 и $COOCH_3$ делают в значительной степени локализованные ориентационные колебания. Фазовым переходам способствует резонанс между трансляционными и ориентационными колебаниями.

Динамический подход к проблеме неустойчивости решеточных структур дает возможность установить появление ниже T_{ci} спонтанной когерентности колебаний атомных групп в различных ячейках решетки. В данном случае когерентность колебаний означает, что изменение фаз колеблющихся боковых групп на разных узлах становится когерентным. Появление такого колебательного упорядоченного состояния обусловлено образованием связанных движений трансляционных и ориентационных типов. В свою очередь связанное состояние происходит в результате за-

хвата в нелинейный резонанс двух колебаний, близких по частоте. Вследствие резонанса изменяется амплитуда колебаний, что вызывает изменение частоты колебаний из-за ангармоничности. Последнее приводит к расстройке условия резонанса и к его насыщению.

Модель

Предлагаемая модель фазовых превращений в ПММА, обусловленных упорядочением движения двух видов боковых привесков основной цепи, имеет достаточно общий характер и может быть применена к другим полимерам. Можно надеяться, что анализ, учитывающий нелинейную динамику решетки полимера, даст дополнительную информацию о структуре перехода и позволит провести сравнение с более широким классом экспериментальных данных.

Наиболее удобными переменными при исследовании нелинейных колебаний считаются канонически сопряженные переменные действие (J)–угол (θ). Переменные действия играют роль обобщенных импульсов (при медленном изменении параметров системы действия являются адиабатическими инвариантами). Угловые переменные – циклические и представляют собой фазы колебаний. Под действием J_i понимается интеграл

$$J_i = \oint p_i dq_i,$$

взятый по периоду колебания, когда импульс p_i и координата q_i – периодические функции времени с одним периодом, либо по периоду вращения, если p_i периодически зависит от q_i. Действие связано с энергией системы E соотношениями

$$\frac{dE}{dJ_i} = \omega_i(J_i), \quad \theta_i = \omega_i t + \varphi_i,$$

где $\omega_i(J_i)$ – частота нелинейных колебаний.

Гамильтониан системы, описывающий только выделенные типы движения, в переменных действие–угол можно представить в виде

$$H = H_c + H_e + \varepsilon V \qquad (1)$$

Здесь $H_c = \sum_{k,\,i} H_{ck}^{(i)}(J_{ck}^{(i)})$, $H_e = \sum_{j,\,i} H_{ej}^{(i)}(J_{ej}^{(i)})$, $V = \sum_{j,\,k,\,i} V_{jk}^{(i)}(J_{ck}^{(i)}, J_{ej}^{(i)}; \theta_{ci}, \theta_{ei})$, где $J_{ck}^{(i)}$ – действие коллективизированной (трансляционной) моды типа i (i = 1, 2), имеющей волновой вектор **к**, $J_{ej}^{(i)}$ – действия группы атомов типа i, совершающих локализованное ориентационное колебание вблизи координаты r_j, $V_{jk}^{(i)}$ – компоненты энергии взаимодействия, θ_{ci}, θ_{ei} – угол соответствующих степеней свободы, ε – безразмерный малый параметр ($\varepsilon \ll 1$). Вблизи температуры перехода T_{ci} амплитуда локализованных колебаний может быть значительной, так что $H_{ej}^{(i)}$ описывает нелинейные колебания следующим образом:

$$\omega_{ej}^{(i)}(J_{ej}^{(i)}) = \partial H_{ej}^{(i)}/\partial J_{ej}^{(i)}$$

В области малых k (вблизи T_{ci} основной вклад дают длинноволновые колебания) различием частот (рассматриваем оптические колебания) при изменении k на Δk из-за дисперсии можно пренебречь.

При достаточно высоких температурах боковые группы разупорядочены, совершают хаотические колебания с частотами $\omega_{ej}^{(i)}$ относительно центров r_j и вследствие сильных тепловых флуктуаций слабо связаны с трансляционными (коллективизированными) колебаниями ω_{ci} цепи. Если при приближении к T_{ci} изменение ω_{ci} и ω_{ei} может привести к резонансу (нелинейному), то возможно образование связанных c_i–l_i колебательных состояний ниже T_{ci}. Вблизи резонанса, когда выполняется условие

$$n_{ci}\omega_{ci}(J_{cr}^{(i)}) - n_j\omega_j(J_{jr}^{(i)}) \approx 0$$

(n_{ci}, n_j – целые фиксированные числа, $J_{cr}^{(i)}$ и $J_{jr}^{(i)}$ – значения действий, при которых возникает резонанс), эффективный гамильтониан, описывающий связь локализованных и коллективизированных колебаний, можно представить, следуя работе [8], в виде

$$H = \omega_{c1}J_{c1} + \omega_{c2}J_{c2} + \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{N}\omega'_{1j}(J_j^{(1)} - J_r^{(1)})^2 + \\ + \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{N}\omega'_{2j}(J_j^{(2)} - J_r^{(2)})^2 + \\ + \frac{2\varepsilon_1}{\sqrt{N}}V_1(J_r^{(1)}, J_{c1})\sum_{j=1}^{N}\cos\Psi_j^{(1)} + \\ + \frac{2\varepsilon_2}{\sqrt{N}}V_2(J_r^{(2)}, J_{c2})\sum_{j=1}^{N}\cos\Psi_j^{(2)}, \quad (2)$$

где

$$\Psi_j^{(1)} = n\theta_j^{(1)} - n_{c1}\theta_{c1} - \mathbf{kr}_j \\ \Psi_j^{(2)} = m\theta_j^{(2)} - n_{c2}\theta_{c2} - \mathbf{kr}_j \quad (3)$$

определяют относительную расстройку фаз колебаний,

$$\omega'_{ci} = \omega'_{cio}(1 - \gamma_{ci}\sigma), \quad \omega'_{ij} = \omega'_{ij}(1 + \gamma_{ij}\sigma) \\ \omega'_{ci} = d\omega_{ci}/dJ_{ci}, \quad \omega'_{ji} = d\omega_{ji}/dJ_{ji} \quad (4)$$

Гамильтониан (2) описывает поведение только тех “фононов”, которые захвачены в нелинейный резонанс. Первые два слагаемые в формуле (2) соответствуют энергии фононов коллективизированных мод, вторые два – энергии фононов локальных колебаний. Последние два слагаемых отвечают энергии их взаимодействий. В гамильтониане (2) через частоты (4) было учтено также влияние внешнего поля напряжений σ на фазовый переход (γ_{cij} – константы).

Движению захваченных в резонанс “частиц” соответствуют на фазовой плоскости финитные траектории внутри сепаратрисы. Сепаратриса ограничивает область нелинейного резонанса, внутри которой имеют место фазовые колебания, т.е. ограниченные изменения фаз $\Psi_j^{(i)}$ (выражение (3)). Согласно уравнению (2), максимальная ширина нелинейного резонанса (размер сепаратрисы)

$$\delta J_k = \max(J_k - J_{kr}) = \left[\frac{4\varepsilon_k V_k}{d\omega_k/dJ_k}\right]^{1/2} \\ (k = c_i, j) \quad (5)$$

и условие захвата системы в резонанс получается из неравенства $\delta J \le J$, или с учетом выражения (5), $(\alpha_i/\varepsilon_i)^{1/2} \gg 1$, где безразмерный параметр нелинейности $\alpha_i = (d\omega_i/dJ_i)(J_i/\omega_i)$. Отсюда следует, что нелинейный резонанс может возникнуть и при слабом ангармонизме ($\alpha_i \ll 1$), если только константа связи мод ε_i достаточно мала.

Поведение рассматриваемой системы зависит от того, чему равна каждая сумма в гамильтониане (2). Поскольку каждое слагаемое в формуле (2) осциллирует, сумма может принимать значения в очень широком диапазоне. Это связано с тем, что хотя фаза $\Psi_j^{(i)}$ при условии резонанса и является инвариантом движения для каждого узла решетки в отдельности ($d\Psi_j^{(i)}/dt = n_i\omega_j - n_c\omega_c \approx 0$), она может принимать сильно отличающиеся значения, случайные от узла к узлу. В частности, может быть $\sum_j \cos\Psi_j^{(i)} \approx 0$. Такой случай реализуется при высоких температурах ($T > T_{ci}$), когда боковые группы ведут себя нескоррелированным образом и эффективная связь l- и c-колебаний пропадает. При низких температурах ($T < T_{ci}$) взаимодействие ориентационной и коллективизированной волн может происходить скоррелированным образом, и $\sum_j \cos\Psi_j^{(i)} \ne 0$, что означает когентность фаз колебаний $\Psi_j^{(i)}$ и образование связанного состояния l- и c-колебаний.

УСЛОВИЯ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Не зависящие от времени (“равновесные”) свойства системы, испытывающей структурный фазовый переход, определяются статистической суммой

$$Z = \int e^{-\beta H} d\Gamma, \quad (6)$$

где $\beta = 1/T$, $d\Gamma$ – элемент фазового объема

$$d\Gamma = d\Gamma_{c1}d\Gamma_{c2}\prod_{j=1}^{N}d\Gamma_j^{(1)}d\Gamma_j^{(2)} \quad (7)$$

Здесь $d\Gamma_{ci}$ – элемент объема коллективизированной степени свободы, $d\Gamma_j^{(1)}$ – элемент объема j-го атома. Используя выражение (3), получим

$$d\Gamma_{c1} = dJ_{c1}d\theta_{c1}, \quad d\Gamma_{c2} = dJ_{c2}d\theta_{c2},$$
$$d\Gamma_j^{(1)} = dJ_j^{(1)}d\theta_j^{(1)}$$
$$d\Gamma_j^{(2)} = dJ_j^{(2)}d\theta_j^{(2)}, \quad P_j^{(1)} \equiv J_j^{(1)} - J_r^{(1)}, \qquad (8)$$
$$P_j^{(2)} \equiv J_j^{(2)} - J_r^{(2)}$$
$$d\theta_j^{(1)} = \frac{1}{n}d\Psi_j^{(1)}, \quad d\theta_j^{(2)} = \frac{1}{m}d\Psi_j^{(2)}$$

Подставляя выражения (2), (7) и (8) в уравнение (6), находим

$$Z = \text{const}\int_0^\infty dJ_{c1}\int_0^\infty dJ_{c2}\exp\{-\beta\omega_{c1}J_{c1} - \beta\omega_{c2}J_{c2}\}\times$$
$$\times\prod_{j=1}^{N}\int dP_j^{(1)}\int dP_j^{(2)}\int d\Psi_j^{(1)}\int d\Psi_j^{(2)}\times$$
$$\times\exp\left\{-\frac{1}{2}\beta\omega'_{(1)}P_j^{2(1)} - \frac{1}{2}\beta\omega'_{(2)}P_j^{2(2)} - \right.$$
$$-2\varepsilon_1\beta V_1(J_r^{(1)}, J_{c1})\cos\Psi_j^{(1)} - \qquad (9)$$
$$\left.-2\varepsilon_2\beta V_2(J_r^{(2)}, J_{c2})\cos\Psi_j^{(2)}\right\} =$$
$$= \text{const}\int_0^\infty dJ_{c1}\int_0^\infty dJ_{c2}\exp\{-\beta\omega_{c1}J_{c1} - \beta\omega_{c2}J_{c2}\}\times$$
$$\times Q^N(J_{c1}, J_{c2}) = \text{const}\int_0^\infty\int_0^\infty dJ_{c1}dJ_{c2}\times$$
$$\times\exp\left\{N\left[-\beta\omega_{c1}\frac{J_{c1}}{N} - \beta\omega_{c2}\frac{J_{c2}}{N} + \ln Q(J_{c1}, J_{c2})\right]\right\},$$

где $\omega'_{(i)} = d\omega(J_{ci})/dJ_{ci}$ и введено обозначение

$$Q(J_{c1}, J_{c2}) = \int dP^{(1)}\int dP^{(2)}\int d\Psi^{(1)}\int d\Psi^{(2)}\times$$
$$\times\exp\left\{-\frac{1}{2}\beta\omega'_1P^{2(1)} - \frac{1}{2}\beta\omega'_2P^{2(2)} - \right. \qquad (10)$$
$$\left.-2\beta\varepsilon_1V_1\cos\Psi^{(1)} - 2\beta\varepsilon_2V_2\cos\Psi^{(2)}\right\}$$

В первом порядке по амплитудам колебаний взаимодействие носит дипольный характер, тогда матричный элемент можно представить в виде

$$V_1(J_r^{(1)}, J_{c1}) = g_1(J_r^{(1)})J_{c1}^{1/2};$$
$$V_2(J_r^{(2)}, J_{c2}) = g_2(J_r^{(2)})J_{c2}^{1/2} \qquad (11)$$

(g_i – постоянные).

С учетом (11) выражение (10) становится

$$Q(J_{c1}, J_{c2}) = \iint dP^{(1)}dP^{(2)}\int_0^{2\pi} d\Psi^{(1)}\int_0^{2\pi} d\Psi^{(2)}\times$$
$$\times\exp\left[-\frac{1}{2}\beta\omega'_1P^{2(1)} - \frac{1}{2}\beta\omega'_2P^{2(2)} - \right.$$
$$\left.-2\beta\varepsilon_1g_1\sqrt{J_{c1}}\cos\Psi^{(1)} - 2\beta\varepsilon_2g_2\sqrt{J_{c2}}\cos\Psi^{(2)}\right] =$$
$$= \int dP^{(1)}\int dP^{(2)}\exp\left\{-\frac{1}{2}\beta\omega'_1P^{2(1)} - \frac{1}{2}\beta\omega'_2P^{2(2)}\right\}\times$$
$$\times I_0(2\beta\varepsilon_1g_1\sqrt{J_{c1}})I_0(2\beta\varepsilon_2g_2\sqrt{J_{c2}})$$

Здесь I_0 – функция Бесселя мнимого аргумента.

В пределе $N \longrightarrow \infty$ значение статистической суммы (9) определяется экстремумом

$$Z = \text{const}\exp[-\beta N(\omega_{c1}J_{c1}^{(0)} + \omega_{c2}J_{c2}^{(0)}) + \qquad (12)$$
$$+ N\ln Q(J_{c1}^{(0)}, J_{c2}^{(0)})],$$

где точки перевала $J_{c1}^{(0)}$, $J_{c2}^{(0)}$ удовлетворяют системе

$$\beta\omega_{c1}Q(J_{c1}^{(0)}, J_{c2}^{(0)}) = \frac{\partial Q(J_{c1}^{(0)}, J_{c2}^{(0)})}{\partial J_{c1}},$$
$$\beta\omega_{c2}Q(J_{c1}^{(0)}, J_{c2}^{(0)}) = \frac{\partial Q(J_{c1}^{(0)}, J_{c2}^{(0)})}{\partial J_{c2}} \qquad (13)$$

Если система (13) не имеет решения, то возможны следующие три случая: либо $J_{c1}^{(0)} = 0$, и уравнение

$$\beta\omega_{c2}Q(0, J_{c2}^{(0)}) = \frac{\partial Q(0, J_{c2}^{(0)})}{\partial J_{c2}} \qquad (14)$$

имеет решение с $J_{c2}^{(0)} \neq 0$, либо $J_{c2}^{(0)} = 0$, и уравнение

$$\beta\omega_{c1}Q(J_{c1}^{(0)}, 0) = \frac{\partial Q(J_{c1}^{(0)}, 0)}{\partial J_{c1}} \quad (15)$$

имеет решение с $J_{c1}^{(0)} \neq 0$, либо ни одно из выражений (13)–(15) не имеет решений, и тогда $J_{c1}^{(0)} = J_{c2}^{(0)} = 0$ в уравнении (12).

При достаточно малых T, если выполняются условия

$$\beta\omega'_{c1}J_r^{(1)2} \gg 1, \quad \beta\omega'_{c2}J_r^{(2)2} \gg 1,$$

выражение для $Q(J_{c1}, J_{c2})$ упрощается:

$$Q(J_{c1}, J_{c2}) = \text{const}\, Q_1(J_{c1})Q_2(J_{c2}),$$

$$Q_i(J_{ci}) = I_0(2\beta\varepsilon_i g_i\sqrt{J_{ci}}) \quad \text{при} \quad i = 1 \text{ и } 2$$

Система (13) распадается на два независимых уравнения:

$$\frac{\omega_{ci}\sqrt{J_{ci}}}{\varepsilon_i g_i} = \frac{I_1(2\beta\varepsilon_i g_i\sqrt{J_{ci}})}{I_0(2\beta\varepsilon_i g_i\sqrt{J_{ci}})} \quad \text{при} \quad i = 1 \text{ и } 2 \quad (16)$$

Каждая из формул (16) является аналогом уравнения Кюри–Вейсса. Следующий из них характер температурной зависимости величины $J_{ci}(T)$ отвечает фазовому переходу второго рода. Нетривиальные решения системы (13) отсутствуют при достаточно высоких температурах. С понижением T может возникнуть фазовый переход в спонтанное когерентное состояние. При $T < T_{ci}$ взаимодействие между коллективизированной модой и локальными колебаниями групп приводит к образованию связанного состояния. Движение отдельных групп, участвующих в ориентационной моде, упорядочивается по фазе, т.е. становится когерентным. Выше T_{ci} температурные флуктуации разрушают связанное состояние, и существование конечной плотности связанных фононов $J_{ci}^{(0)}$ коллективной моды становится энергетически невыгодным. С уменьшением температуры происходят последовательные фазовые переходы соответственно при температурах T_1, T_2. Соотношение между T_1 и T_2 зависит от констант g_1, g_2. Если, например, $T_2 > T_1$ (что реализуется при $g_2 > g_1$), то при $T > T_2$ величина $J_{c1}^{(0)} = J_{c2}^{(0)} = 0$, и связанного состояния не образуется; при $T_1 < T < T_2$ значения $J_{c1}^{(0)} = 0$, $J_{c2}^{(0)} \neq 0$ и определяются из выражения (14), в когерентное состояние переходит одна из двух боковых групп; при $T < T_1$ величины $J_{c1}^{(0)}$, $J_{c2}^{(0)} \neq 0$ и находятся из формул (16). В последнем случае в когерентное состояние переходят обе боковые группы. Критическая температура T_{ci} определяется из соотношений (16) при $J_{ci} \longrightarrow 0$:

$$T_i = \frac{\varepsilon_i^2 g_i^2}{\omega_{ci}^{\prime(0)}}(1 + \gamma_{ci}\sigma) \quad \text{при} \quad i = 1 \text{ и } 2 \quad (17)$$

Отсюда следует, что отношение критических температур, связанных с переходом в когерентное состояние боковых привесков CH_3 и $COOCH_3$, равно

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{\varepsilon_2 g_2}{\varepsilon_1 g_1}\right)^2 \frac{\omega_{c1}^{\prime(0)}(1 + \gamma_{c2}\sigma)}{\omega_{c2}^{\prime(0)}(1 + \gamma_{c1}\sigma)} \quad (18)$$

Выражения J_{c1}, J_{c2} при $T = 0$ для максимальной плотности фононов коллективной моды имеют вид

$$J_{c1} = \left(\frac{\varepsilon_i g_i}{\omega'_{ci}}\right)^2 \quad (19)$$

Из формулы (17) видно, что температура фазового перехода зависит от величины напряжения σ и тем самым доступна внешнему управлению. Если температура фиксирована, то из уравнений (16), учитывая зависимость члена взаимодействия в гамильтониане (2) от σ, следует, что существует фазовый переход по параметру внешнего напряжения. Когерентное состояние возникает при напряжении

$$\sigma > \sigma_{ci} = \frac{1}{\gamma_{ci}}\left(1 - \frac{2\varepsilon_i^2 g_i^2}{T\omega'_{cio}}\right) \quad (20)$$

При фазовых переходах наблюдается структурное изменение, обусловленное появлением среднего молекулярного поля смещений при $T < T_{ci}$.

Пусть x_i – смещение i-го атома, которое представим в виде

$$x_i = \sum_m c_m(J_i)e^{im\theta_i}$$

При $T > T_{ci}$ фазы θ_i распределены хаотически, и $\langle x_i \rangle = 0$. Однако при $T < T_{ci}$, учитывая выражение (2), из условия равновесия получим, что $\langle \exp(im\theta_i) \rangle \neq 0$ и, следовательно, $\langle x_i \rangle \neq 0$, т.е. существует среднее поле смещений.

В результате взаимодействия локальных колебаний с коллективизированной модой возможно появление периодической структуры с длиной волны c_i-колебаний. Действительно, выражение для пространственного коррелятора смещений x имеет вид

$$R_m^{(x)} = \langle x_i x_{i+m} \rangle = \text{const}\, J_{ci}(T)\cos[\mathbf{k}(\mathbf{r}_{i+m} - \mathbf{r}_i)],$$

где J_{ci} – решение уравнения (16). Для $T < T_{ci}$ он осциллирует с периодом, равным периоду коллективизированного колебания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поскольку при $T < T_{ci}$ проявляются когерентные свойства локализованных колебаний, интенсивность рассеяния света на ориентационных колебаниях резко падает при $T > T_{ci}$ из-за случайного разброса фаз рассеивающих боковых привесков. Одновременно происходит резкое уширение линий рассеяния, что должно наблюдаться в экспериментах по комбинационному рассеянию света. При $T < T_{ci}$ возможно появление сверхструктуры, имеющей характерный период, равный периоду трансляционной моды, поэтому представляет интерес провести рентгеноструктурный анализ на предмет ее выявления в ПММА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Семенов А.Н., Хохлов А.Р.* // Успехи физ. наук. 1988. Т. 156. № 3. С. 427.
2. *Maier W., Saupe A.* // Z. Naturforsch. A. 1958. B. 13. № 7. S. 564.
3. *Jahnig F.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 3279.
4. *Rusakov V.V., Schliomis M.I.* // J. Phys. Lett. 1985. V. 46. P. L1065.
5. *Warner V., Gelling K. P., Vilgis T.A.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 4008.
6. *Wang X.J., Warner M.* // J. Phys. A. 1986. V. 19. P. 2215.
7. *Bruce A.D., Cowley R.A.* // Structural Phase Transitions. London: Taylor and Francis Ltd, 1981.
8. *Александров К.С., Александрова И.П., Заславский Г.М., Сорокин А.В., Шабанов В.Ф.* // Письма в ЖЭТФ. 1975. Т. 21. № 1. С. 58.
9. *Заславский Г. М., Шабанов В.Ф., Александров К.С., Александрова И.П.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1977. Т. 72. № 2. С. 602.
10. *Заславский Г.М., Сагдеев Р.З.* Введение в нелинейную физику. М.: Наука, 1988.
11. *Заславский Г.М., Куденко Ю.А., Сливинский А.П.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1975. Т. 68. № 6. С. 2276.
12. *Савин Е.С.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 974.

Model for Transition to Mesomorphic State in Poly(methyl methacrylate)

A. A. Zabelina and E. S. Savin

Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology, pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia

e-mail: av87576@comtv.ru

Abstract—The structural instability of a polymer crystal may be due to the involvement of various lattice vibrations in nonlinear resonance. The condition of this involvement is the prevalence of intramode anharmonicity over intermode interaction. A model of phase transitions in polymers of the PMMA type was constructed. Below transition points, coherent states of orientational vibrations of heavy side pendants are formed. The thermodynamic characteristics of these states were found. The structural instability of the polymer lattice is a second-order phase transition.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 5, с. 891–904

УДК 541.64:539.2

ТЕОРИЯ УПОРЯДОЧЕНИЯ ТРЕХМЕРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ С ЛОКАЛЬНЫМИ ОРИЕНТАЦИОННО-ДЕФОРМАЦИОННЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ

© 2007 г. А. В. Максимов

Череповецкий государственный университет
162600 Череповец, пр. Луначарского, 5

Поступила в редакцию 27.02.2006 г.
Принята в печать 23.11.2006 г.

Рассмотрено упорядочение трехмерной системы полимерных цепей из гибких сегментов с фиксированной среднеквадратичной длиной при наличии локальных внутри- и межцепных ориентационно-деформационных взаимодействий. Фиксация длины сегмента в среднем возможна лишь при сравнительно слабых межцепных взаимодействиях или высоких температурах, т.е. в изотропном состоянии. В трехмерной модели в отличие от ее двумерного варианта существует критическая точка, в которой происходит фазовый переход второго рода из изотропного в упорядоченное состояние. Критическое поведение многоцепной модели описывается сферическим приближением для анизотропного гейзенберговского ферромагнетика. Определена зависимость положения критической точки и параметров дальнего дипольного и квадрупольного ориентационного порядка от жесткости цепей и величины межцепных взаимодействий. В изотропном состоянии корреляции ориентаций сегментов убывают по асимптотическому закону Орнштейна–Цернике, как в трехмерной многоцепной модели гауссовых субцепей без фиксации их среднеквадратичной длины. В упорядоченном состоянии корреляционные функции стремятся к конечному предельному значению, соответствующему наличию дальнего порядка, как в многоцепной модели из жестких сегментов вблизи состояния полного порядка. Сравнение ближнего и дальнего порядка в моделях цепей из сегментов с фиксированной среднеквадратичной длиной и недеформируемых (жестких) элементов в приближении среднего поля, с одной стороны, и многоцепных моделях, с другой, показывает их эквивалентность, особенно при больших степенях порядка.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время существует значительный интерес к сегнетоэлектрическим и сегнетоэластическим полимерам, обладающим уникальными электрическими и механическими свойствами [1–3]. Эти свойства обусловлены возникновением соответственно спонтанной поляризации или деформации при фазовых переходах из изотропного в упорядоченное состояние. Наибольшие перспективы использования сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков связаны с созданием управляемых принципиально новых устройств обработки сигналов: акустоэлектронных, оптических и электромеханических [4–6].

Гибкость полимерных цепей в сочетании со способностью некоторых полимеров к ЖК-упорядочению создает еще большие возможности для проявления указанных свойств [1–3]. Поэтому является актуальным теоретическое исследование равновесных и динамических свойств полимерных систем, проявляющих сегнетоэлектрические или сегнетоэластические свойства. Для этого необходимы специальные модели, в которых, с одной стороны, учитываются взаимодействия сегментов цепей дипольного типа, как при описании обычных сегнетоэлектриков [7], а с другой стороны, участки цепей должны обладать способностью к конечным деформациям (растяжению), как, например, в полимерных сетках [8–11].

Сходные черты ферромагнитных, сегнетоэлектрических и сегнетоэластических фазовых переходов, установленные экспериментальными методами [4–6], позволяют разрабатывать общие подходы для их анализа (например, метод среднего поля), в том числе и для полимерных систем [1–3]. Для исследования статистики, динамики и особен-

E-mail: a_v_maximov@mail.ru (Максимов Андрей Владимирович).

ностей фазовых переходов в полимерных системах с нематическим типом порядка можно использовать континуальные и решеточные модели из гибких или жестких сегментов [12–15], где вводится среднее молекулярное поле квадрупольного типа. Однако для описания эффектов ориентации в полимерных системах, проявляющих сегнетоэлектрические и сегнетоэластические свойства, необходимы модели, в которых учитывались бы жесткость цепей на изгиб и межцепные взаимодействия дипольного типа. Класс таких систем и условия, при которых они могут существовать, рассмотрены в работе [16].

В работах [16–22] разработана теория ориентационного упорядочения в двумерных полимерных системах из жестких элементов [17–21], гибких квазиупругих сегментов цепей при наличии [16, 21] или отсутствии [22] фиксации среднеквадратичной длины, как при учете локальных внутри- и межцепных ориентационно-деформационных взаимодействий [17–22], так и в приближении среднего поля дипольного типа [16]. Сравнение ближнего и дальнего ориентационного порядка в двумерных одно- и многоцепных моделях показало качественную эквивалентность моделей из жестких и гибких сегментов, особенно при большой упорядоченности цепей. В одноцепном приближении (среднего поля) [16] в указанных системах происходит фазовый переход второго рода из изотропного в упорядоченное состояние, в котором ориентационная корреляционная функция стремится к конечному предельному значению, соответствующему наличию дальнего порядка. Однако в двумерных многоцепных полимерных системах с континуальным распределением ориентаций элементов цепей дальний порядок не должен существовать в соответствии с общей теоремой Мермина–Вагнера [23]. Согласно данной теореме, дальний порядок отсутствует в тех двумерных системах, в которых потенциал взаимодействия имеет непрерывные группы преобразований симметрии (например, группы вращений в двумерных моделях из жестких элементов [17–21]). Действительно, в двумерных многоцепных моделях при переходе от высоко- к низкотемпературной области изменяется закон убывания корреляций сегментов цепей от экспоненциального к степенному [18–20]. В связи с этим из-за флуктуационной неустойчивости дальнего порядка в двумерных многоцепных системах результаты теории среднего поля можно применять лишь к участкам конечных размеров (доменам) [16].

В отличие от двумерных систем в трехмерном случае дальний ориентационный порядок может существовать как в приближении среднего поля [16], так и в многоцепных моделях [24, 25]. Однако приближение среднего поля обычно обостряет черты фазового перехода для одномерных и двумерных систем [26] и успешно работает при описании упорядоченного состояния вдали от области фазового перехода. Поэтому для описания изотропного состояния и самого перехода предпочтительнее использовать многоцепные модели.

Для трехмерных многоцепных моделей из жестких элементов потенциал локальных ориентационных взаимодействий в общем случае не приводится к квадратичному виду, удобному для расчета статистических и динамических свойств цепей. В работах [24, 25] для указанных моделей использовано низкотемпературное (гармоническое) приближение, в котором уже существует дальний ориентационный порядок и невозможен анализ фазового перехода. Кроме того, в уравнениях движения для жестких элементов следует дополнительно учитывать реакции жестких связей сегментов, что затруднительно сделать даже на уровне отдельной цепи [27].

Цель настоящей работы – анализ возможности фазового перехода в упорядоченное состояние и степени ориентационного порядка в трехмерных многоцепных системах из гибких сегментов с локальными внутри- и межцепными ориентационно-деформационными взаимодействиями дипольного типа. В различных приближениях в зависимости от параметров этих взаимодействий будет проведен расчет константы квазиупругого взаимодействия (реакции связей [27]) сегментов цепей в изотропном и упорядоченном состоянии, температуры фазового перехода, параметров ближнего и дальнего порядка. Будет проведено сравнение с другими трехмерными моделями с дипольными взаимодействиями: моделями из жестких элементов [24, 25], а также моделями, используемыми в теории упорядочения ферромагнетиков [28, 29].

Модель. Определение упругой константы реакции связи сегментов цепей в изотропном состоянии

В модели рассматривается трехмерная система цепей, построенных из гибких сегментов с внутри- и межцепными ориентационно-деформационными взаимодействиями [22]. Квазиупругий элемент ориентационного взаимодействия является также и естественной кинетической единицей модели, как в известных моделях Каргина–Слонимского–Рауза [27]. Предположим, что N полимерных молекул, каждая из которых состоит из $N_1 + 1$ центра вязкого сопротивления N_1 деформируемых связей, образуют криволинейную трехмерную решетку $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$ – "квазирешетку" цепей [16, 22]. Величина $\mathbf{n}$ характеризует совокупность индексов данного гибкого сегмента; индекс n_1 отсчитывается вдоль контура цепи: $n_1 = 1, \ldots, N_1$; индексы n_i (для $i = 2, 3$) нумеруют соседние сегменты разных цепей: $n_i = 1, \ldots, N_i$. Величины N_i (при $i \geq 2$) определяют число цепей вдоль соответствующих направлений "квазирешетки", так что число цепей $N = N_2N_3$.

Потенциальная энергия локальных внутри- и межцепных ориентационно-деформационных взаимодействий описывается квазиупругим потенциалом дипольного типа

$$V_{эф}\{u_{\mathbf{n}}, v_{\mathbf{n}}, w_{\mathbf{n}}\} = \frac{1}{2}E\sum_{\mathbf{n}}(u_{\mathbf{n}}^2 + v_{\mathbf{n}}^2 + w_{\mathbf{n}}^2) -$$

$$- E_1 \sum_{n_2 = m_2} \sum_{n_3 = m_3} \sum_{|n_1 - m_1| = 1} (u_{\mathbf{n}}u_{\mathbf{m}} + v_{\mathbf{n}}v_{\mathbf{m}} + w_{\mathbf{n}}w_{\mathbf{m}}) - \quad (1)$$

$$- E_2 \sum_{n_1 = m_1} \sum_{|n_2 - m_2| = 1} \sum_{|n_3 - m_3| = 1} (u_{\mathbf{n}}u_{\mathbf{m}} + v_{\mathbf{n}}v_{\mathbf{m}} + w_{\mathbf{n}}w_{\mathbf{m}}),$$

где $u_{\mathbf{n}}$, $v_{\mathbf{n}}$ и $w_{\mathbf{n}}$ – проекции вектора ориентации сегмента цепи, расположенного в узле $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$ "квазирешетки" цепей, на оси декартовой системы координат. Первое слагаемое в выражении (1) с положительной константой E – энергия квазиупругого взаимодействия, которое вводится в рамках моделей Каргина–Слонимского–Рауза [27]. Оно описывает внутрицепные взаимодействия, обусловленные кинематической связью гибких сегментов в цепи.

Второе слагаемое в потенциале (1) с константой E_1, как и в модели Херста–Харриса [27], учитывает жесткость цепи на изгиб, которая отвечает по форме диполь-дипольному взаимодействию соседних сегментов. Параметры E и E_1 связаны с равновесными характеристиками отдельной цепи: среднеквадратичной длиной субцепи и термодинамической жесткостью цепи на изгиб.

Третье слагаемое в выражении (1) с константой E_2 описывает энергию локальных межцепных ориентационно-деформационных взаимодействий дипольного типа. Отрицательные знаки у констант E_2 и E_1, как и в ферромагнитной модели Изинга [28], выбраны для того, чтобы параллельная ориентация ближайших сегментов (как в одной цепи, так и в соседних цепях) была бы предпочтительнее, чем антипараллельная. Оценка значений констант проведена в работе [16].

При введении внутри- и межцепных взаимодействий константа квазиупругих реакций связей (параметр E в потенциале (1)) будет зависеть от величины этих взаимодействий (констант E_1 и E_2) [16, 21]. Для нахождения такой зависимости необходимо рассчитать среднеквадратичные размеры проекции сегмента $\langle u_{\mathbf{n}}^2 \rangle$ на выделенное в пространстве направление (оси координат, внешнего поля), причем усреднение проводится с равновесной функцией распределения $\rho_e \sim \exp[-V_{эф}/k_БT]$, где величина $V_{эф}$ определяется выражением (1). Среднеквадратичные размеры проекции $\langle u_{\mathbf{n}}^2 \rangle$ сегмента с помощью метода нормальных координат [27] приводятся к виду

$$\langle u_{\mathbf{n}}^2 \rangle = \frac{k_БT}{\pi^3}\int_0^\pi\int_0^\pi\int_0^\pi \frac{dxdydz}{E - 2E_1\cos x - 2E_2\cos y - 2E_2\cos z} \quad (2)$$

При заданной жесткости цепей (параметрах E и E_1) значение $\langle u_{\mathbf{n}}^2 \rangle$ увеличивается с ростом константы межцепных взаимодействий E_2, что способствует и ориентации, и растяжению сегментов. При достаточно сильных взаимодействиях между цепями в трехмерной многоцепной модели гибких сегментов [22] существует соотношение констант

$$E = 2E_1 + 4E_2, \quad (3)$$

которое определяет критическую точку в указанной модели. В критической точке система теряет устойчивость, в частности, интеграл в выражении

(2) имеет особенность. Для описания ее поведения вблизи и после критической точки необходимо учитывать конечную растяжимость сегментов [12, 16, 21, 30]. Это можно сделать, например, если считать константы взаимодействия в потенциальной энергии (1) зависящими от степени деформации сегментов [30] или ввести условие фиксации их длины [12, 16, 21]. Чтобы при упорядочении выделить в основном ориентационные эффекты, рассмотрим модель, в которой вводится условие фиксированной среднеквадратичной длины сегмента l

$$\langle u_{\mathbf{n}}^2\rangle + \langle v_{\mathbf{n}}^2\rangle + \langle w_{\mathbf{n}}^2\rangle = l^2 \qquad (4)$$

Оно должно соблюдаться независимо от степени ориентации цепей (величины константы межцепных взаимодействий E_2). В частности, в изотропном состоянии должно выполняться соотношение

$$\langle u_{\mathbf{n}}^2\rangle = \langle v_{\mathbf{n}}^2\rangle = \langle w_{\mathbf{n}}^2\rangle = (1/3)l^2, \qquad (5)$$

которое с учетом выражения (2) приводит к уравнению

$$A(\alpha, \beta) = 2\alpha_2 \qquad (6)$$

для трехмерного интеграла

$$A(\alpha, \beta) = \\ = (1/\pi^3)\int_0^\pi\int_0^\pi\int_0^\pi \frac{dxdydz}{(\alpha/2\alpha_2) - \cos x - \cos y - \beta\cos z}, \qquad (7)$$

зависящего от анизотропии взаимодействий $\beta = \alpha_1/\alpha_2$ и безразмерных параметров $\alpha = E/E_0$, $\alpha_1 = E_1/E_0$, $\alpha_2 = E_2/E_0$, где $E_0 = 3k_Б T/l^2$. Как видно из выражений (6) и (7), при заданной жесткости цепей (α_1) коэффициент квазиупругой реакции связей (параметр α) действительно зависит от величины межцепных взаимодействий (α_2). Проведем вначале оценку зависимости $\alpha(\alpha_2)$ в одноконстантном приближении [31], в котором отношение $\beta = \alpha_1/\alpha_2 = 1$. Для сходимости интеграла $A(\alpha) \equiv A(\alpha, \beta = 1)$ в выражении (7) должно выполняться условие $\alpha/2\alpha_2 \geq 3$, приводящее к следующей оценке: $A(\alpha) \leq C$, где $C = 0.506$ – значение трехкратного интеграла Ватсона [32]. Таким образом, при $\beta = 1$ решение уравнения (6) возможно лишь при значениях $0 < \alpha_1 = \alpha_2 < C/2$. Следовательно, уже в одноконстантном приближении при достаточно большой жесткости цепей и межцепных взаимодействиях таких, что $\alpha_1 = \alpha_2 > C/2$, нельзя удовлетворить условию (5) фиксации среднеквадратичной длины сегмента в изотропном состоянии.

В общем случае ($\beta \neq 1$) зависимости $\alpha(\alpha_2)$ при разных значениях параметра α_1 получаются из численного решения трансцендентного уравнения (6), преобразуемого к виду

$$\int_0^\pi \frac{K(4\alpha_2/(\alpha - 2\alpha_1\cos t))}{\alpha - 2\alpha_1\cos t}dt = \pi^2/2 \qquad (8)$$

(K – полный эллиптический интеграл первого рода). Результаты этого решения представлены на рис. 1.

В частном предельном случае – трехмерной системы свободносочлененных цепей ($\alpha_1 = 0$) – зависимость $\alpha(\alpha_2)$, полученная из решения уравнения (8), ни при каких значениях α_2 не имеет точек пересечений с прямой, определяемой условием (3) или выражением

$$\alpha_c = 2\alpha_1 + 4\alpha_2, \qquad (9)$$

как и в двумерном варианте данной модели [21], где нет критической точки при любых значениях α_1 (рис. 1а). При $\alpha_1 = 0$ рассматриваемая система фактически становится двумерной (по числу ближайших взаимодействующих сегментов), в которой дальний порядок не должен существовать согласно общей теореме Мермина–Вагнера [23].

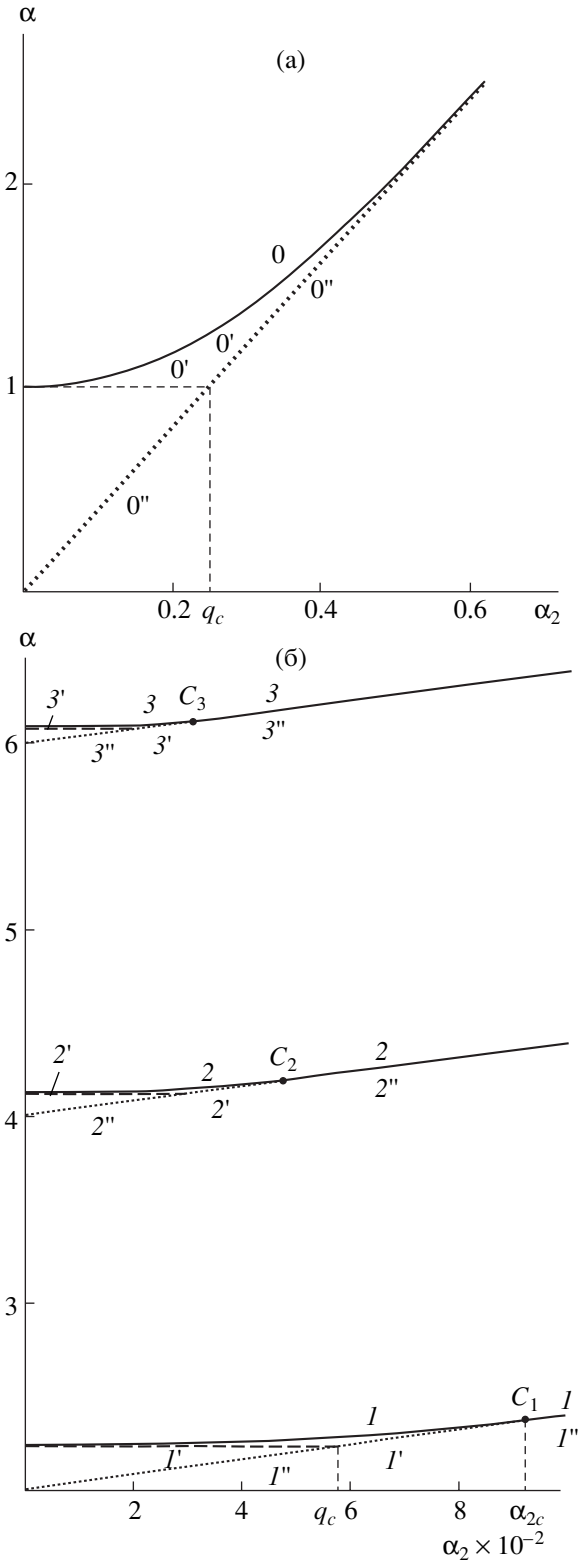
Для цепей с произвольной жесткостью ($\alpha_1 \neq 0$) уравнения (6) или (8) имеют решение только при значениях $\alpha_2 < \alpha_{2c}$ (рис. 1б). В самой критической точке (9) при заданной величине параметра $\alpha_1 = E_1/E_0$ величина $A(\alpha_c, \beta) \equiv A(\beta)$, и уравнение (6) выглядит следующим образом:

$$A(\beta) = 2\alpha_{2c}, \qquad (10)$$

где величина $A(\beta)$ выражается через интеграл (7): $A(\beta) \equiv A(\alpha_c, \beta)$.

При значении $\alpha_2 = \alpha_{2c}$ для параметров в трехмерной модели гибких сегментов выполняется условие (9) критической точки [22], которое определяется соотношением констант, характеризующих среднеквадратичные размеры сегментов ($\alpha = E/E_0$), внутрицепную жесткость на из-

гиб – для сегментов, включенных в одну цепь ($\alpha_1 = E_1/E_0$), и локальные межцепные ориентационно-деформационные взаимодействия – между сегментами, находящими в соседних цепях ($\alpha_2 = E_2/E_0$).



Константы E, E_1 и E_2 зависят от природы взаимодействий сегментов цепей и имеют разную зависимость от температуры, концентрации, свойств растворителя и других факторов. Например, константа $E(T) \sim k_Б T/\langle u_{\mathbf{n}}^2 \rangle$, т.е. имеет преимущественно энтропийный характер [27]. Если значение E_1 определяется в основном жесткостью цепи на изгиб, то в данном случае эта константа имеет энергетический характер. Однако для модели цепи с фиксированным валентным углом между соседними сегментами [27] константы E и E_1 имеют энтропийную природу. В лиотропных жидких кристаллах, например, в атермических растворах из жестких, взаимно непроницаемых макромолекул, межцепные взаимодействия носят стерический характер и зависят в основном от концентрации цепей в системе [31]. Тогда условие критической точки (9) будет осуществляться при некоторой определенной концентрации.

В термотропных полимерных жидких кристаллах константа E_2 имеет смысл энергии взаимодействия, в отличие от энтропийных констант E и E_1, зависящих от температуры. Тогда можно предположить, что для этих систем существует такая критическая температура T_c, при которой в соответствии с условием (9) выполняется соотношение $E(T_c) = 2E_1(T_c) + 4E_2$. Выражение для температуры перехода T_c в упорядоченное состояние для рассматриваемой модели получается из уравнения (10) и определения параметра $\alpha_2 = E_2/E_0 = E_2 l^2/3k_Б T$. Оно имеет вид

$$T_c = 2E_2 l^2/3k_Б A(\beta) \qquad (11)$$

Соотношение (11) совпадает с выражением для температуры Кюри, полученным в сферическом приближении [28, 29] для анизотропной мо-

Рис. 1. Константа реакции связи сегментов цепи $\alpha = E/E_0$ как функция величины межцепного взаимодействия ($\alpha_2 = E_2/E_0$) для цепей с заданной жесткостью ($\alpha_1 = E_1/E_0$). $\alpha_1 = 0$ (0, 0', 0"), 1 (*1*, *1'*, *1"*), 2 (*2*, *2'*, *2"*) и 3 (*3*, *3'*, *3"*). 0, *1, 2, 3* – зависимости в многоцепной модели; 0', *1'*, *2'*, *3'* – зависимости в приближении среднего поля; 0", *1"*, *2"*, *3"* соответствуют условию критической точки ($\alpha_c = 2\alpha_1 + 4\alpha_2$). q_c и α_{2c} – критические значения параметров межцепного взаимодействия в теории среднего поля и многоцепной модели соответственно (показано для случая $\alpha_1 = 1$). C_1, C_2, C_3 – критические точки в многоцепной модели.

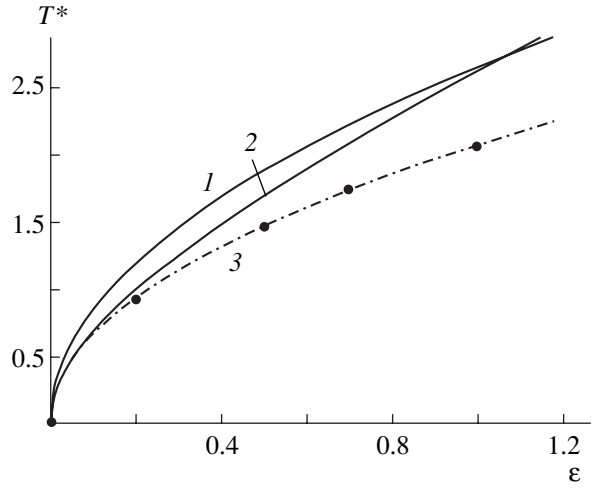


Рис. 2. Зависимости приведенной критической температуры $T^* = k_Б T_c/K_1$ от отношения констант внутри- и межцепных взаимодействий $\varepsilon = E_2/E_1$ в теории среднего поля (*1*), многоцепной модели (*2*) и "жесткоцепном приближении" (*3*) для модели из гибких сегментов; точки – расчет методом Монте-Карло с использованием алгоритма Метрополиса на кубической решетке из $10 \times 10 \times 10$ жестких сегментов с дипольным потенциалом взаимодействия и периодическими граничными условиями.

дели Гейзенберга с константами взаимодействия спинов E_1 и E_2 в соответствующих направлениях кубической решетки. Тогда системе с изотропными взаимодействиями сегментов цепей ($\beta = 1$) будет соответствовать изотропный вариант сферической модели с критической температурой $T_c = 2E_2 l^2/3k_Б C$ [28], где $C = A(1) = 0.506$ – значение упомянутого выше интеграла Ватсона [32].

Таким образом, по статистическим свойствам рассматриваемая многоцепная модель из сегментов с фиксированной среднеквадратичной длиной соответствует сферическому приближению, используемому для описания поведения анизотропного гейзенберговского ферромагнетика с условием фиксации $\langle \sigma_n^2 \rangle = 1$, в котором спиновую переменную σ_n можно связать с переменными в потенциале (1) для данной модели соотношением $\sigma_n = \sqrt{3}\, u_n/l = \sqrt{3}\, v_n/l = \sqrt{3}\, w_n/l$. Как известно [28], в двумерной сферической модели в отличие от трехмерной действительно отсутствует критическая точка, что соответствует результатам, полученным в настоящей работе при $\alpha_1 = 0$ (рис. 1а) и работе [21], где исследован двумерный вариант данной модели.

Для достаточно жестких цепей или при слабых межцепных взаимодействиях ($\beta = \alpha_1/\alpha_2 \geq 1$) для интеграла в выражении (10) характерно асимптотическое поведение: $A(\beta) \cong 0.643/\sqrt{\beta}$. Значение критического параметра $\alpha_{2c} \leq 1$, при котором наблюдается переход в упорядоченное состояние, в этом случае определяется формулой

$$\alpha_{2c} \cong 0.103/\alpha_1 \qquad (12)$$

Тогда выражение для температуры перехода (11) для термотропных систем имеет вид

$$T_c \cong 1.04 l^2 \sqrt{E_1 E_2}/k_Б \qquad (13)$$

Полученное в работе [21] соотношение

$$2K_i = E_i l^2 \qquad (14)$$

между параметрами многоцепных моделей из жестких и гибких сегментов ($i = 1, 2$) позволяет представить выражение (13) в виде $T_c \cong 2.08\sqrt{K_1 K_2}/k_Б$, где K_1 и K_2 – константы локальных внутри- и межцепных взаимодействий жестких сегментов. Зависимости приведенной критической температуры $T^* = k_Б T_c/K_1 = 2.08\sqrt{\varepsilon}$ от параметра анизотропии внутри- и межцепных взаимодействий $\varepsilon = K_2/K_1 = E_2/E_1$ показаны на рис. 2. В предельном случае – при отсутствии межцепных взаимодействий ($E_2 = 0$) – критическая температура $T_c = 0$. Следовательно, в отдельной цепи фазовый переход в упорядоченное состояние не происходит. При увеличении параметра $\varepsilon = K_2/K_1$ приведенная критическая температура T^* монотонно возрастает.

На рис. 2 также приведены результаты моделирования методом Монте-Карло на основе алгоритма Метрополиса критического поведения системы из $10 \times 10 \times 10$ жестких сегментов с дипольным потенциалом взаимодействия на кубической решетке и периодическими граничными условиями. Как видно из рис. 2 и 3, "жесткоцепное" приближение (12) в модели сегментов с фиксированной среднеквадратичной длиной можно использовать в широкой области значений параметров внутри- и межцепных взаимодействий для описания критического поведения трехмерной модели из жестких элементов.

Большая точность "жесткоцепного" приближения (12) даже при сравнительно небольших

значениях параметра α_1 подтверждена в данной работе численным решением уравнения (8) (ср. кривые *1* и *2* на рис. 3). Из выражения (12) следует, что с увеличением жесткости цепей α_1 фазовый переход происходит при меньших значениях параметра межцепных взаимодействий α_{2c}, как и в приближении среднего поля [16] для данной модели (рис. 3, кривая *3*). В этом приближении потенциал межцепного взаимодействия имеет вид

$$W = -(\mu V/l)\sum_{\mathbf{n}} u_{\mathbf{n}}, \qquad (15)$$

где V – константа взаимодействия сегментов цепей с молекулярным полем, создаваемым другими цепями в упорядоченном состоянии. Для потенциала взаимодействия (15) величина $\mu = \langle u_{\mathbf{n}}\rangle/l$ характеризует среднюю ориентацию сегментов цепей [16] в направлении среднего поля и является параметром дальнего дипольного порядка в отличие от параметра $S = (3/2)[\langle u_{\mathbf{n}}^2\rangle/l^2 - (1/3)]$, характерного для квадрупольного ориентационного упорядочения, реализуемого в обычных ЖК-системах [12–15, 31]. В приближении среднего поля дипольного типа [16] переход в упорядоченное состояние происходит при

$$q_c = V/k_{\text{Б}}T_c = 3(\sqrt{1 + 4\alpha_1^2} - 2\alpha_1) \qquad (16)$$

Для предельного случая свободносочлененной цепи ($\alpha_1 = 0$) значение $q_c = 3$, в то время как в многоцепной модели в данном случае $T_c = 0$ ($\alpha_{2c} = \infty$, рис. 1а), т.е. дальний ориентационный порядок вообще отсутствует. Сравнение значений критических параметров α_{2c} в многоцепной модели и приближении среднего поля [16] показывает (рис. 3), что они становятся близкими друг к другу только для жесткоцепных полимеров ($\beta > 1$). Это означает, что для такого класса полимеров приближение среднего поля может успешно быть использовано для описания упорядоченного состояния.

Параметр перехода (16) для цепей с большой жесткостью ($\alpha_1 \gg 1$) представляется в виде $q_c \cong 3/4\alpha_1$. Подробный сравнительный анализ критического поведения трехмерной многоцепной модели из гибких сегментов в приближении среднего поля [16] показал, что при достаточно большом упорядочении цепей константы межцепных взаимодействий в обеих моделях связаны соотношением

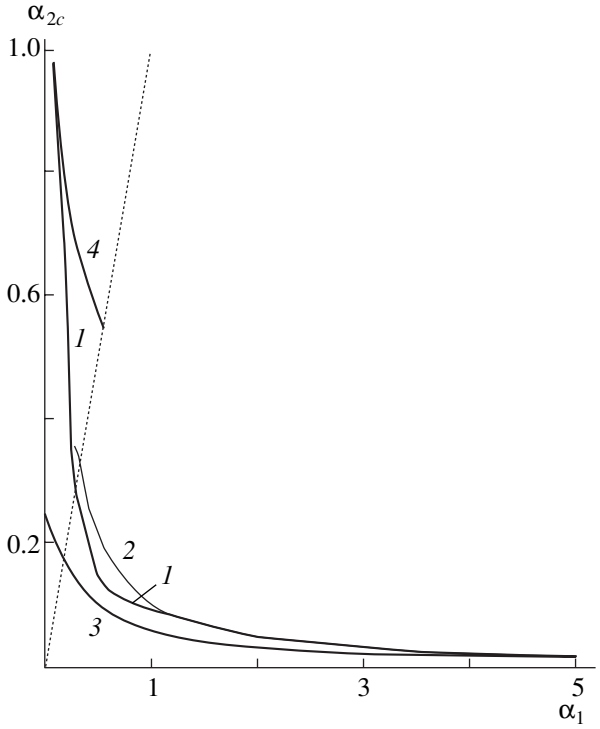


Рис. 3. Зависимости критического параметра α_{2c} от жесткости цепей на изгиб ($\alpha_1 = E_1/E_0$), полученные численным решением (*1*) уравнения (8) и в различных приближениях – "жесткоцепном" (*2*), среднего поля (*3*), "гибкоцепном" (*4*). Штриховая линия соответствует условию применения приближений $\beta_c = \alpha_1/\alpha_{2c} = 1$.

$$V = 4E_2l^2 \qquad (17)$$

Для цепей с большой жесткостью ($\alpha_1 \gg 1$) данное выражение приводит к критическому значению $\tilde{\alpha}_{2c} \cong 0.063/\alpha_1$ и соответственно температуры перехода $\tilde{T}_c \cong 4l^2\sqrt{E_1E_2}/3k_{\text{Б}}$ в приближении среднего поля. Таким образом, это приближение завышает значение критической температуры для трехмерных систем (рис. 2 и 3).

Для гибкоцепных полимеров или при сильных межцепных взаимодействиях ($\beta = \alpha_1/\alpha_2 \le 1$) для интеграла в уравнении (10) справедлива другая асимптотическая формула: $A(\beta) \cong (1/\pi)\ln(32/\beta)$. Тогда параметр α_{2c} можно найти из уравнения

$$2\alpha_{2c} = (1/\pi)[\ln\alpha_{2c} + \ln(32/\alpha_1)] \qquad (18)$$

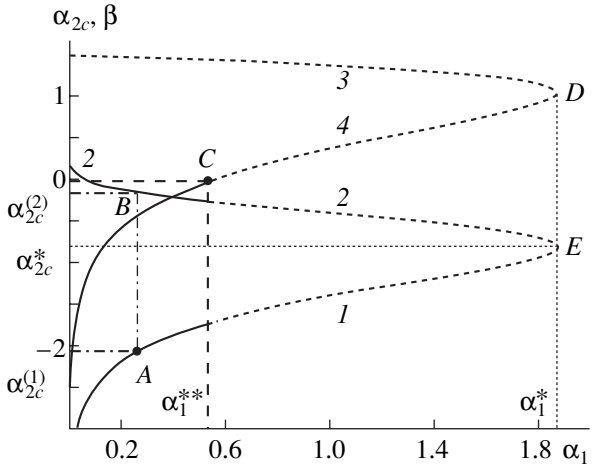


Рис. 4. Критическое значение α_{2c} (*1*, *2*) и параметр анизотропии внутри- и межцепных взаимодействий $\beta = E_1/E_2$ (*3*, *4*) в логарифмическом масштабе в зависимости от жесткости цепей на изгиб α_1 в "гибкококоцепном" приближении ($\beta = \alpha_1/\alpha_2 \le 1$). Точки *A* и *B* соответствуют значениям $\alpha_{2c}^{(1)}$ и $\alpha_{2c}^{(2)}$, точка *C* определяет границу области применения "гибкококоцепного" приближения ($\alpha_1 \le \alpha_1^{**}$), точке *D* на зависимости $\beta(\alpha_1)$ соответствует точка ветвления решений *E* уравнения (18) при значении $\alpha_1 = \alpha_1^{*}$.

Для термотропного случая уравнение (18) определяет критическую температуру $T_c = (2\pi/3k_Б)E_2l^2(\ln 32/\beta)^{-1}$ перехода в упорядоченное состояние для анизотропных слоистых ферромагнетиков со слабыми взаимодействиями между слоями ($\beta \ll 1$) [29].

Подробный графический анализ решения уравнения (18) представлен на рис. 4. При $\alpha_1 > \alpha_1^{*} = 16/\pi e \cong 1.874$ оно вообще не имеет решений. В этом случае критический параметр α_{2c} определяется из соотношения (12), справедливого при $\beta = \alpha_1/\alpha_2 \ge 1$, т.е. для жестких цепей. В области значений $\alpha_1 \le \alpha_1^{*}$ решение уравнения (18) представляется в виде $\alpha_{2c} = -(1/2\pi)W(-1/16\pi\alpha_1)$, где $W(x)$ – функция Ламберта [33], имеющая две ветви $W(1, x)$ и $W(2, x)$ (рис. 4, кривые *1* и *2*). В точке ветвления *E* ($\alpha_1 = \alpha_1^{*}$) величина $\alpha_{2c}^{*} = 1/2\pi = 0.159$.

При значениях $\alpha_1 < \alpha_1^{*}$ уравнение (18) имеет два корня $\alpha_{2c}^{(1)}$ и $\alpha_{2c}^{(2)}$, причем $\alpha_{2c}^{(1)} < \alpha_{2c}^{(2)}$ (рис. 4). Решение $\alpha_{2c}^{(1)}$ (на ветви *1*) соответствует области $\beta = \alpha_1/\alpha_2 \ge 1$ (кривая *3*), в которой "гибкоцепное" приближение (18) нельзя использовать. Кроме того, значение $\alpha_{2c}^{(1)}$ монотонно увеличивается с ростом жесткости цепей (параметра α_1) и поэтому не имеет физического смысла.

Второе решение уравнения (18) $\alpha_{2c}^{(2)}$ можно рассматривать как точку потери устойчивости изотропной фазы для гибкоцепных полимеров (ветвь *2* на рис. 4) только лишь при значениях параметра цепей $\alpha_1 < \alpha_1^{**} = (1/2\pi)W(1.64/\pi) = 0.5506$, когда справедливо "гибкоцепное" приближение (18) (рис. 4, кривая *4*). Значение $\alpha_{2c}^{(2)}$ монотонно уменьшается с ростом жесткости цепей (параметра α_1), как и для других приближений (рис. 3).

Таким образом, в трехмерной модели цепей из гибких сегментов с фиксированной среднеквадратичной длиной и конечной жесткостью на изгиб ($\alpha_1 \ne 0$) в отличие от ее двумерного варианта [21] критическая точка не устраняется, т.е. зависимость $\alpha(\alpha_2)$ на рис. 1 всегда пересекает критическую прямую (9) при значении $\alpha_2 = \alpha_{2c}$, приближенно определяемом из соотношения (12) или (18) для жестко- или гибкоцепных полимеров соответственно. Такой результат можно трактовать как фазовый переход из изотропного состояния в упорядоченное.

Расчет параметра порядка и упругой константы реакции связи сегментов цепей в упорядоченном состоянии

В критической точке и послекритической области (при $\alpha_2 \ge \alpha_{2c}$) условие фиксации среднеквадратичной длины в симметричной форме (5) для изотропного случая не выполняется. Иными словами, трехмерная система переходит в упорядоченное состояние с выделенным направлением ориентации сегментов цепей – осью порядка (директором в ЖК-системах [31]). Хотя проекции длины сегмента на различные оси системы координат в этом состоянии могут различаться, все равно должно выполняться более общее условие (4) фиксации его среднеквадратичной длины в целом, справедливое как для изотропного, так и для упорядоченного состояния.

Казалось бы, при симметричном виде потенциальной энергии (1) (относительно проекций $u_{\mathbf{n}}$,

$v_{\mathbf{n}}$ и $w_{\mathbf{n}}$) нельзя получить различные значения среднеквадратичных проекций сегментов, что необходимо для описания дальнего порядка в многоцепной модели в послекритической области ($\alpha_2 \geq \alpha_{2c}$). Следовало бы ввести в выражение (1) разные константы реакции связи $E_{\parallel}$ и $E_{\perp}$ для продольных и поперечных проекций сегментов на направление упорядочения цепей (директора). Такая модификация модели должна привести к появлению в энергии взаимодействия (1) дополнительных слагаемых (квадратичных или линейных), что можно трактовать, как в теории ферромагнетиков [28], как появление некоторого эффективного среднего (молекулярного) поля, соответственно квадрупольного или дипольного типа. Поэтому описание многоцепной модели в упорядоченном состоянии можно упростить, если использовать метод среднего поля [16] для данной модели дипольного типа.

Рассмотрим случай обычного ("осеупорядоченного" [14]) состояния, реализуемого, как правило, для жесткоцепных полимеров, когда эффективное среднее поле ориентирует сегменты цепей предпочтительно в направлении оси порядка (директора). В данном случае к энергии (1) локальных внутри- и межцепных взаимодействий следует добавить слагаемое, описываемое выражением (15), т.е. $\tilde{V}_{\text{эф}} \equiv V_{\text{эф}}\{u_{\mathbf{n}}, v_{\mathbf{n}}, w_{\mathbf{n}}\} + W\{u_{\mathbf{n}}\}$. Тогда в упорядоченном состоянии (при $\alpha_2 \geq \alpha_{2c}$) средние значения должны вычисляться с функцией распределения $\rho \sim \exp[-\tilde{V}_{\text{эф}}/k_{\text{Б}}T]$. Расчет показал, что в этом состоянии средние значения проекций сегментов $\langle v_{\mathbf{n}} \rangle = \langle w_{\mathbf{n}} \rangle = 0$, а для их проекций на направление эффективного среднего поля (директора) справедливо соотношение

$$\langle u_{\mathbf{n}} \rangle / l = q\mu/3(\alpha - 2\alpha_1 - 4\alpha_2) \qquad (19)$$

Среднеквадратичные размеры проекций определяются уравнениями

$$\langle u_{\mathbf{n}}^2 \rangle = (l^2/3)\{J(\alpha, \beta) + [q\mu/(\alpha - 2\alpha_1 - 4\alpha_2)]^2/3\}$$
$$\langle v_{\mathbf{n}}^2 \rangle = \langle w_{\mathbf{n}}^2 \rangle = l^2 J(\alpha, \beta)/3, \qquad (20)$$

где величина $J(\alpha, \beta) = A(\alpha, \beta)2\alpha_2$ выражается через трехмерный интеграл (7). Условие (4) фиксированной среднеквадратичной длины сегментов при учете соотношений (20) приводится к виду

$$J(\alpha, \beta) + [q\mu/3(\alpha - 2\alpha_1 - 4\alpha_2)]^2 = 1 \qquad (21)$$

В формулах (19)–(21) $\alpha = E/E_0$, $\alpha_1 = E_1/E_0$ и $q = V/k_{\text{Б}}T$ – безразмерные параметры, а величина $E_0 = 3k_{\text{Б}}T/l^2$ характеризует реакцию связей сегментов в изолированной свободносочлененной цепи ($E_1 = 0$, $V = 0$). При учете условия самосогласования $\mu \equiv \langle u_{\mathbf{n}} \rangle / l$ для параметра дипольного порядка [16] выражение (19) приводит к линейной зависимости константы реакции связи

$$\alpha = 2\alpha_1 + 4\alpha_2 + q/3 \qquad (22)$$

от параметра среднего поля $q = V/k_{\text{Б}}T$ в упорядоченном состоянии (при $\mu \neq 0$). Тогда соотношение (21) приводится к виду

$$S = \mu^2 = 1 - J(\alpha, \beta) \qquad (23)$$

Использованный выше метод определения константы реакции связи в упорядоченном состоянии аналогичен стандартной процедуре расчета восприимчивости или параметра порядка, установившегося в результате спонтанного упорядочения в низкомолекулярных сегнетоэлектриках [7] или ферромагнетиках [28]: к потенциальной энергии диполей (спинов) добавляется слагаемое, связанное с энергией упорядочения во внешнем поле V (электрическом – для сегнетоэлектриков или магнитном – для ферромагнетиков). Тогда параметр дальнего порядка (спонтанная поляризация или соответственно намагниченность) определяется [7, 28] как $\mu \equiv \langle u_{\mathbf{n}} \rangle / l = (\partial f/\partial V)_{V=0}$, где $f = -(k_{\text{Б}}T/N_1N_2N_3)\ln Z$ – свободная энергия диполя (спина), рассчитанная со статистической суммой

$$Z \equiv (1/l)^{3N_1N_2N_3} \prod_{\mathbf{n}} \iiint du_{\mathbf{n}} dv_{\mathbf{n}} dw_{\mathbf{n}} \times$$
$$\times \exp[-(\tilde{V}_{\text{эф}}/k_{\text{Б}}T)].$$

Можно обойтись без трудоемкого расчета статистической суммы и свободной энергии сегмента цепи, если в соотношениях (19)–(23) использовать условие самосогласования для параметра дальнего порядка $\mu \equiv \langle u_{\mathbf{n}} \rangle / l$ [16] и сделать предельный переход $V \longrightarrow 0$ ($q \longrightarrow 0$), т.е. вернуться снова к потенциалу (1). Тогда в упорядоченном состоянии (при $\alpha_2 \geq \alpha_{2c}$) зависимость константы упругой реакции связи будет описываться уравне-

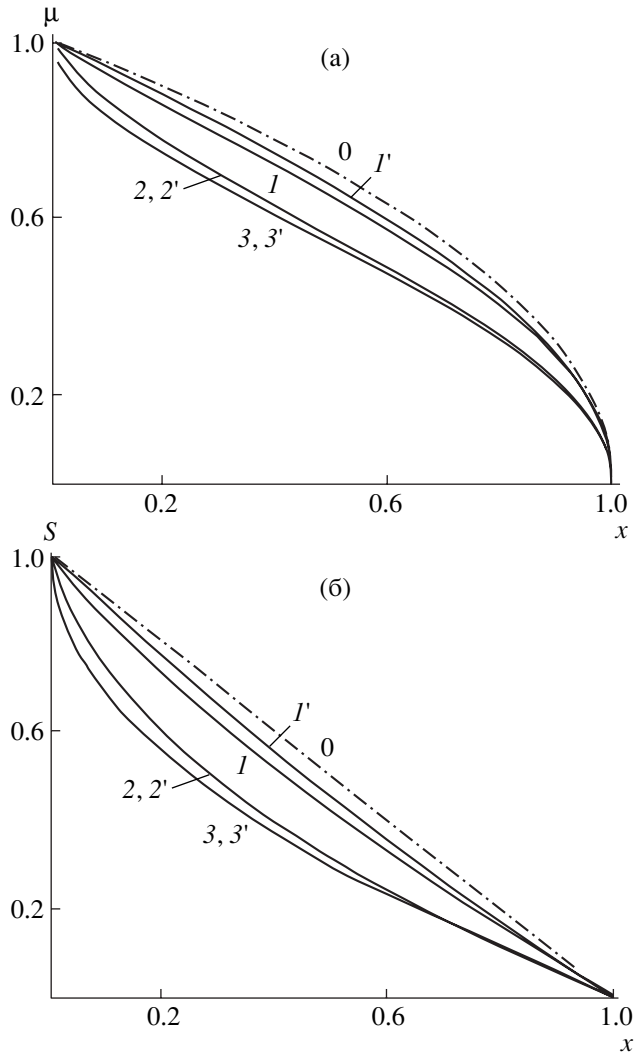


Рис. 5. Зависимости параметров дипольного μ (а) и квадрупольного S (б) порядка от отношения $x = \alpha_{2c}/\alpha_2$ для цепей с заданной жесткостью ($\alpha_1 = E_1/E_0$). α_1 = 0 (0), 0.1 (*1*, *1*'), 1 (*2*, *2*') и 10 (*3*, *3*') в трехмерной многоцепной модели (*1*, *2*, *3*) и приближении среднего поля (0, *1*', *2*', *3*').

нием (9) для критической кривой, а соотношение (23) сведется к соотношению

$$S = \mu^2 = 1 - A(\beta)/2\alpha_2, \qquad (24)$$

где величина $A(\beta) \equiv A(\alpha_c, \beta)$ выражается через интеграл (7). Формула (24) с учетом уравнения (10) может быть представлена в виде

$$S = \mu^2 = 1 - (\alpha_{2c}/\alpha_2) \quad \text{при} \quad \alpha_2 \geq \alpha_{2c} \qquad (25)$$

Для термотропных систем отношение $\alpha_{2c}/\alpha_2 = T/T_c$ и параметр дипольного порядка $\mu = \sqrt{1-(T/T_c)}$ определяются выражением для спонтанной намагниченности в приближении среднего поля и сферической модели в теории ферромагнетиков [28, 29]. Отметим, что параметры дипольного и квадрупольного порядка для многоцепной модели связаны таким же соотношением $S = \mu^2$, как и в приближении среднего поля [16].

Выражение (24) является низкотемпературным разложением параметра квадрупольного порядка в трехмерной модели планарных цепей из жестких элементов [24], если учесть соотношение (14) между параметрами указанных моделей. Формула (24) была получена также для трехмерной системы цепей из жестких сегментов, находящейся вблизи состояния полного ориентационного порядка ($S \sim 1$) [25].

На рис. 5 показаны зависимости параметров дипольного и квадрупольного порядка μ и S от отношения $x = \alpha_{2c}/\alpha_2$ в трехмерной многоцепной модели и приближении среднего поля для этой модели. В докритической области и в самой критической точке (при $\alpha_2 \leq \alpha_{2c}$ или $x \geq 1$) приведенные параметры равны нулю в соответствии с уравнением (6), что является характерным признаком фазового перехода второго рода [26]. В упорядоченном состоянии (при $\alpha_2 > \alpha_{2c}$ или $x < 1$) при усилении межцепных взаимодействий параметры S и μ увеличиваются (рис. 5) и асимптотически приближаются к единице, что соответствует состоянию полного порядка, в котором $\langle u_{\mathbf{n}}^2 \rangle = l^2$, $\langle v_{\mathbf{n}}^2 \rangle = \langle w_{\mathbf{n}}^2 \rangle = 0$. Для гибкоцепных полимеров ($\alpha_1 \ll 1$) приближение среднего поля несколько завышает значения параметров дипольного и квадрупольного порядка по сравнению с соответствующей многоцепной моделью (ср. кривые *1* и *1*' на рис. 5), однако при $\alpha_1 \geq 1$ расчеты для обеих моделей дают практически одни и те же значения S и μ. Таким образом, одноцепное приближение (в рамках модели среднего поля [16]) можно использовать для описания упорядоченного состояния в многоцепной системе даже для цепей с умеренной жесткостью ($\alpha_1 \geq 1$).

Ориентационные корреляционные функции

Ориентационная корреляционная функция $G(\mathbf{p}) \equiv \langle \cos \Phi_{\mathbf{n},\,\mathbf{n}+\mathbf{p}} \rangle$, характеризующая средний косинус угла $\Phi_{\mathbf{n},\,\mathbf{n}+\mathbf{p}}$ между двумя сегментами, рас-

положенными в узлах **n** и **n** + **p** "квазирешетки", определяется как

$$G(p_1, p_2, p_3) = \langle u_{n_1+p_1, n_2+p_2, n_3+p_3} u_{n_1, n_2, n_3} + v_{n_1+p_1, n_2+p_2, n_3+p_3} v_{n_1, n_2, n_3} + w_{n_1+p_1, n_2+p_2, n_3+p_3} w_{n_1, n_2, n_3} \rangle / l^2, \quad (26)$$

где значения p_1, p_2, p_3 – компоненты вектора **p** – определяют расстояния (в числах сегментов) между сегментами, находящимися соответственно в одной или разных цепях. Для бесконечно протяженной системы длинных цепей (N_1, N_2, $N_3 \gg 1$) ориентационная корреляционная функция (26) в силу пространственной однородности не зависит от положения сегментов в системе, а определяется лишь их взаимным расположением в "квазирешетке" **n**, т.е.

$$G(p_1, p_2, p_3) = \mu^2 + \frac{1}{2\alpha_2\pi^3}\int_0^\pi\int_0^\pi\int_0^\pi \frac{\cos p_1 x \cos p_2 y \cos p_3 z\, dx\, dy\, dz}{(\alpha/2\alpha_2) - \cos z - \cos y - \beta\cos x} \quad (27)$$

Вследствие соотношений (6) и (24) для корреляционной функции выполняется условие нормировки $G(0, 0, 0) \equiv 1$ как для изотропного, так и для упорядоченного состояния. Если использовать интегральное представление для модифицированных функций Бесселя $I_n(t)$, то выражение (27) приводится к виду

$$G(p_1, p_2, p_3) = \mu^2 + \frac{1}{2\alpha_2}\int_0^\infty dt \exp(-\alpha t/2\alpha_2) I_{p_1}(\beta t) I_{p_2}(t) I_{p_3}(t) \quad (28)$$

Применяя метод перевала при оценке интеграла в выражении (28), получим, что для достаточно удаленных по "квазирешетке" сегментов ($R^2 = p_3^2 + p_2^3 + p_1^2/\beta \gg 1$) для ориентационной корреляционной функции справедлива асимптотическая формула

$$G(R) \cong \mu^2 + (1/4\pi\sqrt{\alpha_1\alpha_2 R})\exp[-R(\alpha - \alpha_c)/\alpha_2] \quad (29)$$

Ориентационная корреляционная функция для двух сегментов, находящихся на достаточно большом расстоянии друг от друга ($p \gg 1$) в одной цепи ($p_3 = p_2 = 0$), приводится к виду

$$G_\parallel(p) \equiv G(p, 0, 0) \cong \mu^2 + (1/4\pi\alpha_2 p)\exp(-p/p_\parallel), \quad (30)$$

где параметр $p_\parallel = \sqrt{\alpha_1\alpha_2}/(\alpha - \alpha_c)$ – корреляционная длина (в числах сегментов) вдоль цепей. Величина $G_\parallel(p = 1) = \eta \equiv \langle u_{n_1+1, n_2, n_3} u_{n_1, n_2, n_3} + v_{n_1+1, n_2, n_3} v_{n_1, n_2, n_3} + w_{n_1+1, n_2, n_3} w_{n_1, n_2, n_3} \rangle / l^2$ определяет средний косинус угла между соседними сегментами.

Ориентационная корреляционная функция для сегментов разных цепей ($p_1 = 0$), удаленных на достаточно большое расстояние $p = \sqrt{p_2^2 + p_3^2} \gg 1$ друг от друга, имеет асимптотическое поведение

$$G_\perp(p) \equiv G(0, p_2, p_3) \cong \mu^2 + (1/4\pi\sqrt{\alpha_1\alpha_2 p})\exp(-p/p_\perp) \quad (31)$$

Здесь параметр $p_\perp = \alpha_2/(\alpha - \alpha_c)$ определяет степень убывания корреляций ориентаций между сегментами разных цепей.

Таким образом, в изотропном состоянии (при $\alpha < \alpha_{2c}$), когда параметр дипольного порядка $\mu = 0$, для достаточно больших расстояний между сегментами ориентационные корреляционные функции (30) и (31) убывают до нуля по асимптотическому закону Орнштейна–Цернике, как в многоцепной модели гауссовых субцепей без фиксации среднеквадратичной длины [22]. Тем не менее, при большой анизотропии взаимодействий ($\beta = E_1/E_2 \gg 1$) даже в изотропном состоянии корреляционная длина $p_\parallel$ вдоль цепей в $\sqrt{\beta}$ раз больше, чем корреляционная длина $p_\perp$ в поперечном к ним направлении. Различие корреляций для различных направлений также является характерным для гейзенберговских систем с анизотропными взаимодействиями [29]. В изотропном состоянии корреляции сегментов цепей в поперечном направлении при увеличении расстояния между ними уменьшаются гораздо быстрее, чем вдоль цепей (рис. 6) и даже чем в изолированной цепи ($\alpha_2 = 0$), для которой ориентационная корреляци-

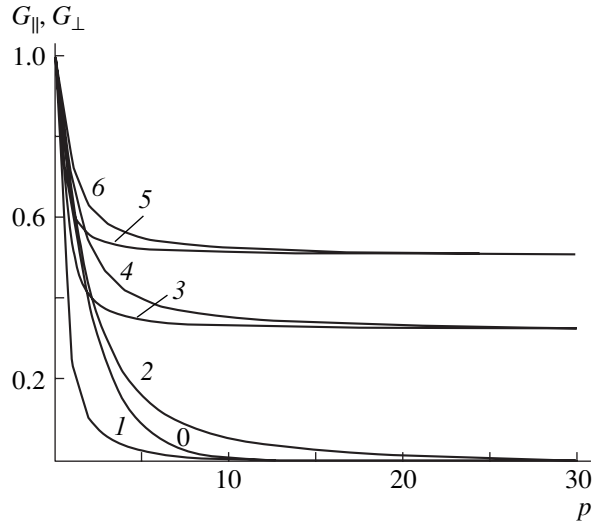


Рис. 6. Ориентационные корреляционные функции $G_{\|}(p)$ (для сегментов, находящихся в одной цепи) (*2*, *4*, *6*) и $G_{\perp}(p)$ (для сегментов разных цепей) (*1*, *3*, *5*) для цепей с заданной жесткостью на изгиб ($\alpha_1 = E_1/E_0 = 1$) и величиной межцепных взаимодействий: $\alpha_2 = 0.09 < \alpha_{2c}$ (*1, 2*) и $\alpha_2 = 0.2 > \alpha_{2c}$ (*3–6*) в многоцепных трехмерных моделях из гибких (*1–4*) и жестких сегментов в приближении "сильного порядка" (*3*, *4*) и модели "планарных" цепей (*5*, *6*). Кривая 0 соответствует отдельной цепи ($\alpha_2 = 0$).

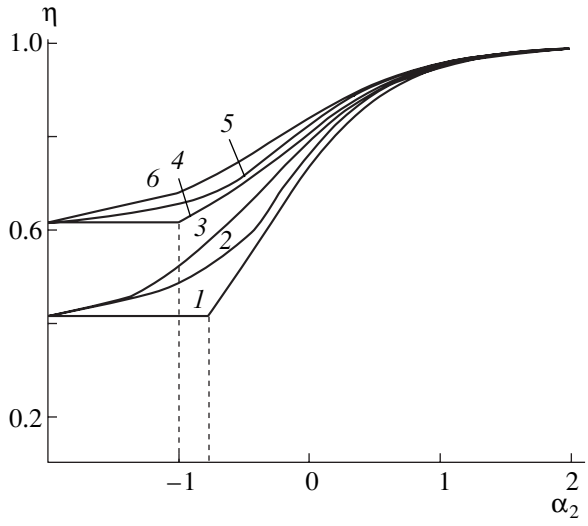


Рис. 7. Зависимость среднего косинуса угла между соседними сегментами η от приведенного параметра межцепного взаимодействия $\alpha_2 = E_2/E_0$ для цепей с заданной жесткостью на изгиб $\alpha_1 = E_1/E_0 = 0.5$ (*1–3*), 1 (*4–6*) в приближении среднего поля (*1*, *4*) и в трехмерных многоцепных моделях из гибких и жестких сегментов в приближении "сильного порядка" (*2*, *5*), жестких элементов в модели "планарных" цепей (*3*, *6*).

онная функция убывает по экспоненциальному закону [27]

$$G_0(p) = \eta_0^p \qquad (32)$$

Величина $\eta_0 \equiv \langle u_{n_1+1, n_2, n_3} u_{n_1, n_2, n_3} + v_{n_1+1, n_2, n_3} v_{n_1, n_2, n_3} + w_{n_1+1, n_2, n_3} w_{n_1, n_2, n_3} \rangle / l^2$ в соотношении (32) – средний косинус угла между соседними гибкими или жесткими сегментами этой цепи – определяется формулой [16, 17]

$$\eta_0 = (\sqrt{1 + 4\alpha_1^2} - 1)/2\alpha_1 \qquad (33)$$

В упорядоченном состоянии (при $\alpha_2 \geq \alpha_{2c}$) значение $\alpha = \alpha_{2c}$ и формула (27) приводится к виду

$$G(p_1, p_2, p_3) = \mu^2 + \frac{1}{2\alpha_2 \pi^3} \int_0^{\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\pi} \frac{\cos p_1 x \cos p_2 y \cos p_3 z \, dx dy dz}{2 + \beta - \cos z - \cos y - \beta \cos x} \qquad (34)$$

В данном случае корреляционные длины $p_{\|}$ и $p_{\perp} \longrightarrow \infty$, и средний косинус угла между достаточно удаленными сегментами цепей стремится к конечному ненулевому значению μ^2, что соответствует наличию дальнего порядка в системе. Однако при заданном параметре порядка μ отклонение ориентационной корреляционной функции $G_{\|}(p)$ (в направлении цепей) от предельного значения μ^2 меньше, чем в поперечном направлении (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Соотношения (14) и (17) между параметрами различных трехмерных многоцепных моделей и приближений позволяют сравнить количественно поведение дальних и ближних корреляций сегментов цепи в этих моделях (рис. 6 и 7). С одной стороны, формула (34) совпадает с выражением для ориентационной корреляционной функции для трехмерной системы из жестких сегментов вблизи состояния полного порядка [25]. С другой стороны, она является низкотемпературным разложением корреляционной функции в другой трехмерной модели "планарных" цепей [24], в которой при заданной жесткости цепей на изгиб α_1 и величине межцепных взаимодействий α_2 внутри- и межцепные корреляции убывают медлен-

нее, чем в рассматриваемой модели из гибких сегментов (рис. 6). Это можно объяснить некоторым уменьшением числа возможных ориентаций сегментов планарных цепей по сравнению с сегментами в трехмерных моделях.

Во всех моделях значение среднего косинуса угла между соседними сегментами $\eta = G_{\|}$ ($p = 1$) монотонно повышается как с ростом жесткости цепей (константы E_1), так и с увеличением параметра межцепных взаимодействий E_2 (рис. 7). Однако в отличие от двумерных моделей [16–22] ближний порядок в цепи с жесткостью на изгиб в рассматриваемых трехмерных многоцепных моделях всегда больше, чем в одноцепном приближении (среднего поля) для этих моделей, поскольку в многоцепных моделях, кроме эффективного среднего поля в упорядоченном состоянии, проявляется еще наличие локальных межцепных взаимодействий. Лишь при достаточно сильных взаимодействиях или низких температурах зависимости, описывающие поведение ближних корреляций сегментов цепи в этих моделях, асимптотически приближаются друг к другу (рис. 7).

Таким образом, сравнение критического поведения ближнего и дальнего порядка в цепях из гибких сегментов с фиксированной среднеквадратичной длиной и в цепях из жестких элементов как в трехмерных многоцепных моделях, так в приближении среднего поля показывает их эквивалентность при большой степени упорядоченности цепей, характерной обычно для жесткоцепных полимеров с ориентационно-деформационными взаимодействиями дипольного типа [1–3].

В случае гибкоцепных полимеров эффективное среднее поле может ориентировать сегменты цепей в плоскости, перпендикулярной оси порядка, и тогда предпочтительнее “плоскоупорядоченное” [14] состояние. Такой тип упорядочения реализуется, например, в поверхностных слоях полисахаридов, в которых фрагменты молекулярных цепей находятся практически в плоскости слоев [34]. При малом значении константы E_1 вытянутые конформации цепей становятся менее выгодными, и для описания “плоскоупорядоченного” состояния в этой модели опять можно использовать дополнительный потенциал эффективного среднего поля в виде (15), но уже для одной из поперечных проекций ($v_{\mathbf{n}}$ или $w_{\mathbf{n}}$). В данном случае выражение для параметра квадрупольного порядка сводится к виду

$$S = (1/2)\left\{(1/2\alpha_2\pi^3)\int_0^{\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\pi}\frac{dxdydz}{2+\beta-\cos x-\cos y-\beta\cos z}-1\right\}, \quad (35)$$

где $-0.5 < S < 0$. При увеличении межцепного взаимодействия (параметра α_2) параметр S стремится к предельному значению –0.5, соответствующему состоянию, в котором $\langle u_{\mathbf{n}}^2\rangle = 0$, $\langle v_{\mathbf{n}}^2\rangle = \langle w_{\mathbf{n}}^2\rangle = (1/2)l^2$. Случай такого упорядочения в анизотропных протяженных и конечных системах (слоях) будет подробно рассмотрен в следующей работе.

Автор выражает искреннюю благодарность Ю.Я. Готлибу за ценные критические замечания и советы, высказанные им при обсуждении настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Merenga A., Shilov S.V., Kremer F., Mao G., Ober Ch.K., Brehmer M.* // J. Phys. II France. 1994. T. 4. № 5. P. 859.
2. *Terentjev E.M., Warner M.* // J. Phys. II France. 1994. T. 4. № 5. P. 849.
3. *Shilov S.V., Skupin H., Kremer F., Gebhard E., Zentel R.* // Liq. Cryst. 1997. V. 22. № 2. P. 203.
4. *Шувалов Л.А.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1979. Т. 43. № 8. С. 1554.
5. *Гриднев С.А., Шувалов Л.А., Кудряшов В.И.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1983. Т. 47. № 3. С. 497.
6. *Алексеев А.Н., Злоказов М.В., Осипов И.В.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1983. Т. 47. № 3. С. 465.
7. *Вакс В.Г.* Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука, 1973.
8. *Brehmer M., Zentel R.* // Liq. Cryst. 1996. V. 21. № 4. P. 589.
9. *Teixeira P.I., Warner M.* // Phys. Rev. E. 1999. V. 60. № 1. P. 603.

10. *Terentjev E.M.* // J. Phys. Condens. Mat. 1999. V. 11. № 24. P. 256.

11. *Gotlib Yu.Ya., Gurtovenko A.A.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 17. P. 6578.

12. *Готлиб Ю.Я., Медведев Г.А., Карпов Е.А.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1136.

13. *Gotlib Y.Y.* // Progr. Colloid Polym. Sci. 1989. V. 80. P. 245.

14. *Медведев Г.А., Готлиб Ю.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 4. С. 715.

15. *Готлиб Ю.Я., Медведев Г.А., Люлин С.В.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 493.

16. *Максимов А.В., Максимова О.Г., Федоров Д.С.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 7. С. 1151.

17. *Максимов А.В., Готлиб Ю.Я., Баранов В.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2521.

18. *Готлиб Ю.Я., Максимов А.В., Максимова О.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 4. С. 650.

19. *Максимов А.В., Готлиб Ю.Я., Максимова О.Г., Егорова Е.М.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 7. С. 1130.

20. *Maximov A.V., Maximova O.G., Gotlib Yu.Ya.* // J. Molec. Modeling. 2001. V. 7. P. 413.

21. *Готлиб Ю.Я., Максимов А.В.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 10. С. 157.

22. *Готлиб Ю.Я., Баранов В.Г., Максимов А.В.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 312.

23. *Mermin N., Wagner H.* // Phys. Rev. Lett. 1966. V. 17. P. 1133.

24. *Максимов А.В., Готлиб Ю.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1411.

25. *Готлиб Ю.Я., Баранов В.Г., Максимов А.В.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2620.

26. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Т. 5. Ч. 1.

27. *Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.С.* Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.

28. *Займан Дж.* Модели беспорядка. М.: Мир, 1982.

29. *Нагаев Э.Л.* // Физика твердого тела. 1985. Т. 27. № 11. С. 3270.

30. *Bird R.B., Hassager O., Armstrong R.C., Curtiss C.F.* Dynamics of Polymer Liquids. New York: Interscience, 1997. V. II.

31. *Де Жен П.* Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1976.

32. *Марадудин А., Монтролл Э., Вейсс Д.* Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении. М.: Мир, 1965.

33. *Jeffrey D.J., Knuth D.E.* // Advances in Computational Mathematics. 1996. V. 5. № 3. P. 329.

34. *Павлов Г.М., Грищенко А.Е.* // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 10. С. 1882.

Theory of Ordering in Three-Dimensional Polymer Systems with Local Orientational–Deformational Interactions

A. V. Maksimov

Cherepovets State University,
pr. Lunacharskogo 5, Cherepovets, 162600 Russia
e-mail: a_v_maximov@mail.ru

Abstract—The spontaneous ordering of a three-dimensional polymer system composed of flexible segments with a fixed mean-square length in the presence of local intra- and interchain orientational–deformational interactions was considered. The fixation of the segment chain length on average is possible only at relatively weak interchain interactions or at high temperatures, i.e., in the isotropic state. The three-dimensional model, unlike its two-dimensional version, suggests the existence of the critical point at which a second-order phase transition from the isotropic state to an ordered state takes place. The critical behavior of the multichain model is described by the spherical approximation for an anisotropic Heisenberg ferromagnetic. The dependence of the critical point and the parameters of short-range dipole and long-range quadrupole orientational orders on the chain rigidity and magnitude of interchain interactions was determined. In the isotropic state, orientation correlations of segments decline according to the Ornstein–Zernike law, as in the 3D model of Gaussian subchains without fixation of their mean-square length. In the ordered state, the correlation functions tend to a finite limiting value corresponding to the presence of long-range order, as in the case of the multichain model of rigid-chain segments near the state of complete order. A comparison of the short-range and long-range orders in the model of chains composed of segments with a fixed mean-square length and undeformable (rodlike) elements in the mean-field approximation, on the one hand, and multichain models, on the other hand, showed their equivalence, especially at high degrees of ordering.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 5, с. 905–911

ТЕОРИЯ, МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 541(64+13):532.73

СЕТЧАТЫЕ СТРУКТУРЫ В РАСТВОРАХ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ[1]

© 2007 г. О. А. Гуськова*, А. С. Павлов, П. Г. Халатур****

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

***Тверской государственный университет*
170002 Тверь, Садовый пер., 35

Поступила в редакцию 11.05.2006 г.
Принята в печать 08.12.2006 г.

Представлены результаты молекулярно-динамического моделирования растворов сильно заряженных жесткоцепных полимеров в присутствии мультивалентных противоионов. Исследованы процессы самоорганизации макромолекул, происходящие при конденсации противоионов, в зависимости от температуры, диэлектрической проницаемости среды и валентности противоионов. Изучены различные конформационные перестройки при изменении параметров среды. Найдены условия, приводящие к формированию сетчатых суперструктур, состоящих из агрегирующих полимерных цепей. Построены функции распределения пор по размерам, вычислены средние размеры пустот в образующихся сетчатых структурах.

ВВЕДЕНИЕ

Многие синтетические и природные макромолекулы способны формировать разветвленные структуры и сетки [1–3]. Такие обратимые структуры могут возникать при изменении внешних условий (например, при варьировании pH, ионной силы раствора, температуры, состава растворителя и т.д.). Они возникают также в присутствии веществ, которые влияют на специфическое взаимодействие макромолекул (водородное связывание, гидрофобные взаимодействия, координационные связи, π-π-стекинг). Сетки или пачки из жесткоцепных макромолекул, таких как F-актина, ДНК или других сильно заряженных полиэлектролитных цепей, стабилизируются конденсированными мультивалентными ионами, полиаминами, олигомерными положительно заряженными аминокислотами, белками с положительными доменами [1, 4–7]. Достаточная жесткость полиэлектролитных молекул обеспечивает возможность формирования пространственных сеток или пачек [2]. Для гибких полимеров поливалентные ионы могут стать причиной их коллапса [8, 9]. В случае полужестких цепей образуются различные компактные конформации (торы, цилиндры, структуры в виде “теннисной ракетки”) [10–13].

Эффективное притяжение одноименно заряженных полиэлектролитов было установлено достаточно давно [14, 15]. Оно играет ключевую роль в различных биологических процессах, таких как конденсация ДНК и формирование волокон, составляющих скелет клеток. Указанный эффект имеет электростатическую природу и обусловлен сильными многочастичными взаимодействиями.

Впервые на основе теории интегральных уравнений было показано, что притяжение между заряженными сферами [16] и поверхностями возникает в присутствии мультивалентных противоионов [17, 18]. В настоящее время существует несколько подходов к теоретическому описанию притяжения. Простое физическое объяснение механизма такого взаимодействия (статическая концепция) содержится в работах [19–22]. При низкой температуре конденсированные противоионы формируют около заряженных поверхностей кристаллы Вигнера. Эффективное притяжение между одноименно заряженными стержнями

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 04-03-32185а и 05-03-32952а).

E-mail: guskova_olga@mail.ru (Гуськова Ольга Александровна).

уменьшается с увеличением температуры, и кристалл плавится [20]. В случае стержнеобразных противоионов такие представления были развиты на основе точно решаемой модели [22, 23]. Другой механизм (динамическая концепция) предполагает наличие скоррелированных флуктуаций противоионов [14, 15, 24–26]. Было показано [15], что флуктуации плотности заряда противоположного знака в непосредственной близости от цепи полиэлектролита приводят к короткодействующему притяжению, которое при определенных условиях может преодолеть электростатическое отталкивание. Это притяжение подобно ван-дер-ваальсову притяжению. Оно увеличивается с уменьшением температуры, поскольку эффективное межцепное взаимодействие превалирует над тепловыми флуктуациями [24–26].

Дисперсионные силы и гидрофобные эффекты могут также содействовать ассоциации макромолекул при формировании стержневидных и тороидальных конформаций [14, 27–30].

Агрегация заряженных полимеров была экспериментально обнаружена для F-актина, стержневидных вирусов, микротрубочек [6, 7, 31–38]. Установлено, что полиэлектролитные макромолекулы ассоциируются в различные структуры, например, сверхсшитые сетки и параллельные "связки". Последующие эксперименты с подобными объектами выявили, что общие свойства таких агрегатов хорошо согласуются с предсказаниями теории, и основная причина образования подобных комплексов заложена в полиэлектролитной природе актина [7]. В этой работе также было показано, что образование сетчатых структур из полимерных пачек в большинстве случаев может быть результатом стерических препятствий, а узлы сетки часто возникают случайным образом [7].

Эффективно возникающее притяжение между одноименно заряженными жесткоцепными полиэлектролитами, а также условия формирования и стабильность образующихся разветвленных структур и сеток были исследованы методами компьютерного эксперимента [39–43]. Однако до сих пор остается невыясненным, как влияют противоионы на свойства конденсированной полиэлекролитной фазы и структурную эволюцию агрегатов, содержащих жесткие заряженные цепи. Недостаточно исследовано также влияние внешних параметров (например, температуры или растворителя) на устойчивость и морфологию агрегатов. Поэтому представляется актуальным изучение поведения полиэлектролитных цепей в растворе с мультивалентными ионами методом молекулярной динамики.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ И МЕТОДА РАСЧЕТА

В качестве модели рассмотрен бессолевой раствор, состоящий из полианионных цепей (число цепей $n = 50$, длина цепи $N = 32$) с фиксированным значением заряда на каждом мономерном звене. Мономерные звенья полианиона связаны между собой жесткими связями фиксированной единичной длины. В растворе присутствовали мультивалентные противоионы.

Потенциальную энергию системы записывали следующим образом:

$$U = \sum\sum [U_{\mathrm{LJ}}(r_{ij}) + U_{\mathrm{C}}(r_{ij})] + U_{\theta}, \qquad (1)$$

где U_{LJ} определяет исключенный объем, U_{C} – энергия электростатического взаимодействия, U_{θ} – вклад напряжения валентных углов.

Объемные эффекты учитывались с помощью отталкивательной части потенциала Леннарда–Джонса. Параметры этого потенциала (σ и ε) служили в качестве стандартных единиц измерения длины и энергии:

$$U_{\mathrm{LJ}}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\varepsilon\left[\left(\dfrac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\dfrac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{6} + \dfrac{1}{4}\right], & r_{ij} \le 2^{1/6}\sigma \\ 0, & r_{ij} \ge 2^{1/6}\sigma \end{cases} \qquad (2)$$

($\sigma = \varepsilon = 1$). Потенциал угловых напряжений учитывался с помощью линейной комбинации гармонических функций аналогично работе [12].

Электростатический потенциал имел обычный вид

$$U_{\mathrm{C}}(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{\mathrm{diel}}}\frac{q_i q_j}{r_{ij}} \qquad (3)$$

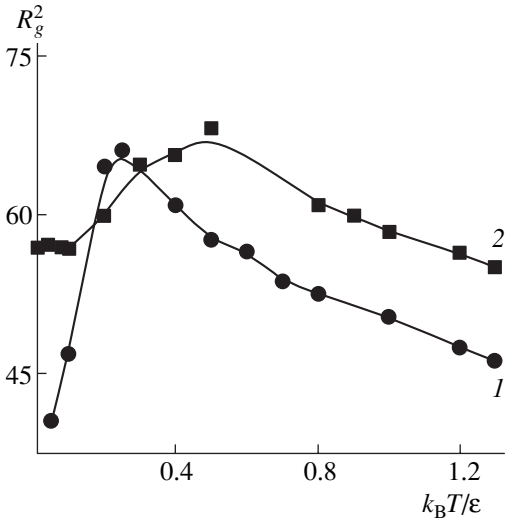


Рис. 1. Среднеквадратичный радиус инерции отдельной цепи полианиона в зависимости от температуры при q_i = +2 (*1*) и +4 (*2*).

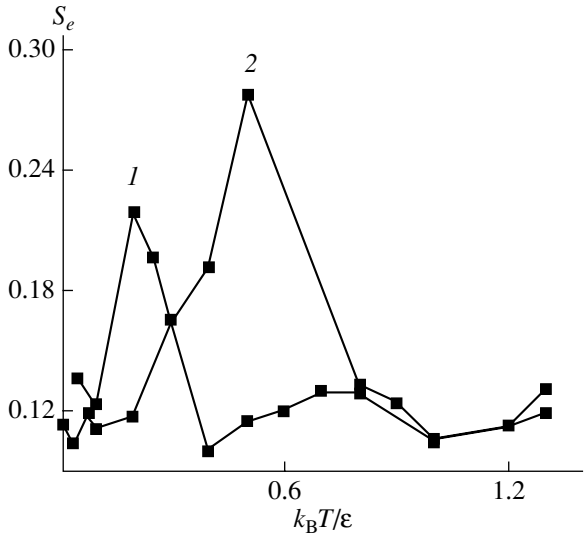


Рис. 2. Параметр порядка системы при изменении температуры. q_i = +2 (*1*) и +4 (*2*).

Здесь q_i – заряд частицы, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, ε_{diel} – относительная диэлектрическая проницаемость среды. Заряды на полиионах и противоионах q_i, выраженные в единицах элементарного заряда e, принимались равными –1 и +1, +2, +4 для полианиона и катионов соответственно. Для учета электростатических взаимодействий служила модифицированная схема Эвальда (метод SPME) [44].

Эволюцию системы во времени описывали уравнениями Ланжевена [45]. Растворитель рассматривали как континуальную среду с заданной вязкостью (η = 1), величина которой гарантировала, что при численном решении уравнений движения температура оставалась постоянной в пределах требуемой точности (±5%).

Среднечисленная плотность полимерных звеньев ρ составляла $7.3 \times 10^{-2}\sigma^{-3}$. Это значение соответствует полуразбавленному раствору полужестких цепей.

Основными параметрами расчета были температура T, валентность противоионов q_i. Для каждого набора параметров система уравновешивалась за 2×10^6 временных шагов. Шаг интегрирования принят равным Δt = 0.01. Усреднение наблюдаемых характеристик проводили в течение 2×10^6 шагов. Расчет выполняли в стандартных приведенных единицах: длину – в единицах σ, энергию – в единицах ε, температуру T – в единицах ε/k_B.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные расчеты были выполнены для условий, когда в системе имеются сильные электростатические взаимодействия, обеспечивающие конденсацию противоионов на макромолекулах. Понижение температуры или диэлектрической проницаемости усиливало электростатическое взаимодействие.

Характеристики отдельных цепей в структуре сетки

Температурные зависимости среднеквадратичного радиуса инерции цепей R_g^2 и параметра порядка S_e показаны на рис. 1 и 2. Величина S_e определяется наибольшим собственным значением симметрической матрицы с элементами

$$S_{\tau\upsilon} = \frac{1}{2}\frac{1}{n(N-1)}\sum_{j=1}^{n}\sum_{i=1}^{N-1}\left[3\frac{l_{i,\tau}^{(j)}l_{i+1,\upsilon}^{(j)}}{l_i^{(j)}l_{i+1}^{(j)}} - \delta_{\tau\upsilon}\right], \qquad (4)$$

где τ, υ = x, y, z; n – число цепей в системе; $l_{i,\tau}^{(j)}$ и $l_{i+1,\upsilon}^{(j)}$ – проекции соседних в цепи векторов связей j-го полианиона на оси τ и υ; $\delta_{\tau\upsilon}$ – символ Кронекера. При S_e = 1 связи всех цепей колинеарны.

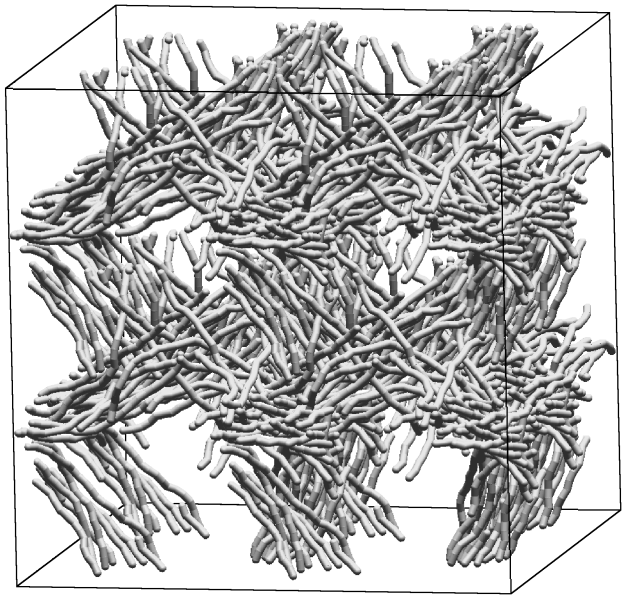


Рис. 3. Сетчатая суперструктура, формирующаяся при $T = 0.4k_B/\varepsilon$ в растворе жесткоцепного полиэлектролита при $q_i = +4$. Противоионы не показаны.

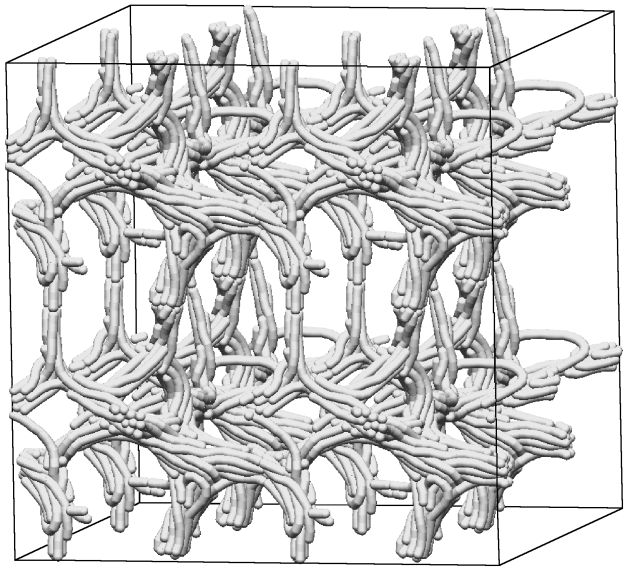


Рис. 4. Структура, формирующаяся при $T = 0.1k_B/\varepsilon$ в растворе жесткоцепного полиэлектролита при $q_i = +4$. Противоионы не показаны.

Видно, что обе величины имеют максимумы при $0.2\varepsilon/k_B \le T \le 0.25\varepsilon/k_B$ и $0.4\varepsilon/k_B \le T \le 0.5\varepsilon/k_B$ для $q_i = +2$ и +4 соответственно. Это значит, что при данных температурах достигается максимальная вытянутость и ориентированность цепей.

Из анализа мгновенных фотографий систем (рис. 3, 4) можно сделать вывод о том, что в указанном температурном интервале при $\varepsilon_{diel} = 1$ образуются структуры, составленные из пачек полимерных цепей, в которых макромолекулы уложены практически параллельно друг другу. При более низкой температуре возникает структура, состоящая из цепей дугообразной конформации (рис. 4). Обычно при низких температурах (в условиях плохого растворителя, а также при наличии конденсирующего агента) жесткоцепные полимеры принимают конформацию тора [12]. В нашем случае каждая цепь входит в состав единого агрегата (сетки). Поэтому такая связанность препятствует полному коллапсу отдельных цепей. Важно подчеркнуть, что энергия системы быстро уменьшается, когда начинает формироваться сетчатая структура (рис. 5). При $T > 0.6\varepsilon/k_B$ и $0.8\varepsilon/k_B$ (для $q_i = +2$ и +4) цепи практически не агрегируют.

Образование сетчатых структур (а не цилиндрических агрегатов) происходит в системах по следующим причинам. Уже указывалось, что возникновение узлов сетки имеет случайный характер, т.е. при некоторой температуре в системах возникают "зародыши" агрегации – пачки из нескольких полиэлектролитных цепей с противоионными прослойками между ними. В каждый момент времени отдельная пачка в сетчатой структуре имеет нескомпенсированный заряд, поскольку противоионы находятся в тепловом движении. Следовательно, возможен взаимообмен

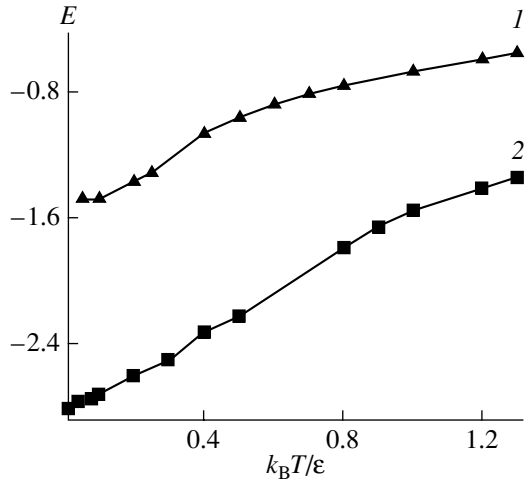


Рис. 5. Потенциальная энергия системы в зависимости от температуры при $q_i = +2$ (*1*) и +4 (*2*).

противоионами между отдельными пачками. Будучи одноименно заряженными, пачки стремятся максимально отдалиться друг от друга. В данном случае наиболее выгодно при фиксированной концентрации раствора образовывать сетчатые структуры. Именно поэтому во всем исследуемом диапазоне температур полиэлектролитные цепи не формируют единого агрегата с параллельным расположением всех цепей относительно друг друга.

Характеристика сетчатых структур

Чтобы количественно охарактеризовать пространственную структуру сеток, образующихся в растворах жесткоцепного полиэлектролита и мультивалентных противоионов, была предпринята попытка оценить распределение свободного объема в исследуемых системах. В связи с этим для двух систем (при использовании в качестве конденсирующих агентов противоионов с зарядами $q_i = +2$ и $+4$) были построены дифференциальные функции распределения пор по размерам, а также вычислены средние размеры пор в зависимости от температуры в системе.

На рис. 6 представлены дифференциальные функции распределения пор по размерам $W_d(r)$. Эта характеристика показывает вероятность обнаружения в системе поры данного размера (на рисунке представлены радиусы пор). Можно выделить три температурные области, различающиеся равномерностью заполнения пространства молекулами полиэлектролита. При высоких температурах для двух систем имеет место относительно равномерное распределение молекул – наиболее вероятны малые пустоты радиусом $R = 2\sigma$ (функция распределения практически симметрична и характеризуется наибольшей интенсивностью).

С понижением температуры до $T = 0.25\varepsilon/k_B$ и $0.5\varepsilon/k_B$ для $q_i = +2$ и $+4$ соответственно наблюдается наименее равномерное распределение пор и вещества по объему системы. Именно на эти значения температур приходятся максимальные пространственные размеры индивидуальных полимерных цепей и параметра порядка в системе (рис. 1, 2), а мгновенные фотографии показывают образование сетчатых структур (рис. 3, 4). При таких условиях растет вероятность обнаружения пор с большим радиусом (вплоть до $r = 8\sigma$

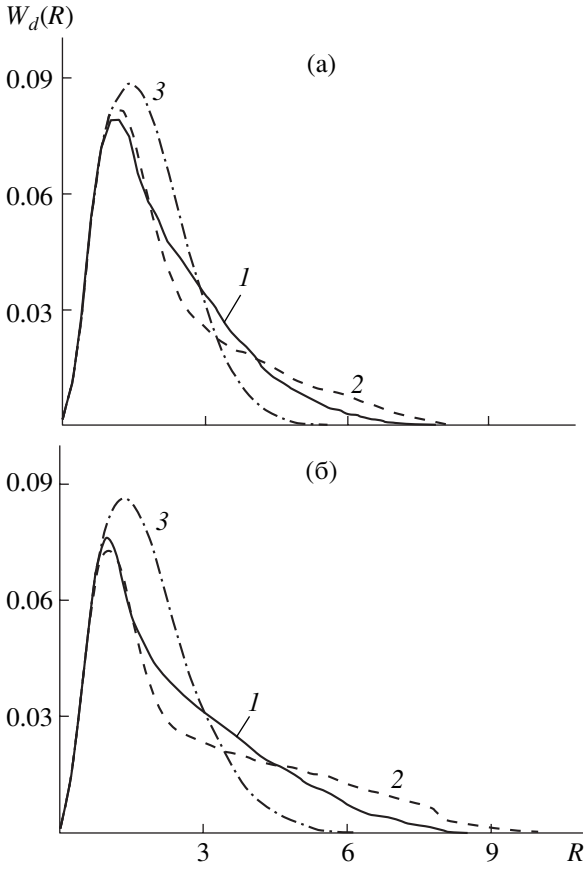


Рис. 6. Дифференциальные функции распределения пор по размерам. а: $T = 0.1$ (*1*), 0.25 (*2*) и 1.2 (*3*), $q_i = +2$; б: $T = 0.1$ (*1*), 0.5 (*2*) и 1.2 (*3*), $q_i = +4$.

при $q_i = +4$), что выражается в значительной асимметричности функции распределения. При дальнейшем понижении температуры уменьшается вероятность появления больших пор, но распределение остается по-прежнему асимметричным.

Количественной характеристикой образующихся пространственных сеток является средний диаметр пор:

$$\langle D \rangle = 2\frac{\int_0^\infty r W_i(r)\,dr}{\int_0^\infty W_i(r)\,dr} \qquad (5)$$

Здесь $W_i(r)$ – интегральная функция распределения пор по размерам. На рис. 7 средний диаметр пор представлен как функция температуры для двух систем. Видно, что максимальные диаметры пор наблюдаются при температурах образования

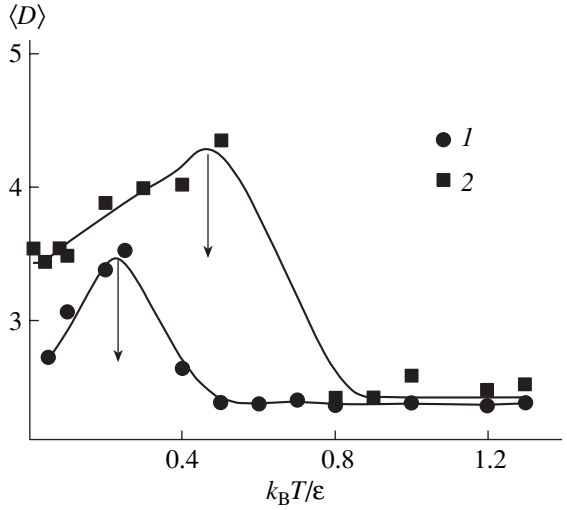


Рис. 7. Средний диаметр пор как функция температуры при $q_i = +2$ (*1*) и +4 (*2*). Стрелками показаны максимально возможные в данных системах размеры пор.

стабильных сеток. По этим зависимостям, а также по рис. 1, 2, 6 можно определить признаки формирования и интервалы стабильности сеток. Чем больше неравномерность в распределении вещества по объему, чем выше диаметр пор, а также максимальные радиусы инерции отдельных цепей и параметр порядка в системе, тем стабильнее полученная сетка. Для противоионов с $q_i = +2$ температурный интервал стабильности сетки приходится на $0.1\varepsilon/k_B \le T \le 0.4\varepsilon/k_B$. С повышением величины заряда правая граница интервала смещается в сторону более высоких температур, что указывает на то, что сильнозаряженные противоионы являются лучшими стабилизаторами подобных сеток (для $q_i = +4$ $0.1\varepsilon/k_B \le T \le 0.8\varepsilon/k_B$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Компьютерное моделирование систем сильно заряженных полианионных цепей и мультивалентных ионов показало, что при определенных температурах в системе и силах электростатического взаимодействия наблюдается притяжение между полимерными цепями, результатом которого является образование разветвленных структур и сеток. В этих условиях системы характеризуются максимальными значениями среднеквадратичного радиуса инерции цепей и параметра порядка в их расположении. Интервалы стабильности сетчатых структур смещаются в сторону более высоких температур при увеличении заряда противоионов.

Дифференциальные функции распределения пустот по размерам подтвердили существование трех температурных режимов, различающихся по характеру распределения вещества и пор в объеме ячейки моделирования. Полученные количественные характеристики (средний диаметр пор) пространственной организации сеток могут быть полезны при использовании рассматриваемых систем в качестве мембран, фильтров, сорбентов, а также для микрокапсулирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Angelini T.E., Sanders L.K., Liang H., Wriggert W., Tang J.X., Wong G.C.L.* // J. Phys., Condens. Mater. 2005. V. 17. № 14. P. 1123.
2. *Sayar M., Stupp S.I.* // Phys. Rev. E. 2005. V. 72. P. 0118031.
3. *Gardel M.L., Shin J.H., MacKintosh F.C., Mahadevan L., Matsudaria P., Weitz D.A.* // Science. 2004. V. 304. P. 1301.
4. *Deng H., Bloomfield V.A.* // Biophys. J. 1999. V. 77. P. 1556.
5. *McLoughlin D., Delsanti M., Tribet C., Langevin D.* // Europhys. Lett. 2005. V. 69. № 3. P. 461.
6. *Tang J.X., Ito T., Tao T., Traub P., Janmey P.A.* // Biochemistry. 1997. V. 36. № 41. P. 12600.
7. *Tang J.X., Janmey P.A.* // J. Biol. Chem. 1996. V. 271. № 15. P. 8556.
8. *Winkler R.* // New J. Phys. 2004. V. 6. P. 11.
9. *Dias R.S., Pais A.A.C.C., Miguel M.G., Lindman B.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. № 15. P. 8150.
10. *Bloomfield V.A.* // Curr. Opin. Struct. Biol. 1996. V. 6. № 3. P. 334.
11. *Maurstad G., Stokke B.T.* // Curr. Opin. Coll. Interf. Sci. 2005. V. 10. № 1–2. P. 16.
12. *Гуськова О.А., Павлов А.С., Халатур П.Г.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 7. С. 1166.
13. *Ha B.-Y., Liu A.J.* // Phys. Rev. E. 1999. V. 60. № 1. P. 803.
14. *Oosawa F.* Polyelectrolytes. New York: Marcel Dekker, 1971.
15. *Oosawa F.* // Biopolymers. 1968. V. 6. № 11. P. 134.
16. *Patey G.N.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 10. P. 5763.

17. *Kjellander R., Marcelja S.* // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 112. № 1. P. 49.

18. *Marcelija S.* // Biophys. J. 1992. V. 61. P. 1117.

19. *Rouzina I., Bloomfield V.A.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 23. P. 9977.

20. *Grønbech-Jensen N., Mashl R.J., Bruinsma R.F., Gelbart W.M.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. № 12. P. 2477.

21. *Shklovskii B.I.* // Phys. Rev. E. 1999. V. 60. № 5. P. 5802.

22. *Arenzon J.J., Levin Y., Stilck J.F.* // Physica A. 2000. V. 283. № 1–2. P. 1.

23. *Kornyshev A.A., Leikin S.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 107. № 9. P. 3656.

24. *Barrat J.L., Joanny J.F.* // Adv. Chem. Phys. 1996. V. 94. P. 1.

25. *Ha B.-Y., Liu A.J.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. № 7. P. 1289.

26. *Ha B.-Y., Liu A.J.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. № 5. P. 1011.

27. *Ray J., Manning G.S.* // Langmuir. 1994. V. 10. № 7. P. 2450.

28. *Bloomfield V.A.* // Biopolymers. 1991. V. 31. № 13. P. 1471.

29. *Marquet R., Houssier C.* // J. Biomol. Struct. Dynam. 1991. V. 9. № 6. P. 159.

30. *Rau D.C., Parsegian V.A.* // Science. 1990. V. 249. P. 1278.

31. *Tang J.X., Wen Q., Bennett A., Kim B., Sheils C.A., Bucki R., Janmey P.A.* // Am. J. Physiol. Lung. Cell Mol. Physiol. 2005. V. 289. № 4. P. 599.

32. *Tang J.X., Janmey P.A., Lyubartsev A., Nordenskiöld L.* // Biophys. J. 2002. V. 83. № 1. P. 566.

33. *Needleman D.L., Ojeda-Lopez M.A., Raviv U., Miller H.P., Wilson L., Safinya C.R.* // Proc. Natl. Acad. Sci. 2004. V. 101. № 46. P. 16099.

34. *Kawamura M., Maruyama K.* // J. Biochem. 1970. V. 67. № 3. P. 437.

35. *Flower W.E., Aebi U.* // J. Cell. Biol. 1982. V. 93. P. 452.

36. *Grant N.J., Oriol-Audit C., Dickens M.J.* // Eur. J. Cell. Biol. 1983. V. 30. P. 67.

37. *Owen C.H., DeRosier D.J., Condeelis J.* // J. Struct. Biol. 1992. V. 109. № 3. P. 248.

38. *Stokes D.L., DeRosier D.J.* // Biophys. J. 1991. V. 59. № 2. P. 456.

39. *Stevens M.J.* // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. № 1. P. 101.

40. *Deserno M., Holm C.* // Mol. Phys. 2002. V. 100. № 18. P. 2941.

41. *Deserno M., Arnold A., Holm C.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 1. P. 249.

42. *Limbach H.J., Sayar M., Holm C.* // J. Phys., Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 2135.

43. *Yu X., Carlsson A.E.* // Biophys. J. 2004. V. 87. № 6. P. 3679.

44. *Khalatur P.G., Khokhlov A.R., Mologin D.A., Reineker P.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. № 2. P. 1232.

45. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer Simulation of Liquids. Oxford: Claderon, 1987.

Network Structures in Solutions of Rigid-Chain Polyelectrolytes: Computer Simulation

O. A. Gus'kova[a] A. S. Pavlov[b], and P. G. Khalatur[b]

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

[b] *Tver State University, Sadovyi per. 35, Tver, 170002 Russia*

e-mail: guskova_olga@mail.ru

Abstract—The results of molecular dynamics simulation of solutions of highly charged rigid-chain polymers in the presence of multivalent counterions are presented. The processes of self-assembly of macromolecules that occur during the condensation of counterions were studied depending on temperature, dielectric permittivity of the medium, and charge of counterions. Various conformational rearrangements induced by changing the parameters of the medium were examined. The conditions that lead to the formation of network superstructures composed of aggregating polymer chains were found. Size distribution functions for free-volume holes were constructed and the average dimensions of voids in the network structures formed were calculated.

Высокомолекулярные соединения
Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 5, с. 912–915

УДК 541(64+49):547.398.1

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПОЛИМЕР-КОЛЛОИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИАКРИЛАМИДА И ПОЛИГИДРОКСОХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ[1]

© 2007 г. И. А. Новаков*, Ф. С. Радченко*, И. М. Паписов**

**Волгоградский государственный технический университет*
400066 Волгоград, пр. Ленина, 28

***Московский автомобильно-дорожный институт*
(Государственный технический университет)
125829 Москва, Ленинградский пр., 64

Поступила в редакцию 28.02.2006 г.
Принята в печать 18.12.2006 г.

Методами вискозиметрии и турбидиметрии исследовано поведение водных растворов полимер-коллоидных комплексов на основе полиакриламида ($M \sim 5.2 \times 10^5$) и коллоидных частиц полигидроксохлорида алюминия в зависимости от исходного соотношения компонентов и концентрации низкомолекулярного электролита (NaCl). Высказаны предположения о составе полимер-коллоидных комплексов φ (число коллоидных частиц, связанных с одной макромолекулой) в зависимости от соотношения компонентов. При $\varphi > 1$ полимер-коллоидные комплексы приобретают свойства полиэлектролита, а именно отталкивание при перекрытии диффузионных слоев противоионов коллоидных частиц, связанных с полимерной цепью, приводит к разворачиванию макромолекулярных клубков. Соответственно с повышением концентрации низкомолекулярной соли размер клубка уменьшается, и растворимость комплекса понижается. При $\varphi = 1$ концентрация низкомолекулярной соли не влияет на вязкость раствора комплекса и его растворимость.

ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие линейных макромолекул полиакриламида (**ПАА**) с частицами полигидроксохлорида алюминия (**ПГХА**) в водных растворах приводит к образованию полимер-коллоидных комплексов (**ПКК**) [1]. Ранее было показано, что состав образующихся ПКК φ (φ – число частиц ПГХА, связанных с одной макромолекулой ПАА) зависит от соотношения реагентов z (z – отношение молей Al к осново-молям ПАА в растворе) и для ПАА с $M = 5.2 \times 10^5$ изменяется в диапазоне $0.5 \le z \le 4.0$ [2]. Однако количественно определить состав φ образующихся ПКК на основе полученных данных невозможно, так как концентрация частиц ПГХА в исходном растворе неизвестна. Между тем, вопрос не тривиален, поскольку частицы ПГХА заряжены, и их связывание с нейтральными макромолекулами ПАА может придавать последним свойства, характерные для полиэлектролитов.

В настоящей работе методами турбидиметрии и вискозиметрии были исследованы свойства водных растворов ПКК при разном соотношении его компонентов z в зависимости от ионной силы раствора с целью установления состава φ образующихся ПКК.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Научно-технической программы "Фундаментальные исследования в области естественных и точных наук" (код проекта Е 02-12.7-304).

E-mail: rector@vstu.ru. (Новаков Иван Александрович).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПГХА получали из алюминиевого сплава по методу [3] в виде водного раствора. Содержание алюминия 12.6 мас. %, атомное отношение Cl : Al = 0.46. ПГХА из водного раствора осаждали в ацетон, отфильтровывали и сушили в вакууме при 60°C до постоянной массы. По данным ДТА и ТГА он соответствовал формуле $n[Al_2(OH)_5Cl \cdot 3H_2O]$.

ПАА синтезировали радикальной полимеризацией акриламида ("Serva", США) в водном растворе (3 мас. %). В качестве инициатора использовали персульфат калия квалификации ч.д.а. (концентрация 0.1 мас. %). Средневязкостная ММ полимера 5.2×10^5 ($[\eta] = 6.8 \times 10^{-4} M^{0.66}$ [4]). Анализ на содержание кислотных групп в ПАА, проведенный методом потенциометрического титрования, показал их отсутствие.

Водные растворы ПКК с различным мольным соотношением реагентов z готовили смешением водных растворов ПАА и ПГХА таким образом, чтобы концентрация ПАА в них была равной 0.1 г/дл. Перед вискозиметрическими и турбидиметрическими измерениями приготовленные растворы ПКК выдерживали в течение 1 суток при комнатной температуре.

Для изменения ионной силы растворов использовали NaCl квалификации ч.д.а.

Вязкость водных растворов ПАА и ПКК измеряли в вискозиметре Уббелоде ("Canon", $d_{кап}$ = = 0.25 мм) при 30 ± 0.01°C.

Турбидиметрическое исследование водных растворов ПКК проводили при помощи турбидиметра ФЭТ в термостатированной кювете при 30 ± 0.05°C.

Во всех экспериментах использовали бидистиллированную воду.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость удельной вязкости водных растворов ПАА и ПКК с различным соотношением реагентов z от концентрации NaCl представлена на рис. 1. Концентрация ПАА во всех растворах одинаковая. Полученные экспериментальные данные показывают, что удельная вязкость водных растворов ПАА и ПКК с $z = 0.5$ с ростом ионной силы одинаковым образом незначительно

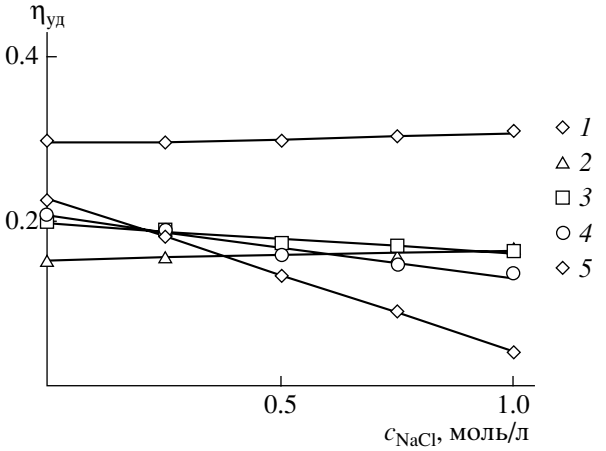
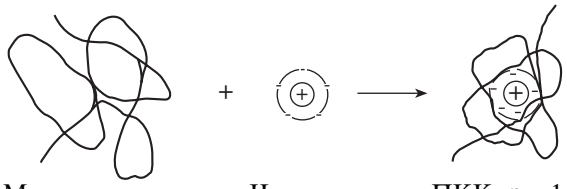


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости водных растворов ПКК и ПАА от концентрации NaCl при z = 0 (*1*), 0.5 (*2*), 1.0 (*3*), 1.5 (*4*) и 2.0 (*5*). [ПАА] = 0.1 г/дл, T = 30°C.

увеличивается (прямые *1* и *2*). Удельная вязкость водных растворов ПКК с z = 1.0, 1.5 и 2.0 с повышением ионной силы уменьшается, причем чем больше z, тем выше темп падения удельной вязкости (прямые *3–5*). Удельная вязкость водных растворов ПКК при нулевой ионной силе меньше, чем удельная вязкость водного раствора ПАА, и с ростом z увеличивается.

Такой характер полученных зависимостей позволяет предположить, что при $z = 0.5$ величина $\varphi = 1$. В данном случае на одной частице ПГХА адсорбируется одна молекула ПАА, что приводит к компактизации макромолекулярного клубка. Это подтверждается более низким значением удельной вязкости ПКК с $z = 0.5$ по сравнению с ПАА при нулевой концентрации NaCl в растворе (рис. 1). Однако количество свободных участков цепи макромолекулы ПАА, не связанных с частицей ПГХА, достаточно велико. Такие участки образуют петли разного размера. Схема образования ПКК с $\varphi = 1$ приведена ниже.



Изменение ионной силы раствора должно оказывать примерно одинаковое влияние как на мак-

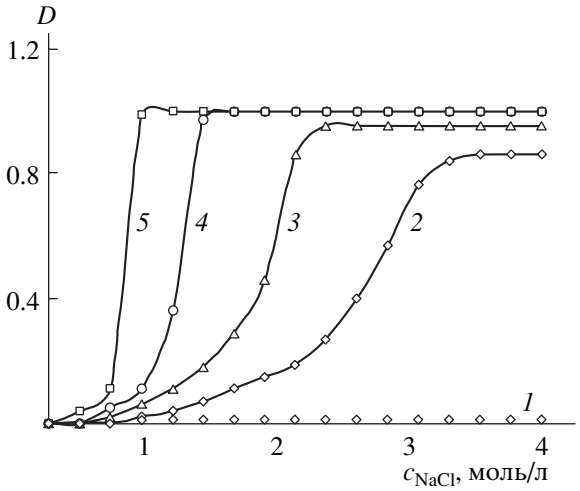
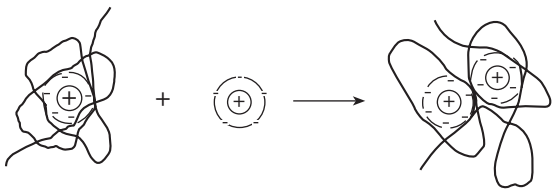


Рис. 2. Зависимость оптической плотности водных растворов ПКК от ионной силы раствора при z = 1.5 (*1*), 2.0 (*2*), 4.0 (*3*), 6.0 (*4*) и 8.0 (*5*). [ПАА] = 0.1 г/дл, T = 30°C.

ромолекулу ПАА, так и на свободные петли макромолекулы ПАА, связанной в ПКК с одной частицей ПГХА. Именно поэтому удельная вязкость водных растворов ПАА и ПКК с z = 0.5 с ростом ионной силы раствора изменяется одинаковым образом (рис. 1, прямые *1* и *2*). Следует отметить, что здесь и далее нами сделано допущение, что при любом z в состав образующегося ПКК входит только одна макромолекула ПАА, что, в принципе, нуждается в проверке. Увеличение мольного соотношения реагентов в области $z > 0.5$ сопровождается изменением φ, т.е. с одной макромолекулой ПАА связывается все больше коллоидных частиц ПГХА. Это приводит к разворачиванию макромолекулярных клубков вследствие отталкивания частиц ПГХА, возникающего при перекрытии диффузионных слоев противоионов. Схема образования ПКК с φ = 2 показана ниже.



Последнее подтверждается увеличением удельной вязкости водных растворов ПКК с z = 1.0, 1.5 и 2.0 при нулевой концентрации NaCl (рис. 1). Увеличение ионной силы раствора для таких ПКК сопровождается уменьшением толщины диффузионных слоев частиц ПГХА, вследствие чего они могут подойти друг к другу на более близкие расстояния, что и подтверждается снижением удельных вязкостей водных растворов ПКК с z = 1.0, 1.5 и 2 (рис. 1, прямые *3*–*5*). Что касается увеличения темпа падения удельной вязкости ПКК с ростом z при повышении концентрации NaCl, то, по-видимому, это связано с уменьшением количества свободных петель макромолекулы ПАА в ПКК, в результате чего их вклад в удельную вязкость снижается.

Следует отметить, что в работе [2] было проведено исследование зависимости приведенной вязкости водных растворов ПКК с указанными выше z от их концентрации в бессолевых растворах. При этом было показано отсутствие полиэлектролитного эффекта. Следовательно, при нулевой концентрации NaCl частицы ПГХА, связанные с макромолекулой ПАА, находятся друг от друга на расстоянии, превышающем эффективную толщину их диффузионных слоев.

Дальнейшее увеличение концентрации NaCl водных растворов ПКК с z = 0.5, 1.0, 1.5 и 2.0 привело к интересному результату. Раствор ПКК с z = 2.0 помутнел, в то время как водные растворы ПАА и ПКК с z = 0.5, 1.0 и 1.5 оставались прозрачными. Проведенное турбидиметрическое исследование водных растворов ПКК с z = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 и ПГХА соответствующих им концентраций показало, что все водные растворы ПГХА и ПКК с $z < 2$ не мутнеют даже при больших значениях ионной силы раствора (c_{NaCl} = 3.5 моль/л). Высаливание ПКК из раствора начинается при z = 2 и с ростом z наблюдается смещение турбидиметрических кривых в область меньших значений концентраций NaCl (рис. 2).

Полученные экспериментальные данные можно объяснить следующими соображениями. Для водных растворов ПГХА ионной силы NaCl недостаточно для коагуляции коллоидных частиц. Для частиц ПГХА, связанных с макромолекулой ПАА, ситуация иная. Они в отличие от свободных коллоидных частиц обладают меньшим числом степеней свободы, поэтому их коагуляция приведет к меньшей потере энтропии, чем в слу-

чае коагуляции свободных частиц ПГХА. Поэтому ионной силы NaCl для частиц ПГХА, связанных с макромолекулой ПАА, может оказаться вполне достаточно для их коагуляции. Ответ на вопрос, почему не высаливаются ПКК с $z < 2$ и почему при $2 \le z \le 4$ турбидиметрические кривые смещены в сторону меньших ионных сил, по-видимому, связан с тем, что участки макромолекул ПАА, входящие в свободные петли, могут выполнять роль "коллоидной защиты". Увеличение количества частиц ПГХА, связанных с макромолекулой, приводит к уменьшения числа таких петель, принадлежащих индивидуальной коллоидной частице, тем самым снижая защиту частиц от коагуляции.

Смещение турбидиметрических кривых в область меньших ионных сил для ПКК с $z > 4$ (в работе [2] было показано, что в бессолевых растворах при $z = 4$ состав ПКК φ максимален, и дальнейшее увеличение z не приводит к изменению состава φ ПКК), вероятно, связано с тем, что уменьшение диффузионных слоев коллоидных частиц ПГХА, обусловленное повышением ионной силы раствора, позволяет свободным частицам ПГХА подойти к макромолекулам ПКК на более близкие расстояния и образовать связи со свободными звеньями макромолекулы ПАА, имеющимися в петлях. В результате должно увеличиться значение φ. Проведенное турбидиметрическое исследование также показало, что возрастание ионной силы растворов ПКК различного состава φ не сопровождается диспропорционированием частиц ПГХА по макромолекулам ПКК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Новаков И.А., Радченко Ф.С., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 8. С. 1340.
2. *Новаков И.А., Радченко Ф.С., Пастухов А.С., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 1. С. 73.
3. *Новаков И.А., Быкадоров Н.У., Радченко С.С., Каргин Ю.Н., Мохов В.Ф., Жохова О.К., Пархоменко А.И., Отченашев П.И.* Пат. 2083495 Россия // Б. И. 1997. № 19.
4. *Микова О.Б., Громов В.Ф., Телешов Э.Н.* // Пласт. массы. 1986. № 8. С. 10.

A Study of the Composition of Polyacrylamide–Polyaluminum Chloride Polymer–Colloid Complexes

I. A. Novakov[a], F. S. Radchenko[a], and I. M. Papisov[b]

[a] *Volgograd State Technical University, pr. Lenina 28, Volgograd, 400066 Russia*

[b] *Moscow Automobile and Road Technical University, Leningradskii pr. 64, Moscow, 125829 Russia*

e-mail: rector@vstu.ru

Abstract—The behavior of aqueous solutions of polymer–colloid complexes based on polyacrylamide ($M \sim 5.2 \times 10^5$) and colloid particles of polyaluminum chloride was studied depending on the initial component ratio and the concentration of a low-molecular-mass electrolyte (NaCl) by means of viscometry and turbidimetry. It was suggested that the composition of polymer–colloid complexes φ (the number of colloid particles attached to one macromolecule) depends on the component ratio. At $\varphi > 1$, the polymer–colloid complexes take on the polyelectrolyte properties, namely, repulsion in the case of overlap of the diffuse layers of counterions of colloid particles bound to the polymer chain leads to unfolding of macromolecular coils. Correspondingly, as the concentration of a low-molecular-mass salt increases, the coil size diminishes and the solubility of the complex drops. At $\varphi = 1$, the concentration of low-molecular-mass salt has no effect on the solubility of the complex and the viscosity of its solution.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 5, с. 916–919

УДК 541.64:536.7:532.72

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В РАСТВОРАХ ГИДРОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЦИАНЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ[1]

© 2007 г. С. А. Вшивков*, Е. В. Русинова*, Л. И. Куценко**

**Уральский государственный университет им. А.М. Горького*
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

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

Поступила в редакцию 24.05.2006 г.
Принята в печать 27.12.2006 г.

Методом точек помутнения, поляризационной микроскопии и с помощью поляризационно-фотоэлектрической установки изучены фазовые ЖК-переходы в смесях цианэтилцеллюлозы и гидроксипропилцеллюлозы с различными растворителями. С уменьшением полярности среды и увеличением ММ полимера пограничные кривые, отделяющие изотропные растворы от анизотропных, смещаются в область более разбавленных растворов.

Жидкие кристаллы играют огромную роль в науке и технике [1–11]. Исследования структуры и свойств веществ, находящихся в ЖК-состоянии, начались с конца XIX века. Бóльшая их часть касалась низкомолекулярных систем. Затем внимание исследователей привлекли высокомолекулярные ЖК-системы. Высокая способность этих соединений к самоорганизации, а также к образованию различных супрамолекулярных структур представляет значительный интерес для создания новых материалов. Благодаря своей способности легко ориентироваться во внешних полях эти системы широко используются и для получения высокомодульных волокон путем переработки ЖК-растворов и расплавов. Для осознанного регулирования этих процессов необходимо знание фазовых диаграмм перерабатываемых систем.

ЖК-состояние в растворах и расплавах производных целлюлозы было обнаружено в 80-е годы [12]. Ряд исследований структуры молекул целлюлозы и ее производных показал, что они имеют жесткую спиральную конформацию в упорядоченных областях, которая стабилизируется как внутримолекулярными водородными связями, так и дисперсионным и диполь-дипольным взаимодействием. Если при растворении указанных полимеров внутримолекулярные связи сохраняются, то молекулы остаются жесткоцепными и, следовательно, способны упорядочиваться и образовывать мезофазы. Если же при растворении внутримолекулярные связи разрушаются, то цепи становятся гибкими и, как следствие, перестают упорядочиваться. Потому для реализации ЖК-состояния растворов целлюлозы и ее производных используют растворители, которые разрывают только межмолекулярные Н-связи (ДМФА, ДМАА, 1,4-диоксан, хлорированные углеводороды). Фазовые диаграммы растворов производных целлюлозы приведены в работах [12, 13].

Цель настоящей работы – изучение фазовых ЖК-переходов растворов гидроксипропилцеллюлозы (**ГПЦ**) и цианэтилцеллюлозы (**ЦЭЦ**) в низкомолекулярных жидкостях различного химического строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали образец ЦЭЦ со степенью замещения 2.6 и степенью полимеризации 300 ($M_w = 1.9 \times 10^5$), а также образцы ГПЦ марки “Klucel” со степенью замещения 3 и с $M_w = 9.5 \times 10^4$ (ГПЦ-1), 1.4×10^5 (ГПЦ-2) и 1.15×10^6 (ГПЦ-3).

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32888 и 05-08-17948а).

E-mail: sergey.vshivkov@usu.ru (Вшивков Сергей Анатольевич).

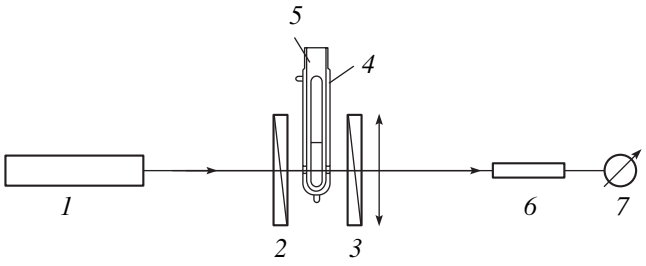


Рис. 1. Схема поляризационно-фотоэлектрической установки: *1* – гелий-неоновый лазер ЛГН-105, *2* – поляризатор, *3* – анализатор, *4* – термостатирующая рубашка, *5* – ампула с раствором, *6* – фотодиод ФД-26 К, *7* – микроамперметр М-2000.

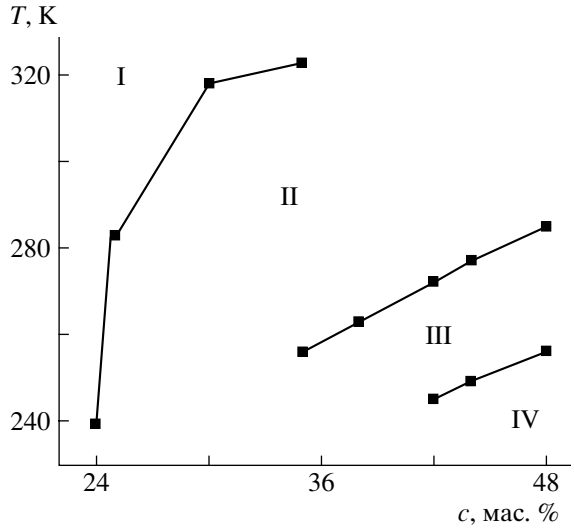


Рис. 2. Пограничная кривая системы ЦЭЦ–(ТФУК-метиленхлорид), отделяющая изотропные растворы (I) от анизотропных (II–IV). Окраска растворов в рассеянном свете: I – коричневая, II – зеленая, III – синяя, IV – черная.

В качестве растворителей использовали ДМАА, ДМФА, уксусную кислоту и этанол квалификации х.ч., а также смесь трифторуксусной кислоты (**ТФУК**) с метиленхлоридом в соотношении 1 : 1 мас. ч. О чистоте растворителей судили по показателям преломления [14], которые определяли с помощью рефрактометра ИРФ-22.

Растворы полимеров в диапазоне концентраций 1–55% готовили в запаянных ампулах в течение нескольких недель при 350–370 К. Температуру фазового перехода определяли методом точек помутнения (метод Алексеева) [15], согласно которому за температуру фазового перехода принимали температуру начала появления опалесценции раствора. Скорость охлаждения растворов составляла 12 К/ч. Наблюдаемое помутнение было обратимым.

Фазовое состояние растворов изучали при помощи поляризационных микроскопов “Polam-112” и “Olympus BX 51”. Обнаруженная в скрещенных поляроидах радужная окраска изученных систем свидетельствовала об их анизотропном фазовом состоянии.

Для определения типа фазового перехода в растворах использовали поляризационно-фотоэлектрическую установку, схема которой приведена на рис. 1. В зазор между скрещенными поляроидами (поляризатором и анализатором) помещали запаянную ампулу с прозрачным при повышенной температуре раствором полимера, температуру которого понижали с помощью термостатирующей рубашки. Через поляроиды перпендикулярно ампуле с раствором (толщина слоя раствора составляла ~5 мм) пропускали луч света от гелий-неонового лазера ЛГН-105. Когда раствор был прозрачен и изотропен, интенсивность прошедшего света была равна нулю. При помутнении системы, вызванном охлаждением, наблюдали увеличение интенсивности светопропускания, фиксируемого с помощью фотодиода. Это указывает на анизотропный характер образующейся фазы, т.е. на фазовый ЖК-переход.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 и 3 приведены пограничные кривые растворов ЦЭЦ в смеси ТФУК : метиленхлорид (1 : 1 мас. ч.), в ДМФА и ДМАА – растворителях, обладающих разной полярностью. Для системы ЦЭЦ–(ТФУК : метиленхлорид) обнаружено (рис. 2), что в диапазоне составов 1–24% растворы ЦЭЦ имеют темно-коричневую окраску в проходящем и рассеянном свете при неполяризованном падающем. При дальнейшем увеличении концентрации растворы сохраняют темно-коричневую окраску в проходящем свете. В рассеянном свете их окраска меняется, с повышением концентрации ЦЭЦ наблюдаются следующие цветовые переходы: темно-коричневый $\longrightarrow$ зеленый $\longrightarrow$ синий $\longrightarrow$ $\longrightarrow$ черный. Полученные результаты хорошо согласуются с данными, приведенными в работе [12]. Обнаруженная при неполяризованном падающем свете радужная окраска растворов ЦЭЦ типична для холестерических жидких кри-

сталлов [11]. Наблюдаемый переход цветов свидетельствует об уменьшении длины волны рассеиваемого растворами света и может быть связан с уменьшением шага холестерической спирали при увеличении концентрации полимера в растворе, описанном в работе [12].

Ниже представлены дипольные моменты [16] молекул использованных растворителей.

Растворитель	Метиленхлорид	ТФУК	ДМФА	ДМАА	Этанол	Уксусная кислота
μ, *D*	1.59	2.28	3.86	3.81	1.69	1.74

Рассчитанный дипольный момент μ смеси ТФУК–метиленхлорид составил ~1.94 Д. Из сопоставления этих данных и рис. 3 следует, что увеличение полярности молекул растворителей вызывает существенное смещение пограничных кривых в область более высоких концентраций ЦЭЦ и более низких температур. По-видимому, с ростом полярности растворителя в большей степени разрушаются межмолекулярные связи макромолекул полимера, что приводит к уменьшению их способности к образованию ЖК-порядка в растворах. Молекулы ДМАА и ДМФА обладают практически одинаковой полярностью, и положение пограничных кривых растворов ЦЭЦ в этих растворителях отличается незначительно.

На рис. 4 приведены пограничные кривые систем ГПЦ–растворители. Видно, что для систем ГПЦ–этанол и ГПЦ–ДМАА с повышением ММ полимера пограничные кривые смещаются в область меньших концентраций. Это согласуется с существующими теоретическими положениями [1]. Так, согласно Flory [17], критическая концентрация полимера φ_2^*, выше которой наблюдается возникновение ЖК-порядка, связано с асимметрией макромолекул x следующим соотношением: $\varphi_2^* = \frac{8}{x}\left(1 - \frac{2}{x}\right)$, где x – отношение длины молекулы к ее диаметру. С увеличением ММ полимера степень анизометрии макромолекулы возрастает, что приводит к уменьшению φ_2^*.

Из сопоставления данных рис. 3 и 4 следует, что в растворах ЦЭЦ в ДМАА жидкокристаллическая фаза образуется при более высокой температуре,

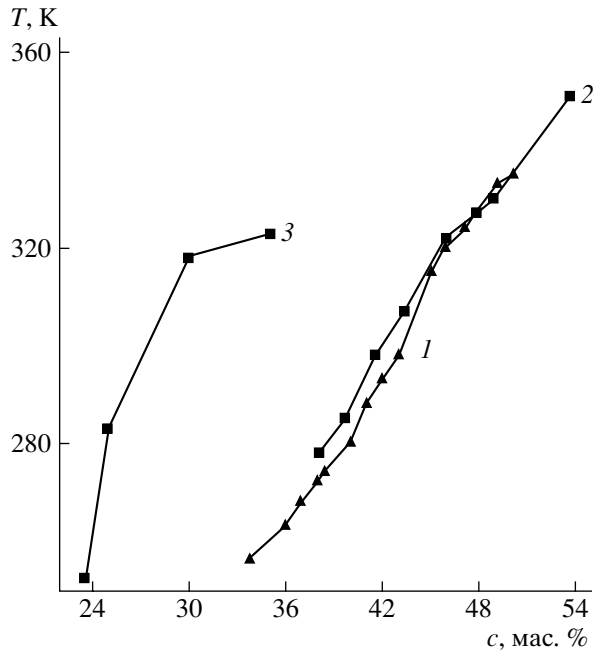


Рис. 3. Пограничные кривые растворов ЦЭЦ в ДМФА (*1*), ДМАА (*2*) и в смеси ТФУК–метиленхлорид (*3*).

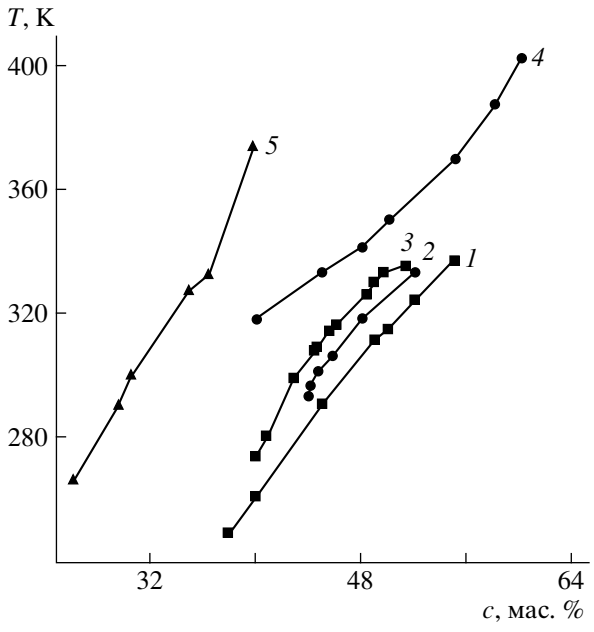


Рис. 4. Пограничные кривые систем ГПЦ-1–ДМАА (*1*), ГПЦ-1–этанол (*2*), ГПЦ-3–ДМАА (*3*), ГПЦ-2–этанол (*4*) и ГПЦ-2–уксусная кислота (*5*).

чем в растворах образца ГПЦ с более высокой ММ. Это может быть обусловлено различным химическим строением макромолекул. Группы НО гидроксипропильных заместителей в звеньях макромолекул ГПЦ способны взаимодействовать с молекулами ДМАА, образуя водородные связи с участием атомов водорода и неподеленных электронных пар атомов азота и кислорода [16]. Замена групп НО звеньев макромолекул целлюлозы на цианэтильные группы в ЦЭЦ приводит к уменьшению способности макромолекул образовывать водородные связи с молекулами ДМАА, т.е. к ухудшению взаимодействия с растворителем. Это и вызывает повышение температуры и уменьшение концентрации, при которой возникает ЖК-фаза в растворах ЦЭЦ. Для растворов одного и того же образца ГПЦ (рис. 4, кривые *1* и *2*) увеличение полярности растворителя при переходе от этанола к ДМАА вызывает, как и для растворов ЦЭЦ, смещение пограничной кривой к более низким температурам и более высоким концентрациям полимера. Исключение составляют пограничные кривые ГПЦ-2–уксусная кислота и ГПЦ-2–этанол. Молекулы указанных растворителей обладают близкими дипольными моментами, однако положение пограничных кривых существенно отличается. Возможно, это связано с тем, что в данных растворах образуются жидкие кристаллы различного типа.

Авторы благодарят В.Г. Куличихина (ИНХС РАН) за предоставленные образцы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Папков С.П., Куличихин В.Г.* Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
2. *Блюмштейн А.* Жидкокристаллический порядок в полимерах. М.: Медицина, 1985.
3. Жидкие кристаллы / Под ред. Жданова С.И. М.: Химия, 1979.
4. *Америк Ю.Б., Кренцель Б.А.* Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем. М.: Наука, 1981.
5. *Волохина А.В., Годовский Ю.К., Кудрявцев Г.И.* Жидкокристаллические полимеры. М.: Химия, 1988.
6. *Платэ Н.А., Шибаев В.П.* Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Мир, 1981.
7. Жидкокристалличесие полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988.
8. *Де Жен П.* Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977.
9. *Шибаев В.П., Бобровский А.Ю., Бойко Н.И.* // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 12. С. 2205.
10. *Филиппов А.П.* // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 3. С. 527.
11. *Капустин А.П.* Экспериментальные методы исследования жидких кристаллов. М.: Наука, 1978.
12. *Куличихин В.Г., Голова Л.К.* // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
13. *Волкова Л.А., Куценко Л.И., Кулакова О.М., Мельцер Ю.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 27.
14. *Иоффе Б.В.* Рефрактометрические методы в химии. Л.: Химия, 1974.
15. *Вшивков С.А., Русинова Е.В.* Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2001.
16. *Тагер А.А.* Основы учения о растворах неэлектролитов. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 1993.
17. *Flory P.J.* // Proc. Roy. Soc. London. A. 1956. V. 234. № 1. P. 73.

Phase Transitions in Solutions of Hydroxypropyl Cellulose and Cyanoethyl Cellulose

S. A. Vshivkov[a], E. V. Rusinova[a], and L. I. Kutsenko[b]

[a] Ural Sate University, pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia

[b] Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

e-mail: sergey.vshivkov@usu.ru

Abstract—LC phase transitions in mixtures of cyanoethyl cellulose and hydroxypropyl cellulose with different solvents have been studied by the cloud point and polarization microscopy methods and polarization photoelectric measurements. It has been found that, as the medium polarity is decreased and the molecular mass of a polymer is increased, boundary curves delimiting the regions of isotropic and anisotropic solutions shift to the region of lower concentrations.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 5, с. 920–925

УДК 541.64:539.3

ОЛИГОМЕР-ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ, ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПО МЕХАНИЗМУ КРЕЙЗИНГА[1]

© 2007 г. Е. Г. Рухля*, О. В. Аржакова, Л. М. Ярышева**, А. Л. Волынский**, Н. Ф. Бакеев*, ****

**Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук 117393 Москва, Профсоюзная ул., 70*

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

Поступила в редакцию 18.07.2006 г.
Принята в печать 14.12.2006 г.

Рассмотрена возможность получения олигомер-полимерных смесей методом крейзинга полимеров в жидких средах. Исследование механического поведения полимеров и пористости деформированных пленок позволило заключить, что ПЭГ и ППГ в жидком агрегатном состоянии являются эффективными адсорбционно-активными средами по отношению к ПЭТФ и ПЭВП. Вытяжка полимеров в этих средах осуществляется соответственно по механизмам классического и делокализованного крейзинга. Получены смеси на основе ПЭТФ и ПЭВП с ПЭГ 400, ППГ 400 и ППГ 3000 с содержанием гидрофильного компонента 25–45%, сохраняющие свою стабильность во времени. Исключение составила смесь ПЭТФ с ПЭГ 400, для которой наблюдается пролонгированное выделение жидкого компонента из смеси.

ВВЕДЕНИЕ

Крейзинг является одним из видов пластической деформации полимеров, его развитие в значительной степени облегчается при вытяжке полимеров в ААС. Интерес исследователей к этому явлению обусловлен тем, что при деформировании полимеров по механизму крейзинга вытяжка сопровождается возникновением и развитием крейзов – особых зон, обладающих специфической фибриллярно-пористой структурой с диаметрами пор и фибрилл 2–20 нм [1–3]. В связи с этим крейзинг полимеров в ААС можно рассматривать как один из методов создания высокодисперсных пористых материалов [1–4]. Если вытяжка осуществляется в растворе, содержащем различные низкомолекулярные соединения, то происходит их проникновение в пористую структуру крейзов. В результате становится возможным получение нанокомпозитов, в которых как полимер, так и введенные добавки диспергированы до наноразмеров [5].

Принципиальным отличием данного метода создания нанокомпозитов от традиционно существующих способов смешения компонентов через расплав или раствор является тот факт, что для включения добавок в структуру полимера термодинамическая совместимость компонентов не обязательна. Критическим условием в этом случае оказывается размер молекул или частиц вводимой добавки. Известны примеры получения нанокомпозитов на основе крейзованных полимеров с различными низкомолекулярными соединениями. Размер молекул вводимых соединений не превышал 3 нм [6].

Используя крейзинг полимеров в жидких средах, удалось получить также полимер-полимерные смеси со структурой типа взаимопроникающих сеток [7, 8]. На первой стадии мономер и инициатор вводили в матрицу крейзованного полимера и затем осуществляли полимеризацию in situ.

Однако представляло интерес получить полимерную смесь более простым способом – путем

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного контракта № 02.434.11.2005 и Гранта "Государственной поддержки ведущих научных школ" (НШ-4897.2006.3).

E-mail: katrin310»@yandex.ru (Рухля Екатерина Геннадьевна).

непосредственной вытяжки одного полимера в среде другого полимера. Наиболее привлекательным является создание высокодисперсных смесей на основе полимеров с резко различающимися свойствами, например гидрофильных и гидрофобных. Можно предполагать, что в этом случае получаются материалы с интересными и неожиданными свойствами. Однако совмещение столь несовместимых компонентов само по себе представляет серьезную проблему. Более того, существуют полимерные пары, для которых получение смесей с использованием традиционных способов смешения невозможно. Например, ПЭТФ и такие гидрофильные полимеры, как ПЭГ или ППГ, трудно совместить с образованием высокодисперсной смеси.

Действительно, температура плавления ПЭТФ составляет 254°C, а температура химического разложения ПЭГ и ППГ на воздухе 180 и 220°C соответственно. Очевидно, что создать смесь из указанных компонентов через смешение расплавов в принципе невозможно. Смешение столь различных полимеров через раствор также неосуществимо, поскольку указанные полимеры не имеют общих растворителей.

Цель настоящей работы – получение полимер-полимерных смесей из несовместимых полимерных пар, таких как ПЭТФ–ПЭГ, ПЭТФ–ППГ, а также соответствующих смесей ПЭВП и указанных гидрофильных полимеров с использованием для этого метода крейзинга полимерных матриц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили промышленные пленки неориентированного стеклообразного аморфного ПЭТФ толщиной 100 мкм и пленки ПЭВП толщиной 25–60 мкм. Образцы вырезали в виде прямоугольников с размерами рабочей части 20 × 40 мм и деформировали при скорости растяжения 0.2 мм/мин в среде ПЭГ (фирма “Loba Chemie”) или ППГ (фирма “Merck”). Механические испытания при скорости деформирования 0.2 мм/мин на воздухе и в среде осуществляли с помощью динамометра “Instron” (модель 4301). Пористость пленок W определяли по изменению геометрических размеров образцов и выражали как приращение объема пленки ΔV, отнесенное к ее общему объему V_t : $W = \Delta V/V_t$. Для установления содержания ПЭГ и ППГ в смеси образцы после вытяжки удаляли из среды, освобождали из зажимов растягивающего устройства, удаляли остатки жидкости с поверхности пленок и взвешивали. Содержание ПЭГ и ППГ в смесях оценивали как увеличение массы пленки Δm, отнесенное к общей массе деформированного образца m_t.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе исследованы возможности введения в структуру полимеров, деформируемых в ААС по механизму крейзинга, жидких олигомерных веществ с $M \le 3000$. В качестве таковых были выбраны ПЭГ с $M = 400$ (ПЭГ 400) и ППГ с $M = 400$–3000 (ППГ 400 и ППГ 3000). Эти высокомолекулярные соединения в обычных условиях – жидкости, в связи с чем представляло интерес выяснить, могут ли они сами по себе являться ААС по отношению к ПЭТФ и ПЭВП. Способность жидкостей изменять механизм деформации полимера по сравнению с вытяжкой на воздухе и эффективность крейзинга в этих средах оценивали визуально по появлению крейзов, а также на основании данных по механическому поведению полимеров при вытяжке в среде и данных по изменению пористости деформированных образцов.

При деформации ПЭТФ (аморфного стеклообразного полимера) в среде ПЭГ и ППГ вытяжка осуществляется по механизму классического крейзинга, о чем свидетельствует образование большого числа крейзов. Более того, деформирование ПЭТФ в ПЭГ и ППГ сопровождается снижением напряжения вытяжки, аналогично тому, как это происходит при его деформировании по механизму классического крейзинга в типичных ААС (алифатических спиртах и углеводородах) [1, 3]. На рис. 1 представлены динамометрические кривые растяжения ПЭТФ на воздухе, в ПЭГ, ППГ и в одной из типичных ААС (изопропанол). Как видно, динамометрические кривые растяжения ПЭТФ в ПЭГ 400 и ППГ 400 близки кривой растяжения полимера при вытяжке в изопропаноле. Это означает, что эффективность крейзинга ПЭТФ в ПЭГ 400 и ППГ 400, оцениваемая как снижение предела вынужденной эластичности полимера в среде по отношению к пределу вынужденной эластичности на воздухе, близка к эффективности крейзинга полимера при вытяжке в типичной ААС. Для ППГ 3000 снижение напряжения вытяжки не столь ярко выражено. Очевид-

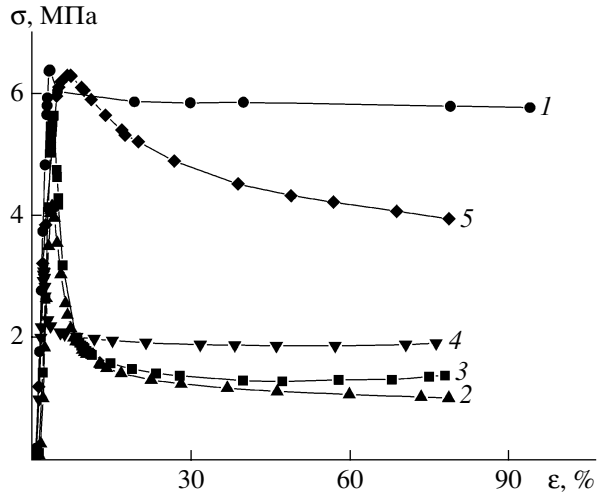


Рис. 1. Динамометрические кривые растяжения ПЭТФ на воздухе (*1*), в ПЭГ 400 (*2*), ППГ 400 (*3*), изопропаноле (*4*) и ППГ 3000 (*5*).

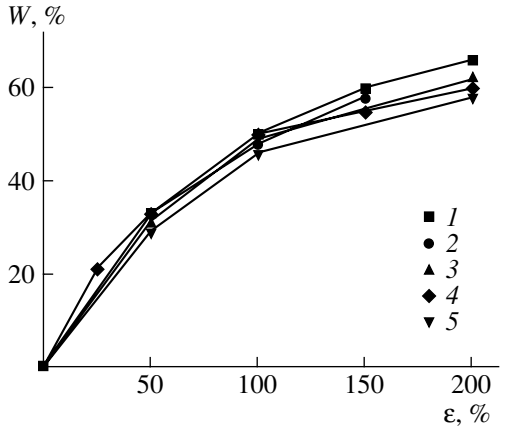


Рис. 2. Зависимость пористости *W* от степени вытяжки ε ПЭТФ в ААС: *1* – теоретически вычисленная зависимость, *2* – гептан, *3* – ППГ 400, *4* – ПЭГ 400, *5* – ППГ 3000.

но, это связано со значительным увеличением вязкости среды, что создает затруднение для ее активного проникновения в структуру развивающихся крейзов.

Особый интерес представляют данные по пористости пленок, деформированных в среде ПЭГ и ППГ, так как именно они определяют возможное содержание вводимого компонента при создании нанокомпозитов или полимерных смесей. Эти результаты также позволяют судить о механизме вытяжки и дают представление об эффективности крейзинга для введения в полимер модифицирующих добавок.

На рис. 2 представлены зависимости пористости *W* пленок ПЭТФ от степени вытяжки ε полимера в различных средах. Кривая *1* отражает теоретически определенную зависимость пористости от степени вытяжки полимера по механизму крейзинга, в предположении, что вся деформация реализуется путем увеличения объема пленок (т.е. путем развития пористости). Кривые *2–4* соответствуют экспериментально определенной зависимости пористости ПЭТФ при вытяжке в ПЭГ 400, ППГ 400 и ППГ 3000. Для сравнения на этом же рисунке (кривая *5*) приведена зависимость пористости ПЭТФ от его степени вытяжки в типичной ААС (изопропаноле). Как видно, величина пористости возрастает с увеличением степени вытяжки ПЭТФ во всех средах. Экспериментально определенные зависимости пористости от степени вытяжки полимера в ПЭГ и ППГ в области малых деформаций (до 100%) практически совпадают с теоретически вычисленными значениями и данными по пористости при растяжении ПЭТФ в изопропаноле. Небольшое различие между теоретической и экспериментальными кривыми заметно лишь при больших степенях вытяжки полимера в среде. Подобное уменьшение пористости наблюдали также при растяжении полимеров в типичных ААС [3, 4]. Это явление связано с протеканием коагуляционных процессов в структуре крейзов. Однако следует отметить, что при вытяжке ПЭТФ в ПЭГ и ППГ снижение пористости в области больших деформаций по сравнению с теоретически вычисленными значениями не превышает 10%. Такое поведение полимера свидетельствует о том, что ПЭГ и ППГ оказались эффективными ААС по отношению к ПЭТФ, и деформация полимера в них, протекающая по механизму классического крейзинга, позволяет получать материалы с высокой пористостью, а соответственно и с высоким содержанием второго компонента.

Рассмотрим вытяжку ПЭВП в среде тех же жидкостей (ПЭГ и ППГ). ПЭВП – кристаллический полимер, и его растяжение в ААС происходит по механизму делокализованного крейзинга [9]. В этом случае деформирование полимера осуществляется однородно по всему объему образца, и отдельные крейзы не образуются. Не удается судить о механизме деформации и на основании исследований механического поведения полиме-

ра, так как не наблюдается заметного снижения напряжения при вытяжке ПЭВП в ПЭГ и ППГ по сравнению с его растяжением на воздухе. Вследствие этого о механизме деформации ПЭВП в ПЭГ и ППГ судили по характеру изменения пористости пленок в процессе растяжения. Увеличение объема пленок в процессе вытяжки должно свидетельствовать о деформировании полимера по механизму крейзинга.

Экспериментальные данные по пористости сопоставляли с теоретически вычисленной зависимостью изменения пористости от степени вытяжки полимера по механизму крейзинга (рис. 3). Как видно, при деформировании ПЭВП в среде ППГ вытяжка сопровождается значительным увеличением пористости (кривые *3, 4*). Данный факт свидетельствует о том, что ППГ с $M \leq 3000$ по отношению к ПЭВП является эффективной ААС, и деформирование полимера осуществляется по механизму крейзинга.

Вытяжка ПЭВП в ПЭГ 400 (кривая *2*) не сопровождается заметным развитием пористости в полимере. Полимер деформируется так же, как и при растяжении на воздухе. Это связано с тем, что данная жидкость плохо смачивает такой гидрофобный полимер, как ПЭВП. Для преодоления затруднения была использована смесь ПЭГ 400 с добавкой изопропилового спирта, являющегося хорошей ААС для ПЭВП. Оказалось, что добавление 20% спирта достаточно, чтобы изменить механизм вытяжки. Тогда удается наблюдать увеличение пористости полимера в процессе растяжения (кривая *2*), что указывает на развитие деформации по механизму крейзинга.

Итак, жидкие олигомеры ПЭГ и ППГ оказываются эффективными крейзующими агентами для выбранных полимеров (ПЭТФ и ПЭВП). В связи с этим их проникновение в крейзованную полимерную матрицу осуществляется весьма эффективно. В результате простого растяжения полимеров в среде олигомеров удается получить высокодисперсные смеси из несовместимых компонентов – ПЭТФ и ПЭВП, с одной стороны, и ПЭГ и ППГ – с другой.

Поскольку вытяжка осуществлялась в полимерах, находящихся в жидком агрегатном состоянии, данные по пористости должны характеризовать состав получаемых смесей. Однако известно [1, 3, 10], что после освобождения полимерных

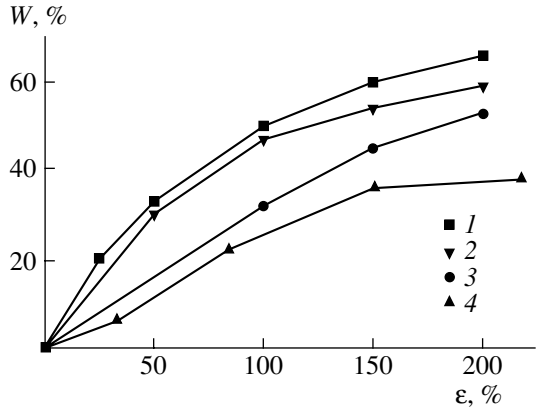


Рис. 3. Зависимость пористости W от степени вытяжки ε ПЭВП в ААС: *1* – теоретически вычисленная зависимость, *2* – ППГ 400, *3* – ППГ 3000, *4* – ПЭГ 400.

пленок, деформированных в активных жидкостях по механизму крейзинга, из зажимов растягивающего устройства наблюдается их усадка, снижение пористости и частичное или полное выделение среды из структуры крейзов. В связи с этим было необходимо изучить стабильность во времени находящихся в свободном состоянии пленок ПЭТФ и ПЭВП, деформированных в ПЭГ и ППГ. Были выбраны такие условия растяжения, при которых пористость ПЭТФ и ПЭВП близка, а значит, и содержание второго компонента в смеси одинаково (степень вытяжки 100% для ПЭТФ и 200% для ПЭВП). Стабильность деформированных образцов в течение длительного времени (более 8 месяцев) оценивали по изменению пористости и содержанию жидкого компонента (ПЭГ или ППГ) в смеси.

На рис. 4 представлены зависимости изменения от времени весового содержания ПЭГ (кривая *1*) и ППГ (кривые *2*, *3*) в пленках ПЭТФ и ПЭВП, находящихся в свободном состоянии на воздухе. Начальные точки на этих кривых соответствуют содержанию ПЭГ и ППГ в смесях ПЭТФ–ПЭГ и ПЭТФ–ППГ сразу после вытяжки пленок и освобождения их из зажимов растягивающего устройства.

Прежде всего следует отметить, что в течение 8 месяцев концентрация олигомеров в смеси попрежнему остается высокой. На кривых, характеризующих содержание ПЭГ и ППГ в смеси, можно выделить два участка: в начальный период времени наблюдается интенсивное удаление оли-

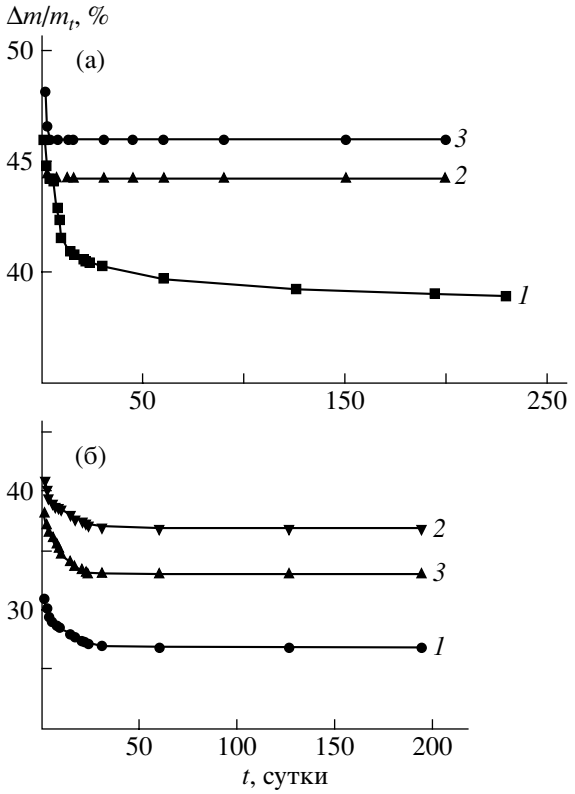


Рис. 4. Относительное изменение во времени массы образцов ПЭТФ (а) и ПЭВП (б), деформированных в ПЭГ 400 (*1*), ППГ 3000 (*2*) и ППГ 400 (*3*) и находящихся в свободном состоянии на воздухе.

гомера из объема образцов, тогда как при большем времени выдерживания деформированных пленок на воздухе их состав остается постоянным.

Наиболее стабильны во времени смеси ПЭТФ с ППГ 400 и с ППГ 3000. Потеря массы для этих смесей не превышает 2% и равновесие достигается за 5–7 суток. Выделение жидкого компонента из смеси в случае пленок ПЭТФ, деформированных в ПЭГ 400, протекает в большей степени, и система не приходит к равновесию даже за 8 месяцев. Аналогичное явление пролонгированного выделения жидкой среды из пленок ПЭТФ, деформированного в вязких малолетучих жидкостях, наблюдали в работах [11, 12]. Выделение жидкой среды из фибриллярно-пористой структуры крейзов как высокодисперсной коллоидной системы обусловлено, по-видимому, ее термодинамической неустойчивостью и протеканием коагуляционных процессов. Интенсивность протекания коагуляционных процессов в свою очередь связана со способностью жидкости снижать поверхностную энергию полимера и стабилизировать высокодисперсную фибриллярно-пористую структуру крейзов. В связи с этим можно полагать, что неизменность состава для смесей ПЭТФ–ППГ по сравнению со смесью ПЭТФ–ПЭГ, возможно, связана с тем, что ППГ в большей степени снижает поверхностную энергию полимера, обеспечивая таким образом и большую стабильность высокодисперсной структуры крейзов.

Характеристики олигомер-полимерных смесей, полученных при вытяжке ε ПЭТФ и ПЭВП соответственно на 100 и 200% по пористости W и весовому содержанию $\Delta m/m_t$ ПЭГ и ППГ

Смеси	ε, %	W, %	$\Delta m/m_t$, %
ПЭТФ–ПЭГ 400	100	50	39*
ПЭТФ–ППГ 400	100	50	46
ПЭТФ–ППГ 3000	100	46	44
ПЭВП–ПЭГ 400	200	38	27
ПЭВП–ППГ 400	200	59	33
ПЭВП–ППГ 3000	200	53	37

* Равновесие еще не достигнуто.

Для смесей ПЭВП с ПЭГ и ППГ (рис. 4б) равновесие в системе достигается в течение 60 суток, после чего материалы сохраняют свою стабильность во времени. Потеря в массе жидкого компонента не превышает 3–5%. Это означает, что высоковязкие и нелетучие жидкости, такие как ПЭГ и ППГ, способны в значительной степени стабилизировать высокодисперсную пористую структуру крейзов ПЭВП даже в условиях релаксации напряжения в деформированных образцах. Следовательно, крейзинг ПЭВП в среде ПЭГ и ППГ позволяет получать стабильные во времени смеси с достаточно высоким содержанием гидрофильного компонента в пористой матрице.

В таблице представлены данные по пористости W и весовому содержанию $\Delta m/m_t$ ПЭГ и ППГ в пленках ПЭТФ, деформированного на 100% по механизму классического крейзинга, и в пленках ПЭВП, деформированного на 200% по механизму делокализованного крейзинга. Как видно, деформирование ПЭТФ и ПЭВП в ПЭГ и ППГ сопровождается не только значительным увеличением пористости, но и является простым способом получения стабильных во времени олигомер-поли-

мерных смесей. Содержание второго компонента (ПЭГ, ППГ) в смеси достигает 25–45%.

Итак, олигомеры, находящиеся в жидком агрегатном состоянии (ПЭГ, ППГ), являются адсорбционно-активными средами по отношению к ПЭТФ и ПЭВП и способствуют развитию деформации указанных полимеров по механизму крейзинга. Это позволяет получать стабильные олигомер-полимерные смеси с содержанием второго компонента до 45% на основе полимеров, резко различающихся по своей природе. Иными словами, вытяжка полимеров в жидких средах может рассматриваться как перспективный метод физической модификации полимеров и создания олигомер-полимерных смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984.
2. *Kramer E.J.* // Adv. Polym. Sci. 1983. V. 52–53. P. 2.
3. *Volynskii A.L., Bakeev N.F.* // Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam; New York; Tokyo: Elsevier, 1995. P. 410.
4. *Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 7. С. 913.
5. *Волынский А.Л., Аржакова О.В, Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. С. 2002. Т. 44. № 9. С. 1701.
6. *Логинов В.С.* Дис. … канд. хим. наук. М.: МГУ, 1978.
7. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Advances in Interpenetrating Polymer Networks / Ed. by Klempner D., Frisch K.C. Basel: Technomic, 1991. P. 53.
8. *Ярышева Л.М., Курашвили И.Д., Гроховская Т.Е., Долгова А.А., Аржакова О.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 1. С. 26.
9. *Волынский А.Л., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 3. С. 549.
10. *Ярышева Л.М., Курашвили И. Д., Гроховская Т.Е., Долгова А.А., Аржакова О. В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 10. С. 1713.
11. *Волынский А.Л., Аржаков М.С., Карачевцева И.С., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 1. С. 85.
12. *Ярышева Л.М., Карачевцева И.С., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 10. С. 1699.

Oligomer–Polymer Blends Based on Solvent-Crazed Polymers

E. G. Rukhlya[a], O. V. Arzhakova[b], L. M. Yarysheva[b], A. L. Volynskii[b], and N. F. Bakeev[a, b]

[a] *Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia*

[b] *Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

e-mail: katrin310»@yandex.ru

Abstract—The feasibility of preparation of oligomer–polymer blends by means of the solvent crazing technique is considered. An analysis of the mechanical behavior of polymers and porosity of deformed films led to the conclusion that polyethylene glycol and polypropylene glycol in their liquid state are adsorption-active environments effective towards PET and HDPE. The stretching of PET and HDPE in these environments follows the mechanism of classical and delocalized solvent crazing, respectively. The blends based on PET and HDPE containing polyethylene glycol 400, polypropylene glycol 400, and polypropylene glycol 3000 with an amount of the hydrophilic component of 25–45% were prepared. The blends retained their stability with time. The exception is the PET–PEG 400 blend, which exhibited a sustained release of the liquid component.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 5, с. 926–931

УДК 541.64:539.2

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ СШИТЫХ ЭПОКСИДИРОВАННЫХ ОЛИГОБУТАДИЕНОВ РАЗЛИЧНОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ

© 2007 г. М. М. Соловьев, Б. С. Туров, М. Е. Соловьев, Т. Е. Абрамова, Н. С. Минеева

Ярославский государственный технический университет
150023 Ярославль, Московский пр., 88

Поступила в редакцию 19.07.2006 г.
Принята в печать 09.01.2007 г.

Методом молекулярно-динамического моделирования исследовано влияние типа поперечных связей и микроструктуры олигомера на локальную подвижность сшитых эпоксидированных олигобутадиенов-1,4. Изучены гистограммы распределений и временные автокорреляционные функции расстояний между кислородными и углеродными атомами разных цепей. Микроструктура цепи оказывает существенное влияние на все типы молекулярного движения. При сшивании по двойным связям сшитые молекулы олигомеров с *транс*-конфигурацией двойной связи оказываются более гибкими, чем их *цис*-аналоги.

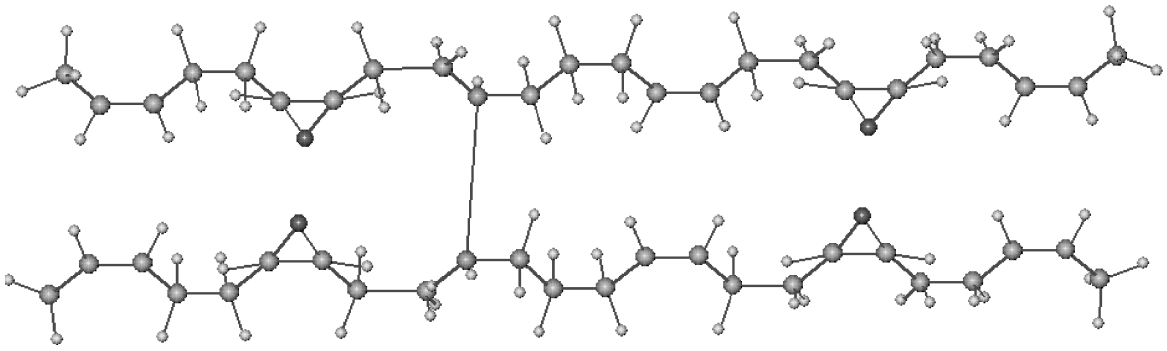
Основные области применения эпоксидированных жидких углеводородных каучуков тесно связаны с получением сшитых композиций на их основе [1]. Сшивание может осуществляться по двойным связям каучука и по эпоксидным группам [2–4]. При структурировании диеновых олигомеров по радикальному механизму один из возможных вариантов сшивания предполагает образование поперечных связей углерод–углерод (сшивки типа –C–C–). В случае проведения реакции сшивания по эпоксидным группам тип поперечных связей значительно меняется в зависимости от типа сшивающего агента. Существует достаточно большое количество сшивающих агентов, действующих по эпоксидным группам. Однако далеко не все из них нашли практическое применение. Широко распространенным типом сшивающих агентов для эпоксидных смол являются отвердители аминного типа.

Известно, что свойства сетчатых полимеров, полученных сшиванием линейных полимеров, сильно изменяются в зависимости от типа поперечных связей. В первую очередь тип поперечных связей оказывает влияние на уровень межмолекулярных взаимодействий и локальную подвижность молекул в композите. Это затем проявляется во многих эксплуатационных характеристиках, прежде всего вязкоупругих свойствах, а также прочности, ударной вязкости, термоупругих свойствах и других. Для жидких диеновых каучуков ситуация осложняется тем, что их промышленные варианты имеют смешанную микроструктуру, так что сшивание может протекать по звеньям различного строения. Экспериментальное исследование влияния микроструктуры каучука на межмолекулярные взаимодействия и молекулярную подвижность сшитого композита весьма затруднительно, поскольку в образце смешанной микроструктуры сложно проконтролировать, по какому типу звеньев произошло сшивание. Вместе с тем данный вопрос весьма важен, так как его знание позволит прогнозировать уровень молекулярной подвижности и связанных с ней эксплуатационных свойств в зависимости от типа применяемого отвердителя и микроструктуры исходного олигомера. В этих условиях метод молекулярно-динамического моделирования является весьма эффективным средством решения задачи.

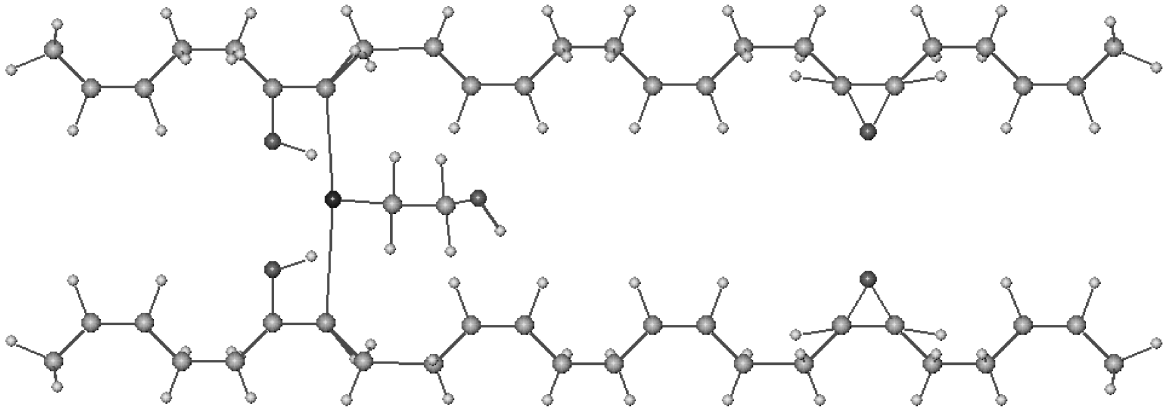
E-mail: me_s@mail.ru (Соловьев Михаил Евгеньевич).

В ранее проведенных работах [5, 6] было показано, что олигобутадиены-1,4 с *цис*- и *транс*-конфигурацией двойных связей различаются механизмом локальных движений. Цель настоящей работы – исследование методом молекулярно-динамического моделирования влияния типа поперечных связей и микроструктуры олигомера на локальную подвижность сшитых эпоксидированных олигобутадиенов.

Объектами исследования служили низкомолекулярные эпоксидированные полибутадиены *цис*- и *транс*-микроструктуры, состоящие из двух шестизвенных цепей, соединенных двумя типами сшивок.



Сшивка 1

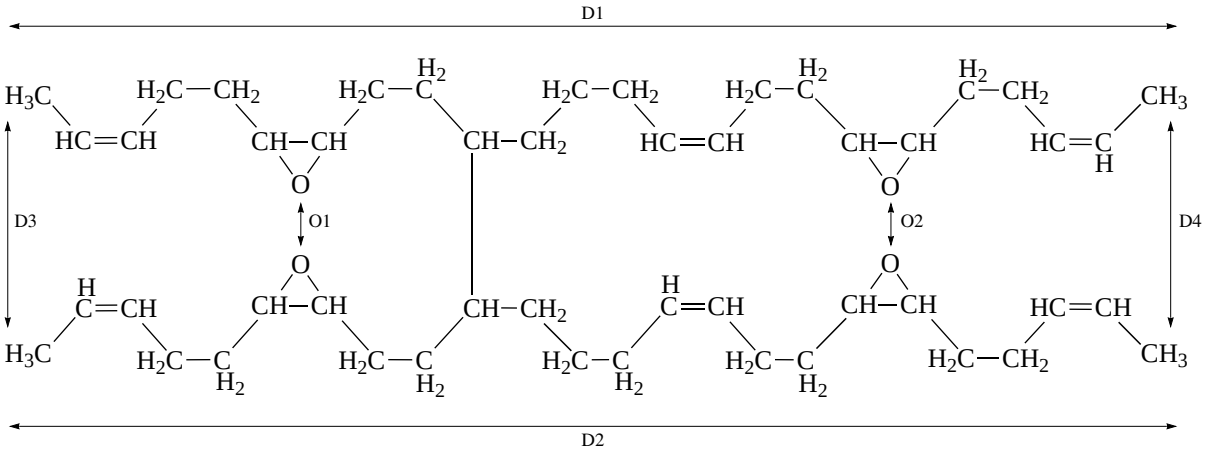


Сшивка 2

Сшивка 1 представляет собой простую связь C–C, образующуюся между двумя цепями при раскрытии двойных связей, а сшивка 2 – фрагмент NC_2H_4OH, расположенный по месту раскрытия эпоксидных групп при сшивании эпоксидированных олигобутадиенов-1,4 2-моноэтаноламином.

Для моделирования применяли алгоритм молекулярной динамики с заданной постоянной температурой системы и атом-атомными потенциальными функциями силового поля метода молекулярной механики в параметризации MM+ [7]. Интегрирование уравнений движения проводили при постоянной температуре 300 K в течение 1000 пс.

В ходе молекулярно-динамического эксперимента исследовали следующие расстояния, которые могут быть соотнесены с определенным видом взаимодействий:



D1/D2 – внутримолекулярные расстояния между концами цепи; флуктуации расстояний D1/D2 характеризуют собственную подвижность цепей олигомера.

D3/D4 – межмолекулярные расстояния между концами цепи; флуктуации расстояний D3/D4 характеризуют межмолекулярную подвижность, контролируемую взаимодействием углеводородных фрагментов.

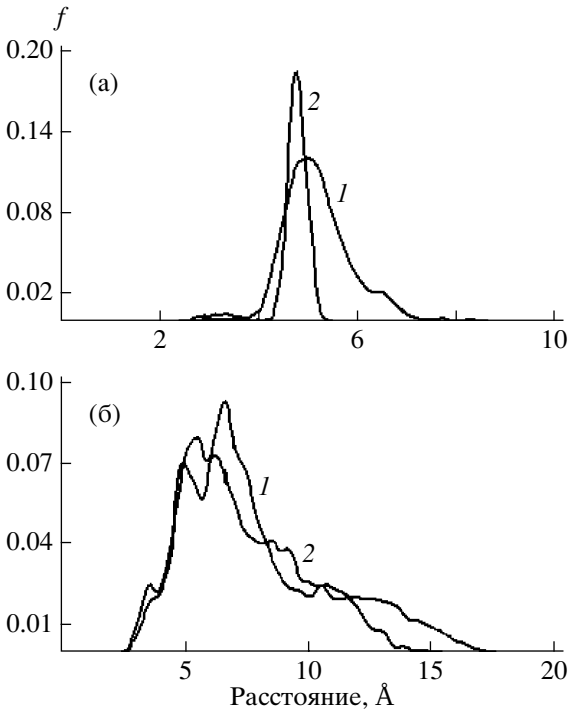


Рис. 1. Плотность распределения вероятностей f расстояний между кислородными атомами O1 (а) и O2 (б) эпоксидных (гидроксильных) групп для сшитых молекул *цис*-конфигурации. Здесь и на рис. 2 и 3: *1* – сшивка 1, *2* – сшивка 2.

O1/O2 – расстояния между атомами кислорода эпоксидных и (или) гидроксильных групп; флуктуации расстояний O1/O2 характеризуют межмолекулярную подвижность, контролируемую взаимодействием эпоксидных и гидроксильных групп.

На основании полученных из молекулярно-динамических траекторий временных рядов исследованных расстояний рассчитывали их статистические характеристики: гистограммы распределений, временные автокорреляционные функции, оценки средних и дисперсий.

В результате проведения молекулярно-динамического эксперимента цепей *цис*-микроструктуры с различными типами сшивок были получены следующие результаты.

Межмолекулярное взаимодействие кислородных атомов, расположенных в непосредственной близости к сшивке, характеризуется меньшим уровнем флуктуаций по сравнению с взаимодействием кислородных атомов, расположенных в части молекулы, отдаленной от поперечной связи. По мере удаления от сшивки межмолекулярное взаимодействие ослабевает.

На рис. 1 представлены гистограммы распределения вероятностей расстояний между кислородными атомами эпоксидных групп для сшивок обоих типов молекул с *цис*-конфигурацией двойных связей. Видно, что сшивание поперечной связью фиксирует межмолекулярные взаимодействия функциональных групп, находящихся в непосредственной близости от сшивки. Среднее расстояние O1 и дисперсия существенно меньше среднего расстояния и дисперсии O2 для сшивок обоих типов. Однако тип сшивки существенно

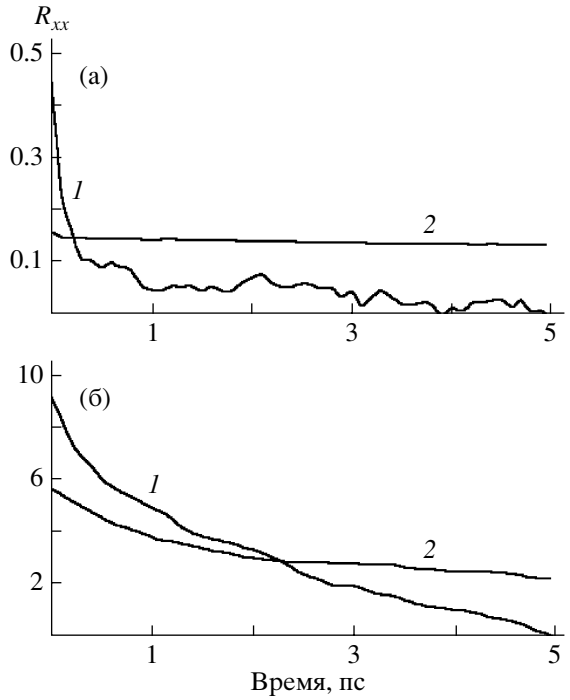


Рис. 2. Автокорреляционные функции расстояний между кислородными атомами O1 (а) и O2 (б) эпоксидных (гидроксильных) групп для сшитых молекул *цис*-конфигурации.

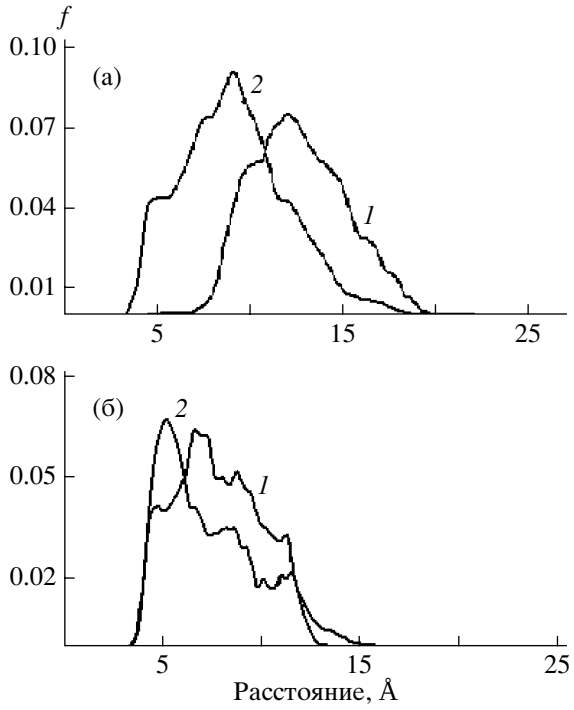


Рис. 3. Плотность распределения вероятностей f расстояний между концевыми атомами углерода разных цепей для сшитых молекул *цис*-конфигурации. а – D1, б – D3.

влияет на степень ограничения подвижности. В большей степени межмолекулярные взаимодействия кислородсодержащих групп для молекул с *цис*-конфигурацией двойных связей фиксируются сшивкой 2. Для нее характерна более узкая кривая распределения расстояний O1, и максимум на кривых распределения расстояний O1 и O2 сдвинут в область меньших значений. По-видимому, это объясняется тем, что атом азота сшивки дополнительно фиксирует взаимодействие кислородных атомов гидроксильных групп путем образования водородной связи с их атомами водорода. Следовательно, данная сшивка оказывается более жесткой даже по сравнению с поперечной связью C–C, несмотря на то, что при сшивании амином сшивка содержит на одну химическую связь больше. Данная закономерность хорошо подтверждается также видом автокорреляционных функций расстояний O1 и O2 для разных типов сшивок (рис. 2). Для обоих расстояний спад автокорреляционных функций сшивки 2 начинается с меньших значений, что соответствует меньшим дисперсиям, но протекает существенно медленнее по сравнению с автокорреляционными функциями сшивки 1. При этом кривая для расстояния O1 сшивки 2 спадает совсем незначительно, что служит явным признаком наличия жесткой связи между атомами.

Разница в подвижности цепей, сшитых разными методами, проявляется также и на гистограммах распределения расстояний D1 и D3 (рис. 3).

Для олигомеров с *транс*-конфигурацией двойных связей различие подвижности цепей с разными типами сшивок становится еще более заметной. Чтобы проиллюстрировать данный вывод, ниже приведены рассчитанные на основании молекулярно-динамических траекторий значения средних и дисперсий расстояний между исследованными группами атомов (таблица).

Цепи с *транс*-конфигурацией двойных связей, сшитые сшивкой 1 по связи C–C, оказываются не только более подвижными по сравнению с цепями, сшитыми сшивкой 2, но также и по сравнению с цепями, имеющими *цис*-конфигурацию двойных связей. Для них характерны наибольшие значения дисперсий для всех четырех исследованных расстояний. То, что молекулы с *транс*-конфигу-

Средние значения и дисперсии исследованных характеристических расстояний в сшитых молекулах различной микроструктуры

Расстояние	Среднее значение		Дисперсия	
	сшивка 1	сшивка 2	сшивка 1	сшивка 2
O1	5.1/9.0	4.7/5.4	0.5/1.9	0.2/0.1
O2	7.7/8.8	7.2/7.5	9.2/9.7	5.7/4.0
D1/D2	10.3/11.0	8.1/11.3	5.7/20.1	7.0/10.4
D3/D4	8.5/10.0	7.8/8.1	4.9/17.6	7.2/8.3

Примечание. Первая цифра – для *цис*-звеньев, вторая – для *транс*-звеньев.

рацией двойных связей со сшивкой 1 выглядят подвижнее, чем молекулы с *цис*-конфигурацией, кажется неожиданным. Действительно, для несшитых молекул, наоборот, *транс*-конфигурация более устойчива [5].

Обычно полимеры с *транс*-конфигурацией двойных связей более жесткоцепные по сравнению с *цис*-аналогами. Для полибутадиенов это проявляется в более высокой температуре кристаллизации и в большей длине кинетического сегмента. Казалось бы, что сшивание должно значительнее подчеркнуть данное различие. Причину того, что при сшивании по двойным связям на самом деле наблюдается обратная картина, можно понять, если обратиться к анализу внутримолекулярных вращательно-колебательных движений в *цис*- и *транс*-полибутадиене [6]. Несмотря на то, что *транс*-полибутадиен в отношении флуктуаций расстояний между концами цепи выглядит как более жесткоцепной по сравнению с *цис*-аналогом, его внутреннее вращение вследствие меньших потенциальных барьеров и отсутствия запрещенных по стерическим причинам конформаций существенно свободнее. Просто ввиду вытянутой формы звена с двойной связью в *транс*-конфигурации эти движения не приводят к колебаниям расстояний между концами цепи. Если же по каким-то причинам происходит искажение формы одного из звеньев, флуктуации расстояния между концами цепи тут же резко возрастают, поскольку в данном случае в движении одновременно начинает принимать участие большой участок цепи. Именно это явление фактически наблюдается при сшивании *транс*-полибутадиена по двойной связи. Поперечная сшивка оказывается для него в некотором смысле слишком короткой, и, внося напряжение и искажая геометрию серединного звена цепи, она вызывает значительные флуктуации ее концов. В случае сшивания по эпоксидным группам поперечные связи более длинные, и это явление не столь явно выражено. Например, дисперсии расстояний O1 и O2 для олигомеров с *транс*-конфигурацией двойных связей со сшивкой 2 уже меньше по сравнению с соответствующими значениями для *цис*-аналогов, а дисперсии расстояний D1/D2 и D3/D4, хотя и выше, но не в такой степени, как в случае сшивки 1.

Таким образом, сшивание эпоксидированных олигобутадиенов-1,4 фиксирует межмолекулярные взаимодействия функциональных групп и углеводородных фрагментов цепи, прилегающих к поперечной связи. Это уменьшает в целом молекулярную подвижность звеньев полимера. Однако степень такого изменения не тривиальным образом зависит как от типа сшивающего агента, так и от микроструктуры полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Казачков А.В., Минеева Н.С., Туров Б.С.* // Тез. докл. V Междунар. конф. “Наукоемкие химические технологии”. Ярославль, 1998. Т. II. С. 410.
2. *Могилевич М.М., Туров Б.С., Морозов Ю.Л., Уставщиков Б.Ф.* Жидкие углеводородные каучуки. М.: Химия, 1983.
3. *Ли Х., Невилл К.* Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973.
4. *Никитин Ю.Н., Копылов Е.П.* // Низкомолекулярные полидиены и сополимеры диенов с виниловыми мономерами. Тематические обзоры. Сер. Пром-сть. СК. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1972.
5. *Соловьев М.М., Соловьев М.Е.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 11. С. 2009.
6. *Соловьев М.М., Туров Б.С., Соловьев М.Е.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 343.
7. *Соловьев М.Е., Соловьев М.М.* Компьютерная химия. М.: Солон-пресс, 2005.

Computer Simulation of the Dynamics of Crosslinked Epoxidized Oligobutadienes with Different Microstructures

M. M. Solov'ev, B. S. Turov, M. E. Solov'ev, T. E. Abramova, and N. S. Mineeva

Yaroslavl State Technical University,
Moskovskii pr. 88, Yaroslavl, 150023 Russia
e-mail: me_s@mail.ru

Abstract—The influence of the type of crosslinks and oligomer microstructure on the local mobility of crosslinked epoxidized 1,4-oligobutadienes was studied by molecular dynamics simulation. Distribution histograms and time autocorrelation functions of distances between oxygen and carbon atoms from different chains were examined. The chain microstructure has a substantial effect on all types of molecular motion. After crosslinking via double bonds, crosslinked oligomer molecules with the *trans*-configuration of the double bonds turn out to be more flexible than their *cis*-counterparts.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 5, с. 932–934

УДК 541.64:542.954

ПОЛИИМИДЫ С ГЕКСОКСИЛЬНЫМИ БОКОВЫМИ ГРУППАМИ

© 2007 г. А. Л. Русанов*, Л. Г. Комарова*, М. П. Пригожина*, А. А. Аскадский*, Ю. Н. Маргалитадзе*, Д. Ю. Лихачев, S. Araujo**, K. Muellen*****

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

***Национальный автономный университет Мексики 04510 Мехико-Сити, Внешнее кольцо, Мексика*

****Max-Plank-Institut fur Polymerforschung Ackermanweg, 10 D-55021, Mainz, Germany*

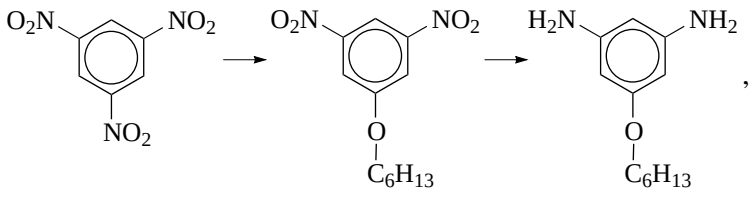
Поступила в редакцию 21.09.2006 г.
Принята в печать 27.12.2006 г.

Не описанные ранее полиимиды с гексоксильными боковыми группами получены взаимодействием 1-гексокси-3,5-диаминобензола с диангидридами двухъядерных ароматических тетракарбоновых кислот в условиях двустадийной полициклоконденсации в среде N-метилпирролидона. Показано, что введение гексоксильных заместителей приводит к увеличению растворимости полиимидов с одновременным уменьшением их температур размягчения и термодеструкции, а также диэлектрических постоянных.

Ранее нами были описаны полиимиды с метоксильными боковыми группами [1], характеризующиеся улучшенной растворимостью в органических растворителях по сравнению с аналогичными ПИ, свободными от метоксильных заместителей. Следует, однако, отметить, что метоксизамещенные ПИ растворяются лишь в фенольных растворителях, а их температуры размягчения превышают 300°C, что определяет проблематичность переработки этих полимеров в изделия.

С целью придания алкоксизамещенным ПИ улучшенной перерабатываемости в изделия мы осуществили синтез гексоксизамещенных ПИ, для чего использовали в качестве исходного соединения 1-гексокси-3,5-диаминобензол (I) [2].

Синтез соединения I был осуществлен в соответствии со схемой



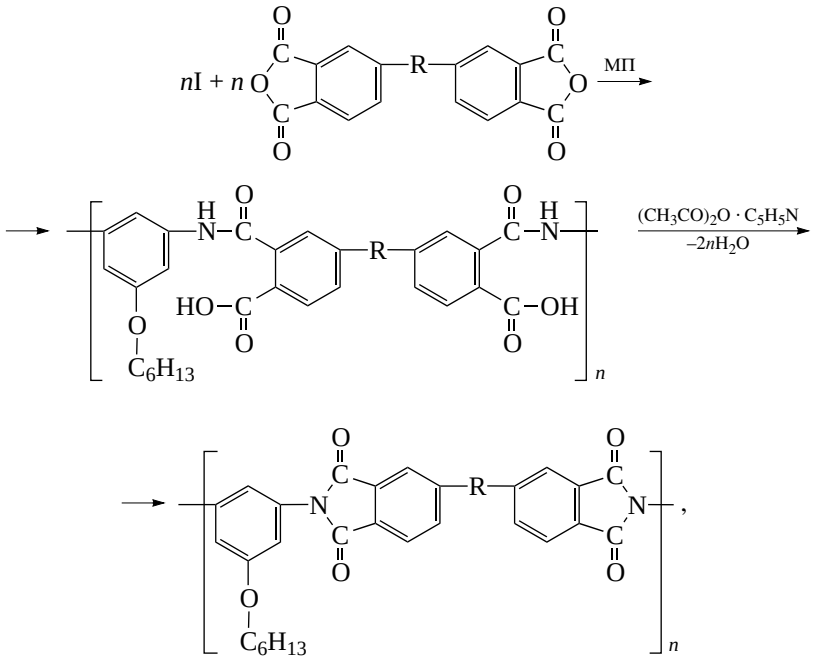
I

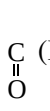
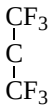
предполагающей использование 1,3,5-тринитробензола [3, 4] в качестве исходного соединения.

Строение соединения I было подтверждено данными спектроскопии ИК, ЯМР ^{1}H и элементного анализа. Выход продукта составил 58%; $T_{пл}$ = 57°C.

Гексоксизамещенные ПИ синтезировали взаимодействием соединения I с диангидридами двухъядерных ароматических тетракарбоновых кислот – дифенил-3,3',4,4'-тетракарбоновой, дифенилоксид-3,3',4,4'-тетракарбоновой, бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой, а также 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2'-*бис*-(3,4-дикарбоксифенил)пропана – в соответствии со схемой

E-mail: komarova@ineos.ac.ru (Комарова Людмила Григорьевна).



где R = – (ПИ-1), O (ПИ-2),  (ПИ-3),  (ПИ-4).

По аналогии с работой [1] все реакции синтеза ПИ проводили в среде N-метил-2-пирролидона (**МП**) при комнатной температуре с последующей каталитической имидизацией образующихся полиамидокислот (**ПАК**).

Синтез гексоксизамещенных ПИ протекал гомогенно и приводил к образованию полимеров, обладающих сравнительно высокими вязкостными характеристиками (таблица).

В ИК-спектрах всех ПИ наблюдались максимумы поглощения при 720, 1380, 1720 и 1780 $см^{-1}$, характерные для отдельных фрагментов пятичленных имидных циклов, и отсутствовали максимумы, относящиеся к элементам незациклизованных фрагментов – амидных и карбоксильных групп.

Синтезированные ПИ растворялись в МП, ДМФА и *м*-крезоле. Кроме того, полимер ПИ-2 растворялся при нагревании в ТГФ, $CHCl_3$, CH_2Cl_2, а ПИ-4 – в тех же растворителях при комнатной температуре. Хорошая растворимость ПИ обусловлена их аморфной структурой и наличием в них гексоксильных заместителей.

Температура стеклования синтезированных ПИ лежала в пределах 140–150°C, а температура 10%-ной потери массы – в интервале 400–420°C. Температура 10%-ной потери массы не отражает термостойкости полимеров, так как деструкция гексоксильных боковых групп начинается при более низкой температуре и накладывается на удаление растворителя и воды. По совокупности перечисленных выше характеристик гексоксизамещенные ПИ сопоставимы с описанными ранее

Некоторые характеристики гексоксизамещенных ПИ

Полимер	$\eta_{пр}$ (МП, 25°C), дл/г	$T_{размягч}$, °C	$T_{10\%}$, °C	Свойства пленок при 25°C		
				прочность, МПа	удлинение, %	ε
ПИ-1	1.12	170	410	101	6	3.01
ПИ-2	0.89	140	400	88	12	3.12
ПИ-3	0.94	150	420	94	8	3.15
ПИ-4	0.81	140	400	90	14	2.90

ПИ [5], содержащими перфторалкоксильные группы с сопоставимым количеством атомов углерода в заместителях.

Высокие вязкостные характеристики синтезированных ПИ в сочетании с их растворимостью в органических растворителях позволили получить на их основе прозрачные пленки, обладающие разрывной прочностью 88–101 МПа и разрывным удлинением 6–14%. Диэлектрические постоянные ПИ (ε), измеренные на пленках при относительной влажности 50%, лежат в пределах 2.90–3.15, т.е. они существенно ниже соответствующих характеристик обычных ароматических ПИ, но выше, чем у фторированных ПИ различного строения [6, 7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Трушкин А.М., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Серушкина О.В., Андриевский А.М.* // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 7. С. 883.

2. *Mangel T., Eberhardt A., Scherf U., Bunz U.H.F., Muellen K.* // Macromol. Rapid Commun. 1995. V. 16. № 10. P. 571.

3. *Radcliffe L.G., Pollitt A.A.* // J. Soc. Chem. Ind. 1921. V. 40. 45T.

4. *Garner W.E., Albernety C.L.* // Proc. Roy. Soc. 1921. V. 99. P. 213.

5. *Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Пригожина М.П., Аскадский А.А., Казанцева В.В., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Королев М.А., Сапожников О.Ю.* // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 8. С. 1357.

6. *Русанов А.Л., Стадник Т.А., Мюллен К.* // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 8. С. 760.

7. *Maier G.* // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. № 1. P. 3.

Poly(imides) Containing Hexoxy Side Groups

A. L. Rusanov[a], L. G. Komarova[a], M. P. Prigozhina[a], A. A. Askadskii[a], Yu. N. Margalitadze[a], D. Yu. Likhachev[b], S. Araujo[b], and K. Muellen[c]

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

[b] *National Autonomous University of Mexico, University City, Mexico, D.F. 04510 Mexico*

[c] *Max-Plank-Institut fur Polymerforschung Ackermanweg, 10 D-55021, Mainz, Germany*

e-mail: komarova@ineos.ac.ru

Abstract—Novel poly(imides) containing hexoxyl side groups have been prepared through the interaction of 1-hexoxy-3,5-diaminobenzene with binuclear aromatic tetracarboxylic dianhydrides under the conditions of two-stage polycondensation in N-methylpyrrolidone. It was been shown that, upon incorporation of hexoxyl substituents, the solubility of the resulting polyimides is improved and, simultaneously, their softening and thermal degradation temperatures and dielectric constants are decreased.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 5, с. 935–940

УДК 541.64:547.995.12

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ПРОИЗВОДНЫХ ХИТОЗАНА С ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫМИ ГИДРОФИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

© 2007 г. Г. А. Вихорева, А. И. Чернухина, Н. Г. Строкова, Л. С. Гальбрайх

Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина
119071 Москва, М. Калужская ул., 1

Поступила в редакцию 03.10.2006 г.
Принята в печать 28.12.2006 г.

Описаны получение и особенности вязкостных и пеностабилизирующих свойств водных растворов олигоэтиленоксидсульфоната хитозана. Показано, что полное растворение производного хитозана наблюдается при степени замещения не менее 0.75. Повышение степени замещения до единицы приводит к снижению вязкости растворов, однако во всех случаях вязкость растворов олигоэтиленоксидсульфоната хитозана значительно превышает вязкость эквиконцентрированных растворов ацетата хитозана. В отличие от растворов ацетата хитозана растворы олигоэтиленоксидсульфоната хитозана обладают большей стабильностью и более выраженными пеностабилизирующими свойствами.

Хитозан широко используется как экологически чистый структурообразователь [1], однако его поверхностная активность и, следовательно, эмульгирующая способность очень низки. В проведенных ранее исследованиях [2–4] показана возможность существенного повышения поверхностной активности этого полисахарида за счет образования полиэлектролитных комплексов с ПАВ, например, с мицеллообразующим анионным ПАВ – додецилсульфатом натрия.

Цель настоящей работы – получение и исследование новых водорастворимых производных хитозана, представляющих интерес как экологически чистые эмульгаторы и стабилизаторы косметических и фармацевтических изделий, пищевых продуктов и текстильных отделочных композиций, а также как полимеры с хорошими пленкообразующими свойствами [5].

В качестве реагента-модификатора хитозана было выбрано олигомерное мицеллонеобразующее ПАВ – олигоэтиленоксидсульфокислота (**ОСК**). Олигоэтиленоксидсульфокислоту использовали в виде водного раствора, который получали путем ионного обмена на катионите КУ-2-8 раствора олигоэтиленоксидсульфоната натрия (торговое наименование – оксафол). При средней степени полимеризации ОСК, равной девяти, молекулярная масса ОСК составляет 552. Кроме большей длины, принципиальным отличием ПАВ с олигоэтиленоксидным радикалом от использованного нами ранее ПАВ с додецильным радикалом [2] является его высокая гидрофильность и меньшая токсичность. При этом известно, что из всех оксиалкильных цепочек этиленоксидная в пространственном отношении наиболее соответствует пустотам ажурной структуры воды, и это обусловливает высокую растворимость в воде соединений, содержащих в своей структуре такие цепочки.

В работе использовали хитозан панцирей крабов с $M = 5.4 \times 10^5$ и 7.0×10^5 (степень полимеризации ~3300 и 4300) и степенью замещения по аминогруппам, равной 0.92. Реакцию хитозана с ОСК осуществляли смешением твердой навески полимера с водным раствором сульфокислоты, взятых в количествах, обеспечивающих мольное соотношение сульфо- и аминогрупп от 0.7 до 1.5. Концентрацию ОСК в исходном растворе определяли методом титрования. Потенциометрическое титрование проводили на pH-метре РНМ 82 фирмы "Radiometer" (Дания) с использованием комбинированного электрода. Вязкость растворов измеряли на ротационном вискозиметре "Rhe-

E-mail: vihorevag@mail.ru (Вихорева Галина Александровна).

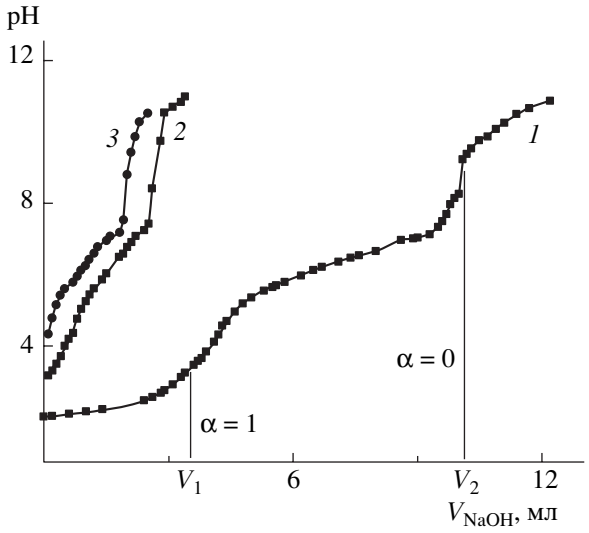
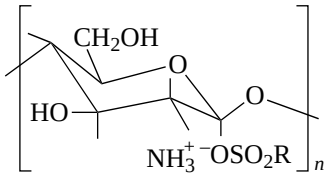


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования растворов ОСХ в присутствии избытка ОСК (*1*) и в его отсутствие (*2*, *3*). Пояснения в тексте.

otest-2" при 20°C. Поверхностное натяжение определяли методом отрыва кольца. Пены на основе ОСХ получали методом взбивания 15 мл раствора в течение 1 мин в цилиндре с помощью поршня с отверстиями.

Получаемый олигоэтиленоксидсульфонат хитозана (**ОСХ**)



(R = $CH_2CH(OH)CH_2(OCH_2CH_2)_9OH$) растворяется в реакционной среде, образуя прозрачные и вязкие растворы. Полнота и скорость перехода полимера в раствор являются критериями протекания реакции. Особенность данной реакции по сравнению с образованием уксуснокислых солей хитозана – протекание ее фронтально на поверхности твердых частиц полимера практически в отсутствие их набухания, что объясняется трудностью диффузии олигомерного реагента. Тем не менее, благодаря большей силе сульфокислоты реакция идет достаточно быстро: при небольшом избытке реагента (0.2 моль/моль аминогрупп) хорошо измельченный и аморфизованный хитозан при комнатной температуре полностью растворяется в ОСК за 2–3 ч, хотя в ряде случаев, например при получении 2–3%-ного раствора высокомолекулярного хитозана необходимо увеличить время перемешивания реакционной смеси до 20–24 ч. Солеобразование и растворение ускоряются при нагревании реакционной смеси, особенно в случае высококристаллического хитозана. Полное растворение хитозана в ОСК происходит при мольном соотношении сульфо- и аминогрупп не менее 0.75. Интересно отметить, что при проведении процесса с меньшим количеством кислоты в осадке остается ненабухший исходный хитозан, а не низкозамещенная гелеобразная соль, как это бывает при недостаточном избытке уксусной кислоты.

Учитывая высокую кристалличность (~55%) [6] и ММ исходного хитозана, реакцию взаимодействия с ОСК в смесях с концентрацией хитозана 0.1–1.0% и мольным соотношением сульфо- и аминогрупп 0.7–1.5 осуществляли в течение 2–3 ч при 50–70°C. В случае неполного растворения полимера полученный раствор фильтровали и в отдельных экспериментах выдерживали в течение заданного времени.

Можно было ожидать, что равновесие реакции образования соли сульфокислоты практически полностью сдвинуто вправо. Для проверки правильности этого предположения было проведено потенциометрическое титрование раствором едкого натра растворов ОСХ, приготовленных с использованием избытка (рис. 1, кривая *1*), эквимольного количества (кривая *2*) и недостатка кислоты (кривая *3*). Наличие на кривых двух скачков pH дает возможность рассчитать количество свободной и связанной аминогруппами сульфокислоты или их мольное соотношение как отношение $V_1/(V_2 - V_1)$, а также экспериментально определить мольное соотношение сульфо- и аминогрупп в растворе как $V_2/(V_2 - V_1)$. Кроме того, данные титрования позволили определить степень замещения аминогрупп хитозана олигомерными заместителями как степень их протонирования α и величину α, при которой полимер выпадает в осадок. В приведенном примере (рис. 1, кривая *1*) V_1 = 3.5 мл, V_2 = 10.1 мл, мольное соотношение $SO_3H : NH_2$ = 1.53.

Как видно из данных, приведенных в таблице, определенные по кривым титрования величины мольного соотношения $SO_3H : NH_2$ близки к расчетным, а кривые *2* и *3* подтверждают предполо-

Результаты титрования растворов ОСХ

Концентрация хитозана, %	c_{NaOH}, моль/л	Скорость титрования v, мл/мин	Осаждение при		Мольное соотношение $SO_3H : NH_2$ в растворе	
			pH	α	рассчитано	определено
0.9	0.1	0.04	5.71	0.72	1.5	1.53
0.6	0.1	0.02	5.96	0.75	1.3	1.33
0.3	0.05	0.02	6.63	0.76	1.3	1.27
0.18	0.05	0.03	7.17	0.74	1	1.17
0.09	0.05	0.03	8.06	0.74	1	1.2
0.09	0.05	0.03	7.22	0.73	0.75	–

жение о полном связывании компонента, введенного в реакционную смесь в недостатке или в эквимольном количестве, т.е. о сдвиге равновесия реакции в сторону образования ОСХ. Степень замещения ОСХ, или степень протонирования аминогрупп α, обеспечивающая осаждение полимера во всех случаях, близка к 0.75, что хорошо коррелирует с указанным выше минимальным мольным соотношением $SO_3H : NH_2$, обеспечивающим практически полное растворение полимера. Важной является информация о величинах pH начала фазового разделения в растворах ОСХ разной концентрации (рис. 2), откуда следует, что ОСХ на основе высокомолекулярного хитозана могут образовывать нейтральные (что важно для ряда применений) водные растворы с концентрацией по хитозану до 0.6% (ацетаты хитозана образуют растворы при pH 6–7 только в случае, если их ММ не превышает 1.0×10^5). Очевидно, это обусловлено и высокой степенью гидратации соли хитозана с сильной сульфокислотой с высокогидрофильным оксиалкильным заместителем.

Представляло интерес исследовать реологические свойства растворов синтезированных производных хитозана. Учитывая, что гибкие олигомерные заместители, с одной стороны, играют роль пластификатора, а с другой – возможность возникновения новой системы межмолекулярных связей, можно было ожидать немонотонной зависимости вязкости образующихся растворов от степени замещения синтезированных производных. При исследовании реологических свойств растворов ОСХ мольное соотношение компонентов изменяли в пределах от 0.75 – минимальной степени замещения, обеспечивающей полное растворение продукта при концентрации 2% (в расчете на хитозан), до 1.5, обеспечивающего небольшой избыток модификатора в растворе.

Поскольку растворы хитозана и в уксусной кислоте, и в ОСК являются неньютоновскими системами, вязкость которых снижается при выдерживании и при повышении скорости сдвига (рис. 3), в сравнительных экспериментах сопоставляли величины динамической вязкости η и относительной динамической вязкости $\eta_{отн} = \eta_{раствора}/\eta_{растворителя}$ 2%-ных по хитозану растворов в обеих кислотах, выдержанных в течение 2 суток, измеренные при градиенте скорости сдвига 1.0–1.4 $с^{-1}$.

Рассчитанные по температурной зависимости вязкости величины энергии активации вязкого течения E_a ниже (18–25 кДж/моль), чем E_a эквиконцентрированных растворов солей уксусной кислоты с хитозаном (30–37 кДж/моль), что подтверждает высказанное выше предположение о

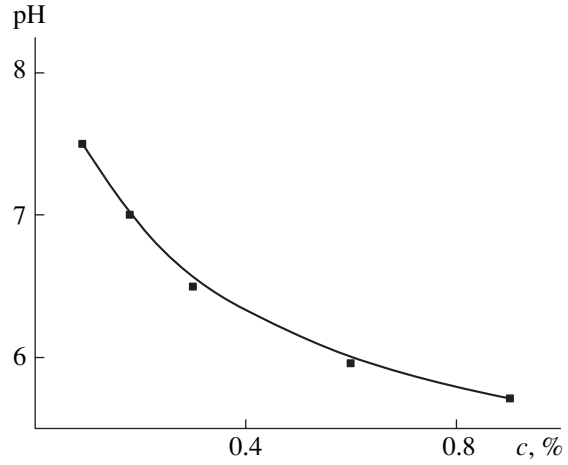


Рис. 2. Концентрационная зависимость pH фазового разделения в растворах ОСХ. *c* – концентрация хитозана.

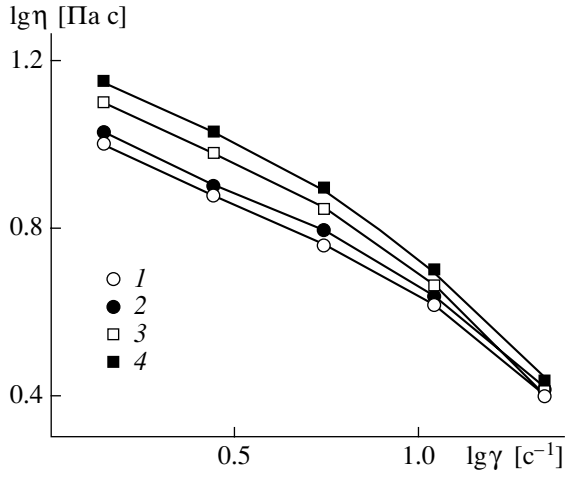


Рис. 3. Реологические кривые 2%-ных растворов хитозана в уксусной кислоте (*1, 3*) и в ОСК (*2, 4*), выдержанных в течение 1 (*1, 2*) и 2 суток (*3, 4*). Эквимольное соотношение кислота : хитозан.

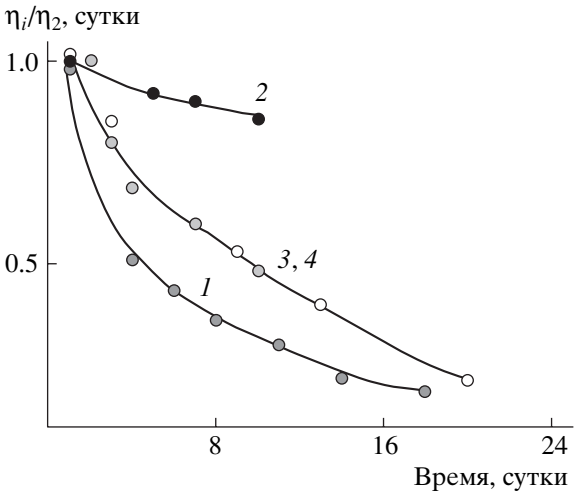


Рис. 4. Сравнительные данные о стабильности вязкостных свойств растворов ацетата хитозана (*1*) и ОСХ (*2–4*). Концентрация растворов по хитозану 2%. Мольное соотношение уксусная кислота : NH_2 = 2.75, SO_3H : NH_2 = 0.75 (*2*), 1.0 (*3*) и 1.2 (*4*).

пластифицирующем действии остатков ОСК в синтезированных производных. Вместе с тем сравнительные данные о вязкости и стабильности вязкостных свойств эквиконцентрированных по хитозану растворов ОСХ и ацетата хитозана (рис. 4) показывают, что первые имеют несколько более высокую вязкость и большую стабильность вязкостных свойств при хранении, чем растворы ацетата хитозана. Следует отметить, что различие в вязкости растворов двух солей хитозана не столь велико, как можно было бы ожидать, исходя из сопоставления длины остатков кислот ОСК и ОСХ, и оно уменьшается при сравнении данных об относительной вязкости растворов (рис. 5). Совокупность полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что остатки ОСК в ОСХ действительно оказывают пластифицирующее действие и снижают степень структурированности растворов, что положительно сказывается и на стабильности вязкостных свойств этих производных хитозана.

В приведенных на рис. 5 зависимостях вязкости эквиконцентрированных по хитозану растворов в уксусной кислоте и ОСК от содержания кислот, выраженного мольным соотношением кислота : хитозан (кривые *1* и *2*), обращает на себя внимание экстремальный характер кривых, более выраженный для растворов в ОСК и обусловленный, очевидно, главным образом изменением степени протонирования аминогрупп полимера и связанной с этим степенью асимметрии и ассоциации макромолекулярных клубков. Так, в области низкого содержания кислоты (в случае ОСК от 0.75 до 1 моль/моно-моль, в случае уксусной кислоты от 1 до 3 моль/моно-моль) вязкость растворов обусловлена наличием первичных ассоциатов, размеры которых уменьшаются по мере увеличения степени ионизации аминогрупп и на-

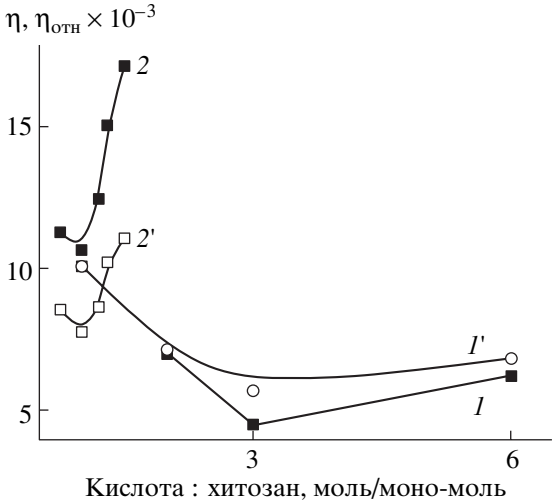


Рис. 5. Зависимость вязкости (*1*, *2*) и относительной вязкости (*1'*, *2'*) растворов ацетата хитозана (*1*, *1'*) и ОСХ (*2*, *2'*) от мольного соотношения кислота : хитозан. Концентрация растворов по хитозану 2%.

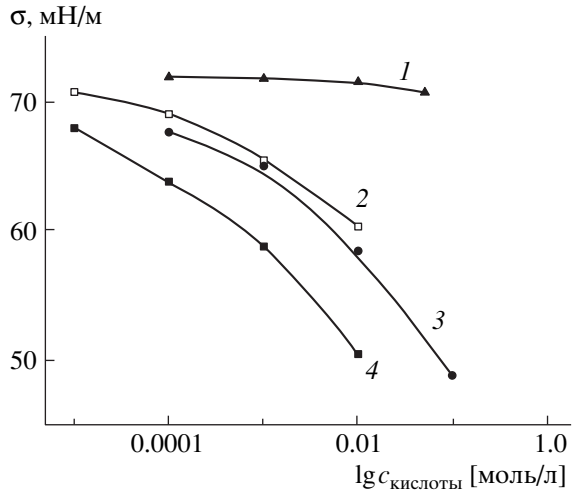


Рис. 6. Изменение поверхностного натяжения растворов ацетата хитозана (*1*) и ОСХ (*2–4*) с концентрацией по хитозану 2% и мольным соотношением кислота : NH_2, равным 1.0 (*1, 3*), 0.75 (*2*) и 1.5 (*4*).

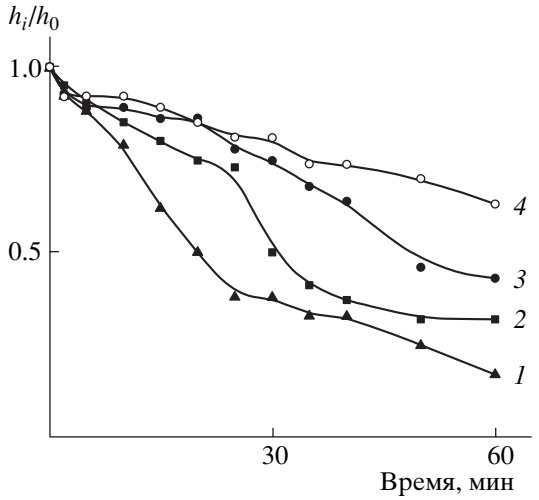


Рис. 7. Изменение высоты пен, сформированных из растворов ОСХ, при их выдерживании. Концентрация растворов по хитозану 0.9%, мольное соотношение SO_3H : NH_2 составляет 1.5 (*1*), 1.0 (*2*) и 0.75 (*3, 4*). ММ хитозана 540×10^3 (*1–3*) и 700×10^3 (*4*).

бухания макромолекулярных клубков и снижением степени ассоциации последних. Закономерно при этом, что в слабой уксусной кислоте наименьшая степень ассоциации и вязкость растворов наблюдается при большем содержании кислоты. Инверсия зависимости вязкости от содержания кислоты при дальнейшем его увеличении происходит вследствие образования сетки из сильно набухших, а в случае ОСК и сильно разветвленных макромолекул.

Отметим также, что различие в вязкости растворов двух солей хитозана нивелируется при сравнении данных об относительной вязкости растворов (см. кривые *1'* и *2'*). Это свидетельствует о существенном вкладе олигомерного модификатора в степень структурированности и вязкость раствора получаемого производного хитозана. Вместе с тем сохранение экстремальной зависимости относительной вязкости от состава растворов подтверждает вывод о том, что электростатическое взаимодействие протонированных аминогрупп играет определяющую роль при структурообразовании в растворах солей хитозана.

Исследование поверхностных свойств растворов хитозана представляет интерес с точки зрения применения их в пищевых продуктах, косметических средствах, а также для пенных технологий отделки текстильных материалов. Согласно полученным данным (рис. 6), растворы ацетата хитозана (кривая *1*) не обладают поверхностной активностью, в то время как растворы ОСХ (кривые *2–4*) при тех же концентрациях компонентов имеют значительно более низкое (на 20 мН/м) поверхностное натяжение. Поверхностная активность растворов ОСХ повышается при избыточном содержании в них кислоты (рис. 6, кривая *4*).

Для оценки стабильности пен фиксировали высоту столба пены и жидкости в начальный момент и их изменение во времени. При исследовании влияния соотношения компонентов в смеси наблюдалось уменьшение стабильности пены при увеличении содержания олигосульфокислоты в растворе выше эквимольного (рис. 7а) и увеличение стабильности при повышении ММ хитозана (рис. 7б).

Таким образом, установлено, что олигоэтиленоксидсульфонат хитозана со степенью замещения не менее 0.75, полученный на основе высокомолекулярного хитозана (степень полимеризации 3000–4000), растворяется в воде, образуя нейтральные и более вязкие и стабильные растворы, чем растворы ацетата хитозана в уксусной кислоте. Впервые показано, что растворы синтезированных новых водорастворимых производных хитозана обладают поверхностной активностью и

пеностабилизирующей способностью, которая повышается при увеличении ММ хитозана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поверхностно-активные вещества и моющие средства. Справочник / Под ред. Абрамзона А.А. М.: Гиперокс, 1993. С. 45.
2. *Вихорева Г.А., Бабак В.Г., Галич Е.Ф., Гальбрайх Л.С.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 947.
3. *Babak V.G., Vikhoreva G.A., Lukina I.G.* // Colloids and Surfaces. A. 1997. V. 128. № 1–3. P. 75.
4. *Вихорева Г.А., Бабак В.Г., Анчиполовский М.А., Гальбрайх Л.С.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 2. С. 231.
5. *Енгибарян Л.Г., Чернухина А.И., Габриелян Г.А., Гальбрайх Л.С.* // Хим. волокна. 2005. № 4. С. 41.
6. *Акопова Т.А., Роговина С.З., Горбачева И.Н., Вихорева Г.А., Зеленецкий С.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 263.

Preparation and Investigation of Solutions of Chitosan Derivatives with Long-Chain Hydrophilic Substituents

G. A. Vikhoreva, A. I. Chernukhina, N. G. Strokova, and L. S. Gal'braikh

Moscow State Textile University,
Malaya Kaluzhskaya ul. 1, Moscow, 119071 Russia
e-mail: vihorevag@mail.ru

Abstract—The preparation of aqueous solutions of chitosan oligo(ethylene oxide) sulfonate and special features of their viscosity and foam-stabilizing properties are described. It is shown that the complete dissolution of the chitosan derivative take place at the degree of substitution at least 0.75. An increase in the degree of substitution to 1 leads to a decrease in the viscosity of solutions; however, the viscosity of solutions of chitosan oligo(ethylene oxide) sulfonate in all cases greatly exceeds that of solutions of chitosan acetate of the same concentrations. Unlike chitosan acetate solutions, the solutions of oligo(ethylene oxide) sulfonate have a higher stability and more pronounced foam-stabilizing properties.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 5, с. 941–944

УДК 541.64:547.256.2

ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ РАСТВОРОВ ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА В ВОДНО-СОЛЕВЫХ СРЕДАХ[1]

© 2007 г. Б. И. Нахманович, Н. И. Пакуро, Е. И. Ахметьева, Г. И. Литвиненко, А. А. Арест-Якубович

Федеральное государственное унитарное предприятие "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова" 105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 12.12.2006 г.
Принята в печать 28.12.2006 г.

Исследовано влияние солей на поведение водных растворов поли-N-винилпирролидона, который в отсутствие добавок термочувствительностью не обладает. Введение некоторых солей, например KF, KH_2PO_4, K_2CO_3, Na_2SO_4, вызывает появление фазовых переходов, температура которых зависит от природы соли и ее концентрации. Наиболее активные соли (K_2CO_3, Na_2SO_4) уже в умеренных концентрациях (0.3–0.6 моль/л) понижают температуру фазового перехода до 10–20°C.

Водорастворимые поли-N-виниламиды, такие как поли-N-винилпирролидон (**ПВП**) и поли-N-винилкапролактам (**ПВКЛ**), находят широкое применение в ряде областей, в том числе в медицине и биотехнологии. Обладая хорошей биосовместимостью с тканями живого организма и низкой токсичностью, эти полимеры привлекают большое внимание исследователей, и их свойства, в том числе поведение их водных растворов в различных условиях, интенсивно изучаются [1, 2]. В последнее время водорастворимые полимеры находят применение в новой перспективной области техники – получении наноструктурных металлоксидных покрытий с помощью золь-гель-технологии [3]. Для этой цели существенно, чтобы полимеры обладали термочувствительностью, т.е. способностью при повышении температуры выпадать из раствора, образуя отдельную фазу [4, 5].

Типичным и хорошо изученным термочувствительным полимером является ПВКЛ; температуры фазового разделения в его растворах $T_{ф.р}$ в зависимости от ММ и концентрации полимера лежат в пределах 32–39°C [2]. В отличие от поли-N-винилкапролактама ПВП термочувствительностью в обычных условиях не обладает. Согласно литературным оценкам, $T_{ф.р}$ данного полимера находится вблизи 170°C [2], что препятствует его применению в рамках золь-гель-технологии. В то же время хорошая способность к комплексообразованию [2], относительно низкая температура термодеструкции, как и доступность ПВП, делают крайне важным нахождение способов придания термочувствительности его растворам. В литературе имеются публикации о наличии фазовых переходов в водных растворах ПВП в присутствии некоторых солей. Так, в работе [6] с помощью ИК-спектроскопии показано, что в системе ПВП–D_2O–1.5 M KF наблюдается фазовый переход при температуре около 30°C. Согласно сообщению [7], Na_2SO_4 также вызывает фазовое разделение в растворе ПВП. Однако никаких сведений о зависимости величины $T_{ф.р}$ от концентрации соли или о сравнительной активности разных солей в литературе не содержится.

Влияние неорганических солей на свойства водных растворов термочувствительных полимеров подробно исследовали Кирш с сотрудниками на примере ПВКЛ [8–10]. В этих работах было показано, в частности, что в зависимости от природы соли и ее концентрации значение $T_{ф.р}$ может как повышаться, так и понижаться. Характер и величина эффекта в основном определяются природой аниона и значительно меньше зависят от выбора катиона. Была выделена группа солей, введение которых вызывает устойчивое сниже-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32505).

E-mail: arest@cc.nifhi.ac.ru (Арест-Якубович Александр Аронович).

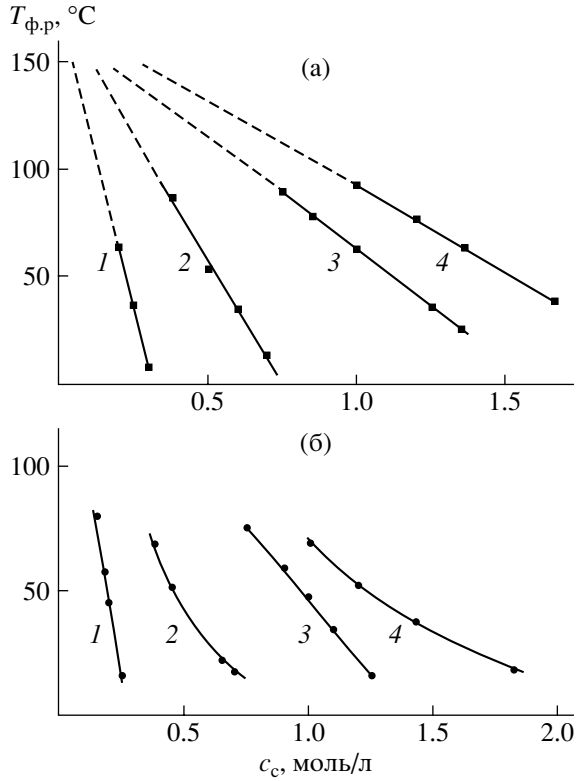


Рис. 1. Зависимость температуры фазового разделения $T_{ф.р}$ в водных растворах ПВП от концентрации соли Na_2SO_4 (*1*), K_2CO_3 (*2*), KH_2PO_4 (*3*), KF (*4*). Молекулярная масса ПВП 4×10^4 (а) и 1×10^6 (б).

ние величины $T_{ф.р}$, пропорциональное концентрации соли. С точки зрения авторов цитируемых работ данный эффект объясняется тем, что соли, принадлежащие к такому типу, образуют с водой прочные ассоциаты, ослабляя водородные связи в полимер-гидратном комплексе и тем самым способствуя "свертыванию" макромолекул за счет гидрофобных взаимодействий. Сходство строения мономерных звеньев ПВКЛ и ПВП, различающихся всего на две группы CH_2 в боковом лактамном цикле, дает основания ожидать, что подобный эффект будет проявляться и в растворах ПВП, хотя для этого, по всей вероятности, может потребоваться более высокая концентрация солей.

В настоящей работе изучено поведение водных растворов ПВП в присутствии ряда солей, которые, согласно данным работ [8–10], вызывают наиболее сильное снижение величины $T_{ф.р}$ в растворах ПВКЛ. В качестве объектов исследования были использованы два вида ПВП, резко различающиеся по ММ, равной соответственно 4×10^4 (полимер I) и 1×10^6 (полимер II).

Полученные результаты приведены на рис. 1. Как показывают экспериментальные данные, введение выбранных солей действительно вызывает появление температурно-зависимого фазового разделения в растворах ПВП. Для полимера I (рис. 1а) зависимости $T_{ф.р}$ от концентрации соли c_c линейны, причем их экстраполяция к $c_c = 0$ для всех солей дает величину, близкую к 170°C, что подтверждает правильность приведенной в литературе оценки $T_{ф.р}$ раствора ПВП [2]. В то же время такие соли, как NH_4NO_3 и NaCl, даже в концентрации до 3 моль/л не приводят к фазовому разделению вплоть до температуры кипения воды.

Согласно представленным на рис. 1а данным, величина $T_{ф.р}$ в 1.5 М растворе KF составляет 52°C, что существенно превышает найденную в статье [6] величину ~30°C. Однако вследствие применения нетрадиционного для подобных исследований метода ИК-спектроскопии измерения в этой работе проводили при концентрации полимера 20 мас. %, в то время как в данной работе концентрация составляла 1 мас. %. Контрольный опыт, поставленный по нашей методике при концентрации полимера 20 мас. %, дал для 1.5 М раствора KF величину $T_{ф.р}$ = 28°C, что согласуется с работой [6]. Столь сильная концентрационная зависимость величины $T_{ф.р}$ нехарактерна для большинства термочувствительных полимеров. Например, в случае ПВКЛ разница в значениях $T_{ф.р}$ для 1- и 20%-го растворов не превышает 1–2°C [2, 6]. В то же время растворы ПЭО, который, подобно ПВП, практически не является термочувствительным полимером ($T_{ф.р} \approx 100$°C [11]), ведут себя аналогичным образом. Так, согласно сообщению [11], в присутствии 0.4 моль/л Na_2HPO_4 величина $T_{ф.р}$ в 1%-ном растворе ПЭО составляет 50°C и падает до 30°C при концентрации полимера 20 мас. %. Возможно, что сильная концентрационная зависимость $T_{ф.р}$ вообще свойственна полимерам с $T_{ф.р} \geq 100$°C, однако детальных исследований с такими полимерами не проводилось.

Для более высокомолекулярного полимера II (рис. 1б) зависимости носят более сложный характер и в некоторых случаях (при использовании KF, K_2CO_3) нелинейны. При этом значе-

ние $T_{ф.р}$ в растворах высокомолекулярного полимера со всеми солями ниже, чем в растворах более низкомолекулярного (при одинаковых величинах c_c).

Для количественной характеристики влияния добавок различной природы на значение $T_{ф.р}$ в работах [2, 8–10] использовали величину γ, названную фактором стабилизации полимер-гидратного комплекса и определяемую соотношением $\gamma = \frac{\Delta T_{ф.р}}{\Delta c}$, где c – концентрация вводимой добавки. Очевидно, что в нашем случае значение γ отрицательно, так что в данном контексте более уместно использовать величину (–γ), которую можно назвать "фактором дестабилизации". Величины (–γ), найденные для различных солей в растворах полимера I, представлены ниже. Там же для сравнения приведены данные, полученные в работе [9] для растворов ПВКЛ в присутствии тех же солей.

Соль	NaCl	KF	KH_2PO_4	K_2CO_3	Na_2SO_4
(–γ), К л/моль (ПВП/ПВКЛ [9])	–/10	82/29	106/49	228/43	560/57

Видно, что влияние анионов солей при использовании ПВП соответствует ряду $Cl^- < F^- < H_2PO_4^- < CO_3^{2-} < SO_4^{2-}$, в то время как в растворах ПВКЛ наблюдается несколько иная зависимость: $Cl^- < F^- < CO_3^{2-} < H_2PO_4^- < SO_4^{2-}$. В случае ПВП значения параметра (–γ) заметно выше, чем в растворах ПВКЛ в присутствии тех же солей. Такие различия хорошо согласуются со сделанным в работе [9] выводом о том, что характер взаимодействия в системе вода–полимер–добавка специфичен, и в каждом конкретном случае зависит от природы участвующих соединений. Одной из причин, обусловливающих отмеченные различия в поведении ПВКЛ и ПВП, может быть разное пространственное строение их макромолекул. ПВКЛ имеет почти полностью синдиотактическую структуру, в то время как в макромолекуле ПВП содержание *rr*-триад составляет всего 33% при 43% *mr*- и 26% *mm*-триад [2].

Из исследованных солей наиболее сильное влияние оказывает сульфат натрия. Интересно отметить, что близкий по строению метабисульфит натрия $Na_2S_2O_5$ вплоть до концентрации соли 2 моль/л не вызывает фазового разделения растворов ПВП ниже точки кипения воды. Эти результаты подтверждают возможность получения на основе ПВП термочувствительных систем, в которых температуру фазового перехода можно варьировать в широких пределах, изменяя природу добавленной соли и ее концентрацию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеры I ($M = 4 \times 10^4$, фирма "Loba Chemie") и II ($M = 1 \times 10^6$, фирма "Aldrich") использовали без дополнительной очистки. Соли ($KF \cdot 2H_2O$, KH_2PO_4, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) квалификации х.ч. и ч.д.а. также применяли без дополнительной обработки. K_2CO_3 предварительно прогревали в течение 6 ч при 250°C и давлении 10^{-2} мм рт. ст. Значения $T_{ф.р}$ определяли, как описано в литературе, визуально с контролем отдельных точек по оптическому поглощению при 500 нм [6, 12]. Скорость нагревания раствора 1 К/мин, концентрация полимера 1 мас. %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kirsh Yu.E.* // Progr. Polym. Sci. 1993. V. 18. № 2. P. 519.
2. *Кирш Ю.Э.* Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998.
3. *Akin Y., Celik E., Sigmund W., Hascicek Y.S.* // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. 2003. V. 13. № 2. P. 2563.
4. *Park K., Park H.* // The Polymeric Materials Encyclopedia/Ed. by Salomone J.C. Boca Raton: CRC Press, 1996. V. 10. P. 7785.
5. *Aseyev V.O., Tenhu H., Winnik F.M.* // Adv. Polym. Sci. 2006. V. 196. P. 1.
6. *Maeda Y., Nakamura T., Ikeda I.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 1. P. 217.

7. *DeQueiroz A.A.A., Gallardo A., Roman J.S.* // Biomaterials. 2000. V. 21. № 16. P. 1631.

8. *Kirsh Yu.E., Yanul N.A., Kalninsh K.K., Maslov V.G.* // J. Molec. Liq. 1999. V. 82. № 1. P. 117.

9. *Кирш Ю.Э., Януль Н.А., Попков Ю.М., Тимашев С.Ф.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 313.

10. *Кирш Ю.Э., Калниньш К.К.* // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 8. С. 1233.

11. *Ataman M.* // Colloid Polym. Sci. 1987. V. 265. № 1. P. 19.

12. *Нахманович Б.И., Урман Я.Г., Кристальный Э.В., Арест-Якубович А.А.* // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 6. С. 978.

Thermal Sensitivity of Aqueous Poly(N-vinylpyrrolidone) Solutions Containing Salts

B. I. Nakmanovich, N. I. Pakuro, E. I. Akhmet'eva, G. I. Litvinenko, and A. A. Arest-Yakubovich

State Scientific Center of the Russian Federation, Karpov Institute of Physical Chemistry, ul. Vorontsovo pole 10, Moscow 105064 Russia

e-mail: arest@cc.nifhi.ac.ru

Abstract—The effect of salts on the behavior of aqueous solutions of poly(N-vinylpyrrolidone), which is known to show no thermal sensitivity in the absence of additives, has been studied. The introduction of some salts, for example, KF, KH_2PO_4, K_2CO_3, and Na_2SO_4, leads to the occurrence of phase transitions. The corresponding phase transition temperatures depend on the nature and concentration of salts. Even moderate concentrations (0.3–0.6 mol/l) of the most active salts (K_2CO_3 and Na_2SO_4) are shown to reduce the phase transition temperature down to 10–20°C.

Сдано в набор 10.01.2007 г. Подписано к печати 21.03.2007 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Цифровая печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 6.0 тыс. Уч.-изд. л. 24.0 Бум. л. 12.0
Тираж 247 экз. Зак. 118

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, 2007, том 49, № 6, с. 949–956

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+515):542.952

ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНИЦИИРОВАНИЯ ОТ КОНВЕРСИИ В ПРОЦЕССАХ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ В МАССЕ[1]

© 2007 г. Г. В. Королев, М. П. Березин, В. П. Грачев

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

Поступила в редакцию 15.06.2006 г.
Принята в печать 14.12.2006 г.

Впервые путем прямых экспериментальных измерений (ингибиторным методом) скорости инициирования в ходе радикальной полимеризации при разной температуре (50, 60 и 70°C) трех наиболее представительных мономеров (стирола, метилметакрилата, винилацетата) в присутствии ДАК в качестве типичного инициатора получен систематический массив данных о зависимости констант скоростей инициирования k_i от конверсии C. Зависимость $k_i = f(C)$ экспоненциальная с резким изменением показателя экспоненты в некоторой критической точке C_{cr}, положение которой на конверсионной шкале коррелирует с кинетическими особенностями полимеризационного процесса каждого из мономеров. Эти данные необходимы для корректировки подходов при разработке нового поколения математических моделей процессов радикальной полимеризации, поскольку в моделях предшествующих поколений величины k_i полагали не зависящими от конверсии. На основе полученных данных обсуждены механизмы некоторых физических процессов в мономер-полимерных системах, определяющих диффузионно-лимитируемые химические превращения. В частности, проведено сопоставление факторов, контролирующих диффузионный выход радикалов инициатора из клетки Франка–Рабиновича, и факторов, контролирующих квадратичный обрыв растущих полимерных цепей.

В настоящее время математические (компьютерные) модели процессов радикальной полимеризации используют в научном аспекте как высокоэффективный инструмент исследования детального механизма превращения, а в технологическом аспекте – для разработки рациональных режимов эксплуатации промышленных реакторов-полимеризаторов и соответствующих управляющих программ. Базовыми данными для математических моделей служат численные значения констант скоростей k элементарных стадий полимеризации, включающие как минимум стадии инициирования k_i, роста k_p и квадратичного обрыва k_t цепи (в обобщенные модели добавляют также передачу цепи, линейный обрыв на ингибиторах и т.д.). Для неизотермических моделей требуются данные о температурной зависимости констант скоростей.

Многолетнее интенсивное исследование радикальной полимеризации привело к накоплению массива достаточно надежных данных, касающихся k_p и k_t, для большинства наиболее распространенных и технологически значимых виниловых мономеров (в том числе температурную зависимость k в координатах уравнения Аррениуса). Величины k_i для типичных инициаторов (органических перекисей, азодинитрилов и т.п.) также измерены с достаточной точностью. Результаты, касающие-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Московской области (код проекта 04-03-97253 р2004наукоград_а).

E-mail: berezin@icp.ac.ru (Березин Михаил Петрович).

ся k_i, k_p и k_t, суммированы в известных справочниках [1–3].

Однако в ходе радикальной полимеризации в массе ("блочная полимеризация") консистенция реакционной среды претерпевает столь существенные изменения, связанные с повышением вязкости из-за накопления полимера, что по тем или иным причинам все константы (и k_i, и k_t, и даже k_p в функции от C), полученные к настоящему времени, являются лишь грубо приближенными, полуколичественными, поскольку при этом использовали нестационарно-кинетические методы, в расчетном аппарате которых фигурируют величины k_i, полагавшиеся не зависимыми от C [4]. Впервые на необходимость учета этого фактора обратили внимание авторы работы [5], однако и они из-за отсутствия данных о $k_i = f(C)$ провели расчеты $k_t = f(C)$ и $k_p = f(C)$ в предположении $k_i = \text{const} = (k_i)_0$, где индекс "0" обозначает $C = 0$. В работах [6, 7] было изучено влияние вязкости среды на параметры инициирования ДАК и пероксид бензоила в растворах ПС в бензоле и CCl_4 (до 20% ПС). Было показано, что увеличение вязкости среды заметно сказывается на скорости распада ДАК [6] и на выходе радикалов из клетки при разложении пероксид бензоила [7]. Денисов с соавторами [8, 9] на примере диацильных перекисей подробно рассмотрели кинетику термического разложения и выход радикалов в зависимости от соотношения констант возможных элементарных реакций в "клетке" и вне ее в растворах ПС в хлорбензоле с различной вязкостью (0.3–30 сП) и также обнаружили влияние вязкости на k_i. Однако все указанные эффекты были получены в области концентраций полимера, не превышающих 20%. В результате до настоящего времени все математические модели процессов радикальной полимеризации вынужденно содержат эмпирические (подгоночные) параметры, поэтому пригодны лишь для интерполяции и теряют достоверность при экстраполяции [10].

Зависимость $k_i = f(C)$ apriori следует из клеточной теории Франка–Рабиновича [11], согласно которой пара радикалов R_i, образующихся при гомолитическом распаде инициатора I по реакции

$$\mathrm{I} \underset{k_c}{\overset{k_d}{\rightleftarrows}} [2\mathrm{R}_i] \longrightarrow \begin{array}{l} \xrightarrow[\text{диффузия}]{} 2\mathrm{R}_i - n \\ \xrightarrow[\text{диспропорционирование}]{} \Pi \end{array}, \quad (1)$$

первоначально столь сближена, что до момента первого диффузионного скачка Δt_i может успеть прореагировать друг с другом, либо рекомбинируя, либо диспропорционируя (здесь k_d и k_c – константы скорости гомолитического распада I и рекомбинации радикалов соответственно; П – продукты диспропорционирования; n – суммарное число рекомбинировавших и диспропорционировавших радикалов R_i). Окружающие пару R_i молекулы (стенка клетки, символически изображенная на схеме (1) как $[2R_i]$) представляют собой диффузионное сопротивление, препятствующее выходу R_i из клетки. Поэтому чем меньше молекулярная подвижность среды (антибатная вязкости), окружающей клетку, тем длиннее Δt_i и соответственно меньше вероятность выхода R_i из клетки и, следовательно, меньше доля f выживших радикалов R_i, способных далее инициировать цепи. Иными словами, скорость инициирования для мономолекулярных реакций (1) $w_i = k_i[\mathrm{I}]$, где $k_i = 2fk_d$.

Надежные систематические данные о зависимости k_i от C, необходимые для разработки математических моделей нового поколения, в литературе практически отсутствуют. Известны лишь немногочисленные разрозненные исследования [12–17], не решающие проблему.

Цель настоящего исследования – прямое экспериментальное определение зависимости $k_i = f(C)$ для наиболее распространенных инициаторов (ДАК и пероксид бензоила) в среде виниловых мономеров – ММА, стирола и ВА. Представительность выбранного ряда мономеров в научном аспекте связана с систематичностью изменения характера консистентной ситуации: в случае стирола нарастание вязкости с конверсией развивается очень медленно (кинетическая гель-точка, регистрируемая по началу автоускорения, наступает лишь при $C \longrightarrow 50\%$); для ММА – более быстро (гель-точка при $C = 15$–20%); и наконец, у ВА автоускорение наблюдается с самого начала полимеризации, практически при $C = 0$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ММА, винилацетат и стирол очищали по стандартной методике и затем перегоняли. ДАК очищали тройной перекристаллизацией. Нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (**ТЕМПО**) очищали возгонкой. Для моделирования соответствующей конверсии получали полимеры ММА, стирола и винилацетата различ-

ной ММ. Молекулярно-массовые характеристики полимеров приведены в табл. 1. Скорость инициирования w_i определяли ингибиторным методом по периоду индукции τ, используя в качестве ингибитора ТЕМПО. Кинетику ингибированной полимеризации регистрировали на микрокалориметре ДАК-1-1 при 50, 60 и 70°C. Готовили растворы полимеров ПММА, ПВА и ПС разной концентрации в соответствующих мономерах с добавкой ДАК и ТЕМПО. Отношение [ТЕМПО] к [ДАК] было одинаковым для всех растворов полимеров и равным 0.05. Таким образом, если бы константа скорости инициирования k_i не зависела от конверсии, то период индукции оставался бы постоянным.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сущность ингибиторного метода, с помощью которого определяли w_i, заключается в измерении так называемого периода индукции τ, появляющегося на кинетических кривых скорость полимеризации w–время t в присутствии достаточно высокоэффективных ингибиторов X. Критерием эффективности служит параметр $k_x/k_p > 1$, где k_x – константа скорости линейного обрыва цепей

$$\mu R + X \xrightarrow{k_x} П \qquad (2)$$

Здесь R – радикал-носитель цепи, μ – стехиометрический коэффициент ингибитора (число радикалов, погибающих при взаимодействии с одной молекулой X), П – неактивные продукты.

При соблюдении условия

$$\frac{\mu k_x[X]}{\sqrt{w_i k_t}} \geq 10, \qquad (3)$$

согласно известной теории цепных неразветвленных реакций, практически все растущие цепи обрываются по реакции (2), так что вкладом квадратичного обрыва цепей, составляющим при выполнении условия "полного" линейного обрыва (3) менее 1%, можно пренебречь. Очевидно, что в этом случае вещество X может служить счетчиком свободных радикалов, если имеется возможность регистрации кинетики его расходования, поскольку

$$-\frac{d[X]}{dt} = k_x[R][X], \qquad (4)$$

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики полимеров, использованные для моделирования полимеризационного процесса

Полимер	M_n	M_w/M_n
ПС	8000	3.50
	149000	2.05
ПВА	10500	3.81
	44500	8.49
ПММА	3330	1.54

а псевдостационарная концентрация радикалов-носителей цепи в условиях полного линейного обрыва следует уравнению

$$[R] = \frac{w_i}{\mu k_x[X]}, \qquad (5)$$

что приводит к простой расчетной формуле

$$-\frac{d[X]}{dt} = \frac{w_i}{\mu} \qquad (6)$$

или

$$\mu[X] = \mu[X]_0 - w_i t \qquad (6')$$

Скорость полимеризации $w = k_p[M][R]$ с учетом уравнений (5) и (6') в ходе периода индукции (точнее его следует называть периодом ингибирования), пока соблюдается условие полного линейного обрыва, определяется выражением

$$\frac{w}{[M]} = \frac{k_p w_i}{k_x(\mu[X]_0 - w_i t)} \qquad (7)$$

или в спрямляющих координатах

$$\left(\frac{w}{[M]}\right)^{-1} = \frac{\mu k_x[X]_0}{k_p w_i} - \frac{k_x}{k_p} t \qquad (7')$$

Уравнение (7') по существу единственный точный и строго обоснованный способ определения w_i из данных по кинетике ингибированной полимеризации (ингибиторный метод), поскольку ранее применявшиеся методы расчета w_i по формуле

$$w_i = \frac{\mu[X]_0}{\tau} \qquad (8)$$

являются лишь грубо приближенными. Действительно, величина τ так, как ее определяли исследователи (по резкому увеличению w в конце τ,

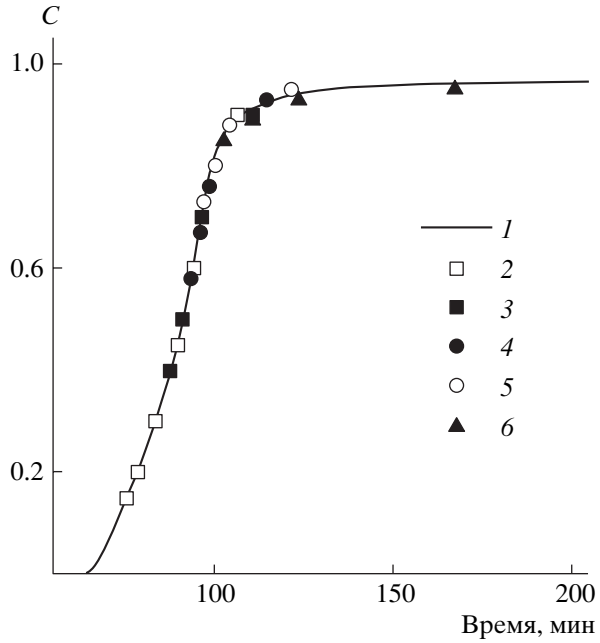


Рис. 1. Кинетика полимеризации ВА в присутствии ПВА. T = 60°C. [ДАК] = 0.04 моль/л, [ПВА] = 0 (*1*), 15 (*2*), 40 (*3*), 58 (*4*), 73 (*5*) и 85% (*6*).

вследствие перехода от полного линейного обрыва сначала к смешанному, а затем к чисто квадратичному обрыву цепей), зависит от выраженности "скачка" в переходной области. А поскольку ширина переходной зоны достаточно велика, соответственно велика и погрешность измерения τ. Поэтому применяли различные подходы для уменьшения такой погрешности; наиболее удачным следует считать метод Тюдеша [18].

Высокая чувствительность используемой нами прецизионной кинетической калориметрии позволяет измерять w в течение τ и таким образом решить проблему неопределенности и субъективности регистрации конца τ: можно либо определять w_i непосредственно по уравнению (7'), либо же точно регистрировать τ экстраполяцией прямой (7') в область больших t до пересечения с абсциссой. Точка пересечения в этом случае объективно и строго определяет конец периода индукции (обозначим его как τ'). Далее можно пользоваться формулой (8) в виде (8'):

$$w_i = \frac{\mu[X]_0}{\tau'}, \qquad (8')$$

но только при условии, что вещественный инициатор не успевает в течение τ' заметно израсходоваться, т.е. при условии w_i = const в интервале $0 \le t \le \tau'$. Иными словами, с выбранным для исследования инициатором можно работать лишь в температурном интервале, отвечающим условию $\tau' \ll (k_d)^{-1}$. Если же это условие не соблюдено, то формулы (8) и (8') сильно усложнятся:

$$\int_0^{\tau'} w_i dt = \mu[X]_0, \qquad (9)$$

где

$$w_i = (w_i)_0 e^{-k_d t} \qquad (10)$$

Подставляя (10) в (9) и интегрируя, получим

$$(w_i)_0 = \frac{\mu[X]_0 k_d}{1 - e^{-k_d \tau'}} \qquad (11)$$

Из уравнения (11) следует, что для определения w_i в условиях $w_i \neq$ const по величине τ' необходимо также и численное значение k_d. Величины k_d для наиболее широко используемых инициаторов известны и вошли в соответствующие справочники (см., например, работу [1]). При измерениях w_i мы пользовались уравнением (7') и лишь в некоторых случаях уравнением (11). В качестве ингибитора X применяли стабильный нитроксильный радикал ТЕМПО, для которого $\mu \cong 1$.

Стадии полимеризационного процесса с конверсией $C_i > 0$ моделировались растворами полимеров в собственном мономере. Правомерность такого моделирования экспериментально подтверждена сравнением серии кинетических кривых в координатах C–t для неингибированной полимеризации, полученных при различных концентрациях загущающей добавки полимера C_i, с контрольной кинетической кривой в тех же координатах, полученной в обычном режиме полимеризации (т.е. при $C_i = 0$). Оказалось, что все кривые с добавкой $C_i > 0$ в пределах погрешности измерений хорошо совмещаются с контрольной кривой при условии, что за суммарную величину конверсии C принимается текущая конверсия плюс концентрация полимера-добавки (см. типичный пример на рис. 1).

Было обнаружено также, что варьирование ММР полимера (табл. 1) в модельных системах заметно не влияет на кинетику полимеризации.

Это обозначает, что фактором, контролирующим вероятность выхода радикалов инициатора из клетки, служит лишь содержание полимера в модельной системе, а не его ММР.

В методическом плане такой результат избавляет от необходимости при моделировании глубоких стадий полимеризации введением полимерных добавок варьировать и соответствующие молекулярно-массовые характеристики, что значительно упрощает процедуру.

Было обнаружено, что в случае инициаторов типа органических перекисей имеют место реакции побочного взаимодействия как с ТЕМПО, так и с другими ингибиторами (например, с бензохиноном), искажающие результаты измерений w_i. Это привело к необходимости разработки новых подходов, позволяющих обойти затруднения подобного рода, что было успешно осуществлено в работе [19]. В случае азодинитрилов, типичным представителем которых является исследованный в настоящей работе инициатор ДАК, никаких побочных эффектов не наблюдалось.

Результаты определения величин k_i при 60°C по данным прямых экспериментальных измерений w_i на различных стадиях полимеризации для ДАК, представлены на рис. 2. Экспериментально измеренные величины $k_i = f(C)$ для всех температур (50, 60 и 70°C) суммированы в табл. 2. На рис. 2 видно, что численное значение k_i падает с увеличением конверсии C по экспоненциальному закону. При этом показатель экспоненты, оставаясь вначале (в интервале $0 \le C < C_{cr}$) постоянным, в окрестности какого-то критического значения C_{cr} возрастает, достигая нового постоянного значения. Такое достаточно резкое изменение темпа падения k_i с ростом C по достижении определенной величины C_{cr} наблюдается для всех трех исследованных мономеров, для каждого из которых существует свое собственное значение C_{cr}. По величине C_{cr} полимеризационные системы располагаются в следующий ряд: стирол < ММА < ВА. В этом же ряду увеличивается показатель экспоненты, характеризующий темп падения k_i с ростом C, в интервале $0 \le C \le C_{cr}$. Темп уменьшения k_i при $C > C_{cr}$ в пределах точности эксперимента совпадает для всех трех мономеров. Следует отметить, что значение k_i для стирола в интервале $0 \le C \le C_{cr}$ остается практически постоянным до конверсии 60%, в то время как в работах [6–9] было обнаружено влияние вязкости на параметры скорости инициирования в растворах, содержащих до 20% ПС. Видимо, в нашем случае наличие мономера в реакционной системе существенно влияет на механизм выхода радикалов инициатора из клетки, и наряду с диффузионным механизмом уже на ранних стадиях полимеризации проявляется вклад радикально-акцепторного.

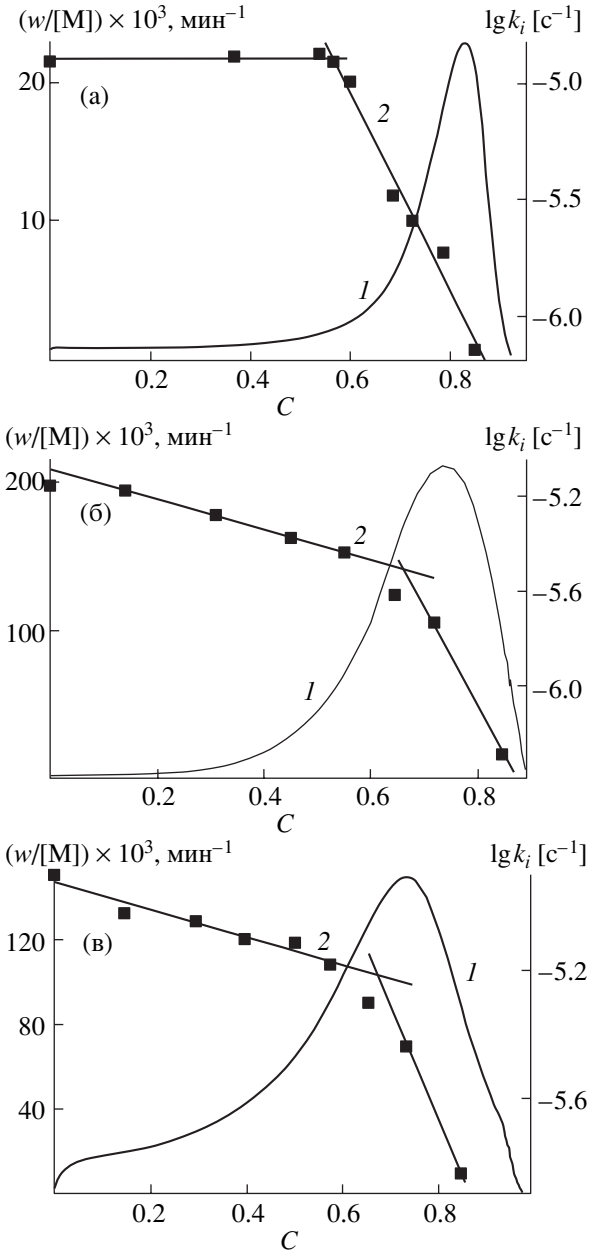


Рис. 2. Сравнение конверсионной зависимости константы скорости инициирования k_i (*1*) и приведенной скорости $w/[M]$ (*2*) при полимеризации стирола (а), ММА (б) и ВА (в). T = = 60°C. [ДАК] = 0.04 моль/л.

В аспекте математического моделирования полимеризационных процессов систематический

Таблица 2. Константы скорости k_i и эффективности f инициирования для ДАК при полимеризации ММА, стирола и ВА при различных конверсиях и температурах

T, °C	C, %	$k_i \times 10^6$, л/моль с	f	C, %	$k_i \times 10^6$, л/моль с	f	C, %	$k_i \times 10^6$, л/моль с	f
	ММА			стирол			ВА		
50	0	4.55	0.76	0	4.80	0.80	0	4.87	0.81
	10.26	4.71	0.78	9.43	5.51	0.92	29.77	4.23	0.70
	24.95	4.83	0.80	25.01	5.66	0.94	40.52	4.00	0.67
	38.14	3.79	0.63	40.29	4.85	0.81	48.05	3.48	0.58
	52.10	3.08	0.51	49.44	3.95	0.66	61.66	2.63	0.44
	57.26	2.66	0.44	56.95	3.20	0.53	72.23	1.70	0.28
	64.98	1.92	0.32	69.25	2.23	0.37	80.17	0.87	0.14
	78.82	0.97	0.16	75.79	2.17	0.36	–	–	–
	–	–	–	85.35	0.56	0.09	–	–	–
60	0	6.97	0.29	0	13.21	0.55	0	12.63	0.52
	14.00	6.64	0.27	0	12.24	0.51	12.48	10.00	0.41
	31.00	5.22	0.22	36.81	13.15	0.54	31.94	9.34	0.30
	45.10	4.20	0.17	53.86	13.60	0.56	40.42	8.00	0.33
	55.20	3.65	0.15	56.66	12.50	0.52	48.79	8.00	0.27
	64.56	2.42	0.10	60.00	10.25	0.42	71.27	3.12	0.13
	71.89	1.85	0.08	68.62	3.28	0.14	79.77	1.95	0.08
	–	–	–	72.44	2.60	0.11	–	–	–
	–	–	–	78.61	1.89	0.08	–	–	–
	–	–	–	84.87	0.72	0.03	–	–	–
70	0	48.57	0.54	0	40.51	0.45	0	46.27	0.52
	25.12	49.90	0.57	7.95	49.24	0.55	31.31	38.49	0.43
	47.34	52.51	0.58	26.33	46.20	0.51	37.73	37.19	0.41
	62.53	51.33	0.57	40.16	37.06	0.41	51.6	29.17	0.32
	69.47	37.03	0.41	53.17	28.41	0.32	63.27	21.93	0.24
	78.71	7.47	0.08	59.94	26.26	0.29	69.77	19.03	0.21
	–	–	–	66.61	19.49	0.22	80.47	11.43	0.13
	–	–	–	76.44	12.60	0.14	–	–	–

массив данных, приведенный в табл. 2 и впервые полученный в результате прямых экспериментальных измерений, является базой для корректировки подходов при разработке нового поколения моделей.

Кроме того, эти результаты, несомненно, пригодны в качестве источника информации о физических процессах в мономер-полимерных системах, контролирующих диффузионно-лимитируемые химические превращения.

Ниже рассмотрены некоторые аспекты подобной информации. Отсутствие заметного влияния M_n позволяет судить о масштабной шкале молекулярной подвижности, контролирующей диффузионный выход радикалов инициатора из клетки, в полимер-мономерных реакционных системах. Очевидно, что контролирующим фактором в данном случае является не крупномасштабная подвижность, связанная с перемещением целых полимерных цепей и ответственная за так называемую "макровязкость" (пропорциональную произведению молекулярной массы полимера в степени $\alpha > 1$ и его концентрации в степени $\beta > 1$), а значительно более мелкомасштабная ("микровязкость"), связанная с сегментальным или даже еще более мелкомасштабным молекулярным движением (например, β-релаксация).

Обратимся к рис. 2, где сопоставлены конверсионные зависимости скоростей полимеризации и констант скоростей инициирования. Известно,

что автоускорение в ходе радикальной полимеризации виниловых мономеров связано с переходом в диффузионную область реакции квадратичного обрыва растущих полимерных цепей (так называемый гель-эффект). Приняв за гель-точку конверсию C_g, при которой происходит резкое изменение скорости полимеризации на кривой $\lg(w/\mathrm{M}) = f(C)$ (см. рис. 3 для ММА), получим для ВА, ММА и стирола следующие величины C_g: 13, 23 и 53%. Сопоставим далее численные значения C_g с "критической" конверсией C_{cr} = 67, 66 и 57% в том же ряду мономеров ВА, ММА, стирол (при C_{cr} происходит, судя по изломам конверсионных зависимостей $k_i = f(C)$, резкое изменение факторов, контролирующих диффузию радикалов инициатора из клетки). Сопоставление показывает, что диффузионное торможение квадратичного обрыва растущих полимерных цепей в случае ММА и особенно ВА развивается значительно раньше (в конверсионной шкале), чем диффузионное торможение выхода из клетки. Для стирола качественно картина та же, но количественно разность C_{cr}–C_g меньше. Очевидно, что во всех трех случаях проявляется разномасштабность молекулярной подвижности, контролирующей оба процесса: более крупномасштабной для обрыва цепей и более мелкомасштабной для выхода из клетки.

Следует обратить внимание еще на одну особенность – наклон прямых конверсионной зависимости эффективности инициирования до точки излома, характеризующий темп уменьшения k_i с ростом конверсии. В случае стирола, для которого гель-ускорение начинается лишь на очень глубоких стадиях полимеризации ($C_g \geq 60\%$), темп уменьшения k_i самый низкий ($k_i \cong \mathrm{const}$), в то время как в случае ММА и особенно ВА, для которых автоускорение наблюдается начиная с малых конверсий (C_{r} = 15–20% и ~0%), величина k_i уменьшается с ростом C в достаточно быстром темпе. Следовательно, мелкомасштабная молекулярная подвижность в случае стирола не замораживается до очень глубоких стадий полимеризации ($C_{\mathrm{cr}} \cong 60\%$), а в случае ММА и ВА замораживание начинается с самых ранних стадий. Эта обнаруженная нами особенность служит основанием для предположения о заметном вкладе мелкомасштабной молекулярной подвижности в крупномасштабный процесс диффузионного обрыва цепей. До сих пор оставалось непонятным (и существующие теории гель-эффекта не добавляли ясности), почему в случае стирола начало гель-

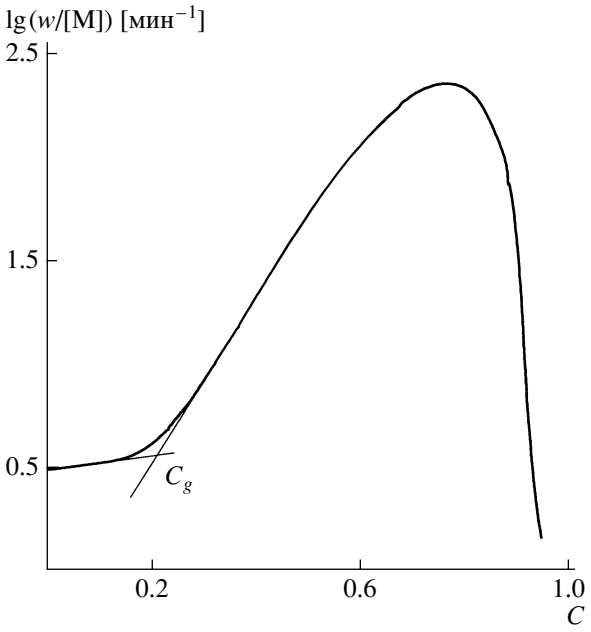


Рис. 3. Зависимость $\lg(w/[\mathrm{M}])$ от конверсии при полимеризации ММА. T = 60°C. [ДАК] = = 0.04 моль/л.

ускорения так сильно сдвинуто в сторону больших C по сравнению с другими виниловыми мономерами. Полученный нами результат сужает область поиска ответа на этот вопрос: в дальнейшем необходимо понять, почему именно в случае стирола в полимер-мономерных растворах высокий уровень мелкомасштабной молекулярной подвижности сохраняется даже в области очень высоких концентраций полимера. Одним из гипотетических вариантов ответа является специфика диполь-дипольных взаимодействий, имеющих место в ВА и ММА и отсутствующих у стирола. Диполь-дипольные взаимодействия сложноэфирных атомных групп в полимерных цепях ВА и ММА достаточно легко реализуются в виде межцепных связей, замораживающих молекулярную подвижность. Реализации способствует отсутствие строгой стерической регламентации данного процесса из-за симметричности силового поля диполей. Поэтому с увеличением концентрации полимер-мономерного раствора объемная концентрация межцепных диполь-дипольных связей возрастает практически пропорционально числу диполей в полимерных цепях, т.е. пропорционально C.

В случае стирола межцепные связи образуются за счет фенил-фенильных взаимодействий. Такой процесс является строго стерически регламентированным: интенсивность обменного взаи-

модействия двух ароматических колец очень сильно зависит от их пространственной взаимоориентации, поэтому межцепные связи реализуются лишь при компланарности с совмещением плоскостных осей. С повышением концентрации полимер-мономерных растворов увеличение числа центров сильных ММВ (ароматических колец), связанных в цепи (положительный эффект), сопровождается ростом стерических затруднений для взаимоориентации (отрицательный эффект), и в результате темп реализации обменных взаимодействий в виде межцепных связей оказывается сравнительно медленным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Денисов Е.Т.* Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971.
2. *Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Грищенко Т.М., Веселовский Р.А.* Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
3. Polymer Handbook / Ed. by Brandup J., Immergut E.H. New York; London; Sydney: Wiley, 1963.
4. *Гладышев Г.П., Гибов К.М.* Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования. Алма-Ата: Наука, 1968.
5. *Hayden P., Melville H.* // J. Polym. Sci. 1960. V. 43. № 141. P. 201.
6. *Мессерле П.Е., Рафиков С.Р., Гладышев Г.П.* // Докл. АН СССР. 1966. Т. 166. № 1. С. 158.
7. *Гладышев Г.П., Мессерле П.Е., Омаров Т.Т.* // Докл. АН СССР. 1966. Т. 168. № 5. С. 1093.
8. *Иванчев С.С., Скубилина Л.В., Денисов Е.Т.* // Высокомолек. соед. Б. 1967. Т. 9. № 9. С. 706.
9. *Денисов Е.Т., Иванчев С.С., Зборщик Л.А., Золотова Н.В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 7. С. 1500.
10. *Korolev G., Grachov V., Irzhak V., Estrin Ya., Kazakov A.* // e-Polymers. 2004. L1507. 40 IUPAC Int. Symp. on Macromolecules “MACRO 2004”.
11. *Frank J., Rabinowitsch E.* // Trans. Faraday Soc. 1934. V. 30. № 152. P. 120.
12. *Achilias D.S., Kiparissides C.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 14. P. 3739.
13. *Zetterlund P.B., Yamauchi S., Yamada B.* // Macromol. Chem. Phys. 2004. V. 205. № 6. P. 778.
14. *Zetterlund P.B., Yamazoe H., Yamada B.* // Macromol. Theory and Simulations. 2003. V. 12. № 6. P. 379.
15. *Ng S.C., Chee K.K.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. № 2. P. 409.
16. *Szafko J., Feist W.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1995. V. 33. № 10. P. 1643.
17. *Talat-Erben M., Bywater S.* // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 14. P. 3712.
18. *Тюдеш Ф.* Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов. М.: Мир, 1966.
19. *Королев Г.В., Березин М.П., Грачев В.П.* // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 6. С. 1145.

Free-Radical Vinyl Polymerization in Bulk: Conversion Dependence of Initiation Efficiency

G. V. Korolev, M. P. Berezin, and V. P. Grachev

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

e-mail: berezin@icp.ac.ru

Abstract—The systematic array of data concerning the conversion C dependence of initiation rate constants k_i has been collected for the first time via direct experimental measurements (via the inhibitor method) of the rate of initiation in the course of free-radical polymerization carried out at various temperatures (50, 60, and 70°C) for three most representative monomers (styrene, methyl methacrylate, and vinyl acetate) in the presence of AIBN as a typical initiator. The $k_i = f(C)$ dependence demonstrates an exponential behavior with a sharp change in the exponent at a certain critical point C_{cr} whose position on the conversions scale correlates with the kinetic features of polymerization for each of the monomers. The results of this study are necessary for correction of approaches useful for development of a new generation of mathematical models of free-radical polymerization processes, since, in terms of previously advanced models, the values of k_i are assumed as conversion-independent. On the basis of the experimental data, the mechanisms of some physical processes that occur in monomer–polymer systems and determine diffusion-controlled chemical transformations are discussed. Specifically, factors controlling the diffusion exit of initiator radicals from the Franck–Rabinowitch cage and factors governing the bimolecular termination of growing polymers chains are compared.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 6, с. 957–968

УДК 541(64+14):539.199

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ СОПОЛИМЕТАКРИЛАТАХ С ФТОРМЕТИЛЕНОВЫМИ И ХРОМОФОРСОДЕРЖАЩИМИ БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ[1]

© 2007 г. Н. А. Никонорова, Н. Н. Смирнов, А. В. Якиманский, Г. И. Носова, Н. А. Соловская, К. А. Ромашкова, Н. В. Афанасьева, В. В. Кудрявцев

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

Поступила в редакцию 19.07.2006 г.
Принята в печать 30.11.2006 г.

Диэлектрическим методом исследована молекулярная подвижность сополиметакрилатов с хромофорсодержащими боковыми цепями различной структуры. Обнаружена область релаксации дипольной поляризации, обусловленная сегментальной подвижностью (α-процесс). При температурах, превышающих на ~30°C α-процесс, имеет место релаксационный переход, отражающий переориентацию боковых хромофорсодержащих групп (δ-процесс). Наличие δ-процесса в таких системах является, по-видимому, общим явлением и позволяет определить температуру, при которой следует проводить поляризацию полимерных пленок в коронном разряде для достижения высокого уровня нелинейных оптических свойств, обусловленных макроскопической нецентросимметричной ориентацией хромофоров.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие большое внимание уделяется получению и исследованию оптических свойств полимеров, содержащих в своей структуре ковалентно присоединенные хромофоры [1–3]. Такие системы являются перспективными для применения в микро- и оптоэлектронике, быстродействующих вычислительных системах и средствах связи. Присутствие в макромолекуле хромофорсодержащих фрагментов в основной и(или) боковой цепи придает исследуемым материалам нелинейные оптические свойства, из которых наиболее широко известны генерация второй и третьей гармоник. В ряде случаев для полимерных хромофорсодержащих систем удается получать значения коэффициентов генерации второй гармоники, сопоставимые с таковыми, полученными для типичных неорганических кристаллов с нелинейными оптическими свойствами, при условии достижения макроскопической нецентросимметричной ориентации хромофорных групп в полимерной пленке [1]. Преимуществами полимеров с нелинейными оптическими свойствами являются их достаточно низкая стоимость, возможность получения тонких пленок с хорошими механическими свойствами, а также практически неограниченные возможности синтеза различных химических структур.

К настоящему времени синтезировано большое число полимеров на основе сополимеров метакрилатов и стирола с боковыми хромофорными фрагментами различной структуры и степени замещения хромофора, у которых нелинейные оптические свойства варьировались в широких пределах [4–7]. В то же время до сих пор не разработаны конкретные рекомендации по синтезу полимеров с определенными нелинейными оптическими свойствами, а также критерии, которые позволили бы ответить на вопрос, каким образом изменение химического строения влияет на эффективность генерации второй гармоники.

Очевидно, что введение хромофорсодержащих групп является необходимым условием для проявления материалом нелинейных оптических свойств. Но кроме этого должна быть обеспечена макроскопическая упорядоченность хромофо-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 04-03-32464а и 04-03-33011) и Министерства образования и науки Испании (грант № SAB2004-0119, 12 апреля 2005 года).

E-mail: n_nikonorova2004@mail.ru (Никонорова Наталья Алексеевна).

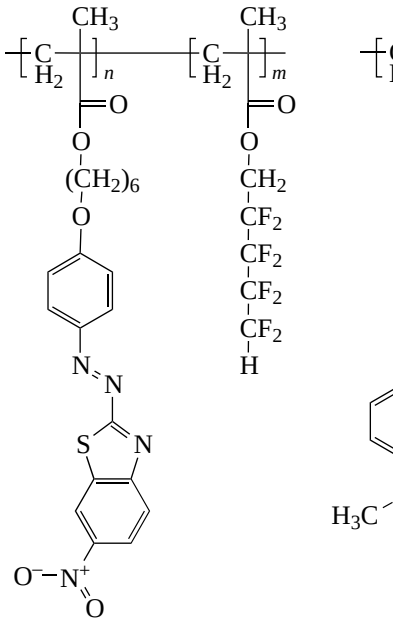
ров, которая возникает как за счет дисперсионного взаимодействия между ними (самоорганизация хромофоров), так и в результате поляризации полимеров в постоянном электрическом поле высокой напряженности (например, в коронном разряде).

При этом необходимо понимать, что ориентация хромофорных групп в сильных внешних полях либо их самоорганизация возможны только в процессе их молекулярной переориентации. В первом случае ориентация хромофорных групп инициируется за счет взаимодействия с внешними полями, а во втором – в результате теплового движения кинетических единиц. Это означает, что должна существовать корреляция между молекулярной подвижностью хромофорсодержащих фрагментов и проявлением нелинейных оптических свойств.

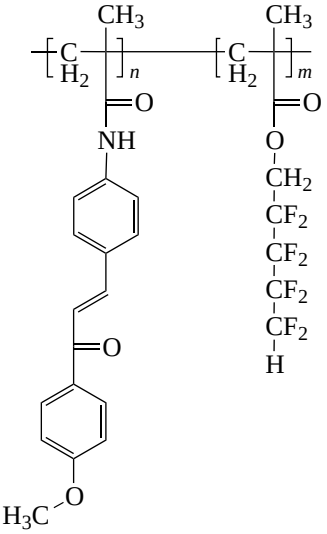
Одним из современных физико-химических методов, позволяющих исследовать процессы, связанные с молекулярной подвижностью в полимерном образце, помещенном во внешнее переменное электрическое поле с частотой f, является диэлектрический метод, или метод диэлектрической спектроскопии. С его помощью можно получать данные о молекулярной подвижности макромолекулы как целого, сегментов основных цепей, объемных боковых заместителей и т.д. Данный метод основан на исследовании температурных и частотных зависимостей фактора диэлектрических потерь ε", возникающих при тепловой ориентации полярных кинетических единиц, в результате чего изменяется проекция дипольного момента в направлении измерительного электрического поля.

Расшифровка диэлектрического спектра основана на последовательном изменении одного из элементов химической структуры мономерного звена, а также сопоставлении диэлектрического поведения близких по химическому строению систем [8–12]. Это позволяет идентифицировать наблюдаемые релаксационные процессы и связать их с подвижностью определенных кинетических единиц, в состав которых входит полярная группа.

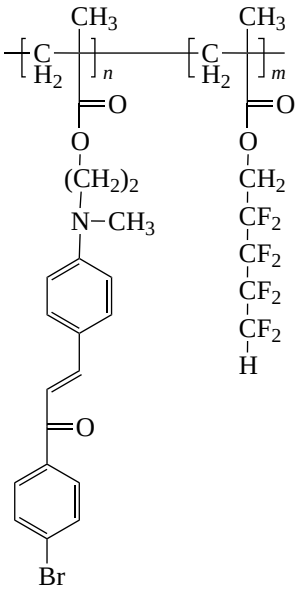
В настоящей работе изучены статистические сополимеры СП-1–СП-4 с хромофорсодержащими метакриловыми мономерными звеньями на основе полиоктафторамилметакрилата П-1:



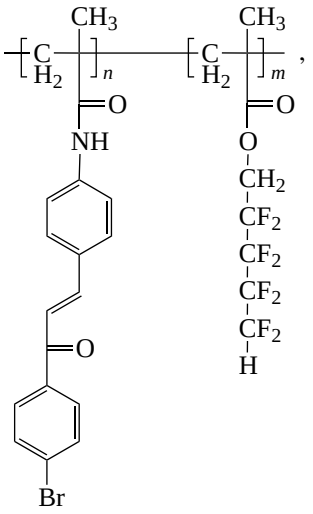
СП-1



СП-2



СП-3



СП-4

где $n : m = 20 : 80$ (СП-1) и 50 : 50 (СП-2, СП-3 и СП-4).

В этих сополимерах к основной полиметакрилатной цепи присоединены длинные боковые цепи двух типов: жесткие хромофорсодержащие фрагменты различной структуры и гибкие группы $–CH_2–(CF_2)_4–H$. Для СП-1 и СП-2–СП-4 степень замещения хромофорных групп в П-1 составляла 20 и 50% соответственно.

При исследовании молекулярной подвижности диэлектрическим методом существенно, что хромофорсодержащие боковые цепи в СП-1–СП-4 содержат несколько полярных групп, поэтому их переориентация должна быть диэлектрически активна. Кроме того, диэлектрическое поведение полиметакрилатов различного строения хорошо изучено [13–15].

По своей архитектуре сополимеры СП-1–СП-4 можно рассматривать с позиций гребнеобразных ЖК-полимеров с мезогенными группами в боковых цепях. Дело в том, что химическое строение боковых функциональных хромофорных и мезогенных групп близко. Диэлектрическое поведение гребнеобразных ЖК-полимеров и, в частности, с полиметакрилатными основными цепями исследовано довольно детально [10, 16–18].

Для гребнеобразных ЖК-полиметилметакрилатов диэлектрическим методом показано, что мезогенные группы участвуют в двух формах движения. Это, во-первых, локальная подвижность при низких температурах, связанная с переориентацией мезогенсодержащих фрагментов относительно длинной оси (β-процесс), и, во-вторых, кооперативная подвижность при температурах выше температуры стеклования, которую соотносили с переориентацией мезогенной группы вокруг короткой оси (δ-процесс) [8, 9, 15–23]. По аналогии с гребнеобразными ЖК-полимерами можно полагать, что хромофорные группы также будут участвовать в двух формах молекулярной подвижности.

Основной задачей настоящей работы является установление связи между химическим строением сополимера и молекулярной подвижностью. Особое внимание будет уделено рассмотрению процессов релаксации дипольной поляризации, обусловленных переориентацией именно хромофорных фрагментов, ответственных за проявление нелинейных оптических свойств. В работе рассматривали диэлектрическое поведение СП-1–СП-4 в интервале от комнатной температуры до температур, на 50–100°C превышающих температуру стеклования T_c. Это связано с тем, что процесс ориентации хромофоров в коронном разряде проводят в высокоэластическом состоянии. На данном этапе работы представлены результаты исследования хромофорсодержащих сополимеров, которые не подвергались предварительной ориентации в коронном разряде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеры получали радикальной полимеризацией соответствующих хромофорсодержащих мономеров с октафторамилметакрилатом в растворе ДМАА (30 мас. %) с инициатором ДАК (1 мас. %) при 70°C.

Все полимеры очищали переосаждением растворов в циклогексаноне в смесь метанол : вода в соотношении 1 : 3. Характеристическая вязкость сополимеров [η] в циклогексаноне 0.5–1.6 $см^3/г$.

Строение и состав синтезированных сополимеров подтверждены спектрами ЯМР ^1H и УФ-спектроскопии.

Спектры ЯМР ^1H снимали на приборе “Bruker AC-200” (200.1 МГц) относительно сигналов растворителя. В данной работе в качестве растворителей использовали дейтерированные ДМСО-d_6 и хлороформ $CDCl_3$. Электронные спектры поглощения получали на спектрофотометре “Specord M-400”.

В спектре ЯМР ^1H сополимера СП-1 в $CDCl_3$ имеются сигналы протонов, характерные для хромофорного фрагмента в области хим. сдвига δ линий относительно стандартного соединения (тетраметилсилана). В миллионных долях магнитного поля δ = 1.20–2.20 ($13H_{алиф}$); 3.40–4.20 (6H, CH_2O–); 6.60–7.40 (1H, $–CF_2H$); 6.90–8.80 ($7H_{аром}$). По соотношению сигналов в спектре ЯМР ^1H оценено количество фрагментов с хромофором. Для сополимера СП-1 оно составило $n : m = 20 : 80$.

В спектре ЯМР ^1H сополимера СП-2 в ДМСО-d_6 присутствуют сигналы протонов, соответствующие хромофорному фрагменту в области δ = = 0.71–1.52 ($5H_{алиф}$); 2.81–3.00 (3H, $–CH_3$); 3.45–3.65 (3H, $–OCH_3$); 7.41–8.32 (10H, $8H_{аром}$ и CH=CH). По соотношению сигналов в спектре ЯМР ^1H сополимера СП-2 оценено количество фрагментов с хромофором как $n : m = 50 : 50$.

В спектре ЯМР ^1H сополимера СП-3 в ДМСО-d_6 наблюдаются сигналы протонов, относящиеся к хромофорному фрагменту в обла-

сти δ = 0.71–1.52 ($5H_{алиф}$); 9.51–10.00 (H, NHCO); 7.41–8.32 (11H, $9H_{аром}$ и CH=CH). По соотношению сигналов в спектре ЯМР ^{1}H сополимеров СП-3 оценено количество фрагментов с хромофором как $n : m = 50 : 50$.

В спектре ЯМР ^{1}H сополимера СП-4 в ДМСО-d_6 проявляются сигналы протонов, относящиеся к хромофорному фрагменту в области δ = 0.71–1.52 ($5H_{алиф}$); 9.51–10.00 (H, NHCO); 7.41–8.32 (11H, $9H_{аром}$ и CH=CH). По соотношению сигналов в спектре ЯМР ^{1}H сополимера СП-4 оценено количество фрагментов с хромофором как $n : m = 50 : 50$.

В УФ-спектрах пленок всех сополимеров имеются характерные для хромофора полосы поглощения в области 360–420 нм.

Мономер 4-(бромхалкон)метакриламид получали из 4-бромаминохалкона и хлорангидрида метакриловой кислоты в ДМАА при 0°C, $T_{пл}$ = = 198.5–199°C; мономер 4-(метоксихалкон)метакриламид – из 4-метоксиаминохалкона и хлорангидрида метакриловой кислоты в ДМАА при 0°C, $T_{пл}$ = 181–182.5°C; мономер N-метил-N-[3-(4-бромфенил)-3-оксо-пропенил-1]-2-аминоэтилметакрилат – из N-[3-(4-бромфенил)-3-оксо-пропенил-1]аминоэтанола с $T_{пл}$ = 148–149°C и хлорангидрида метакриловой кислоты в ДМАА при 0°C, $T_{пл}$ = 151–152.5°C [24]; метакриловый эфир 6-[4-(6-нитробензотиазол-2-илазо)феноксиг]гексан-1-ола – из 6-[4-(6-нитробензотиазол-2-илазо)феноксиг]гексан-1-ола и хлорангидрида метакриловой кислоты в ТГФ при 0°C, $T_{пл}$ = 116–118°C.

6-[4-(6-нитробензотиазол-2-илазо)феноксиг]гексан-1-ол получали следующим образом [25]: 5 мл метанола и 0.1 г металлического натрия перемешивали в течение 10 мин, затем добавляли 0.96 г 4-(6-нитробензотиазол-2-илазо)фенола и через 10 мин метанол отгоняли. Затем прибавляли 2 мл толуола и отгоняли его досуха. Осадок 7 мл ДМФА и 0.55 мл 6-хлоргексанола нагревали при 110°C в токе аргона в течение 10 ч. Реакционную массу, полученную таким образом, выдерживали в течение 10 ч на льду. Затем осадок после фильтрации и двух промывок водой фильтровали и очищали в аппарате Сокслета (толуол–гексан) и на колонке с окисью алюминия (элюент этилацетат). Выход продукта составлял 1.07 г (84%). $T_{пл}$ = 128–130°C, ЯМР ^{1}H $CDCl_3$ δ = 1.25–2.10 ($8H_{алиф}$); 3.60–4.10 (4H, CH_2O–); 6.95–8.95 ($7H_{аром}$).

Диэлектрические измерения проводили с помощью автоматического частотного анализатора FRA-1260 (“Novocontrol”). Исходными образцами служили пленки, полученные прессованием при температуре, превышающей температуру стеклования на 30–50°C. В качестве электродов использовали латунные диски. Диаметр верхнего диска составлял 10–20 мм. Толщину образца задавали 50-микронными кварцевыми волокнами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности диэлектрического поведения сополимеров СП-1–СП-4

Для каждого из серии полимеров СП-1–СП-4 были получены частотные зависимости диэлектрической проницаемости ε', фактора диэлектрических потерь ε" и проводимости в интервале частот 10^{-2}–10^7 Гц и температур 20–250°C.

Для сополимера СП-1 частотные зависимости фактора диэлектрических потерь ε" выше T_c свидетельствуют о наличии двух областей диэлектрического поглощения (рис. 1). В то же время для СП-2–СП-4 на экспериментальных зависимостях ε" = φ(f) в области расстекловывания наблюдали только один релаксационный переход.

На рис. 2 для СП-3 в качестве примера представлены экспериментальные зависимости ε" = = φ(f). Видно, что при низких частотах и высоких температурах значения ε" возрастают на несколько порядков по сравнению с таковыми, характерными для процессов релаксации дипольной поляризации, и достигают значений, типичных для релаксации проводимости и приэлектродной поляризации, обусловленной миграцией зарядов между поверхностью электродов и образцом [26, 27]. Такое диэлектрическое поведение можно объяснить большим вкладом в зависимости ε" = φ(f) потерь за счет омической проводимости на постоянном токе σ_{dc}.

Вклад омической проводимости в полимерах определяется примесями, остатками растворителя или катализатора либо химической структурой. Для систем с нелинейными оптическими свойствами наличие сопряженных связей (и, как следствие, большая плотность свободных элек-

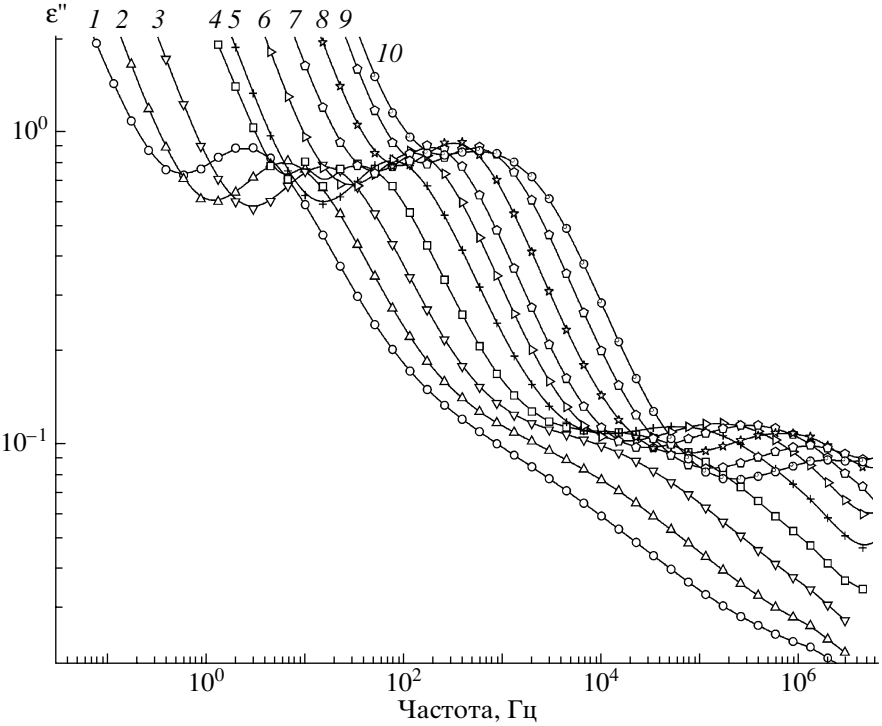


Рис. 1. Частотные зависимости ε'' для СП-1 при 80 (*1*), 90 (*2*), 100 (*3*), 110 (*4*), 120 (*5*), 130 (*6*), 140 (*7*), 150 (*8*), 160 (*9*) и 170°C (*10*).

тронов) предопределяет высокие значения σ_{dc}. Более того, для таких систем термическая предыстория также влияет на значения σ_{dc}, поскольку при прогревании раскрываются двойные связи [28].

Частотные зависимости удельной проводимости на переменном токе $\lg\sigma'_{ac} = \varphi(\lg f)$ типичны для всех исследованных в настоящей работе систем. В качестве примера на рис. 3 они даны для СП-2. Эти зависимости при низких частотах имеют области плато, обусловленные свободным движением зарядов в условиях высокоэластического состояния [26]. Значения σ'_{ac} в области плато отвечают проводимости на постоянном токе σ_{dc}. На зависимостях $\lg\sigma'_{ac} = \varphi(\lg f)$ переход от области плато к зависимости от частоты отвечает смене механизма проводимости [26, 27]. При этом в левой части зависимостей $\lg\sigma'_{ac} = \varphi(\lg f)$ (область плато) имеет место движение зарядов на большие расстояния, а в правой (σ'_{ac} растет с частотой) движение заряженных носителей пространственно ограниченно в своих потенциальных ямах (рис. 3).

Трансформация экспериментальных зависимостей $\varepsilon'' = \varphi(f)$ в соответствии с уравнением Крамерса–Кронига

В работах Wubbenhorst и Turnhout [29] предложено оригинальное решение, позволяющее избавиться от вклада за счет омической проводимости и тем самым улучшить "разрешаемость" диэлектрического спектра. Это решение связано с использованием уравнений Крамерса–Кронига:

$$\varepsilon'(\omega_0) = \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \varepsilon''(\omega)\frac{\omega}{\omega^2 - \omega_0^2}d\omega$$

$$\varepsilon''(\omega_0) = \frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_v\omega_0} + \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \varepsilon'(\omega)\frac{\omega_0}{\omega^2 - \omega_0^2}d\omega$$

Из уравнений Крамерса–Кронига видно, что ε' и ε'' связаны между собой. Это позволяет определить ε'' путем дифференцирования зависимости $\varepsilon' = \varphi(\ln\omega)$. В результате получаем значения $\varepsilon''_д$, свободные от вклада омической проводимости. С использованием этой процедуры для сополиме-

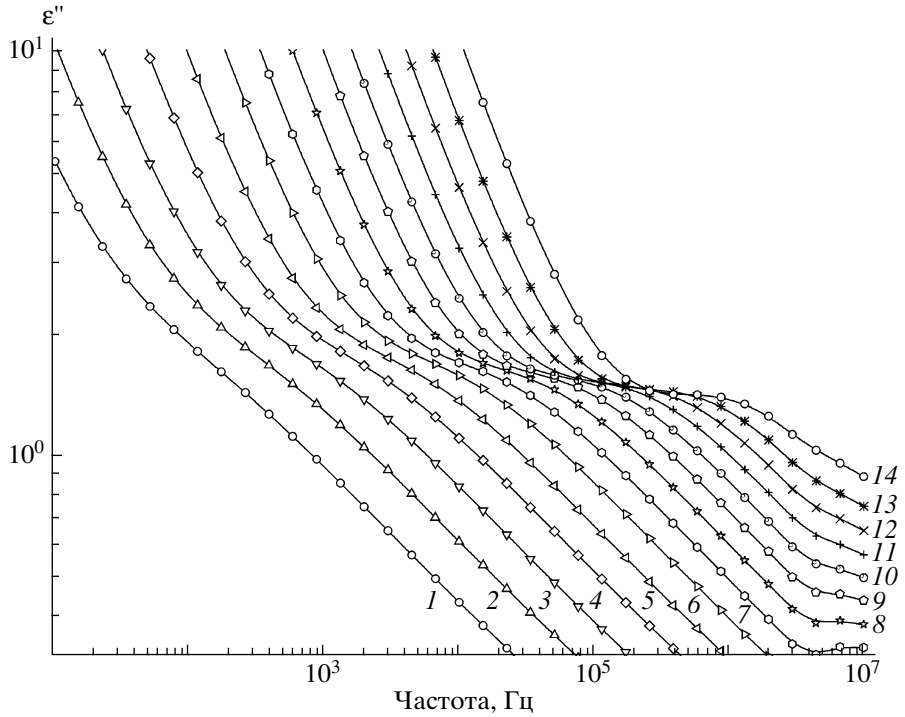


Рис. 2. Частотные зависимости ε'' для СП-3 при 110 (*1*), 116 (*2*), 122 (*3*), 128 (*4*), 134 (*5*), 140 (*6*), 146 (*7*), 153 (*8*), 159 (*9*), 165 (*10*), 171 (*11*), 176 (*12*), 182 (*13*) и 188°C (*14*).

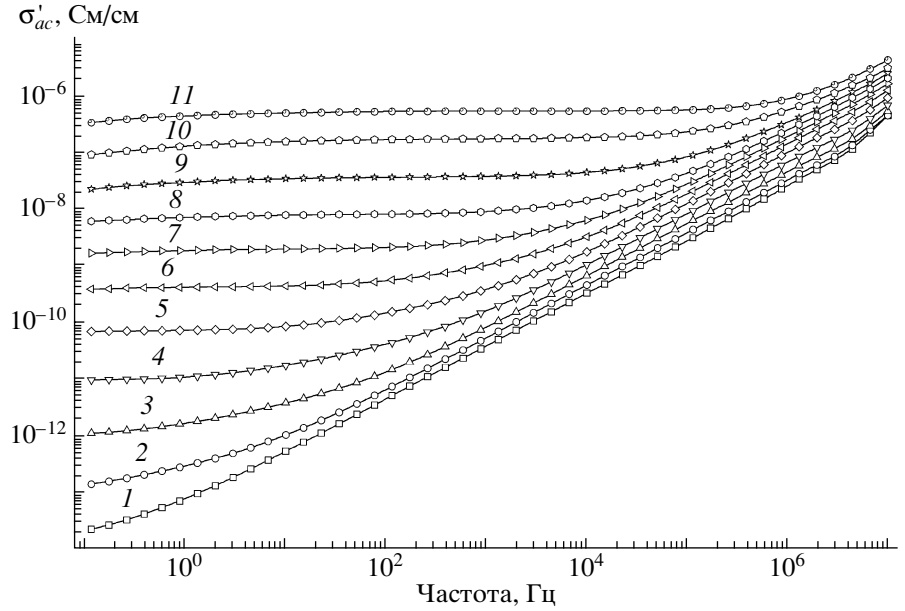


Рис. 3. Частотные зависимости проводимости на переменном токе для СП-2 при 60 (*1*), 80 (*2*), 100 (*3*), 120 (*4*), 140 (*5*), 160 (*6*), 180 (*7*), 200 (*8*), 220 (*9*), 240 (*10*) и 260°C (*11*).

ров СП-2–СП-4 были получены частотные зависимости $\varepsilon''_д$.

Для сополимеров СП-2–СП-4 резкий рост $\varepsilon''_д$ начинался при частотах на два–три порядка ниже, чем на экспериментальных зависимостях ε'' = = φ(f). Это позволило увидеть, как и в случае сополимера СП-1, второй низкочастотный релаксационный процесс, скрытый прежде потерями за счет омической проводимости. На рис. 4 для

СП-2 представлены дифференцированные и экспериментальные (для сравнения) частотные зависимости ε" при 130 и 170°C.

Учитывая изложенное выше об общности химического строения гребнеобразных ЖК-полимеров и хромофорсодержащих сополимеров СП-1–СП-4, можно предположить, что высокочастотные и низкочастотные области максимума на частотных зависимостях ε" обусловлены α- и δ-процессами соответственно. Для полимеров с хромофорными группами в боковых цепях, как и в случае гребнеобразных ЖК-полимеров, можно полагать, что α-процесс связан с сегментальной подвижностью основных цепей макромолекул, а δ-процесс отражает переориентацию боковых хромофорных фрагментов относительно их короткой оси.

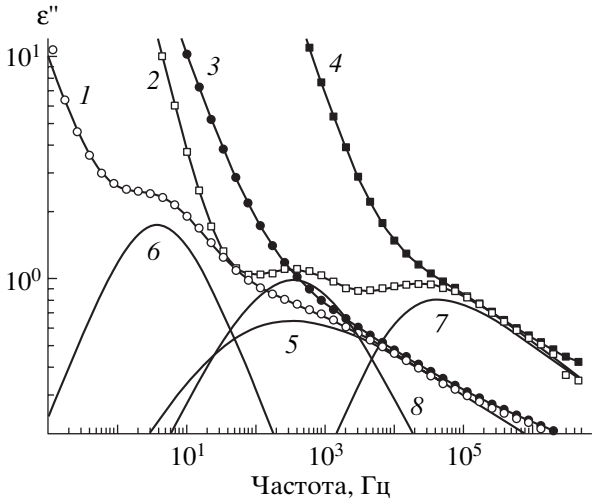


Рис. 4. Частотные зависимости ε" для СП-2 при 130 (*1*, *3*) и 180°C (*2*, *4*) для дифференцированных (*1*, *2*) и экспериментальных (*3*, *4*) кривых; разделение кривых *1* и *2* согласно уравнению (1) на α- (*5*, *7*) и δ-процессы (*6*, *8*).

Анализ частотных зависимостей ε″ с помощью эмпирического уравнения Гаврилиак–Негами

Частотные зависимости ε" = φ(f) для сополимеров СП-1–СП-4 были описаны с помощью эмпирического уравнения Гаврилиак–Негами, позволяющего определить вклад α- и δ-процесса в зависимость ε" = φ(f), а также вклад, обусловленный потерями проводимости [30]

$$\varepsilon^* = \frac{\sigma_{dc} a}{\varepsilon_v \omega^s} - \sum_{k=1}^{2} \mathrm{Im}\left[\frac{\Delta\varepsilon_k}{\{1 + (i\omega\tau_{\mathrm{HN}_k})^{\alpha_k}\}^{\beta_k}}\right] \qquad (1)$$

Здесь ε* = ε' – iε" – комплексная диэлектрическая проницаемость, σ_{dc} – удельная проводимость на постоянном токе, a – постоянная, имеющая размерность $[a] = [\text{Гц}]^{s-1}$, $s < 1$, ε_v – диэлектрическая проницаемость вакуума. Второй член формулы (1) представляет собой эмпирическую функцию Гаврилиак–Негами, где $\tau = 2\pi f$ – время релаксации, f – частота переменного электрического измерительного поля, Δε – инкремент диэлектрической проницаемости, α и β – расчетные параметры, отвечающие ширине и асимметрии распределения времен релаксации соответственно; k означает в данном случае α- или δ-процесс; $\tau_{\text{макс}} = 1/2\pi f_{\text{макс}}$, $f_{\text{макс}}$ – частота, при которой ε" проходит через максимум. Соотношение между $\tau_{\text{макс}}$ и τ_{HN} определяется формулой [31]

$$\tau_{\text{макс}} = \tau_{\mathrm{HN}}\left[\frac{\sin\left(\frac{\pi(\alpha_{\mathrm{HN}})\beta_{\mathrm{HN}}}{2(\beta_{\mathrm{HN}}+1)}\right)}{\sin\left(\frac{\pi(\alpha_{\mathrm{HN}})}{2(\beta_{\mathrm{HN}}+1)}\right)}\right]^{1/(\alpha_{\mathrm{HN}})}$$

Для СП-2 на рис. 4 дано разделение зависимостей $\varepsilon''_{\text{д}}$ = φ(f) на α- и δ-процессы, согласно расчету по уравнению (1).

Времена релаксации $\tau_{\text{макс}}$, полученные из уравнения (1) для всех исследованных сополимеров в области α- и δ-процессов, представлены на рис. 5. Кроме того, на рис. 5а показана зависимость $-\lg\tau_{\text{макс}}$ = φ(1/T) в области α-процесса для модельного полиметакрилата П-1 без хромофорных групп.

Температурные зависимости времени релаксации в области α-процесса

Температурные зависимости времени релаксации $-\lg\tau_{\text{макс}}$ = φ(1/T) в области α-процесса для всех сополимеров нелинейны (рис. 5а). Это свидетельствует о том, что рассматриваемый релаксационный процесс является кооперативным. Иначе говоря, молекулярная подвижность кинетиче-

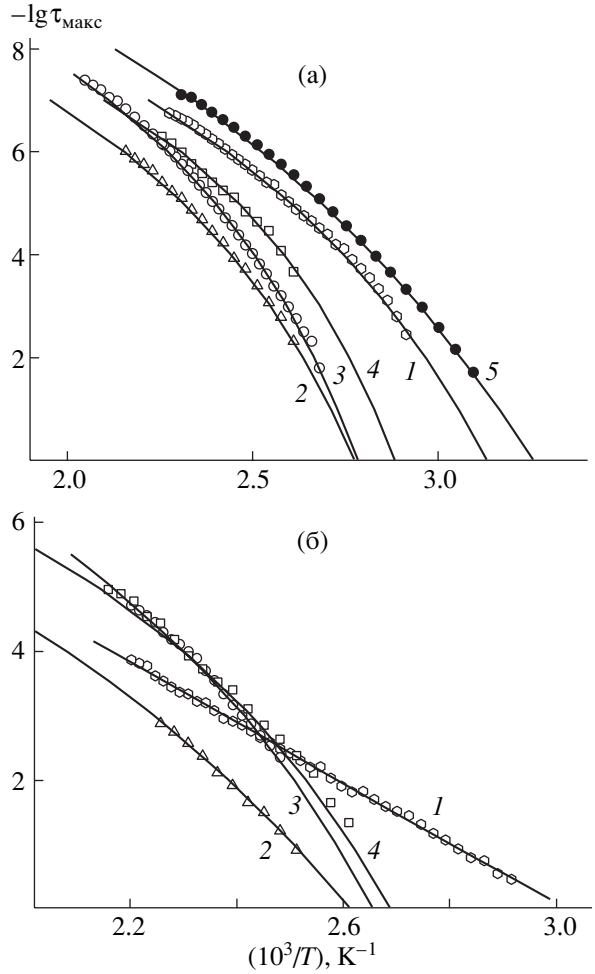


Рис. 5. Зависимости $-\lg\tau_{макс}$ от обратной температуры для СП-1 (*1*), СП-2 (*2*), СП-3 (*3*), СП-4 (*4*) и П-1 (*5*) в области α- (а) и δ-процесса (б).

ских сегментов основных цепей, ответственная за появление α-процесса, зависит от состояния ближайшего окружения и определяется в большой степени межмолекулярными взаимодействиями. Кооперативные формы молекулярного движения характеризуются широким набором времен релаксации и осуществляются как совместное коррелированное перемещение большого числа сегментов, принадлежащих соседним макромолекулам.

Для локальных форм подвижности характерен не зависимый от окружения перескок полярных кинетических единиц из одного энергетического состояния равновесия в другое. В этом случае зависимости $-\lg\tau_{макс} = \varphi(1/T)$ являются линейными и подчиняются уравнению Аррениуса, предполагающему единственное время релаксации:

$$\tau_{макс} = \tau_0 \exp(U_a/RT)$$

Для СП-1–СП-4 зависимости $-\lg\tau_{макс} = \varphi(1/T)$ в области α-процесса (как и для обычных аморфных и частично кристаллических полимеров) хорошо описываются эмпирическим уравнением Фогеля–Таммана–Фульчера–Гессе [32], отвечающим кооперативным формам движения:

$$\tau_{макс} = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right), \qquad (2)$$

где τ_0, B и T_0 – не зависящие от температуры параметры. T_0 – так называемая температура Фогеля, которая, как правило, ниже T_c на несколько десятков градусов. Параметр B является мерой искривления температурных зависимостей времени релаксации. Чем меньше B, тем выше кооперативность рассматриваемого процесса. Параметры уравнения (2) для СП-1–СП-4 в области α-процесса представлены в таблице.

Параметры уравнения (2) в области α- и δ-процессов для СП-1–СП-4

Образец	$\lg\tau_0$ [c]	B, K	T_0, K	T_c^*, °C	$\lg\tau_0$ [c]	B, K	T_0, K	T_c^*, °C
	α-процесс				δ-процесс			
СП-1	–11.4	2163	237	46	–14.2**	U_a^{**} = 92 кДж/моль		
СП-2	–11.0	2118	276	88	–9.8	3199	241	109
СП-3	–12.2	2398	272	84	–10.7	2380	280	103
СП-4	–10.5	1566	282	74	–9.7	1989	283	99
П-1	–13.3	3289	200	35	–	–	–	–

* При $\lg\tau_{макс} = 0$.
** Параметры уравнения Аррениуса.

Проанализируем, каким образом химическая структура СП-1–СП-4 влияет на температурно-частотное положение и параметры температурных зависимостей времени релаксации в области α-процесса, т.е. на молекулярную подвижность основных цепей.

Для исследованных систем менялось несколько структурных параметров: строение хромофорной группы, концевого заместителя в хромофорной группе, варьировалась структура развязки и концентрация хромофорных групп. Обычно при интерпретации диэлектрического спектра проводят сопоставление диэлектрического поведения полимеров с последовательно меняющейся структурой. Самый удобный вариант, когда для серии исследуемых полимеров изменяется один структурный параметр. Для идентификации наблюдаемых релаксационных переходов будем сопоставлять системы, в которых изменяется один структурный элемент.

На примере СП-2 и СП-4 рассмотрим, как влияет структура концевой хромофорной группы на диэлектрическое поведение в области α-процесса. Видно, что при замене концевой группы хромофора $–O–CH_3$ (СП-2) на –Br (СП-4) температурные зависимости времени релаксации (ср. кривые *2* и *4* на рис. 5а) сдвигаются к низким температурам.

Теперь сравним времена релаксации в области α-процесса для сополимеров СП-3 и СП-4, строение которых отличается только наличием последовательности $–(CH_2)_2–$ между основной цепью и хромофором. Введение развязки сдвигает зависимости $-\lg\tau_{макс} = \varphi(1/T)$ (ср. кривые *3* и *4* на рис. 5а) в сторону низких температур.

Сопоставление зависимостей $-\lg\tau_{макс} = \varphi(1/T)$ для СП-2–СП-4 и П-1 (рис. 5а, кривые *2*–*5*) свидетельствует о том, что при введении 50% хромофорсодержащих фрагментов заметно уменьшается подвижность основных цепей (времена релаксации уменьшаются на два–три порядка). В то же время для СП-1 при замещении 20% боковых цепей в П-1 на хромофорные группы времена релаксации в области α-процесса изменяются незначительно (рис. 5а, кривые *1* и *5*).

Таким образом, анализ зависимостей на рис. 5а позволяет сделать вывод о том, что замена концевой группы хромофора $–O–CH_3$ на –Br, введение развязки между основной цепью и хромофором и уменьшение степени замещения хромофорных групп приводят к сдвигу температурных зависимостей времени релаксации к низким температурам. Это означает, что молекулярная подвижность основных цепей возрастает.

Как видно из рис. 5а, направленное изменение нескольких структурных параметров в СП-1–СП-4 позволяет смещать температурные зависимости времени релаксации в области α-процесса от кривой *2* до кривой *1*. Это соответствует изменению времен релаксации в области α-процесса (на два–три порядка) и, как следствие, смещению температуры стеклования. Известно, что для полимеров с нелинейными оптическими свойствами T_c играет особую роль [1, 28].

Из диэлектрических данных T_c может быть получена экстраполяцией зависимости $-\lg\tau_{макс} = \varphi(1/T)$ в области α-процесса, описанной уравнением Фогеля–Таммана–Фульчера–Гессе, к $-\lg\tau_{макс} = 0$, т.е. к времени релаксации $\tau = 1$ с. Значения T_c, определенные таким образом для СП-1–СП-4 и П-1, даны в таблице. Введение 20% хромофорных фрагментов повышает температуру стеклования от 35 (П-1) до 46°C (СП-2). Для СП-2, СП-3 и СП-4, имеющих степень замещения 50%, значения T_c довольно близки и составляют 88, 84 и 74°C соответственно. Отсюда следует, что в сополимерах с хромофорсодержащими фрагментами в боковых цепях температура стеклования в большей степени определяется степенью замещения, чем их химическим строением.

Температурные зависимости времени релаксации в области δ-процесса

Что касается температурной зависимости времени релаксации в области δ-процесса, она, как было показано для гребнеобразных ЖК-полимеров, может быть описана либо уравнением Аррениуса [18, 33], либо уравнением Фогеля–Таммана–Фульчера–Гессе [34, 35].

Для сополимера СП-1 с небольшой степенью замещения хромофорных групп зависимость $-\lg\tau_{макс} = \varphi(1/T)$ в области δ-процесса линейна (рис. 5б, прямая *1*), т.е. она отвечает уравнению Аррениуса, параметры которого (τ_0 и энергия активации, таблица) соответствуют локальным формам подвижности в полиметакрилатах [36, 37].

В случае СП-2–СП-4 зависимости $-\lg\tau_{макс} = \varphi(1/T)$ нелинейны и были описаны уравнением Фогеля–Таммана–Фульчера–Гессе. Параметры этого уравнения и температура стеклования δ-процесса $T_{c\delta}$ для СП-2–СП-4 даны в таблице. (Формально значения $T_{c\delta}$, как и в случае α-процесса, определены экстраполяцией зависимостей $-\lg\tau_{макс} = \varphi(1/T)$ к значению $-\lg\tau_{макс} = 0$.) Нелинейность зависимостей $-\lg\tau_{макс} = \varphi(1/T)$ в области δ-процесса означает, что δ-процесс отвечает кооперативным формам молекулярной подвижности, для которых существенны межмолекулярные взаимодействия. Очевидно, что в сополимерах СП-2–СП-4 межмолекулярные взаимодействия определяются главным образом наличием хромофорных групп.

Изменение характера подвижности хромофорных групп при переходе от СП-2–СП-4 к СП-1 связано, по-видимому, с тем обстоятельством, что с уменьшением концентрации хромофорных групп (с 50 до 20%) они начинают двигаться достаточно независимо не только от основных цепей, но и друг от друга. Можно полагать, что при ориентации в коронном разряде это будет способствовать получению пленок с макроскопической нецентросимметричной ориентацией хромофоров.

С точки зрения получения и использования полимеров с нелинейными оптическими свойствами существенно, что δ-процесс наблюдается при температурах на ~30°C выше, чем α-процесс. Это объясняется тем, что переориентация хромофоров вокруг короткой оси требует большого свободного объема и имеет место только в условиях сегментальной подвижности макромолекулы. В свою очередь подвижность хромофорных групп является необходимым условием для создания пленок с макроскопической ориентацией, а также обладающих нелинейными оптическими свойствами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые методом диэлектрической спектроскопии исследовано диэлектрическое поведение ряда хромофорсодержащих сополиметакрилатов. Анализ диэлектрических данных проводили с позиций гребнеобразных ЖК-полимеров, поскольку их структура аналогична таковой для рассмотренных в настоящей работе сополимеров.

В исследованных сополимерах вблизи температуры стеклования обнаружено две области релаксации дипольной поляризации: α- и δ-переходы, обусловленные сегментальной подвижностью и переориентацией боковых хромофорсодержащих групп соответственно. Можно полагать, что наличие α- и δ-переходов для полимеров с хромофорсодержащими группами в боковых цепях – общее явление и связано с тем, что движение хромофорных боковых групп достаточно независимо от основной цепи. Кооперативный характер подвижности в области δ-процесса для сополимеров со степенью замещения 50% свидетельствует о том, что сохраняются внутри- и межмолекулярные взаимодействия между хромофорами. В то же время уменьшение концентрации хромофоров до 20% приводит к тому, что хромофорные группы перестают взаимодействовать друг с другом, и их переориентация носит локальный характер. По-видимому, отличия в механизмах молекулярной подвижности хромофоров будут влиять на достижение их макроскопической нецентросимметричной ориентации.

Тот факт, что δ-процесс проявляется при более высоких температурах, чем α-процесс, является чрезвычайно важным. Дело в том, что процесс поляризации хромофорсодержащих полимерных пленок (поллинг), приводящий к появлению нелинейных оптических свойств, должен проходить в условиях, когда возможна молекулярная переориентация хромофоров. Это означает, что температура поллинга должна быть по крайней мере не ниже температуры стеклования для δ-процесса. Последнее дает ключ для определения выбора температуры поляризации, при ко-

торой происходит макроскопическая ориентация хромофоров.

Ценность полученных в работе результатов определяется также тем, что их анализ позволяет определить пути синтеза новых хромофорсодержащих полимеров различной архитектуры. Исследование диэлектрического поведения данных полимеров можно рассматривать как один из шагов к получению материалов с заданными нелинейными оптическими свойствами. До настоящего времени, несмотря на большую востребованность в использовании полимерных систем с нелинейными оптическими свойствами, их диэлектрическому исследованию внимание практически не уделялось.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yesodha S.K., Pillai C.K.S., Tsutsumi N.* // Prog. Polym. Sci. 2004. V. 29. № 1. P. 45.
2. *Riande E., Diaz-Calleja R.* // Electrical Properties of Polymers. New York; Basel: Marcel Dekker, 2004.
3. *Singer K.D., Sohn J.E., Lamana S.* // J. Appl. Phys. Lett. 1986. № 1. V. 49. P. 248.
4. *Rondou P., Van Beylen M., Samyn C., S'heeren G., Persoons A.* // Macromol. Chem. Phys. 1992. V. 193. № 11. P. 3045.
5. *S`heeren G., Persons A., Rondou P., Wiersma J., Van Beylen M., Samyn C.* // Macromol. Chem. Phys. 1993. V. 194. № 5. P. 1733.
6. *Samyn C., Claes G., Rondou P., Van Beylen M., De Wachter A., Persoons A.* // Macromol. Symp. 1996. V. 102. № 1. P. 145.
7. *Samyn C., Verbiest T., Persoons A.* // Macromol. Rapid Commun. 2000. V. 21. № 1. P. 1.
8. *Moscicki J.K.* // Liquid Crystal Polymers: From Structure to Applications / Ed. by Collyer A.A. London: Elsevier, 1992.
9. *Simon G.P.* // Dielectric Spectroscopy of Polymers / Ed. by Runt J.P., Fitzgerald J.J. Washington: ACS Ser., DC, 1997.
10. *McCrum N.G., Read B.E., Williams G.* // Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids. London: Wiley, 1967.
11. *Kremer F., Schonhals A.* // Broadband Dielectric Spectroscopy. Berlin: Springer, 2002.
12. *Bottcher C.J.F.* Theory of Dielectric Polarization, Amsterdam: Elsever, 1973. V. 1.
13. *Garwe F., Schonhals A., Lockwenz H., Beiner M., Schroter K., Donth E.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 1. P. 247.
14. *Борисова Т.И., Будовская Л.Л., Иванова В.Н., Никонорова Н.А., Ростовский Е.Н., Чичагова Е.Р., Шевелев В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1980 Т. 22. № 12. С. 2672.
15. *Nikonorova N.A., Borisova T.I., Shibaev V.P.* // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. № 2. P. 226.
16. *Borisova T.I., Nikonorova N.A.* // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. № 10. C. 2147.
17. *Zentel R., Strobl G.R., Ringsdorf H.* // Macromolecules. 1985. V. 18. № 5. P. 960.
18. *Borisova T.I., Nikonorova N.A.* // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. № 10. P. 2147.
19. *Attard G.S., Williams G., Gray G.W., Lacey D., Gemmei P.A.* // Polymer. 1986. V. 27. № 1. P. 185.
20. *Araki K.* // Polym. J. 1990. V. 22. № 6. P. 540.
21. *Pramoto H., Bormuth F.G., Haase W.* // Makromol. Chem. 1987. B. 187. № 11. S. 2453.
22. *Parneix J.P., Njeumo R., Legrand C., Le Barny P., Dubois J.C.* // Liq. Cryst. 1982. V. 3. № 2. P. 509.
23. *Zhong Z.Z., Schuele D.E., Smith S.W., Gordon W.L.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 24. P. 6403.
24. *Robello D.R.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1990. V. 28. № 1. P. 1.
25. *Ермишов А.Ю., Шегал И.Л.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1977. Т. 20. № 11. С. 1619.
26. *Pissis P., Kyritsis A.* // Solid State Ionics. 1997. V. 97. P. 105.
27. *Yamamoto K., Hamikawa H.* // Jpn. J. Appl. Phys. Pt 1. 1988. V. 27. P. 1845.
28. *Kohler W., Robello D.R., Willand C.S., Williams D.J.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 16. P. 4589.
29. *Wubbenhorst M., Van Turnhout J.* // J. Non-Cryst. Solids. 2002. V. 305. № 1. P. 40.
30. *Havriliak S., Negami S.* // Polymer. 1967. V. 8. № 1. P. 161.
31. *Diaz-Calleja R.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 24. P. 8924.
32. *Vogel H.* // Phys. Z. 1921. B. 22. S. 645.

33. *Kresse H., Kostromin S.G., Shibaev V.P.* // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1982. V. 3. P. 509.

34. *Simon R., Coles H.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1989. V. 27. № 10. P. 1823.

35. *Attard G.S, Ramos M.J.J., Williams G.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1987. V. 25. № 5. P. 1099.

36. *Nikonorova N.A., Borisova T.I., Shibaev V.P., Barmatov E.B., Georgoussis G., Pissis P.* // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 8. P. 1313.

37. *Никонорова Н.А., Борисова Т.И., Стаханов А.И., Костромин С.Г., Шибаев В.П.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 1. С. 31.

Molecular Mobility in Comb-Shaped Copoly(methacrylates) with Fluoromethylene and Chromophore-Containing Side Chains

N. A. Nikonorova, N. N. Smirnov, A. Ya. Yakimanskii, G. I. Nosova, N. A. Solovskaya, K. A. Romashkova, N. V. Afanas'eva, and V. V. Kudryavtsev

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

e-mail: n_nikonorova2004@mail.ru

Abstract—The molecular mobility of copoly(methacrylates) with chromophore-containing side groups of various structures has been studied by the dielectric method. The region of relaxation of dipole polarization related to the segmental mobility (α process) has been discovered. At temperatures that are ~30°C higher than those corresponding to the α process, the relaxation transition reflecting the reorientation of chromophore-containing side groups (δ process) takes place. It is suggested that the occurrence of the δ process is a general phenomenon for such systems. This effect allows one to determine the temperature at which the polarization of polymer films under application of corona discharge should be carried out so that a high level of nonlinear optical properties associated with the macroscopic noncentrosymmetrical orientation of chromophores may be achieved.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 6, с. 969–976

УДК 541.64:539.199:532.73

ВЛИЯНИЕ АМФИФИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ТЕРМООБРАТИМЫЙ КОНФОРМАЦИОННЫЙ ПЕРЕХОД κ-КАРРАГИНАНА В ВОДНЫХ СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ[1]

© 2007 г. Т. Е. Григорьев*, Н. В. Гринберг**, В. Я. Гринберг**, А. И. Усов***, Е. Е. Махаева*, А. Р. Хохлов*

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

**Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

***Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 47

Поступила в редакцию 25.07.2006 г.
Принята в печать 17.01.2007 г.

Методом высокочувствительной ДСК изучено влияние аминокислот фенилаланина и лизина, а также ионов лития на конформационное состояние κ-каррагинана. Определены константы связывания лизина и ионов лития со спиральной и клубковой формами полисахарида. Показано наличие предпочтительного связывания молекул лизина и ионов лития спиральной конформацией κ-каррагинана. Сродство спиральной формы κ-каррагинана к лизину заметно выше сродства к ионам лития. Исследовано конформационное состояние κ-каррагинана в присутствии цетилтриметиламмоний бромида. Связывание цетилтриметиламмония молекулами κ-каррагинана приводит к образованию новой упорядоченной структуры полисахарида.

ВВЕДЕНИЕ

Каррагинаны – это сульфатированные полисахариды красных морских водорослей, полимеры с регулярной первичной структурой [1]. Важным свойством каррагинанов является их способность к молекулярному упорядочению [2–4]: при уменьшении температуры или увеличении концентрации соли происходит термообратимая ассоциация молекул каррагинана (образование двойных спиралей). Дальнейшая ассоциация спиралей приводит к образованию геля. Следует отметить высокую ионспецифичность гелеобразования каррагинанов. Morris [5] установил, что κ- и ι-каррагинаны формируют прочные гели в присутствии ионов K^+, Rb^+ и Cs^+, тогда как в присутствии Na^+, Li^+ и $(CH_3)_3N^+$ гелеобразование практически не наблюдается. В дальнейшем Piculell и Nilsson подтвердили высокую ионспецифичность гелеобразования каррагинанов на основании анализа данных ядерного магнитного резонанса [6] и поляриметрических исследований [7].

В настоящее время каррагинаны широко используют для направленного транспорта лекарств, выделения различных веществ из растворов [8], создания биологических микрореакторов [9], а также в пищевой промышленности [10] и т.д. В связи с этим исследование конформационных изменений и гелеобразования каррагинанов в водных растворах в присутствии функциональных органических соединений представляет не только фундаментальный, но и прикладной интерес.

В последнее время большое внимание уделяется исследованию комплексообразования молекул каррагинана с амфифильными соединениями – ПАВ [11, 12], белками [13, 14], молекулами лекарств (доксепин, имипрамин, амитриптилин) [15, 16]. При взаимодействии полисахаридов с ионогенными амфифильными соединениями основную роль играют электростатические [13], гидрофобные [15, 16] и стерические [14] факторы. Важной особенностью гидрофобных взаимодействий является их кооперативность [15, 16].

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32878) и фонда INTAS (грант 00-243).

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

Результаты исследования конформационных переходов каррагинанов могут представлять интерес и для генной инженерии. Широкое распространение в генной инженерии получило использование электростатических комплексов ДНК с положительно заряженными лигандами (катионными полиэлектролитами и липосомами) для невирусного транспорта генов. В определенных условиях такие комплексы заряжены положительно, что облегчает их проникновение в клетку в результате быстрого преодоления отрицательного электростатического потенциала клеточной оболочки. Высокая эффективность передачи генной информации электростатическими комплексами ДНК определяет актуальность детального исследования механизмов образования, структуры и физико-химических свойств этих комплексов. Однако исследования в данной области осложняет трудоемкость получения высокоочищенных препаратов ДНК в количествах, достаточных для физических экспериментов. Одним из путей преодоления этой проблемы можно рассматривать моделирование поведения ДНК в присутствии лигандов некоторыми анионными полисахаридами, в частности, ι- и κ-каррагинанами. Каррагинаны воспроизводят три основные физические характеристики ДНК – отрицательный заряд, высокую плотность заряда и двуспиральную конформацию.

Учитывая ионоспецифичность переходов клубок–спираль каррагинанов, их природу и широкое использование, актуально исследование поведения каррагинанов в присутствии низкомолекулярных амфифильных соединений. Цель настоящей работы – изучение взаимодействий κ-каррагинана с ионогенными амфифильными соединениями: аминокислотами – фенилаланином и лизином, а также катионным ПАВ – цетилтриметиламмоний бромидом (**ЦТАБ**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Использовали κ-каррагинан фирмы "Sigma" (Type 1), аминокислоты *DL*-фенилаланин и *L*-лизин компании "Fluka", цетилтриметиламмоний бромид ("Aldrich").

Получение калиевой формы κ-каррагинана

Коммерческий κ-каррагинан переводили в калиевую форму по следующей методике. К водному раствору каррагинана (5 г/л) "Sigma" (Type 1) добавляли 20%-ный раствор KCl до достижения концентрации KCl 4%. При этом полимер осаждался в виде геля. Гель отделяли, центрифугировали и диализовали против бидистиллированной воды в течение недели. Раствор очищенного полисахарида высушивали лиофильно.

Приготовление смешанных растворов κ-каррагинана с фенилаланином, лизином и LiCl

Водные растворы определенной концентрации каррагинана и лиганда смешивали при постоянном перемешивании. Полученный раствор прогревали в течение 20 мин на водяной бане при ~90°C. Затем охлаждали до комнатной температуры и выдерживали при 4°C в течение 18 ч. Титрование образца до требуемого pH проводили непосредственно перед заправкой смешанного раствора в измерительную ячейку калориметра.

Приготовление смешанных растворов κ-каррагинана с ЦТАБ

Водные растворы каррагинана нагревали в течение 20 мин на водяной бане при ~90°C, охлаждали до комнатной температуры и смешивали с раствором лиганда в весовом соотношении 1 : 1 при постоянном перемешивании, затем выдерживали при комнатной температуре в течение 18 ч при постоянном перемешивании.

Калориметрические измерения

Калориметрические измерения осуществляли на дифференциальном адиабатном сканирующем микрокалориметре ДАСМ-4А (Научно-производственное объединение "Биофизприбор") в диапазоне 4–90°C при скорости нагревания 1 К/мин и избыточном давлении 4 атм. Концентрацию каррагинана в рабочем растворе поддерживали постоянной (0.5 мг/мл), а концентрацию лигандов (фенилаланина, лизина, LiCl, ЦТАБ) варьировали в интервале 0.1–518 ммоль/л, в качестве фонового электролита использовали 30 ммоль/л KCl. Раствором сравнения служил раствор с такой же концентрацией лиганда и KCl, как в растворе полисахарида. Заправку измерительной ячейки проводили при ~30°C. Первое сканирование, применяемое для стандартизации температурной предыстории образца, выполняли в области 4–90°C. Для обработки результатов использовали данные

второго сканирования, проводимого в том же интервале температур. Для анализа первичных данных сканирования применяли программу "Наирта" (Институт биохимической физики РАН). Базовую линию перехода аппроксимировали кубическим сплайном. За температуру фазового перехода принимали температуру середины перехода.

Определение констант связывания

Согласно основным определениям,

$$\Delta_t g(T) = \Delta_t h(T) - T\Delta_t s(T) \quad (1)$$

$$\Delta_t g(T_t) = 0 \quad (2)$$

$$\Delta_t h(T) = \Delta_t h(T_t) + \int_{T_t}^{T} \Delta_t c_p dT \quad (3)$$

$$\Delta_t s(T) = \Delta_t s(T_t) + \int_{T_t}^{T} \frac{\Delta_t c_p}{T} dT \quad (4)$$

$$\Delta_t s(T_t) = \Delta_t h(T_t)/T_t, \quad (5)$$

где $\Delta_t g$ – свободная энергия перехода, $\Delta_t h$ – энтальпия перехода, $\Delta_t s$ – энтропия перехода, T_t – температура перехода.

Так как в нашем случае $\Delta_t c_p = 0$, можно записать следующее выражение для свободной энергии перехода:

$$\Delta_t g(T) = \Delta_t h(T)(1 - T/T_t) \quad (6)$$

Поскольку стехиометрическое уравнение перехода двойная спираль–клубок имеет вид

$$H_2 \rightleftharpoons 2C \quad (7)$$

(H_2 – двойная спираль, а C – клубок), использовали стехиометрически взвешенную свободную энергию перехода, отнесенную к удвоенному молю повторяющихся единиц.

Анализ взаимодействия к-каррагинана с лизином и ионами лития проводили с помощью модели связывания лигандов на независимых идентичных центрах [17]. В рамках этой модели

$$\Delta_t g^E = \Delta_b g^h - \Delta_b g^c \quad (8)$$

$$\Delta_b g^c = -n_c RT\ln(1 + K_c L) \quad (9)$$

$$\Delta_b g^h = -n_h RT\ln(1 + K_h L) \quad (10)$$

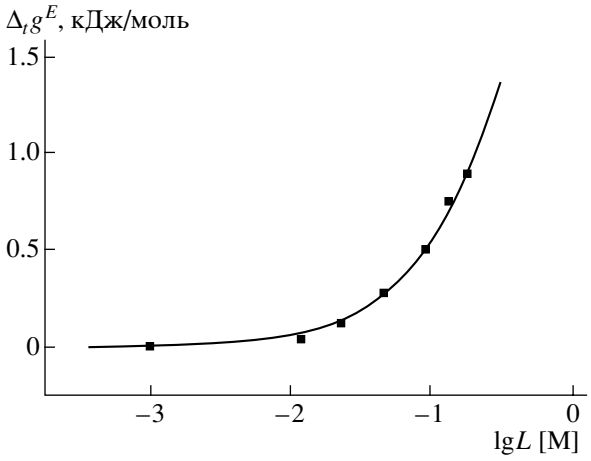


Рис. 1. Зависимость избыточной свободной энергии перехода двойная спираль–клубок к-каррагинана от концентрации лизина при температуре перехода свободного полисахарида. T_0 = 320 K (точки – экспериментальные данные, кривая – модель связывания лигандов на независимых идентичных центрах (уравнения (8)–(10)).

Здесь $\Delta_t g^E(T_0)$ – избыточная свободная энергия при температуре перехода свободного полисахарида (L = 0), $\Delta_b g^c$ и $\Delta_b g^h$ – свободные энергии связывания лиганда с клубковой и спиральной конформациями; K_c и K_h – константы связывания лиганда с клубковой и спиральной конформациями, n_c и n_h – число сайтов (центров связывания), приходящихся на удвоенный моль повторяющихся единиц полисахарида в клубковой и спиральной конформации соответственно.

Мы приняли, что связывание лизина осуществляется по отрицательно заряженным сульфатным группам. Как известно, эти группы расположены по наружной поверхности двойной спирали и, следовательно, доступны для малых лигандов. Доступность сульфатных групп в клубковой конформации также не вызывает сомнений. Поэтому можно полагать, что $n_c = n_h = 2$, т.е. каждая пара повторяющихся единиц несет на себе два центра связывания.

На рис. 1 показан график зависимости избыточной свободной энергии, вычисленной при температуре перехода свободного полисахарида (T_0 = = 320 K) по формуле (6). Аппроксимируя экспериментальные данные (точки) теоретической зависимостью (кривая) избыточной свободной энергии перехода двойная спираль–клубок к-карраги-

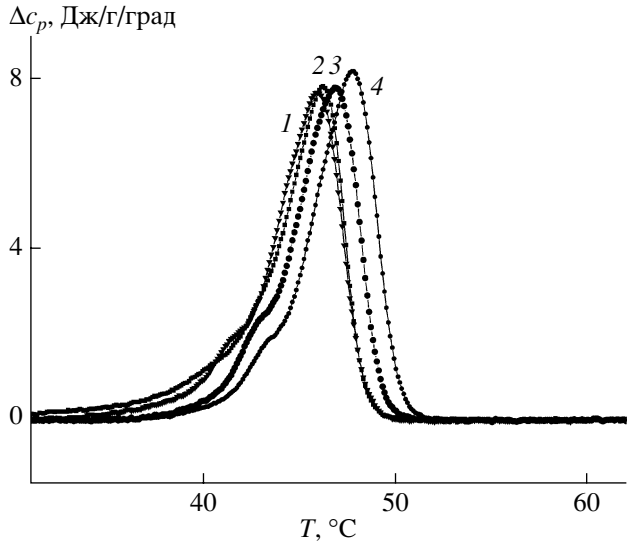


Рис. 2. Термограммы конформационного перехода к-каррагинана в присутствии фенилаланина при pH 3 (*1*), 2 (*2*), 6.3 (*3*) и 4 (*4*). $c_к$ = 0.5 мг/мл, c_{KCl} = 30 ммоль/л, $c_{ФА}$ = 48 ммоль/л.

нана от концентрации лизина, были вычислены константы связывания K_c и K_h.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие каррагинана с аминокислотами

Аминокислоты обладают амфотерными свойствами: степень ионизации и знак иона меняется в зависимости от pH среды. Изоэлектрическая точка фенилаланина находится при pH 5.91. Изменение pH среды (выше и ниже изоэлектрической точки) позволяет проанализировать, во-первых, роль электростатических факторов при взаимодействии каррагинана с низкомолекулярными амфифильными соединениями и, во-вторых, оценить влияние катионов и анионов аминокислоты на переход клубок–спираль полисахарида.

Таблица 1. Термодинамические параметры перехода спираль–клубок к-каррагинана в присутствии фенилаланина

[Фенилаланин], ммоль/л	pH	T_t, °C	$\Delta_t h$, Дж/г
0	6.3	45.0	37
	2.0	44.0	35
	2.5	45.2	34
48	3.0	46.1	34
	3.5	45.7	36
	4.0	46.7	36
	3.6	45.7	35
	Средние значения	45.5 ± 1.4	35 ± 1

Примечание. Фоновый электролит 30 мМ KCl.

На рис. 2 представлены термограммы конформационного перехода к-каррагинана в присутствии фенилаланина при разном pH. В этом случае для обработки результатов использовали данные первого сканирования для исключения возможных эффектов частичного гидролиза полисахарида в кислой среде [18] при многократном повторном сканировании. Из термограмм определяли следующие термодинамические параметры перехода спираль–клубок: температуру перехода T_t и энтальпию перехода (площадь под термограммой $\Delta_t h$, Дж/г). Полученные значения представлены в табл. 1. Сравнение приведенных данных указывает на отсутствие заметного воздействия аминокислоты на конформационное поведение полисахарида. Это может быть вызвано тем, что фенилаланин проявляет близкое сродство к спиральной или клубковой конформациям полисахарида.

Систематическое исследование влияния концентрации противоположно заряженной аминокислоты на конформационное поведение к-каррагинана проведено для системы каррагинан–лизин при pH 6.5. При этом значении pH лизин находится в положительно заряженной протонированной форме, поскольку его изоэлектрическая точка находится при pH 9.59. Отметим, что при pH 6.5 к-каррагинан гидролитически стабилен. Концентрацию лизина варьировали в пределах 0–518 ммоль/л. Для сравнения были определены термодинамические параметры перехода в присутствии ионов лития, принимая во внимание, что ионы лития не индуцируют гелеобразование полисахарида [5].

На рис. 3 показаны термограммы конформационного перехода к-каррагинана при различных концентрациях лизина и ионов лития. Под действием этих лигандов наблюдается смещение пика теплоемкости в область более высоких температур, что свидетельствует об увеличении стабильности спиральной конформации полисахарида. Эта закономерность связана с типичным эффектом экранирования электростатического взаимодействия зарядов спирали каррагинана.

В табл. 2 и 3 приведены значения температуры и энтальпии перехода спираль–клубок к-каррагги-

нана в присутствии лизина и хлорида лития. Температура перехода увеличивается с ростом концентрации лигандов. Энтальпия перехода не зависит от концентрации лигандов. Это означает, что инкремент теплоемкости перехода ($\Delta_t c_p = \partial\Delta_t h/\partial T_t$) практически равен нулю, и, таким образом, переход не сопровождается заметным изменением гидрофобизации полисахарида.

Были определены константы связывания ионов с полисахаридом, когда макромолекулы находятся в конформации клубка (K_c) и спирали (K_h).

Константа связывания лизина $K_c = 0.8 \pm 0.5$ л/моль и $K_h = 1.9 \pm 0.6$ л/моль. При этом важно, что отношение $K_h : K_c > 1$ (2.46); это указывает на предпочтительное связывание лизина со спиральной конформацией к-каррагинана.

В случае LiCl $K_c = 0.56 \pm 0.18$ л/моль и $K_h = 1.06 \pm 0.21$ л/моль. Отношение $K_h : K_c$ равно 1.89, что также указывает на предпочтительное связывание ионов лития со спиральной конформацией к-каррагинана.

Величины констант связывания K_c для лизина и ионов лития сопоставимы, что отражает неспецифический (в основном электростатический) характер связывания обоих лигандов клубковой формой к-каррагинана. С другой стороны, константа связывания K_h для лизина заметно больше константы связывания K_h для ионов лития. Возможно, это различие отражает вклад неэлектростатических факторов в энергетику связывания лизина спиральной формой к-каррагинана. К таким факторам можно отнести частичное обобществление протона при образовании ионной пары между сульфатной группой полисахарида и протонированной аминогруппой лизина [19].

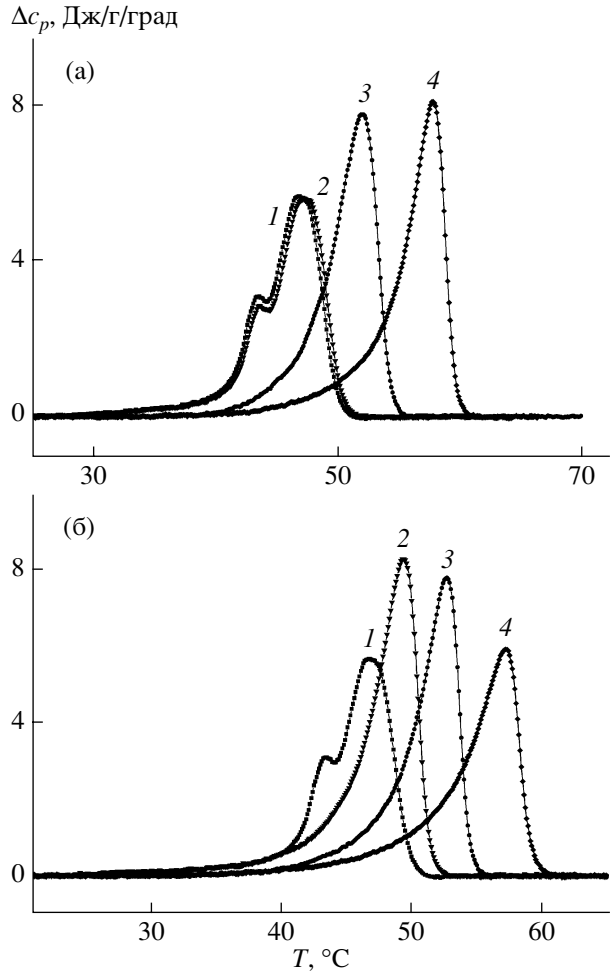


Рис. 3. Термограммы конформационного перехода к-каррагинана при разной концентрации лизина (а) и ионов лития (б). $c_к$ = 0.5 мг/мл, c_{KCl} = 30 ммоль/л, pH 6.5. Концентрация лизина 0 (*1*), 1 (*2*), 47 (*3*) и 186 ммоль/л (*4*); концентрация ионов лития 0 (*1*), 94 (*2*), 259 (*3*) и 518 ммоль/л (*4*).

Взаимодействие каррагинана с ЦТАБ

В работе [20] показано, что при взаимодействии гелей ι-каррагинана с противоположно заряженными ПАВ наблюдается образование комплексов ПАВ–полисахарид. Комплексообразование сопровождается коллапсом геля и формированием высокоупорядоченной ламелярной структуры. Увеличение количества абсорбированного ПАВ и, следовательно, доли мономерных звеньев каррагинана, образующих комплексы, приводит к разрушению единой структуры геля. С целью выяснения конформационного состояния полисахарида в комплексах был проведен систематический анализ термодинамических параметров перехода спираль–клубок при варьировании концентрации ПАВ.

Термограммы конформационного перехода к-каррагинана, полученные при различных концентрациях катионного ПАВ (ЦТАБ), показаны на рис. 4. Заметим, что при некоторой концентрации ЦТАБ термограмма становится бимодальной, причем при дальнейшем повышении концентрации ПАВ происходит уменьшение площади первого пика и увеличение площади второго. Температуры первого и второго переходов изменяются незначительно при изменении концентрации

Таблица 2. Термодинамические параметры перехода спираль–клубок κ-каррагинана в присутствии лизина

[Лизин], моль/л	T_t, °C	$\Delta_t h$, Дж/г
0	45.1	33
1	45.4	33
12	46.2	35
23	47.9	37
46	50.3	39
93	53.0	39
137	53.6	40
186	55.4	39

Примечание. Здесь и в табл. 3 pH 6.5. Фоновый электролит 30 мМ KCl.

Таблица 3. Калориметрические параметры перехода спираль–клубок κ-каррагинана в присутствии LiCl

[LiCl], моль/л	T_t, °C	$\Delta_t h$, Дж/г
0	45.1	33
1	45.4	33
24	45.7	36
47	45.8	39
94	46.8	41
141	47.9	39
189	49.8	37
259	50.5	36
518	54.1	36

ПАВ. Температура первого пика совпадает с положением пика свободного полисахарида (табл. 4). Таким образом, можно заключить о наличии в каррагинане, лигандированном ЦТАБ, двух типов последовательностей остатков, характеризующихся разными температурами плавления: "нативной" и лигандированной последовательности. Аналогичные по виду термограммы плавления были получены для системы ДНК–ЦТАБ [21].

В табл. 4 также приведены энтальпии первого и второго переходов. Величины энтальпий переходов являются функциями стандартных энтальпий разворачивания лигандированных и нелигандированных участков полисахаридной спирали и ее степени лигандирования. Поскольку возникновение структуры второго типа (лигандированная спираль) вызвано связыванием спиралью каррагинана ЦТАБ, степень связывания полисахарида с ПАВ можно оценить так:

$$\nu = \Delta_t h_2/(\Delta_t h_1 + \Delta_t h_2), \qquad (11)$$

где $\Delta_t h_1$ и $\Delta_t h_2$ – энтальпии первого и второго переходов.

Рассчитанные значения степени связывания каррагинана с ПАВ представлены в табл. 4. Рост концентрации ЦТАБ в растворе приводит к увеличению степени связывания каррагинана с противоположно заряженными ионами ПАВ.

На рис. 5 показаны термограммы κ-каррагинана и ЦТАБ при разной концентрации ПАВ в отсутствие фонового электролита (KCl). Наличие пика избыточной теплоемкости на термограмме показывает, что комплексы каррагинан–$ЦТА^+$ претерпевают конформационный переход порядок–беспорядок. Форма пика позволяет предположить, что этот переход является переходом двойная спираль–клубок. Температура этого перехода значительно выше температуры перехода свободного полисахарида в присутствии KCl. Таким образом, связывание $ЦТА^+$ каррагинаном

Таблица 4. Температура и энтальпия конформационных переходов κ-каррагинана в присутствии ЦТАБ

[ЦТАБ], ммоль/л	Температура первого перехода, °C	Температура второго перехода, °C	Энтальпия первого перехода $\Delta_t h_1$, Дж/г	Энтальпия второго перехода $\Delta_t h_2$, Дж/г	ν
0	44.7	–	46	–	–
0.11	45.0	–	42	–	0.11
0.20	46.1	–	39	–	0.16
0.33	45.7	68.1	34	4	0.19
0.40	45.9	69.2	27	5	0.29
0.50	46.0	70.0	22	5	0.37
0.60	45.5	71.0	15	6	0.42
0.70	46.1	70.5	7	7	0.50
Средние значения	45.6 ± 0.8	69.8 ± 1.4	–	–	–

Примечание. Степень связывания ЦТАБ каррагинаном $\nu = \Delta_t h_2/(\Delta_t h_1 + \Delta_t h_2)$. pH 7.5. Фоновый электролит 30 мМ KCl.

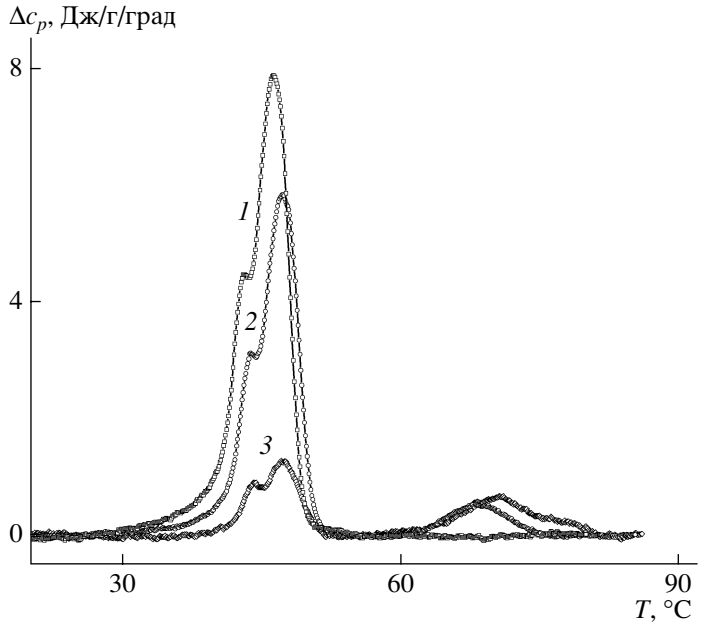


Рис. 4. Термограммы конформационного перехода к-каррагинана при концентрации ЦТАБ 0 (*1*), 0.3 (*2*) и 0.7 ммоль/л (*3*). $c_к$ = 0.5 мг/мл, c_{KCl} = 30 ммоль/л, pH 7.5.

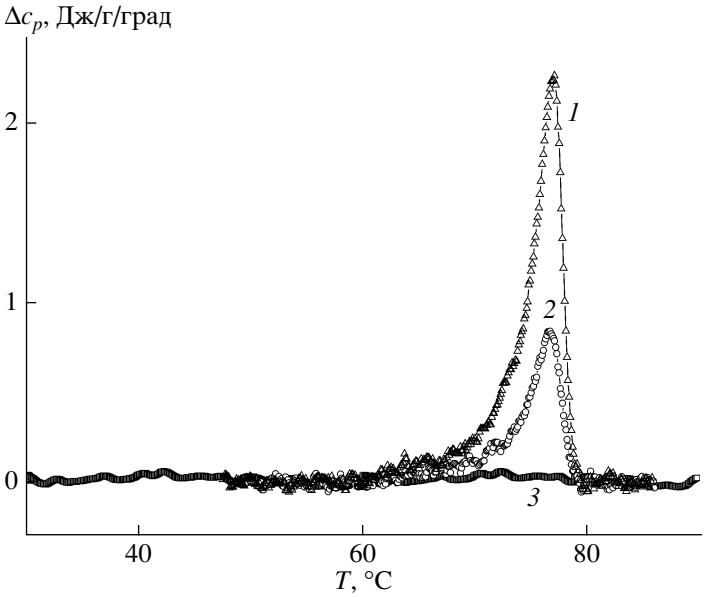


Рис. 5. Термограммы к-каррагинана в бессолевой среде при концентрации ЦТАБ 1.4 (*1*), 0.6 (*2*) и 0 ммоль/л (*3*). $c_к$ = 1 мг/мл, pH 7.5.

индуцирует спирализацию данного полисахарида. Стабильность этих спиралей весьма высока при незначительной ионной силе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено взаимодействие к-каррагинана с ионогенными амфифильными соединениями: аминокислотами – фенилаланином и лизином, катионным ПАВ (ЦТАБ), а также ионами лития методом высокочувствительной дифференциальной сканирующей калориметрии. На основании анализа термодинамических параметров перехода спираль–клубок к-каррагинана показано наличие предпочтительного связывания молекул лизина и ионов лития спиральной конформацией к-карра-

гинана и влияние сил неэлектростатического характера на взаимодействие макромолекул κ-каррагинана с молекулами лизина.

В присутствии противоположно заряженных ионов ПАВ (цетилтриметиламмония) наблюдается связывание ионов цетилтриметиламмония спиралями κ-каррагинана и формирование новой упорядоченной структуры. Поведение системы κ-каррагинан–ЦТАБ аналогично поведению системы ДНК–ЦТАБ [21]. Показано, что ионы цетилтриметиламмония индуцируют спирализацию клубковой конформации κ-каррагинана в отсутствие фонового электролита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Piculell L.* // Food Polysaccharides and Their Applications / Ed. by Stepen A.M. New York: Marcell Dekker, 1995. P. 205.
2. *Anderson N.S., Campbell J.W., Harding M.M., Rees D.A., Samuel J.W.B.* // J. Mol. Biol. 1969. V. 45. № 2. P. 85.
3. *Morris E.R., Rees D.A., Robinson G.* // J. Mol. Biol. 1980. V. 138. № 2. P. 349.
4. *Smidsrod O., Andersen I.L., Grasdallen H., Larsen B., Painter T.* // Carbohid. Research. 1980. V. 80. № 1. P. 311.
5. *Morris E.R., Norton I.T.* // Polysaccharide Aggregation in Solution and Gels. Amsterdam; Oxford; New York: Elsevier Scientific Publ. Company, 1983. P. 549.
6. *Nilsson S., Piculell L.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 13. P. 3804.
7. *Zhang W., Piculell L., Nilsson S., Knutsen S.H.* // Carbohydrate Polym. 1994. V. 23. № 2. P. 105.
8. *Chang H.M., Lu T.C., Chen C.C., Tu Y.Y., Hwang J.Y.* // J. Agric. Food Chem. 2000. V. 48. № 4. P. 995.
9. *Gardin H., Pauss A.* // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2001. V. 56. № 3. P. 517.
10. *Imeson A. P.* // Handbook of Hydrocolloids / Ed. by Philips G.O., Williams P.A. Cambridge: Woodhead Publ. Limited, 2000. P. 87.
11. *Evmenenko G., Theunissen E., Reynaers H.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2000. V. 38. № 21. P. 2851.
12. *Merta J., Garamus V.M., Kuklin A.I., Willumeit R., Stenius P.* // Langmuir. 2000. V. 16. № 26. P. 10061.
13. *Hirota N., Kumaki Y., Narita T., Gong J.P., Osada Y.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 42. P. 9898.
14. *Gong J.P., Hirota N., Kakugo A., Narita T., Osada Y.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 42. P. 9904.
15. *Caram-Lelham N., Hed F., Sundelöff L.O.* // Biopolymers. 1997. V. 41. № 7. P. 765.
16. *Persson B., Caram-Lelham N., Sundelöff L.O.* // Langmuir. 2000. V. 16. № 2. P. 313.
17. *Shellman J.A.* // Biopolymers. 1975. V. 14. № 3. P. 999.
18. *Singh S.K., Jacobsson S.P.* // Carbohydrate Polymers. 1994. V. 23. № 2. P. 89.
19. *Grinberg V.Ya., Tolstoguzov V.B.* // Food Hydrocolloids. 1997. V. 11. № 2. P. 145.
20. *Shtykova E., Dembo A., Makhaeva E., Khohlov A., Evmenenko G., Reynaers H.* // Langmuir. 2000. V. 16. № 12. P. 5284.
21. *Mel'nikov S.M., Sergeyev V.G., Yoshikawa K.* // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 40. P. 9951.

Effect of Amphiphilic Compounds on the Thermoreversible Conformational Transition of κ Carrageenan in Aqueous–Saline Solutions

T. E. Grigor'ev[a], N. V. Grinberg[b], V. Ya. Grinberg[b], A. I. Usov[c], E. E. Makhaeva[a], and A. R. Khokhlov[a]

[a] *Faculty of Physics, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

[b] *Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

[c] *Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 47, Moscow, 119991 Russia*

e-mail: timgrigo@polly.phys.msu.ru

Abstract—The effect of amino acids, phenylalanine and lysine, and lithium ions on the conformation state of κ carrageenan has been studied by high-sensitivity DSC. The binding constants of lysine and lithium ions with the helical and coil forms of polysaccharide have been measured. The preferential binding of lysine molecules and lithium ions by the helical conformation of κ carrageenan has been demonstrated. The affinity of the helical form of κ carrageenan to lysine is much higher than that to lithium ions. The conformational state of κ carrageenan in the presence of cetyltrimethylammonium bromide has been investigated. The binding of cetyltrimethylammonium by κ carrageenan molecules leads to development of a new ordered structure of the polysaccharide.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 6, с. 977–987

РАСТВОРЫ

УДК 541.64:535.36

ОСОБЕННОСТИ СВЕТОРАССЕЯНИЯ В РАСТВОРАХ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

© 2007 г. Н. П. Евлампиева*, С. К. Филиппов*, Т. С. Дмитриева, И. И. Зайцева*, Е. Ю. Меленевская***, О. В. Назарова***, Е. И. Рюмцев***

**Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета 198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1*

***Федеральное государственное унитарное предприятие "Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С.В. Лебедева" 198035 Санкт-Петербург, Гапсальская ул., 1*

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

Поступила в редакцию 19.07. 2006 г.
Принята в печать 22.01.2007 г.

Статическим и динамическим светорассеянием, а также транспортными методами (диффузия, седиментация, ГПХ) определены ММ и гидродинамические размеры молекул двух фуллеренсодержащих полимеров, различающихся способами получения и типом присоединения фуллерена C_{60}. Установлено, что ММ, определяемая статическим светорассеянием, имеет для полимерных производных C_{60} существенно завышенные значения в сравнении с ММ, определяемой транспортными методами. На примере содержащего 6.2 мас. % C_{60} образца полистирола, полученного широко применяемым на практике методом испарения растворителя из совместного раствора фуллерена и полимера, показано, что многокомпонентность, композиционная неоднородность и несовпадение знаков инкрементов показателя преломления различных по структуре компонент, входящих в состав фуллеренсодержащих полимеров, могут вызывать аномалии интенсивности светорассеяния в растворах этих соединений.

ВВЕДЕНИЕ

Фуллерены, как известно, представляют собой нанометровые частицы замкнутой каркасной формы, образованной сопряженными пяти- и шестичленными углеродными циклами. Сообщения о возможности модификации фуллеренов C_{60} и C_{70} полимерами появились в литературе сразу после разработки метода получения фуллеренов в макроколичествах [1] и их всеобщего признания в качестве новой аллотропной формы углерода [2, 3]. Это было связано с поисками эффективного применения каркасных углеродных частиц, обладающих рядом уникальных физических свойств [4], но ограниченно растворимых в органических растворителях [5]. Введение фуллеренов в состав полимеров за счет ковалентного присоединения или за счет комплексообразования по методикам, традиционно используемым в материаловедении, позволяло решать проблемы с растворимостью C_{60} в нужном растворителе (например, в водных системах [6]), проблемы, связанные со склонностью свободного фуллерена к агрегации в некоторых органических средах [7], а также давало возможность получать однородные фуллеренсодержащие тонкие пленки, пригодные как для применения, так и для изучения, например, фотофизических или оптических свойств каркасных углеродных частиц [8].

Исследование молекулярных характеристик модифицированных фуллеренами полимеров в растворах в течение последнего десятилетия выявило существенное влияние каркасных углеродных частиц на свойства исходных макромолекул [9–12]. Сопоставление результатов разных методов показало, что они не всегда согласуются друг с другом. Так, данные, полученные методом статического светорассеяния, приводили к завышенным ММ соединений C_{60} с полимерами [9, 13], что

E-mail: yevlam@paloma.spbu.ru (Евлампиева Наталья Петровна).

объяснялось либо структурированием всего раствора [9], либо агрегацией макромолекул, вызванной фуллереном [13, 14], а другие традиционные методы физики полимеров, такие как диффузия, седиментация, вискозиметрия, ГПХ, наличия агрегатов или проявления повышенной сольватации в аналогичных системах полимер–растворитель не фиксировали [11, 12, 15].

Одной из возможных причин указанного выше несоответствия может быть ассоциирование макромолекул с включениями фуллеренов в растворе. Присутствие агрегатов фуллеренсодержащих полимеров в водной среде и в растворах некоторых органических растворителей было показано методом динамического светорассеяния во многих публикациях [14, 16–20]. Как известно, метод динамического светорассеяния позволяет непосредственно получать информацию о функции распределения по временам релаксации, а если моды имеют диффузионный характер, то и по размерам присутствующих в растворе частиц [21].

Необходимо отметить, что транспортные методы и светорассеяние не всегда дают не согласующиеся между собой результаты для фуллеренсодержащих полимеров. В работе [15] ММ звездообразных молекул полистирола с ковалентно связанным в центре ветвления фуллереном C_{60}, полученные из данных светорассеяния и ГПХ, находятся в хорошем соответствии. Метод динамического светорассеяния также не выявил в системе полимер–растворитель присутствия крупных частиц (агрегатов), поэтому гидродинамические размеры звездообразных ПС по данным вискозиметрии и светорассеяния, полученные в работе [15], тоже хорошо согласуются. В других работах методами поступательной диффузии и вискозиметрии [14], а также седиментации [22] показано существование в растворах фуллеренсодержащих полимеров надмолекулярных структур. Это позволяет сделать вывод о том, что растворы фуллеренсодержащих макромолекул – сложные системы, для достаточно полного анализа которых желательно пользоваться взаимодополняющим набором экспериментальных методов.

Метод светорассеяния является в настоящее время одним из основных в практике изучения новых полимерных соединений [21, 23], поэтому важно обсудить условия его применимости к фуллеренсодержащим полимерам, а также причины ряда несоответствий результатов различных физических методов в определении молекулярных характеристик полимерных объектов с химически связанными фуллеренами в растворах.

В настоящей работе сопоставлены данные поступательной изотермической диффузии, седиментации и ГПХ, относящихся к транспортным методам определения гидродинамических размеров и ММ [24], с результатами статического и динамического светорассеяния для двух типов полимеров, модифицированных фуллереном C_{60} (табл. 1). Цель работы – анализ результатов, полученных указанными методами, и объяснение причин фиксируемых этими методами различий в гидродинамических и молекулярно-массовых характеристиках полимерных объектов, содержащих ковалентно и нековалентно связанный C_{60}.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы фуллеренсодержащих полимеров (табл. 1) синтезировали ранее. Методика выделения фуллеренсодержащего полистирола ПС–C_{60} из общего раствора полимера и фуллерена описана в работе [25], где также приведены данные по поступательной изотермической диффузии растворов этого образца в толуоле и результаты исследования его состава методом ГПХ в ТГФ. Синтез образцов фуллеренсодержащих звездообразных поливинилпирролидонов с ковалентно связанным фуллереном (ПВП–C_{60}) и результаты изучения образцов в хлороформе и в воде описаны в работах [22, 26]. Методом светорассеяния в настоящей работе исследовали образец ПС–C_{60} в бензоле и два образца $(ПВП–C_{60})_1$ и $(ПВП–C_{60})_2$, отличающиеся средним числом и степенью полимеризации присоединенных к фуллерену ПВП-ветвей, в хлороформе. К обсуждению привлечены результаты, полученные методами гидродинамики и светорассеяния в работах [9, 27] для фракций звездообразных ПС с ковалентно присоединенными к фуллерену C_{60} полимерными ветвями, а также комплексов ПВП–C_{60} и ПВП–C_{70} в водных растворах [14, 28]. Известные из опубликованных работ молекулярные характеристики перечисленных выше полимеров представлены в табл. 1 с указанием соответствующих ссылок.

ГПХ образца ПС–C_{60} в толуоле изучали с использованием хроматографа фирмы “Waters” со

Таблица 1. Молекулярная масса, полученная методами гидродинамики, ГПХ и светорассеяния, коэффициенты поступательной диффузии D и гидродинамические размеры R_h фуллеренсодержащих полимеров в растворе

Образец, растворитель	Содержание C_{60}, мас. %	$M \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$		$D \times 10^7$, см^2 с$^{-1}$		$R_h \times 10^8$, см	
		I	II	III	IV	III	IV	III
ПС–C_{60}								
толуол	6.2	1250 [25]	1215	–	1.3 [25]	–	300 [25]	–
бензол	–	–	–	2000	–	1.03	–	400, 2000
Звездообразные [30]								
$(ПС–C_{60})_1$	5	13.6	12.5	85	15.8	–	24.7	–
$(ПС–C_{60})_2$	4	16.6	14.0	80	14.3	–	27.3	–
$(ПС–C_{60})_3$	4	17.6	15.5	115	14.6	–	26.7	–
толуол								
Комплексы								
ПВП–C_{60} [28]	<1	10	–	~1000	11.0	~0.1	25	~2000
ПВП–C_{70} [14]	0.4	10	–	8, 5000	–	10, 0.22	–	22, 1000
вода								
$(ПВП–C_{60})_1$	4	9.7 [12]	–	4000	7.3 [12]	0.6	22.6 [12]	68
$(ПВП–C_{60})_2$	1	35.7 [12]	–	>4000	2.6 [12]	0.3	44.0 [12]	133
хлороформ								

Примечание. I – гидродинамика, II – ГПХ, III – светорассеяние, IV – диффузия.

стирогелевыми колонками и сменными модулями для детектирования процесса. Калибровку прибора осуществляли по полистирольным стандартам в диапазоне $M = 700–28.9 \times 10^3$ для анализа низкомолекулярных составляющих и в интервале $(200 \times 10^3)–(2.8 \times 10^6)$ для анализа высокомолекулярных составляющих образца. Скорость элюирования 1 мл/мин.

Поступательную диффузию ПС–C_{60} и его исходного аналога в толуоле исследовали в тех же условиях, что и в работе [25].

Статическое и динамическое светорассеяние в растворах полимеров измеряли на установке "PhotoCor Complex" (фирма "Фотокор", Москва), в комплект которой входили коррелятор реального времени "PhotoCor-FC" (288 каналов, 20 нс), гониометр, термостат со стабилизацией в пределах 0.05°C, источник света – He-Ne-лазер (λ_0 = = 632.8 нм) мощностью 25 мВт. Измерения проводили при углах рассеяния $\theta = 40°–140°$. Автокорреляционные функции интенсивности рассеянного света g_2 (рис. 1) обрабатывали с помощью программы DyneLS методом обратного преобразования Лапласа [21], что позволяло получать функции распределения рассеивающих частиц в растворе по временам релаксации τ.

Коэффициенты поступательной диффузии молекул в растворе D определяли из наклонов зависимостей обратного времени релаксации от квадрата вектора рассеяния $q = (4\pi n/\lambda_0)\sin(\theta/2)$, где n – показатель преломления раствора, λ_0 – длина волны источника света в вакууме.

Коэффициент поступательной диффузии D_0 находили из концентрационной зависимости D (рис. 2) как

$$D_0 = \lim_{c \to 0} D \qquad (1)$$

(c – концентрация полимера в растворе).

Гидродинамический радиус R_h рассеивающих объектов в растворе рассчитывали согласно соотношению Стокса–Эйнштейна для сферических частиц

$$R_h = kT/6\pi\eta_0 D, \qquad (2)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, η_0 – вязкость растворителя.

Выражение (2) позволяло преобразовать функции распределения по временам релаксации в функции распределения частиц по размерам $W(R_h)$ (рис. 3).

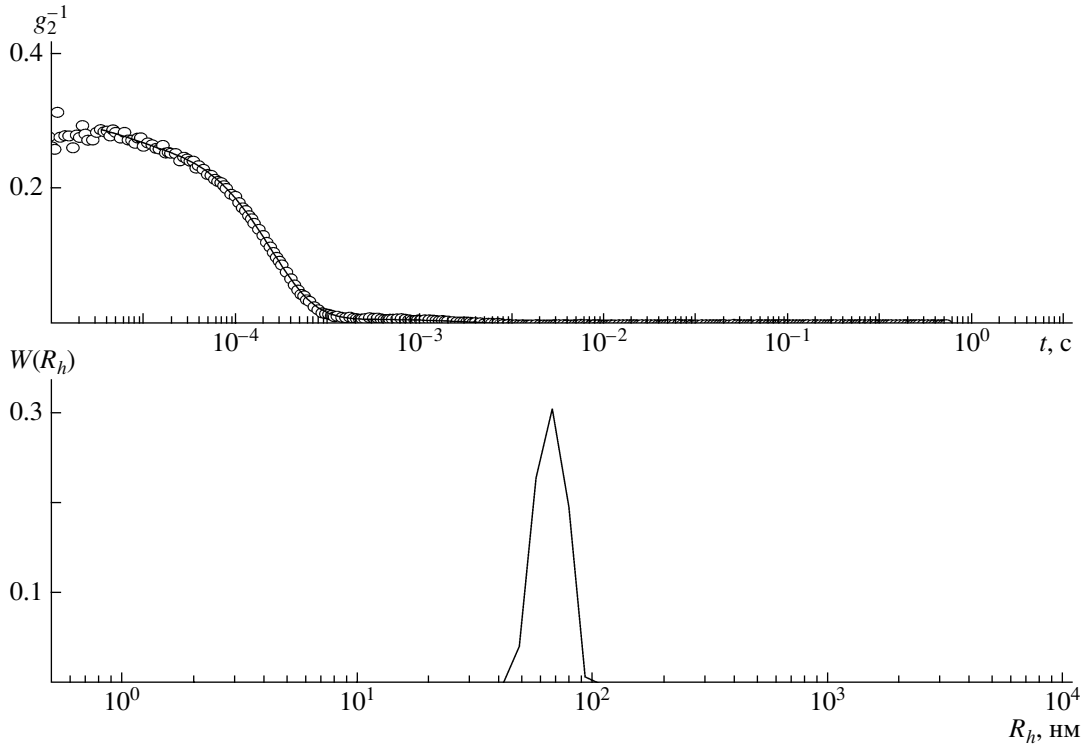


Рис. 1. Автокорреляционная функция интенсивности рассеянного света g_2^{-1} и соответствующее ей распределение по гидродинамическим радиусам $W(R_h)$ рассеивающих частиц в растворе $(ПВП–C_{60})_1$ в хлороформе при концентрации $c = 0.496 \times 10^{-2}$ г/см^3.

Из измерений статического светорассеяния с использованием построения Зимма (рис. 4) определяли среневесовую массу молекул в растворе M_w согласно соотношению [23, 29]:

$$Kc/R_\theta = (1/M_w)[1 + q^2 R_G^2/3] + 2A_2c \qquad (3)$$

Здесь R_θ – рэлеевский фактор, θ – угол рассеяния, $K = 4\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2/\lambda_0^4 N_A$ – оптическая постоянная, где $dn/dc = \lim\limits_{c \to 0}[(n - n_0)/c]$ – инкремент показателя преломления раствора, n_0 и n – показатель преломления растворителя и раствора при концентрации вещества c, N_A – число Авогадро, q – амплитуда волнового вектора, R_G – радиус инерции рассеивающих частиц, A_2 – второй вириальный коэффициент.

Инкременты показателей преломления dn/dc находили по площади под диффузионной кривой, согласно методу, описанному в монографиях [24, 29], и с помощью рефрактометра ИРФ-23, оборудованного специальной двухсекторной кюветой, позволяющей измерять показатели преломления раствора и растворителя одновременно [23].

Растворители для приготовления растворов полимеров имели квалификацию ч.д.а., перед измерением светорассеяния растворы подвергали фильтрации и центрифугированию.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор полимеров для целей и задач настоящей работы неслучаен и связан с тем, что полимеры, представленные в табл. 1, неоднородны по составу. В них реализованы либо разнообразные типы включения фуллерена в макромолекулярные цепи, либо они содержат не только макромолекулы, химически связанные с фуллереном, но и значительное количество исходного полимера. Так, образец $ПС–C_{60}$, как было показано в работе [25], содержит низкомолекулярные аддукты C_{60}, координационно связанный с макромолекулами фуллерен и исходный ПС, а исследованные образцы $(ПВП–C_{60})_1$ и $(ПВП–C_{60})_2$ имеют в своем составе исходный линейный ПВП (~50 мас. %) и

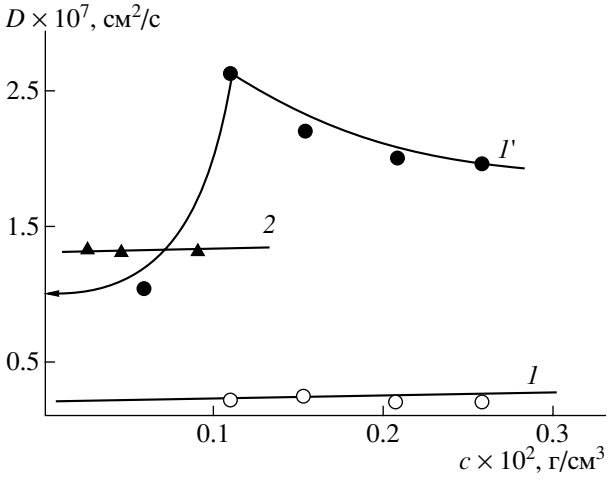


Рис. 2. Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии D, соответствующих медленной (*1*) и быстрой (*1'*) диффузионным модам для динамического светорассеяния растворов ПС–C_{60} в бензоле, и аналогичная зависимость, полученная при исследовании растворов ПС–C_{60} в толуоле методом поступательной изотермической диффузии (*2*).

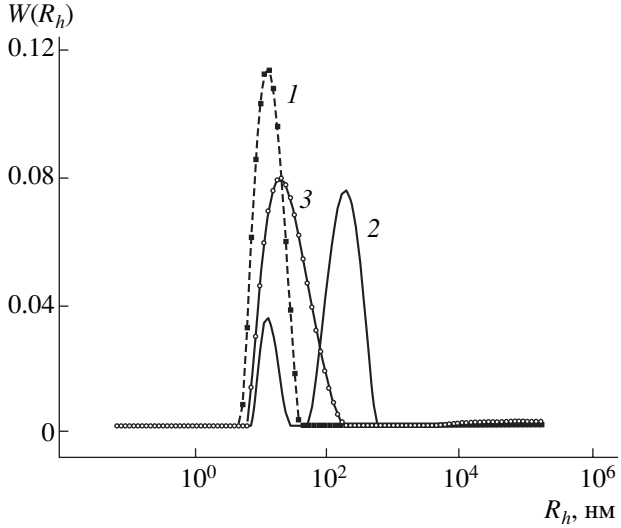


Рис. 3. Функции распределения частиц по гидродинамическим размерам R_h из данных по динамическому светорассеянию для растворов в бензоле исходного образца ПС при концентрации $c = 0.683 \times 10^{-2}$ г/см^3 (*1*) и образца ПС–C_{60}, полученного на его основе, при концентрации 0.258 (*2*) и 0.058×10^{-2} г/см^3 (*3*).

макромолекулы звездообразной структуры с разным числом ветвей и ковалентно связанным фуллереном в центре ветвления [22].

В табл. 1 приведены полученные методами динамического светорассеяния и изотермической диффузии коэффициенты поступательной диффузии D_0 и гидродинамические размеры R_h, а также ММ (по данным статического светорассеяния) полимеров, содержащих относительно большую массовую долю фуллерена. В растворах ПС–C_{60} в бензоле было зафиксировано наличие частиц двух типов (последняя колонка), однако доля крупных частиц составляла не более 1% от общей массы, тогда как в растворах образцов (ПВП–C_{60})$_1$ и (ПВП–C_{60})$_2$ наблюдали только крупные частицы надмолекулярных размеров. В целом представленные в табл. 1 данные по динамическому и статическому светорассеянию для фуллеренсодержащих полимеров явно расходятся с результатами транспортных методов (диффузия, седиментация, ГПХ). Светорассеяние дает увеличенные размеры полимерных клубков и ММ макромолекул. Для исследованного нами образца ПС–C_{60} и звездообразных (ПС–C_{60})$_1$ и (ПС–C_{60})$_3$ [30] (табл. 1) молекулярные параметры, определенные двумя независимыми транспортными методами – ГПХ и поступательной диффузией, хорошо согласуются, но совсем не соответствуют данным метода светорассеяния. Это, очевидно, связано с особенностями метода светорассеяния, проявляющимися в растворах фуллеренсодержащих полимеров.

В отличие от диффузии, седиментации и ГПХ, физическую основу которых составляют явле-

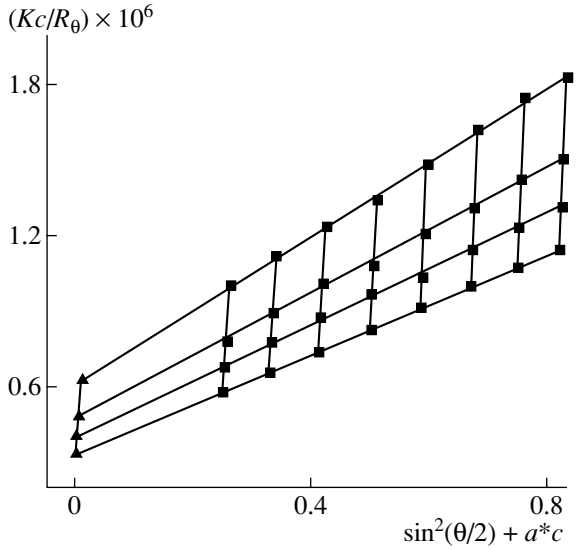


Рис. 4. Построение Зимма [23] по данным статического светорассеяния для (ПВП–C_{60})$_1$ в хлороформе при $c = 0.964, 0.495, 0.203$ и 0.101×10^{-2} г/см^3. Величина a^* – постоянная смещения.

Таблица 2. Инкременты показателя преломления *dn*/*dc* фуллеренсодержащих полимеров и их исходных аналогов, а также низкомолекулярной фракции ПС–C_{60} и фуллерена C_{60} в растворах

Образец	Растворитель	*T*, °C	*dn*/*dc*, $см^3/г$	Метод	Литература
ПС–C_{60}	Толуол	25	0.065, 0.071, 0.055	Диффузия	Настоящая работа
ПС	»	25	0.106, 0.102, 0.107, 0.094	»	То же
ПС	»	25	0.103	Рефрактометрия	Polymer Handbook
ПС–C_{60}	Бензол	25	0.07 ± 0.01	»	Настоящая работа
$(ПВП–C_{60})_{1, 2}$	Хлороформ	25	0.10	Диффузия	[12]
ПВП	»	25	0.108	Рефрактометрия	Polymer Handbook
Звездообразный					
ПС–C_{60}	Бензол	25	0.09	Диффузия	–**
ПС	»	25	0.10	»	–**
ПФО–C_{60}	»	26	0.09	Диффузия	[11]
ПФО	»	26	0.10	»	[11]
ПЭО–C_{60}	»	26	–0.013	Диффузия	–***
ПЭО	»	26	–0.016	»	–***
Комплекс					
ПВП–C_{60}	Хлороформ	25	0.09	Диффузия	[11]
ПВП	»	25	0.10	»	[11]
Низкомолекулярная фракция					
ПС–C_{60}	Толуол	25	$-(0.28 \pm 0.01)$	Рефрактометрия	Настоящая работа
C_{60}	»	25	(0.26 ± 0.01)*	Диффузия	[31]
C_{60}	Бензол	22	(0.25 ± 0.01)*	»	–**

* $|dn/dc|$.
** Лавренко П.Н., Виноградова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1117.
*** Лавренко П.Н., Евлампиева Н.П., Lechner M.D. Börger L., Виноградова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 10. С. 1743.

ния, связанные с массопереносом при наличии градиента концентрации исследуемого объекта [24], светорассеяние базируется совсем на других принципах [21, 23]. В нем фиксируется в стационарных условиях избыточное рассеяние света за счет флуктуаций числа частиц растворенного вещества в сравнении с рассеянием чистого растворителя. Такое принципиальное методическое отличие является очень важным при исследовании полимеров неоднородного структурного состава в растворах. Если на фрикционные характеристики полимерных цепей, определяемые в гидродинамических методах как среднестатистические по всему ансамблю молекул в растворе, присутствие наноразмерных фуллеренов заметно повлиять не может, поскольку размеры C_{60} и C_{70} сравнимы с размерами мономерного звена, то при исследовании статического светорассеяния ситуация будет иной.

Из самых общих соображений обсуждаемые фуллеренсодержащие полимеры следует рассматривать как неоднородные многокомпонентные объекты, которые должны рассеивать свет в растворе как за счет самого полимера, обычно полидисперсного по ММ, так и за счет фуллерена или его аддуктов (если фуллерен ковалентно связан с макромолекулами) в составе полимера [12]. Причиной этого является различие в оптических свойствах и плотности углеродных цепей линейного строения и каркасных углеродных частиц. Данные табл. 2, где приведены инкременты показателя преломления фуллеренсодержащих полимеров и их предшественников, подтверждают это.

Здесь уместно напомнить, что инкремент показателя преломления *dn*/*dc*, свойственный конкретной системе полимер–растворитель, в значительной степени определяет интенсивность све-

торассеяния раствора и ММ полимера, так как последняя зависит от $(dn/dc)^2$ (формула (3)). Для многокомпонентных объектов в растворе соотношение величин и знаков инкрементов отдельных фрагментов/компонентов изучаемого соединения имеют особое значение, поскольку оптические свойства обладают аддитивностью [23]. Даже если суммарный инкремент показателя преломления многокомпонентного раствора окажется малым, например, вследствие различий в знаках dn/dc отдельных компонентов, светорассеяние такого раствора может быть большим, так как флуктуации концентрации в нем увеличиваются за счет вкладов всех различных по оптическим свойствам компонентов.

На примере образца ПС–C_{60}, состав и средневесовые ММ компонентов которого M_{wi} нам известны (они были определены методом ГПХ в работе [25]), можно теоретически показать возрастание кажущейся средневесовой ММ полимера в растворе только за счет независимого рассеяния света его полистирольной и фуллереновой компонентами с учетом их массовых долей и различий в оптических свойствах.

Особенностью методики получения ПС–C_{60} является деполимеризация части молекул ПС фуллереном с образованием аддуктов C_{60}, которые остаются в составе полимера [25, 30]. Исследование образца ПС–C_{60} методом ГПХ, проведенное ранее в ТГФ и в рамках настоящей работы в толуоле, показало наличие в нем практически неизмененного исходного ПС в качестве основной высокомолекулярной фракции и низкомолекулярной фракции, состоящей, как было установлено [25, 30], в основном из аддуктов C_{60} (рис. 5). Средневесовая ММ высокомолекулярной фракции составила $M_{w1} = 1.215 \times 10^6$ (при ММ исходного ПС 1.220×10^6), а ММ низкомолекулярной фракции $M_{w2} = 830$ мало отличалась от ММ фуллерена [25]. Низкомолекулярная фракция образца ПС–C_{60} была выделена, и рефрактометрическим методом определен ее инкремент показателя преломления (табл. 2).

На рис. 5 приведены хроматограммы, полученные при рефрактометрическом детектировании для ПС–C_{60} в указанных растворителях. Хорошо видно, что в толуоле инкремент показателя преломления для низкомолекулярной фракции имеет обратный знак по сравнению с ПС. Таким

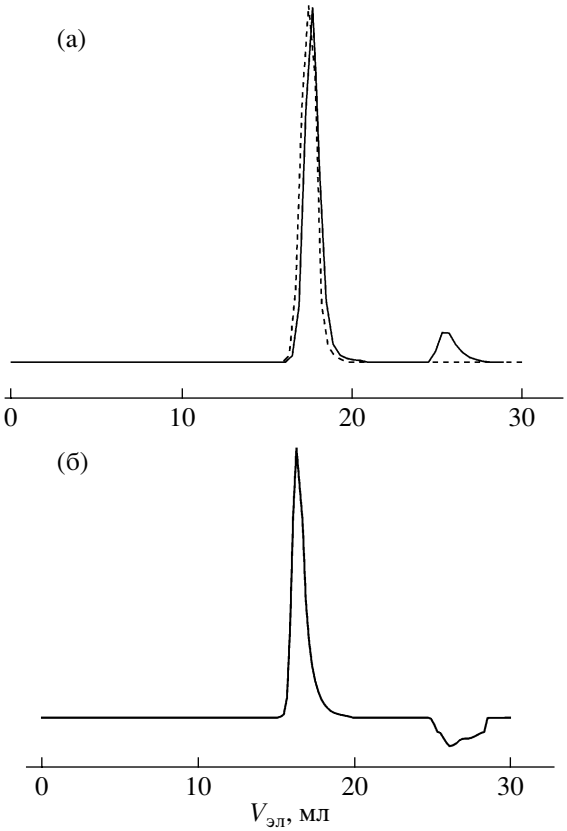


Рис. 5. Хроматограммы исходного ПС (штриховая кривая) и образца ПС–C_{60} (сплошная кривая) в ТГФ (а) и в толуоле (б).

образом, двумя независимыми способами (прямым рефрактометрическим измерением и при хроматографировании) установлено, что аддукты фуллерена в составе ПС–C_{60} в растворе толуола обладают отрицательным знаком dn/dc. Кстати, отметим, что абсолютная величина dn/dc низкомолекулярной фракции ПС–C_{60} соответствует dn/dc C_{60} в толуоле по данным работы [31], где знак инкремента не определялся, а находили только его абсолютную величину (табл. 2).

Суммарный инкремент показателя преломления раствора ПС–C_{60} в толуоле (dn/dc) будем считать аддитивной величиной:

$$(dn/dc) = (dn/dc)_1 w_1 + (dn/dc)_2 w_2, \qquad (4)$$

где $(dn/dc)_1$ и w_1 – инкремент показателя преломления системы ПС–толуол и массовая доля ПС в составе образца ПС–C_{60}, а $(dn/dc)_2$ и w_2 – инкремент показателя преломления системы низкомолекулярная фракция образца ПС–C_{60}–толуол и ее массовая доля в составе образца.

Теоретическая оценка $(dn/dc) = 0.078$ для ПС–C_{60} в толуоле, полученная согласно формуле (4) с учетом массовых долей ПС и фуллерена ($w_2 = 0.062$, табл. 1) в этом образце, качественно подтверждает найденное из диффузионных данных уменьшение абсолютной величины инкремента показателя преломления для этого и некоторых других фуллеренсодержащих полимеров по сравнению с исходными аналогами (табл. 2).

Если в одном растворе содержатся несколько независимо рассеивающих свет различных по оптическим свойствам объектов, то суммарная интенсивность рассеяния раствора невзаимодействующих частиц, размер которых мал по сравнению с длиной волны падающего света, будет определяться следующим выражением [23, 32]:

$$R_\theta = \sum_{i=1}^{n} c_i K_i M_i = \frac{cK}{(dn/dc)^2} \sum_{i=1}^{n} w_i (dn/dc)_i^2 M_i \quad (5)$$

Здесь $w_i = c_i/c$ – массовые доли компонентов с инкрементами $(dn/dc)_i$ и молекулярными массами M_i при известной концентрации c_i каждой компоненты в растворе, суммарная концентрация вещества в котором равна c; dn/dc – суммарный инкремент показателя преломления многокомпонентного раствора.

При обычной процедуре экстраполяции, применяемой в обработке данных светорассеяния, кажущаяся $M_{каж}$ многокомпонентного объекта в таком растворе будет определяться соотношением

$$M_{каж} = \left[\frac{cK}{R_\theta}\right]^{-1} = \frac{1}{(dn/dc)^2} \sum_{i=1}^{n} w_i (dn/dc)_i^2 M_i \quad (6)$$

В соответствии с формулой (4) для упрощения расчетов мы полагаем, что весь фуллерен в составе образца ПС–C_{60} содержится в низкомолекулярной фракции, и принимаем массовую долю C_{60} в образце равной $w_2 = 0.062$ (табл. 1). Тогда массовая доля ПС составит $w_1 = 0.938$. Инкременты показателя преломления $(dn/dc)_1 = 0.102$ для системы ПС–толуол (это среднее экспериментальное значение) и $(dn/dc)_2 = -0.28$ для системы низкомолекулярная фракция ПС–C_{60}–толуол возьмем из табл. 2.

Подстановка известных величин M_{w1}, M_{w2}, w_1, w_2, (dn/dc), $(dn/dc)_1$ и $(dn/dc)_2$ в формулу (6) дает кажущуюся ММ образца ПС–C_{60} $M_{каж} = 2 \times 10^6$, что соответствует экспериментальному значению, полученному для образца ПС–C_{60} методом статического светорассеяния в бензоле (табл. 1), и превышает ММ этого образца по данным гидродинамики и ГПХ. Как известно, толуол и бензол близки по своим оптическим свойствам. Напомним, что в теоретическом расчете мы в упрощенном виде учли только одну из разновидностей неоднородности состава образца ПС–C_{60}, который в реальности содержит не только аддукты C_{60}, но и координационно связанный фуллерен, и, очень вероятно, что аддукты неоднородны по числу присоединенных адендов [25, 30].

Исследованные в работе фуллеренсодержащие полимеры (ПС–C_{60}, (ПВП–C_{60})$_1$ и (ПВП–C_{60})$_2$ являются не просто многокомпонентными (полимер + фуллерен), но и композиционно неоднородными объектами, отдельные макромолекулы которых имеют различия в химическом составе (например, полимерные аддукты фуллерена с разным числом присоединений). Качественно и количественно значительная композиционная неоднородность образцов ПВП–C_{60} была установлена методом аналитического ультрацентрифугирования в работе [22], но нам, к сожалению, не удалось выделить отдельные составляющие этих образцов для изучения их оптических свойств.

Композиционная неоднородность фуллеренсодержащих полимеров, включающих, например, ковалентно и координационно связанный фуллерен одновременно (т.е. различающиеся по типу аддукты фуллерена), или линейные и звездообразные по структуре макромолекулы за счет присоединения разного числа ветвей к фуллерену, или имеющие различное число присоединений каркасных частиц к одной макромолекуле и т.п., как и многокомпонентность, может являться причиной необычного поведения полимерных объектов, содержащих химически связанный C_{60}, при их изучении методом статического светорассеяния. Кроме того, малые абсолютные значения dn/dc (см., например, ПЭО в табл. 2) и малые отличия в инкрементах показателя преломления полимера-носителя и фуллеренсодержащих аналогов в составе одного образца также могут быть причиной аномального возрастания интенсивности светорассеяния в растворах фуллеренсодержащих полимеров, как и различие в знаках ин-

крементов для фуллереновой и полимерной составляющих этих соединений.

С учетом сказанного выше, понятно, что чем больше массовая доля фуллерена, тем сильнее будут проявляться различные аномалии в светорассеянии растворов фуллеренсодержащих полимеров. Очевидно, что при малых массовых долях C_{60} аномалии светорассеяния в таких системах могут не проявляться. В работе [15] на примере регулярных шестилучевых ПС-звезд, синтезируемых реакцией C_{60} с полистириллитием, показано, что данные светорассеяния находятся в хорошем соответствии с данными вискозиметрии и ГПХ. Исследованные [15] полимеры имеют однородный структурный состав – содержат только шестилучевые звездообразные макромолекулы, и массовая доля C_{60} в образцах не превышает 0.14%. Отметим, что все полимеры, представленные в табл. 1, имеют более высокое содержание фуллерена.

За дополнительными аргументами, подтверждающими необходимость внимательного отношения к данным светорассеяния в растворах фуллеренсодержащих полимеров, можно обратиться к истории физики полимеров. Основоположники полимерной науки Stockmayer [33] и Benoit [32, 34] в середине XX века посвятили специальные работы рассмотрению светорассеяния в растворах сополимеров, которые также являются примером композиционно неоднородных объектов и дают аномальное увеличение интенсивности рассеяния света за счет различий в химическом составе отдельных фрагментов их молекул. Экспериментально и теоретически было показано, что аномалии светорассеяния в таких системах проявляются наиболее сильно, когда инкремент показателя преломления раствора dn/dc мал или когда dn/dc для различных фрагментов цепей имеют разные знаки [23]. Основной вывод, который был сделан из целого ряда работ, посвященных светорассеянию растворов сополимеров, кратко можно сформулировать следующим образом: истинного значения ММ для композиционно неоднородных объектов методом светорассеяния получить нельзя без специального учета их оптических особенностей и учета неоднородности их состава. Это заключение полностью относится и к фуллеренсодержащим полимерам.

Обычно, используя метод светорассеяния для изучения фуллеренсодержащих полимеров, авторы многих работ обращают внимание только на то, что их инкремент показателя преломления мало отличается от такового для исходного полимера [13–20]. Действительно, это так и для обсуждаемых нами полимеров (табл. 2). Однако, как было показано выше на примере образца ПС–C_{60}, непринятие во внимание неоднородности состава полимерных производных фуллеренов и разности в знаках инкрементов показателей преломления исходного полимера и различных производных фуллерена, входящих в состав модифицированного аналога, может привести к ошибочным выводам в трактовке результатов статического светорассеяния их растворов.

Исследованный в настоящей работе образец ПС–C_{60} можно рассматривать в качестве модельной смеси компонент фуллеренсодержащих полимеров, получаемых неконтролируемыми способами. К этим способам можно отнести не только выпаривание из совместного раствора полимера и фуллерена (так был получен ПС–C_{60}), но и так называемый твердофазный способ приготовления фуллеренсодержащих полимеров [18]. Понятно, что выделить (или специально синтезировать) для независимого изучения аддукты фуллерена, формирующиеся при нековалентном взаимодействии полимеров с молекулами фуллерена, очень трудно. Но, очевидно, что неоднородность состава и композиционную неоднородность фуллеренсодержащих полимеров необходимо учитывать при исследовании этих объектов в растворах. Таким образом, результаты работы подтверждают высказанную ранее точку зрения о фуллеренсодержащих полимерах как сложных объектах, требующих использования взаимодополняющих методов для изучения их свойств и системного подхода к анализу полученных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R.* // Nature. 1990. V. 347. № 6291. P. 354.

2. *Hebard A.F., Rosseinsky M.J., Haddon R.C., Murphy D.W., Glarum S.H., Palstra T.T.M., Ramirez A.P., Kortan A.B.* // Nature. 1991. V. 350. № 6319. P. 600.

3. *Shi S., Khemani K.C., Chan Li. Q., Wudl F.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 10656.

4. *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* // Успехи физ. наук. 1993. Т. 163. № 2. С. 33.

5. *Ruoff S.R., Tse D.S., Malhotra M., Lorents D.C.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 13. P. 3379.

6. *Lamparth I., Hirsch A.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994. V. 14. P. 1727.

7. *Ying Q., Marecek J., Chu B.* // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 219. № 3–4. P. 214.

8. *Wang Y.* // Nature. 1992. V. 356. № 6370. P. 585.

9. *Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В., Литвинова Л.С., Кевер Е.Е., Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Быкова Е.Н., Кленин С.И., Згонник В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 247.

10. *Weng D., Lee H.K., Levon K., Mao J., Screvens W.A., Stephens E.B., Tour J.M.* // Eur. Polym. J. 1999. V. 35. P. 867.

11. *Евлампиева Н.П., Лавренко П.Н., Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В., Рюмцев Е.И., Згонник В.Н.* // Физика твердого тела. 2002. Т. 44. № 3. С. 537.

12. *Евлампиева Н.П., Назарова О.В., Боков С.В., Дмитриева Т.А., Панарин Е.Ф., Рюмцев Е.И.* // Докл. РАН. 2003. Т. 392. № 2. С. 212.

13. *Sushko M.L., Tenhu H., Klenin S.I.* // Polymer. 2002. V. 43. № 9. P. 1679.

14. *Кленин С.И., Тарасова Э.В., Асеев В.О., Тенху Х., Барановская И.А., Трусов А.А., Филиппов А.П.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 6. С. 1099.

15. *Weber V., Duval M., Ederle Y., Mathis C.* // Carbon. 1998. V. 36. № 5–6. P. 839.

16. *Tarasova E., Aseyev V., Tenhu H., Klenin S.* // Polymer. 2003. V. 44. № 12. P. 4863.

17. *Tarasova E.V., Aseyev V.O., Tenhu H.J., Baranovskaya I.A., Klenin S.I.* // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2004. V. 12. № 1. P. 365.

18. *Ратникова О.В., Тарасова Э. В., Меленевская Е.Ю., Барановская И.А., Кленин С. И.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 7. С. 1211.

19. *Bunker C.E., Lawson C.E., Sun Y.-P.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 10. P. 3744.

20. *Song T., Dai S., Tam K.C., Lee S.Y., Goh S.H.* // Langmuir. 2003. V. 19. P. 4798.

21. Dynamic Light Scattering: The Method and Some Applications / Ed. by Brown W. Oxford: Clarendon Press, 1993.

22. *Назарова О.В., Павлов Г.М., Боков С.Н., Зайцева И.И., Панарин Е.Ф.* // Докл. РАН. 2003. Т. 391. № 2. С. 212.

23. *Эскин В.Е.* Рассеяние света растворами полимеров. Л.: Наука, 1986.

24. *Нефедов П.П., Лавренко П.Н.* Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л.: Химия, 1979.

25. *Евлампиева Н.П., Дмитриева Т.С., Меленевская Е.Ю., Зайцева И.И., Рюмцев Е.И.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 3. С. 447.

26. *Евлампиева Н.П., Назарова О.В., Боков С.В., Дмитриева Т.А., Панарин Е.Ф., Рюмцев Е.И.* // Высокомол. соед. А. 2004. Т. 46. № 5. С. 822.

27. *Zgonnik V.N., Melenevskaya E.Yu., Vinogradova L.V., Litvinova L.S., Kever I.I., Bykova E.N., Khachaturov A.S., Klenin S.I.* // Molec. Mater. 1996. V. 8. P. 45.

28. *Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Хачатуров А.С., Кевер Е.Е., Литвинова Л.С., Новокрещенова А.В., Сушко М.А., Кленин С.И., Згонник В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1854.

29. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.

30. *Chubarova E.F., Melenevskaya E.Yu., Sudareva N.N., Andreeva O.A., Malachova I.I., Ratnikova O.V.* // J. Macromol. Sci., Phys. 2005. V. 44. № 4. P. 455.

31. *Мельников А.Б., Лезов А.В., Рюмцев Е.И.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 946.

32. *Benoit H., Froelich D.* Light Scattering from Polymer Solutions / Ed. by Huglin M.B. London; New York: Acad. Press, 1972. P. 467.

33. *Stockmayer W., Moore L., Fixman M., Epstein B.N.* // J. Polym. Sci. 1955. V. 16. № 82. P. 517.

34. *Bushuk W., Benoit H.* // Canad. J. Chem. 1958. V. 36. № 12. P. 1616.

Specifics of Light Scattering in Solutions of Fullerene-Containing Polymers

N. P. Evlampieva[a], S. K. Filippov[a], T. S. Dmitrieva[b], I. I. Zaitseva[b], E. Yu. Melenevskaya[c], O. V. Nazarova[c], and E. I. Ryumtsev[a]

[a] *Fock Institute of Physics, St. Petersburg State University, Ulyanovskaya ul. 1, Petrodvorets, 198504 Russia*

[b] *Federal Unitary State Enterprise Research Institute of Synthetic Rubber, Gapsal'skaya ul. 1, St. Petersburg, 198035, Russia*

[c] *Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bolshoi pr. 31, St. Petersburg, 199004, Russia*

e-mail: yevlam@paloma.spbu.ru

Abstract—The molecular mass and hydrodynamic dimensions of molecules of two fullerene-containing polymers which differ in the preparation procedure and the mode of fullerene C_{60} binding were determined by means of static and dynamic light scattering and transport techniques (diffusion, sedimentation, gel permeation chromatography). It was established that the molecular masses of polymeric C_{60} derivatives determined by means of static light scattering are substantially above those measured by means of the transport techniques. Using as an example a polystyrene specimen containing 6.2 wt % C_{60} prepared according to the widespread technique of solvent evaporation from a joint fullerene and polymer solution, it was shown that the multicomponent nature, the compositional inhomogeneity, and a lack of coincidence in the signs of refractive index increments for structurally different components of fullerene-containing polymers may cause anomalies in the light scattering intensity by solutions of these compounds.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 6, с. 988–1002

УДК 541.64:542.954:539.26

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ПОСЛЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ ДОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

© 2007 г. Ю. М. Бойко*, K. Ståhl, В. А. Марихин*, Л. П. Мясникова***

**Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук*
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
***Department of Chemistry, Building 207, Technical University of Denmark*
2800 Kongens Lyngby, Denmark

Поступила в редакцию 08.08.2006 г.
Принята в печать 26.01.2007 г.

Методом рентгеноструктурного анализа в больших углах исследована структура образцов ПЭТФ, подвергнутых многоступенчатому отжигу ниже температуры плавления $T_{пл}$ в высоком вакууме (так называемая твердофазная дополиконденсация). Расчет размеров кристаллитов проводили путем анализа полуширины соответствующих рефлексов по методам Ритвельда, Шеррера и Хоземана. С повышением молекулярной массы (M_η) ПЭТФ от 4.5×10^4 до 3×10^5 наблюдали увеличение размеров кристаллитов в трех кристаллографических направлениях (100, 010, 001). Возрастание толщины кристаллического сердечника ламели (длина складки в направлении $\bar{1}05$) $D_{\bar{1}05}$ от 40 до 58 Å (метод Ритвельда) в исследованном диапазоне ММ сопровождалось повышением $T_{пл}$ на 19°C. Обсуждена роль размера $D_{\bar{1}05}$ и межкристаллитных мостиков-связок, образуемых в процессе дополиконденсации, в наблюдаемом увеличении $T_{пл}$ с ростом ММ. По уравнению Томсона–Гиббса рассчитана величина свободной поверхностной энергии σ_e торцевой грани кристаллита (поверхность складок). Значения σ_e для ПЭТФ с $M \times 10^{-3}$ = 45, 100 и 300 составили соответственно 24.3, 23.5 и 15 мДж/м^2. Эти величины оказались соизмеримыми с приводимыми в литературе рядом авторов значениями боковой поверхностной энергии кристаллитов 13–19 мДж/м^2. Сделан вывод о том, что доля мостиков-связок в межкристаллитном пространстве существенно превышает долю складок на торцевой поверхности ПЭТФ не только с $M = 300 \times 10^3$, но и с $M = 45 \times 10^3$ и 100×10^3.

ВВЕДЕНИЕ

Гель-технология является одним из эффективных методов ориентационного упрочнения для получения высокопрочных высокомодульных нитей и волокон из сверхвысокомолекулярного ПЭ с механическими показателями, близкими к теоретическим оценкам [1, 2]. Перспективным представляется развитие такого подхода и для других типов полимеров (полиамидов, полиэфиров), получаемых методом поликонденсации. Однако значения ММ для этих полимеров (например, ПЭТФ) при использовании традиционной технологии поликонденсации в расплаве обычно составляют ~3×10^4 [3, 4]. Эти величины намного меньше значений $M = 10^6$–10^7, достигнутых для полимеризационных материалов, и оказываются недостаточными для осуществления гель-технологии применительно к ПЭТФ.

Одним из путей повышения ММ низкомолекулярных поликонденсационных полимеров является дополиконденсация в твердом [5–10] или гелеобразном состоянии [11]. Использование такого подхода позволяет получить ПЭТФ со значением ММ порядка 3×10^5 [8]. Нам не удавалось синтезировать ПЭТФ с более высокими значениями ММ, что было объяснено резким снижением концентрации концов цепей в процессе дополиконденсации и малой вероятностью химической реакции между ними как необходимого условия для роста ММ. Пока остается также открытым вопрос, достаточны ли эти значения ММ для осуществления гель-технологии для ПЭТФ.

E-mail: yuri.boiko@mail.ioffe. ru (Бойко Юрий Михайлович).

Для образцов ПЭТФ, полученных по методу твердофазной дополиконденсации, были выявлены следующие особенности плавления [8]. Во-первых, истинный интервал плавления $\Delta T_{пл}^{и}$ становился очень узким (1–2°C) и слабо зависел от ММ в диапазоне $M = (43–300) \times 10^3$. Во-вторых, при увеличении ММ от 43×10^3 до 300×10^3 заметно повышалась истинная температура плавления материала $T_{пл}^{и}$ от 246 до 272°C. Значения $T_{пл}^{и}$ и $\Delta T_{пл}^{и}$ получали путем экстраполяции к нулевой скорости нагревания v зависимостей $T_{пл}$, а также температур начала T_1 и конца плавления T_2, по методу, предложенному Illers [12]. Для сравнения по данным наших измерений при двух скоростях сканирования (1.25 и 5 град/мин) для ПЭТФ с $M = 15 \times 10^3$, закристаллизованного из аморфного состояния при 180°C на воздухе и не подвергнутого твердофазной дополиконденсации, значение $\Delta T_{пл}$ соответственно составляло 15 и 20°C, а для ПЭТФ с $M = 300 \times 10^3$, полученного при помощи твердофазной дополиконденсации, при тех же скоростях сканирования $\Delta T_{пл} = 2$ и 4°C. Согласно работам [13, 14], этот эффект указывает на повышение параметра кооперативности плавления (длины участка цепи, переходящего в расплав в состояние статистического клубка при плавлении как единое целое) для образцов, прошедших стадию дополиконденсации.

Как известно, увеличение $T_{пл}$ может быть обусловлено двумя факторами – ростом продольного (вдоль направления цепи) размера кристаллита и изменением значения торцевой поверхностной энергии кристаллита σ_e (например, вследствие увеличения доли проходных молекул). Для выяснения отмеченных особенностей плавления высокомолекулярного ПЭТФ, в частности, для ответа на вопрос, не связан ли заметный рост значения $T_{пл}$ при повышении ММ с увеличением длины складки (продольного размера кристаллита) или с изменением удельной торцевой поверхностной энергии, в настоящей работе было проведено исследование структуры ПЭТФ методом рентгеновской дифракции в больших углах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Из гранул промышленного ПЭТФ ($M_\eta = 30 \times 10^3$) методом прессования расплава при 280°C готовили пленки с последующей закалкой в воде с тающим льдом. Аморфные пленки ПЭТФ толщиной ~100 мкм затем подвергали ступенчатому отжигу, вплоть до 245°C, с получением образцов с M_η в диапазоне $(45–300) \times 10^3$ по методике [8].

Дифрактограммы образцов ПЭТФ регистрировали на стандартном дифрактометре с помощью двухкоординатного счетчика “Huber G670 imaging plate” в диапазоне углов дифракции $2\theta = 5°–100°$ в течение 2.5 ч. Монохроматизацию первичного пучка осуществляли с помощью кварцевого монохроматора (излучение CuK_α-1). Ошибка при измерении углов дифракции 2θ не превышала 0.005°. Полуширина первичного пучка составляла 0.125°. Для устранения влияния возможной текстуры в пленке образец в процессе регистрации дифрактограмм вращался в плоскости, перпендикулярной первичному пучку, с частотой 1 Гц. Для определения размеров кристаллитов и дефектов экспериментальные дифрактограммы обрабатывали с помощью методов Ритвельда [15, 16], Шеррера [15, 16] и Хоземана [17].

Как известно [15, 16, 18], метод Шеррера обработки порошковых рентгенограмм был предложен в начале XX века для определения размеров областей когерентного рассеяния (блоков, зерен) в металлических поликристаллах. При этом полагали, что внутри блоков отсутствуют искажения, связанные со смещением ячеек, т.е. имеется дальний порядок, а увеличение полуширины рефлексов по сравнению с инструментальной обусловлено лишь геометрическими размерами областей когерентного рассеяния. В этом приближении расчет размеров кристаллитов D_{hkl} в направлении, перпендикулярном плоскостям (hkl), проводили по формуле

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{(\Delta 2\theta)_и \cos\theta_м}, \quad (1)$$

где $\theta_м$ – угловое положение пика (максимума) рефлекса, рад; $(\Delta 2\theta)_и$ – истинная линейная полуширина рефлекса, рад; λ – длина волны используемого излучения; k – постоянная Шеррера, которая в общем случае зависит от формы областей когерентного рассеяния и индексов отражения; обычно принимают $k \approx 0.9$.

Для учета вклада полуширины первичного пучка, как правило, используют соотношение

$$(2\Delta\theta)_{и}^{2} = (2\Delta\theta)_{эксп}^{2} - (2\Delta\theta)_{п}^{2} \quad (2)$$

Здесь $(\Delta 2\theta)_{эксп}$ – линейная полуширина рефлекса, $(\Delta 2\theta)_{п}$ – линейная полуширина первичного пучка, измеренная с использованием реперного образца.

Соотношение (2), однако, справедливо, если формы рефлексов и первичного пучка описываются функциями Гаусса. Для других функций используются иные соотношения [15, 16, 18].

Позднее данный метод был расширен для учета вклада в увеличение ширины рефлексов решеточных структур, обусловленных дефектами первого рода. Как известно [17, 18], в случае искажений первого рода атомы и мотивы смещаются из своих идеальных положений, но эти смещения невелики по сравнению с периодом решетки. Распределение величин таких смещений по объему образца описывается колоколообразными функциями типа Гаусса, Лоренца, Фойгта и т.д. Важно, что при этом решетка в "среднем" сохраняет дальний порядок. К числу искажений первого рода относят тепловое движение атомов, возникновение вакансий и внедренных атомов при образовании твердых растворов, внесение в среду искажений, связанных с воздействием механических напряжений, которые создают растяжение, сжатие и повороты блоков вокруг соответствующих осей, и т.д. Анализ влияния различного рода искажений первого рода на дифракционную картину в неорганических материалах подробно рассмотрен, например, в работе [18].

Среди искажений первого рода нас прежде всего интересуют искажения, связанные с наличием в объеме поликристаллического материала неоднородных внутренних механических напряжений, распределение значений которых описывается функцией Гаусса. Полагают, что последние вызывают внутри каждого блока изменения межплоскостных расстояний на разные величины, определяемые гауссовой статистикой. При этом сохраняется дальний кристаллографический порядок. Ширина рефлекса $(\Delta 2\theta)_{\varepsilon}$ в данном случае определяется из соотношения [18]

$$(\Delta 2\theta)_{\varepsilon} = 4\varepsilon \operatorname{tg}\theta_{м}, \quad (3)$$

где $\varepsilon = \Delta d_{hkl}/d_{hkl}$ – искажение межплоскостных расстояний внутри области когерентного рассеяния.

Если экспериментальная ширина рефлекса включает вклады от двух составляющих (размерная и деформационная ширины), то в принципе возможно их выделение при разложении рефлекса даже одного порядка на две составляющие, полагая, что форма рефлексов от размеров описывается функцией Лоренца, а от искажений – функцией Гаусса [15, 18]. Однако при этом зачастую возникает много неопределенностей, и для решения данного вопроса чаще используют методику, основанную на анализе ширины рефлексов нескольких порядков (достаточно двух) для рассматриваемого кристаллографического направления [15, 17]. Такой метод основан на существенно различных угловых зависимостях ширины рефлексов от размеров областей когерентного рассеяния и микроискажений (ср. уравнения (1) и (3)). При использовании данного подхода график зависимости $[(\Delta 2\theta)_{и}\cos\theta_{м}]^2 - \sin^2\theta_{м}$ должен представлять собой наклонную прямую. Из величины отрезка, отсекаемого на оси ординат, находят размер области когерентного рассеяния, а из наклона прямой к оси абсцисс $\operatorname{tg}\alpha$ – величину искажений решетки ε:

$$\varepsilon = [(\operatorname{tg}\alpha)^{1/2}/4] \times 100\% \quad (4)$$

При анализе дифракционных картин от полимеров было обнаружено, что по сравнению, например, с металлами их рентгенограммы обычно содержат весьма ограниченное число рефлексов, имеющих к тому же значительную полуширину. В редких случаях удается наблюдать несколько порядков дифракции, для которых характерно существенное уменьшение интенсивности и увеличение полуширины рефлексов для дальних порядков. Было показано [17, 19], что все эти особенности рентгенограмм обусловлены паракристаллическим характером агрегации структурных единиц – протяженных цепных молекул.

Вследствие большой длины макромолекул, разброса длины из-за ММР, наличия конформационных и структурных дефектов образование совершенной трехмерно-периодической кристаллической структуры весьма затруднено. Кроме того, при обычных условиях кристаллизации в неориентированном состоянии возникают кри-

сталлы из складчатых цепей, причем одна и та же молекула оказывается последовательно включенной как в упорядоченные (кристаллическая сердцевина ламелей), так и в неупорядоченные (поверхность складок) области. Вследствие указанных причин в отличие от низкомолекулярных твердых тел в полимерах кристаллы малых размеров с идеальной кристаллической структурой внутри них не образуются. Поэтому обработка дифрактограмм на основе рассмотренных выше подходов Шеррера представляется некорректной. Тем не менее, вследствие своей простоты данный метод повсеместно используется до сих пор.

Для описания строения агрегатов из цепных молекул и соответственно анализа картин дифракции от них были развиты представления о паракристаллическом характере укладки структурных элементов в трехмерной решетке и искажениях второго рода. Обобщение этого подхода было дано Хоземаном [17]. В такой системе нет строгой периодичности дальнего порядка. Хотя всегда можно указать некоторое среднее расстояние между ближайшими соседями, однако идеальные фиксированные равновесные положения на всем протяжении объекта отсутствуют. В таком случае "ошибка" в расстоянии между некоторыми двумя соседними элементами сказывается и на всех остальных расстояниях. Функция распределения местоположения соседей вместо идеально периодической при наличии дефектов первого рода в данном агрегате становится паракристаллической функцией распределения второго рода, в которой сравнительно отчетливо выражено распределение первых соседей, т.е. ближний порядок. Чем дальше "сосед", тем более "размазанной" становится функция распределения, и на каком-то расстоянии (область взаимодействия, упорядоченность, радиус взаимодействия) она выходит на практически постоянный уровень.

Для объектов, описываемых функциями распределения второго рода, характерны высокие параметры разупорядоченности. При этом нарушения выражаются с помощью функций, имеющих статистический характер.

К числу основных дефектов второго рода в полимерных кристаллитах относятся нарушения сетки (взаимной упаковки), сдвиги молекул вдоль их осей, повороты молекул вокруг главной оси, а также наклоны и изгибы молекул. Сильные искажения второго рода приводят к исчезновению дальних отражений, а резкость рефлексов падает с удалением от центра рентгенограммы к периферии.

В кристаллах с дефектами первого рода переход к соседнему блоку (граница) выражен резко и не превышает несколько десятых нанометра. В противоположность этому в паракристаллах переход между соседними упорядоченными областями совершается постепенно, и переходная зона может иметь объем, сравнимый с объемом упорядоченных областей. Упаковка молекул в таких зонах характеризуется повышенной дефектностью.

В методе Хоземана [17] размер кристаллита рассчитывается не по полуширине рефлекса, а по его интегральной полуширине $\Delta\beta(b)$, представляющей собой отношение

$$\Delta\beta(b) = \frac{\int_{b_1}^{b_2} I(b)db}{I_{\text{макс}}}, \qquad (5)$$

где $b = (2\sin\theta_{\text{м}})/\lambda$ – вектор рассеяния, $I(b)$ – интенсивность рассеяния после отделения фона и устранения аппаратурных искажений, $I_{\text{макс}}$ – интенсивность рефлекса в максимуме. Для нахождения интегральной полуширины в данном случае необходимо провести перестройку формы рефлексов в зависимости от волнового вектора.

Интегральная полуширина любого порядка отражения от системы кристаллических плоскостей (hkl) связана с размером кристаллита D_{hkl} в направлении, перпендикулярном этой системе плоскостей, и величиной (тензором) паракристаллических искажений g_{hkl} следующим образом [17]:

$$\Delta\beta(b) = \frac{1}{D_{hkl}} + \frac{(n\pi g_{hkl})^2}{d_{hkl}} \qquad (6)$$

Здесь d_{hkl} – период идентичности в направлении, перпендикулярном плоскостям (hkl), n – порядок отражения; $n = bd$ в соответствии с уравнением Вульфа–Брэгга. Замена значения n в формуле (6) на bd_{hkl} дает

$$\Delta\beta(b) = \frac{1}{D_{hkl}} + (\pi g_{hkl})^2 d_{hkl} b^2 \qquad (7)$$

Как и в случае метода Шеррера [15, 16, 18], для разделения вкладов от размеров и паракристаллических искажений необходимы два порядка дифракции. Тогда в координатах $\Delta\beta$–b^2 должна наблюдаться прямая, отсекающая на оси ординат отрезок $\Delta\beta_0 = 1/D_{hkl}$. Из наклона прямой $\mathrm{tg}\alpha = \Delta(\Delta\beta)/\Delta(b^2) = (\pi g_{hkl})^2 d_{hkl}$ находится величина паракристаллических искажений по соотношению

$$g_{hkl} = \left(\frac{\mathrm{tg}\alpha}{\pi^2 d_{hkl}}\right)^{1/2} \quad (8)$$

В методе Хоземана рассматриваются также искажения решетки, обусловленные наличием напряжений. Интегральная полуширина описывается так [17]:

$$\Delta\beta(b) = \frac{1}{D_{hkl}} + \frac{b}{\psi_{(0)}}, \quad (9)$$

где $\psi_{(0)}^{-1}$ – величина, характеризующая внутренние напряжения, которая может быть рассчитана из наклона зависимости $\Delta\beta$–b, $\mathrm{tg}\alpha = \Delta(\Delta\beta)/\Delta(b)$, как

$$1/\psi_{(0)} = \mathrm{tg}\alpha \quad (10)$$

Показано [17], что при наличии трех порядков отражений можно детализировать характер искажений в кристаллитах, а именно, отличить паракристаллические искажения (в характере расположения кристаллографических плоскостей) от искажений, вызванных наличием упругих напряжений в кристаллах. В случае паракристаллических искажений для трех порядков отражений должна наблюдаться линейная зависимость в координатах $\Delta\beta$–b^2 и четко выраженная кривизна в координатах $\Delta\beta$–b. И наоборот, для искажений, обусловленных внутренними напряжениями, для трех порядков отражений линейной должна быть зависимость в координатах $\Delta\beta$–b, а выраженная кривизна – в координатах $\Delta\beta$–b^2.

Как было сказано выше, для анализа рентгенограмм методами Шеррера и Хоземана необходимо знать либо линейную, либо интегральную полуширину рассматриваемого рефлекса *hkl*. Определение указанных величин может быть сделано достаточно надежно для изолированных и интенсивных рефлексов. Однако возникают большие трудности выделения индивидуальных рефлексов при анализе участков дифрактограмм с большим числом перекрывающихся рефлексов, как для ПЭТФ. Значительную проблему для частично кристаллических полимеров представляет также выделение так называемого аморфного гало и уровня фона различной природы.

Принципиально новые подходы к решению этих вопросов были развиты в середине 60-х годов XX века Rietveld [20] при анализе порошковых рентгенограмм от поликристаллических веществ, первоначально минералов. В настоящее время эти подходы получили широкое распространение [15, 16]. В основе метода лежит выбор для данного вещества типа элементарной кристаллографической ячейки, для которой по известным соотношениям теории дифракции рентгеновских лучей проводится компьютерный расчет углового положения и интенсивности всех возможных *hkl* рефлексов на дифрактограмме. Путем варьирования параметров ячейки добиваются наилучшего соответствия расчетной и экспериментальной дифрактограмм, причем последняя должна быть измерена в максимально возможном диапазоне углов дифракции. Считают, что любой рефлекс формально вносит вклад в суммарную интенсивность рефлексов на дифрактограмме во всей области углов дифракции. Естественно, реально это более ограниченная область углов дифракции, определяемая протяженностью так называемой "юбки" функции, используемой при расчетах для описания профиля рефлекса. Наиболее часто применяют функции Лоренца, Фойгта и Пирсона.

Поскольку функции, используемые в расчетной программе метода Ритвельда, одни и те же для всей области углов дифракции, появление различных перегибов, малоинтенсивных максимумов и даже дополнительных рефлексов на расчетной дифрактограмме приобретает бóльшую обоснованность и надежность для последующего анализа данных.

В настоящей работе при расчете дифрактограмм формы рефлексов описывались функциями Фойгта. Параметры оптимизации включали девять базовых параметров Чебышева, масштабный фактор, шесть параметров элементарной кристаллографической ячейки, температурный фактор и ряд других параметров. В качестве исходных параметров оптимизации координат ис-

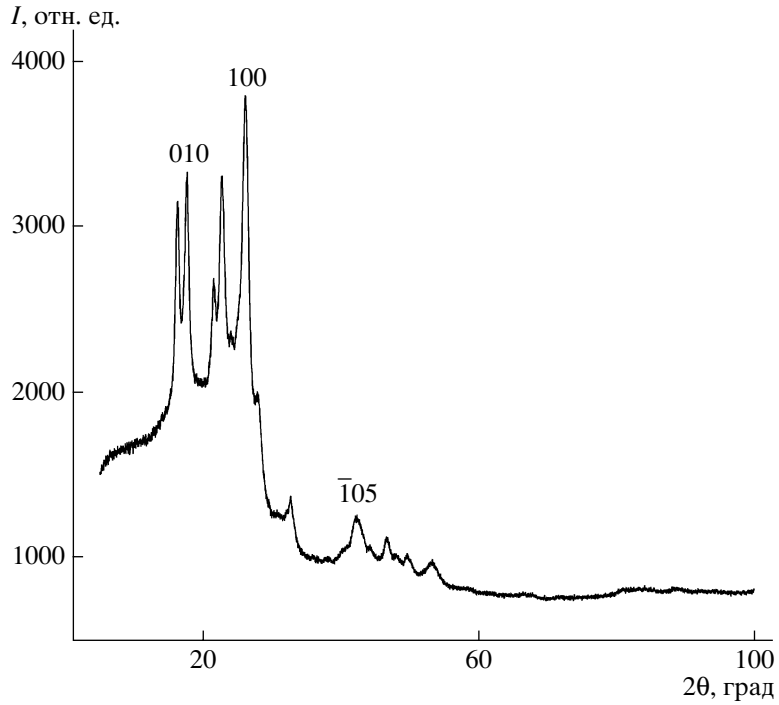


Рис. 1. Дифрактограмма образца ПЭТФ с $M_\eta = 300 \times 10^3$, подвергнутого твердофазной дополиконденсации.

пользовали параметры ячейки ПЭТФ из работы [21]. В результате анализа находили параметры элементарной кристаллографической ячейки и размеры кристаллитов без учета их дефектности, т.е. расчет проводили аналогично анализу одного порядка по методу Шеррера. Одной из целей работы было сопоставление данных, полученных методами Шеррера, Хоземана и Ритвельда. Для этого по программе Peakfit производили компьютерное разделение налагающихся рефлексов в определенных областях дифракции на составляющие.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена типичная дифрактограмма для изученных образцов ПЭТФ, подвергнутых твердофазной дополиконденсации, на примере образца с $M_\eta = 3 \times 10^5$. На рис. 2 (кривая *1*) показан результат обработки экспериментальной кривой, представленной на рис. 1, по методу Ритвельда. Непосредственно под кривой проведена базовая линия *2*, соответствующая вкладу аморфного гало. Серией вертикальных линий 3 отмечено угловое положение всех возможных рефлексов для ПЭТФ (для излучений CuK_α-1 и CuK_α-2), рассматриваемых в аналитической модели, а в нижней части рисунка показана разница между экспериментальной и расчетной кривыми (кривая *4*). Наблюдается хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными данными. На дифрактограмме имеется большое число перекрывающихся рефлексов. Такое обстоятельство существенно затрудняет выделение единичного пика и определения его линейной или интегральной полуширины, необходимых для расчета размера кристаллита по методам Шеррера и Хоземана соответственно. Поэтому мы, воспользовавшись дифрактограммой рис. 2, проводили компьютерное разложение перекрывающихся пиков на составляющие.

Максимальное число одновременно подгоняемых пиков в использованной компьютерной программе равно восьми. И для расчета размера кристаллитов двумя методами экспериментальную дифрактограмму после вычета интенсивности рассеяния от аморфного гало разбивали на три участка. На каждом из них проводили разложение интегральной интенсивности на отдельные пики и находили их полуширину (метод Шеррера) или площадь (метод Хоземана). Исходными параметрами процедуры компьютерной подгонки пиков на экспериментальной кривой являлись угло-

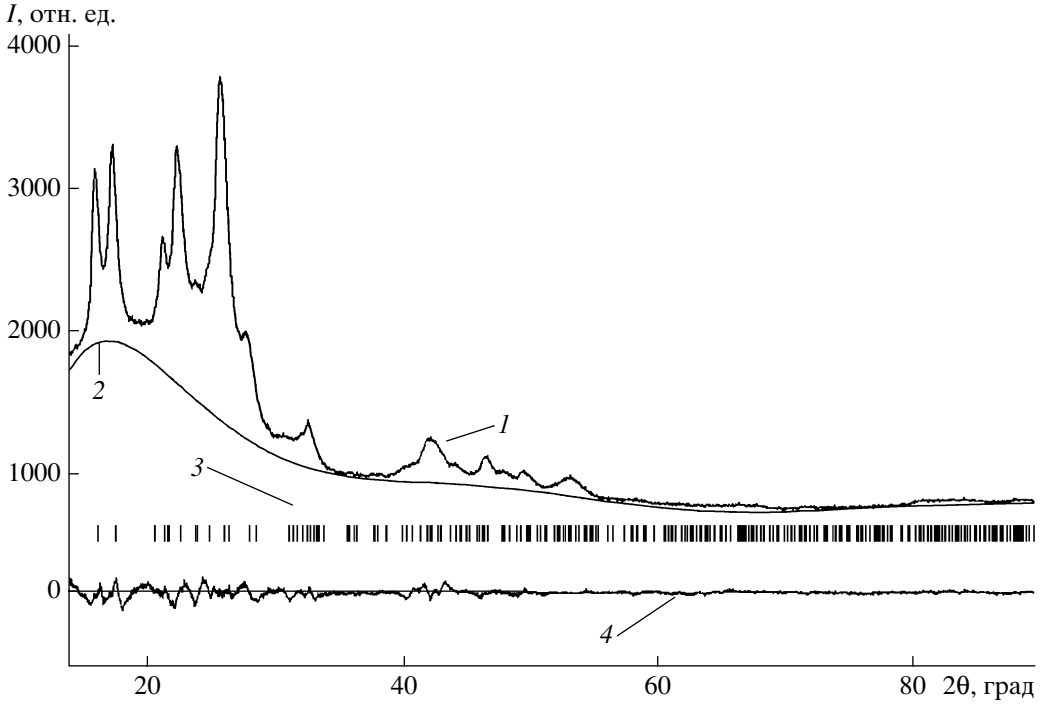


Рис. 2. Результат обработки экспериментальной кривой, приведенной на рис. 1, с помощью метода Ритвельда (*1*); *2* – базовая линия, соответствующая вкладу аморфного гало; *3* – угловое положение всех возможных рефлексов для ПЭТФ (для излучений CuK_α-1 и CuK_α-2), рассматриваемых в аналитической модели, *4* – разница между экспериментальной и расчетной кривой.

вое положение пика, его ширина, интенсивность и форма пика (использовали функцию Пирсона), которые вводились вручную. На рис. 3 показана такая процедура для образца с $M_\eta = 3 \times 10^5$. Типичные размеры кристаллитов определяли по рефлексам 010, 100 и 200, размеры вдоль цепи – по рефлексу $\bar{1}05$, наиболее близко прилегающему к меридиану [18–20]. Угловое положение пиков 010 ($2\theta = 17.7°$), 100 ($2\theta = 26.3°$), $\bar{1}05$ ($2\theta = 42.4°$), 200 ($2\theta = 53.2°$), использовавшихся для расчета размеров кристаллитов, практически не зависело от ММ и соответствовало известным данным для ПЭТФ [21–24]. Как следует из рис. 3а, такой подход не вызывает затруднений при определении параметров рефлекса 010 ($2\theta = 17.7°$), поскольку лишь один пик ($0\bar{1}1$) накладывается на этот рефлекс. На рефлекс 100 ($2\theta = 26.3°$, рис. 3б) накладываются уже два пика (011 и $1\bar{1}1$), что осложняет определение как его линейной, так и интегральной (метод Хоземана) полуширины. На рефлекс $\bar{1}05$ ($2\theta = 42.4°$, рис. 3в), так же, как и в случае рефлекса 100, накладывается два пика.

В табл. 1 приведены результаты обработки рентгенодифракционных данных всеми описанными выше методами, включая определение поперечных размеров кристаллитов D_{100} в направлении, перпендикулярном плоскостям (100), только по одному порядку рефлекса 100; определение размеров кристаллитов D_{100}, паракристаллических искажений g_{100} и искажений, вызванных внутренними напряжениями ($\psi^{-1}_{(0)}$ и ε_{100}) по двум порядкам рефлекса 100 и 200; определение поперечных размеров кристаллитов D_{010} в направлении, перпендикулярном плоскостям (010), только по одному порядку рефлекса; определение продольного (вдоль направления цепи) размера кристаллита только по одному порядку рефлекса $\bar{1}05$.

Все перечисленные данные были получены для трех образцов ПЭТФ с различными ММ, а именно $M_\eta \times 10^{-3} = 45$, 100 и 300.

Анализ результатов табл. 1 показывает, что по мере повышения ММ, достигаемой в процессе длительного ступенчатого отжига в вакууме об-

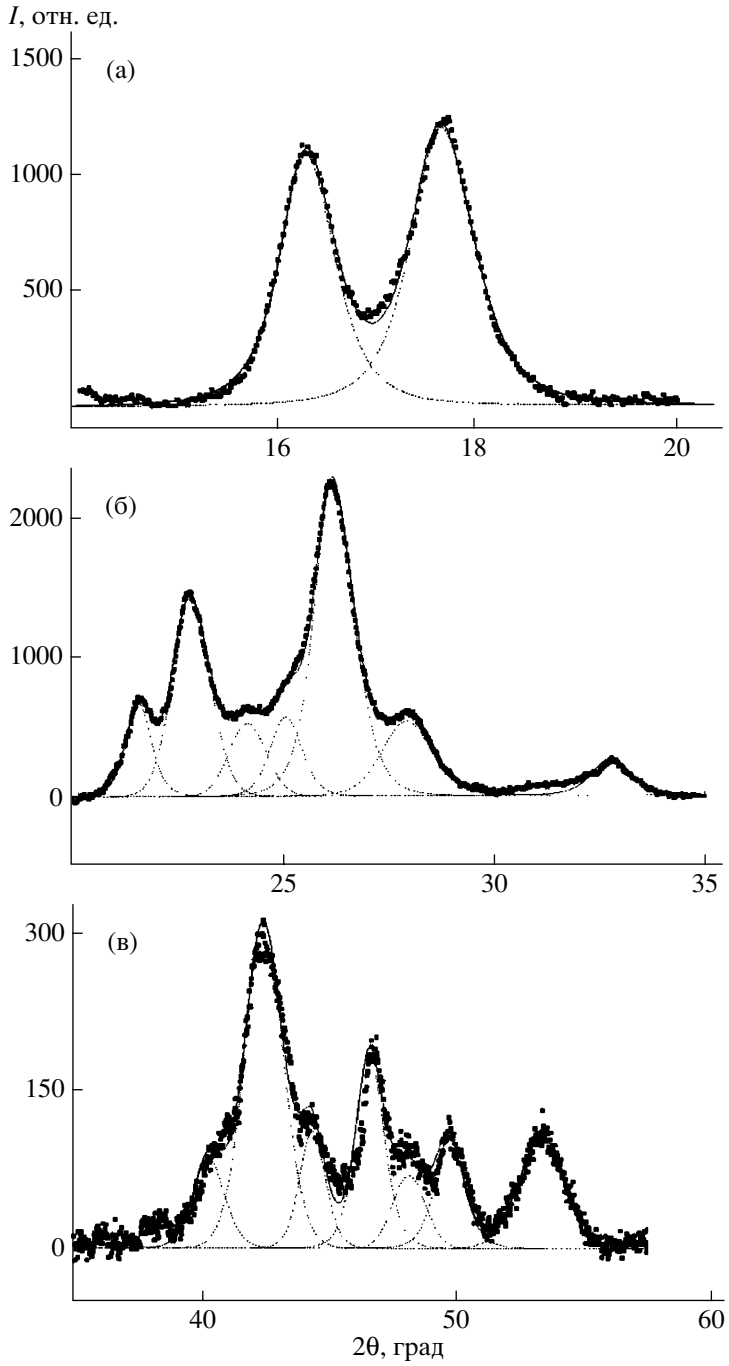


Рис. 3. Результат компьютерного разложения экспериментальной кривой на отдельные рефлексы для ПЭТФ с $M_\eta = 300 \times 10^3$ (на примере метода Шеррера) в диапазоне углов дифракции 14°–20° (а), 20°–35° (б) и 35°–60° (в).

разцов ПЭТФ, увеличиваются как поперечные, так и продольные размеры кристаллитов (области когерентного рассеяния). В принципе это вполне естественно и свидетельствует о совершенствовании метастабильных ламелей в частично кристаллических неориентированных полимерах при отжиге, что наблюдали ранее для многих полимеров [25, 26]. Отметим, что обработка рентгенодифракционных данных разными способами приводит к различающимся значениям размеров кристаллитов. Эти различия меньше всего для величин D_{100}, найденных по одному порядку

Таблица 1. Размеры кристаллитов и их искажения для ПЭТФ в зависимости от ММ

$M_\eta \times 10^3$	Размеры кристаллита D_{100}, рассчитанные по одному порядку (рефлекс 100), Å			Размеры и искажения кристаллита D_{100}, рассчитанные по двум порядкам (рефлексы 100 и 200)						Размеры кристаллита D_{010}, рассчитанные по одному порядку (рефлекс 010), Å			Размеры кристаллита $D_{\bar{1}05}$, рассчитанные по одному порядку (рефлекс $\bar{1}05$), Å		
				Шеррер		Хоземан									
	Ритвельд	Шеррер	Хоземан	D_{100}, Å	ε_{100}, %	D_{100}, Å	$g_{100} \times 10^2$	D_{100}, Å	$\psi^{-1}_{(0)} \times 10^2$	Ритвельд	Шеррер	Хоземан	Ритвельд	Шеррер	Хоземан
45	63	59	61	69	1.35	68	2.2	89	1.8	96	88	83	40	45	43
100	67	66	64	98	1.75	74	2.3	106	2.1	105	94	89	49	48	49
300	77	74	71	120	1.63	91	2.8	200	3.1	122	110	99	58	49	52

рефлекса. Однако в данном случае обычно получают несколько заниженные размеры кристаллитов, поскольку не учитывается вклад в ширину рефлексов от паракристаллических искажений и внутренних напряжений. При таком способе обработки рефлекса 100 размеры кристаллитов возрастают на 16–25% при увеличении ММ (табл. 1). Представляется, однако, что более реалистичны значения, получаемые при анализе рефлексов нескольких порядков. Для ПЭТФ имеется два порядка отражений только для плоскостей (100). Как отмечалось в "Экспериментальной части", при использовании метода Шеррера, искажения в областях когерентного рассеяния связаны с изменениями межплоскостных расстояний из-за наличия внутренних напряжений (величина ε_{100}), которые на 20–30% возрастают при увеличении ММ. Из данных табл. 1 следует, что в этом случае размеры кристаллитов различаются уже в существенно большей степени, на 75% (ср. третью и пятую колонки).

В "Экспериментальной части" отмечалось также, что для полимерных кристаллитов более корректным, по сравнению с методом Шеррера, является обработка рентгенодифракционных данных по методу Хоземана, причем искажения решетки в данном случае могут быть вызваны и паракристаллическими искажениями (g_{hkl}), и внутренними напряжениями ($\psi^{-1}_{(0)}$). Как показано в работах Хоземана [17], однозначно различить вклад от этих двух типов искажений можно лишь при наличии трех порядков отражений, которых, к сожалению, нет в нашем случае. Тем не менее, мы провели обработку двух порядков рефлексов (100 и 200) по методу Хоземана, используя зависимости $\Delta\beta = f(b^2)$ (паракристаллические искажения) и $\Delta\beta = f(b)$ (искажения из-за внутренних напряжений).

Из анализа многочисленных опубликованных данных школы Хоземана, выполненных в основном на образцах ПЭ [27–29], следует, что в большинстве случаев дефекты имеют паракристаллическую природу и в редких случаях обусловлены внутренними механическими напряжениями.

Из данных табл. 1 следует, что размеры кристаллитов D_{100} возрастают от 68 до 91 Å (на ~35%) при повышении ММ. При этом на 27% увеличиваются также паракристаллические искажения. Если же проводить обработку данных, предполагая наличие внутренних напряжений, то оказывается, что размеры D_{100} возрастают очень сильно, в 2.25 раза. При этом значения $\psi^{-1}_{(0)}$ достигают величин $(1.8–3.1) \times 10^{-2}$, что в несколько раз (вплоть до 5 раз) превышает значения, наблюдавшиеся в ПЭ [28]. Поскольку размеры D_{100} (девятая колонка) существенно расходятся со значениями размеров D_{100}, приведенными во второй–пятой и седьмой колонках, а $\psi^{-1}_{(0)}$ в несколько раз превышает литературные данные [28], представляется, что в исследованных образцах ПЭТФ искажения имеют паракристаллическую природу, и на этом основании мы отдаем предпочтение результатам для D_{100} и g_{100}.

Дополнительным аргументом в пользу такого выбора является следующее. Известно, что искажения любой природы в наименьшей степени

увеличивают ширину рефлексов первого порядка, и размеры D_{100}, определенные по двум порядкам дифракции, не должны существенно превышать значения, найденные по одному порядку (при разумных значениях величин искажений). Из табл. 1 следует, что этому положению в наибольшей степени соответствуют данные, рассчитанные по методу Хоземана.

Размеры кристаллитов D_{010} в направлении, перпендикулярном плоскостям (010), получены на основании анализа одного порядка рефлекса 010. В данном случае также наблюдается заметная разница в размерах кристаллитов. Однако с учетом приведенных выше аргументов отдаем предпочтение данным, определенным методом Хоземана (табл. 1).

Продольные (вдоль цепи) размеры кристаллитов были найдены также тремя методами по одному порядку рефлекса $\bar{1}05$. Известно [17], что искажения кристаллитов в направлении вдоль оси молекулы обычно существенно меньше, чем в поперечных к оси молекулы направлениях. Поэтому можно полагать, что найденные размеры $D_{\bar{1}05}$ в табл. 1 близки к истинным размерам кристаллитов. Из таблицы следует, что при повышении ММ продольные размеры также растут (в зависимости от метода расчета – от 8 до 45%). Необходимо отметить, что продольный размер кристаллита (области когерентного рассеяния) может увеличиваться только лишь дискретно на величину, кратную длине мономерного звена, которая для ПЭТФ составляет 10.75 Å [21]. С учетом этого обстоятельства результаты, полученные методом Ритвельда, представляются более реалистичными, поскольку только в этом случае наблюдается ступенчатое возрастание продольного размера кристаллита приблизительно на величину мономерного звена.

Как продольные $D_{\bar{1}05}$, так и поперечные размеры кристаллитов D_{100} и D_{010} остаются сравнительно небольшими, не более 120 Å, несмотря на то, что предельная температура отжига достигала высоких значений ($0.96T_{\text{пл}}^{\text{и}}$, в кельвинах), а длительность отжига доходила до 20 ч (табл. 1). Из данных [30] известно, что большой период в неориентированном ПЭТФ при температуре отжига 240 и 255°C не изменялся при увеличении продолжительности отжига до 166 ч.

Отмеченные особенности поведения ПЭТФ существенно отличаются от видоизменений структуры при отжиге, например, ПЭВП, для которого при сопоставимых условиях отжига (в частности, температуры отжига по отношению к $T_{\text{пл}}^{\text{и}}$) наблюдается двукратное увеличение большого периода и существенное возрастание размеров кристаллитов [25, 26].

Несомненно, что специфика видоизменения структуры при отжиге ПЭТФ в высоком вакууме связана с проведением твердофазной дополиконденсации в результате химических реакций переэтерификации в неупорядоченных прослойках ламелей ПЭТФ. В работе [31] рассмотрены возможные типы реакций, протекающих при взаимодействии концов цепи или конца цепи и складки, в результате которых взамен складок и петель образуется большое число проходных межкристаллитных отрезков макромолекул (двойные–тройные складки). Образование большого числа проходных молекул приводит к заметному снижению торцевой поверхностной энергии и приближению этих величин к значению боковой поверхностной энергии кристаллитов.

Поскольку равновесные размеры и форма кристаллитов определяются соотношением свободных поверхностных энергий различных граней, с термодинамической точки зрения можно полагать, что в данном случае не будет наблюдаться тенденция к заметному увеличению продольного размера кристаллита. Кроме того, образование большого числа (до 15–20% по сечению кристаллита) проходных молекул вместо складок и петель резко снижает возможность переноса массы вдоль молекулы для обеспечения роста кристаллитов. Предложено несколько молекулярных механизмов переноса массы [25], включая перемещение точечных дислокаций (кинков) по Ренекеру, коллективный перескок отрезка молекулы на величину, кратную периоду ячейки, по Петерлину, а также модель “складчатой дислокации” Келлера, приводящей к ступенчатому двукратному увеличению большого периода.

Для реализации всех этих механизмов необходима высокая молекулярная подвижность в кристаллической сердцевине ламелей ПЭТФ. Иссле-

Таблица 2. Молекулярные и физические характеристики исследованных образцов ПЭТФ

$M \times 10^{-3}$	Условия отжига	$T_{пл}$, °C (v = 16 град/мин)	$T_{пл}^{и}$, °C (v = 0)	$D_{\bar{1}05}$, Å	σ_e, эрг/см^2
45	240°C, 30 мин	253	247	40	24.3
100	245°C, 30 мин	260	254	49	23.5
300	245°C, 20 ч	272	266	58	15

дования методом динамической механической спектроскопии [32] на аналогичных высокомолекулярных образцах ПЭТФ показали, что вблизи 100°C активируется интенсивная сегментальная подвижность в неупорядоченных межламелярных прослойках, а при $T > 220$°C – процесс α-релаксации в кристаллитах. Измерения методом ЯМР широких линий обнаружили, что подвижность отрезков молекул в кристаллических сердечниках ламелей ПЭТФ, начиная со 140°C, резко усиливается при повышении температуры [33]. Следовательно, при используемых в настоящей работе температурах отжига 240–245°C мог бы реализоваться любой из перечисленных выше механизмов переноса массы вдоль цепи.

Поэтому нам представляется, что основным фактором, тормозящим процесс увеличения продольного размера кристаллита, является рост числа проходных молекул-связок в процессе твердофазной дополиконденсации ПЭТФ.

Для оценки возможного вклада изменения свободной поверхностной энергии σ_e торцевой грани кристаллита (поверхность складок) в наблюдаемое изменение значения $T_{пл}$ воспользуемся уравнением Томсона–Гиббса, с учетом измеренных значений $D_{\bar{1}05}$ и $T_{пл}^{и}$

$$T_{пл}^{и} = T_{пл}^{\infty}\left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H^0 l \rho_{кр}}\right), \qquad (11)$$

где $T_{пл}^{\infty}$ – температура плавления бесконечно большого кристалла ПЭТФ (553 K [25]), ΔH^0 – энтальпия плавления (140 Дж/г [24]), $l = D_{\bar{1}05}$ – толщина кристаллического сердечника, $\rho_{кр}$ – плотность кристалла. Значения σ_e и параметры, использованные для их расчета, приведены в табл. 2.

Как уже отмечалось выше, длина складки кристаллита должна быть кратной числу мономерных звеньев. Предположим, что несколько занижены экспериментальным значениям $D_{\bar{1}05}$ = = 40, 49 и 58 Å из табл. 2, определенным по одному порядку рефлекса, соответствуют "реальные" значения толщины кристаллитов, состоящих из четырех, пяти и шести мономерных звеньев длиной 10.75 Å, т.е. значения 43, 53.8 и 64.5 Å. В таком случае расчет дает величины σ_e = 26.1, 25.8 и 16.7 эрг/см^2 (или мДж/м^2) соответственно, которые лишь незначительно (на 7–10%) превышают значения σ_e, приведенные в табл. 2.

Как отмечалось во Введении, для ПЭТФ с $M \geq 43 \times 10^3$ наблюдается резкое сужение пика плавления по сравнению с ПЭТФ с $M = 15 \times 10^3$, закристаллизованным при 180°C. По нашему мнению, такое поведение указывает на образование большого числа проходных молекул-связок в полимере с $M = 45 \times 10^3$. Значение $\Delta T_{пл}$ может быть использовано для оценки параметра кооперативности процесса плавления: чем меньше значение $\Delta T_{пл}$, тем более протяженный участок цепи (длиной в несколько раз больше средней толщины кристаллита) одновременно переходит в расплав [13, 14]. Другими словами, данный параметр характеризует меру связанности кристаллитов.

При дальнейшем возрастании ММ от 45×10^3 до 100×10^3 изменение ΔT практически отсутствует [8] и находится в пределах точности измерения на приборе ДСК (±1°C). В то же время, как следует из табл. 2, указанные образцы характеризуются очень близкими значениями σ_e (24.3 и 23.5 эрг/см^2 для $M = 45 \times 10^3$ до 100×10^3 соответственно). Это свидетельствует о близости доли проходных молекул в межкристаллитных областях ПЭТФ с $M = 45 \times 10^3$ и 100×10^3 несмотря на то, что при таком увеличении ММ происходит двукратное возрастание числа проходных молекул вследствие реакции по концам цепей. Следовательно, согласно рассмотренной ранее схеме [31], доля проходных молекул в межкристаллитном пространстве, образованных за счет реакции конец цепи–складка (в результате изменяется

ММР, а среднечисленная ММ остается постоянной), намного больше доли проходных молекул, образованных вследствие реакции конец цепи–конец цепи (только такой процесс приводит к увеличению ММ). Поэтому наблюдаемый рост значения $T_{пл}$ на 7°C при повышении ММ от 45×10^3 до 100×10^3 может быть объяснен лишь увеличением толщины кристаллита на одно мономерное звено.

С дальнейшим ростом ММ от 100×10^3 до 300×10^3 полуширина пика плавления также изменяется слабо и находится в пределах точности метода ДСК, что могло бы указывать на незначительное изменение доли проходных молекул в межкристаллитных областях при таком увеличении ММ. Однако при этом происходит уменьшение значения σ_e от 23.5 до 15 эрг/см^2. Полагаем, что уменьшение свободной торцевой поверхностной энергии кристаллита должно происходить при химической реакции между концом цепи и складкой, принадлежащих двум соседним кристаллитам, на величину, запасенную в складке при ее изгибе в процессе кристаллизации. При химической реакции конец цепи–конец цепи изменения значения σ_e не ожидается, поскольку число складок на поверхности остается одним и тем же. Поэтому уменьшение значения σ_e должно преимущественно определяться трансформацией складки в проходную молекулу.

В терминах σ_e при повышении M от 100×10^3 до 300×10^3 относительное уменьшение числа кристаллографических ячеек, занятых складками (или относительный рост числа кристаллографических ячеек, занятых проходными молекулами), примерно составит (23.5 – 15)/23.5 = 36% (без учета числа проходных молекул, образованных в результате реакции между концами цепи при увеличении ММ).

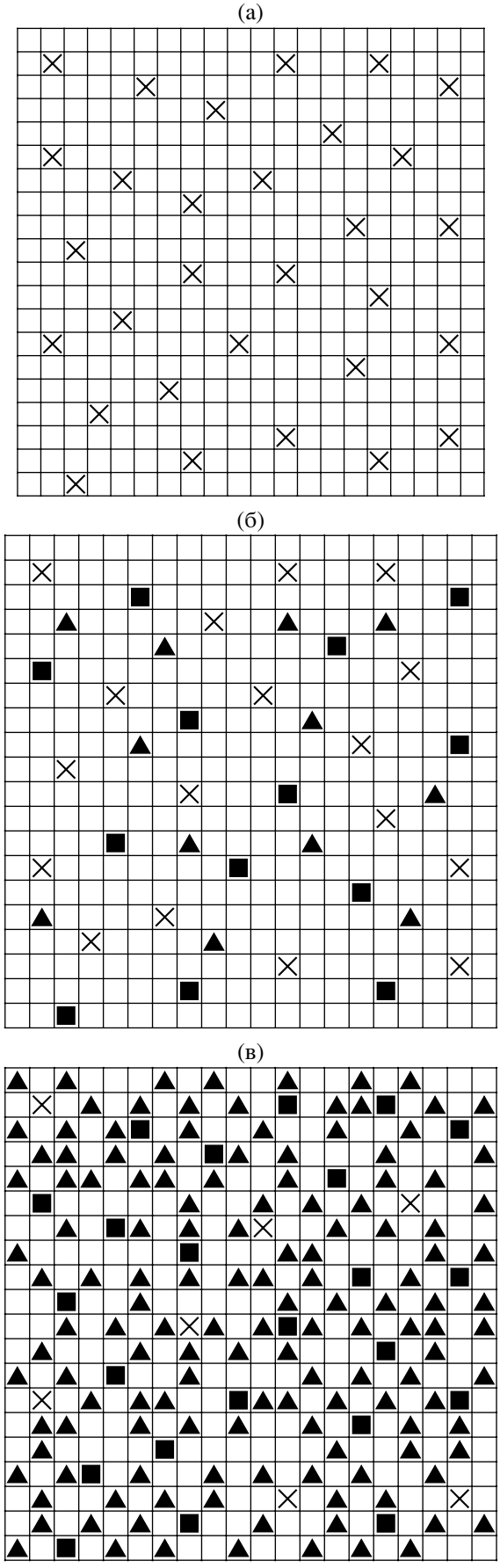


Рис. 4. Схематическое изображение сечения торцевой поверхности модельного кристаллита с числом кристаллографических ячеек 20 × 20 для ПЭТФ с $M_\eta \times 10^{-3}$ = 45 (а), 100 (б) и 300 (в). Светлые квадраты, крестики, темные квадраты и треугольники соответственно обозначают участки цепей, принадлежащие регулярным складкам или петлям, концам цепей, проходным молекулам, образовавшимся в результате реакции конец цепи–конец цепи, и проходным цепям, образовавшимся в результате реакции складка (петля)–конец цепи.

Развитие морфологии в межкристаллитном пространстве при последовательном повышении ММ от 45×10^3 до 100×10^3 и до 300×10^3 схематически представлено на рис. 4. Как и в предложенной ранее модели [31], рассматривается сечение (в направлении, перпендикулярном направлению оси цепей) поверхности модельного кристаллита, в котором размещены 400 сегментов цепей $N_{\text{сеч}}$. Кристаллит разделен на прямоугольные ячейки размером 4.57 × 5.95 Å, которые соответствуют параметрам a и b элементарной ячейки ПЭТФ и представлены в виде квадратиков (для простоты вместо триклинной ячейки анализируется ячейка в форме параллелепипеда). Число молекул M, которые могут быть размещены в таком кристаллите, определяется как

$$M = N_{\text{сеч}}\, l_{\text{к}}/(d_{\text{к}} L_{\text{цепи}}), \qquad (12)$$

где $l_{\text{к}}$, $d_{\text{к}}$ и $L_{\text{цепи}}$ – соответственно толщина кристаллического сердечника, доля цепи, расположенная в кристаллите, и длина цепи. Значение $d_{\text{к}} = K(\rho_{\text{к}}/\rho_{\text{а}})$, где $\rho_{\text{к}} = 1.455$ г/см^3 (плотность кристаллического сердечника) и $\rho_{\text{а}} = 1.335$ г/см^3 (плотность неупорядоченной прослойки) при степени кристалличности $K = 40\%$ (данные ДСК) составит 0.44 для трех рассматриваемых значений ММ. Значение $L_{\text{цепи}} = Pl_{\text{мон}}$, где P и $l_{\text{мон}}$ соответственно обозначают степень полимеризации и длину мономерного звена. Допустим, что $M_\eta \approx M_w$ и $M_w/M_n = 2$. Тогда на основании приведенных ранее аргументов [31], предварительно определив значения $P = M_n/M_{\text{мон}}$ ($M_{\text{мон}}$ – ММ мономерного звена ПЭТФ, численно равная 192) и используя значение $l_{\text{мон}} = 10.75$ Å, получаем $L_{\text{цепи}} = 1260$, 2800 и 8400 Å для ПЭТФ с $M_\eta = 45 \times 10^3$, 100×10^3 и 300×10^3. Подстановка в уравнение (12) полученных значений $L_{\text{цепи}}$, $d_{\text{к}} = 0.44$, $N_{\text{сеч}} = 400$ и $l_{\text{к}} = 43$ (4 мономерных звена), 53.75 (5 мономерных звеньев) и 64.5 Å (6 мономерных звеньев) дает значения $M = 30$ ($M_\eta = 45 \times 10^3$), 17 ($M_\eta = 100 \times 10^3$) и 7 ($M_\eta = 300 \times 10^3$) соответственно. Таким образом, число концов цепей $N_{\text{конц}} = 2M$ по обе стороны каждого из трех рассматриваемых кристаллитов составит 60, 34 и 14, а по одну сторону 30, 17 и 7 соответственно для $M_\eta \times 10^{-3} = 45$, 100 и 300. Участки цепей в кристаллите, продолжением которых являются концы цепей, расположенные в неупорядоченной прослойке, обозначены крестиками на рис. 4. Число проходных цепей между соседними кристаллитами, образованными в результате реакций конец цепи–конец цепи $N_{\text{прох}}^{\text{к–к}}$ и конец цепи–складка (петля) $N_{\text{прох}}^{\text{к–скл}}$ (значения $N_{\text{прох}}^{\text{к–к}}$ и $N_{\text{прох}}^{\text{к–скл}}$ для $M_\eta = 45 \times 10^3$ были приняты равными нулю) определялись следующим образом:

$$N_{\text{прох}}^{\text{к–к}} = N_{\text{конц}}(M_\eta = 45 \times 10^3) - N_{\text{конц}}, \qquad (13)$$

$$N_{\text{прох}}^{\text{к–скл}} = (N_{\text{сеч}} - N_{\text{конц}} - N_{\text{прох}}^{\text{к–к}}) \times \{[\sigma_e(M_\eta = 45 \times 10^3) - \sigma_e]/\sigma_e(M_\eta = 45 \times 10^3)\} \qquad (14)$$

Участки цепей в кристаллите, продолжением которых являются проходные цепи, образованные в результате реакций конец цепи–конец цепи и конец цепи–складка (петля), соответственно обозначены темными квадратиками и треугольниками на рис. 4. Расчет с использованием уравнений (13) и (14) дает значения $N_{\text{прох}}^{\text{к–к}} = 13$ и $N_{\text{прох}}^{\text{к–скл}} = 12$ для $M_\eta = 100 \times 10^3$ (рис. 4б) и значения $N_{\text{прох}}^{\text{к–к}} = 23$ и $N_{\text{прох}}^{\text{к–скл}} = 141$ для $M_\eta = 300 \times 10^3$ (рис. 4в). В соответствии с проведенной оценкой доля участков цепей в кристаллите, продолжением которых является складка или петля (обозначены светлыми квадратиками), в полимерах с $M_\eta \times 10^{-3} = 45$ и 100 составляет ~90% от значения $N_{\text{сеч}}$ (рис. 4а и 4б) и затем резко уменьшается до 57% от значения $N_{\text{сеч}}$ в полимере с $M_\eta = 300 \times 10^3$ (рис. 4в). При этом в последнем случае доля кристаллографических ячеек, занятых проходными цепями, резко возрастает до 41% (а возможно, и до более высоких значений, если для расчета исходить из значений $N_{\text{прох}}^{\text{к–к}} > 0$ и $N_{\text{прох}}^{\text{к–скл}} > 0$ для $M_\eta = 45 \times 10^3$). Такое большое число проходных молекул, связывающих кристаллографические ячейки соседних кристаллитов, существенно "ограничивает" переход участка цепи длиной D_{001} из кристаллита в расплав при плавлении полимера: фактически в расплав переходит более протяженный участок. Таким образом, повышение $T_{\text{пл}}$ на 12°C с увеличением ММ от 100×10^3 до 300×10^3 происходит как путем подрастания толщины кристаллита на 1 мономерное звено, так и вследствие образования большого числа проходных молекул-связок, прежде всего в результате химического взаимодействия конец цепи–складка. Последнее пред-

ставляется разумным при существенном увеличении продолжительности отжига от 0.5 до 20 ч.

В заключение необходимо отметить, что величина σ_e = 15–24.3 эрг/см^2 для изученных образцов ПЭТФ с повышенной ММ заметно меньше как значений σ_e = 140 [34, 35] и 71 эрг/см^2 [36], рассчитанных из анализа кинетики кристаллизации низкомолекулярного изотропного ПЭТФ, так и значения σ_e = 55 эрг/см^2, рассчитанного по уравнению Томсона–Гиббса с использованием значений D_{001}, определенных из измерений в малых углах дифракции для отожженного ориентированного ПЭТФ [37]. В то же время величина σ_e = 15 эрг/см^2 близка к значениям боковой поверхностной энергии σ_{lat} = 13 [34] и 19 эрг/см^2 [36] для выпрямленных участков цепей. Этот факт может быть связан с тем, что доля мостиков-связок в межкристаллитном пространстве существенно превышает долю складок на торцевой поверхности ПЭТФ не только с $M = 300 \times 10^3$, но и с $M = 45 \times 10^3$ и 100×10^3.

Авторы выражают благодарность В.М. Егорову за обсуждение результатов настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Marikhin V.A., Myasnikova L.P., Zenke D., Hirte R., Waigel P.* // Polym. Bull. 1984. № 14. P. 287.
2. *Savitskii A.V., Gorshkova I.A., Phrolova I.L., Shmikk G.N.* // Polym. Bull. 1984. № 12. P. 195.
3. *Петухов Б.В.* Полиэфирные волокна. М.: Химия, 1976.
4. *Коршак В.В., Виноградова С.В.* Гетероцепные полиэфиры. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
5. *Schaaf E., Zimmermann H., Dietzel V., Lohmann P.* // Acta Polymerica. 1981. B. 32. № 5. S. 250.
6. *Симонова М.И., Айзенштейн Э.М., Шевченко В.В.* // Хим. волокна. 1973. Т. 15. № 1. С. 14.
7. *Chang S., Sheu M.-F., Chen S.-M.* // J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. № 10. P. 3289.
8. *Марихин В.А., Милагин М.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 1021.
9. *Wu D., Chen F., Li R., Shi Y.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 22. P. 6737.
10. *Ito M., Takahashi K., Kanamoto T.* // J. Appl. Polym. Sci. 1990. V. 40. № 3. P. 1257.
11. *Tate S., Watanabe Y.* // Polymer. 1995. V. 36. № 26. P. 4991.
12. *Illers K.* // Eur. Polym. J. 1974. V. 10. № 10. P. 911.
13. *Марихин В.А., Берштейн В.А., Егоров В.М., Мясникова Л.П.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1983.
14. *Берштейн В.А., Егоров В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 12. С. 2380.
15. Modern Powder Diffraction / Ed. by Bish D., Post J. Chelsea, Michigan: Mineralogical Society of America, 1989. V. 20.
16. *Langford J.I., Louër D.* // Rep. Prog. Phys. 1996. V. 59. P. 131.
17. *Hosemann R., Bagchi S.N.* Direct Analysis of Diffraction by Matter. Amsterdam: North-Holland Publ. Comp., 1962.
18. *Васильев Д.М.* Дифракционные методы исследования структур. СПб.: Санкт-Петербургский гос. техн. ун-т, 1998.
19. *Вайнштейн Б.Л.* Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
20. *Rietveld H.M.* // Acta Crystallogr. 1966. V. 20. P. 508.
21. *Danbeny R. de P., Bunn C.W., Brown C.J.* // Proc. Roy. Soc. (London). 1954. V. 226. № 1164–1167. P. 531.
22. *Hofmann D., Goeschel U., Walenta E., Geiss D., Philipp B.* // Polymer. 1989. V. 30. № 2. P. 242.
23. *Jungnickel B.-J.* // Angew. Makromol. Chem. 1984. B. 125. № 2064. S. 121.
24. *Ran S., Wang Z., Burger C., Chu B., Hsiao B.S.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 27. P. 10102.
25. *Wunderlich B.* Macromolecular Physics. New York: Acad. Press, 1973. V. 1; 1976. V. 2; 1980. V. 3.
26. *Марихин В.А., Мясникова Л.П.* Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.
27. *Schoenfeld A., Wilke W.* // Kolloid Z. Z. Polym. 1972. B. 250. S. 496.
28. *Hosemann R., Wilke W.* // Makromol. Chem. 1968. B. 118. S. 230.
29. *Martinez-Salazar I., Balta-Calleja F.I.* // Colloid Polym. Sci. 1984. V. 262. P. 361.
30. *Fischer E.W., Fakirov S.* // J. Mater. Sci. 1976. V. 11. № 6. P. 1041.
31. *Бойко Ю.М., Марихин В.А.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 11. С. 1817.

32. *Бойко Ю.М., Марихин В.А., Будтов В.П.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 11. С. 1903.

33. *Егоров Е.А., Жиженков В.В.* // Механика полимеров. 1971. № 1. С. 24.

34. *Rahman M.H., Nandi A.K.* // Polymer. 2002. V. 43. № 25. P. 6863.

35. *Runt J., Miley D.M., Zhang X., Gallagher K.P., McFeaters K, Fishburn J.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 7. P. 1929.

36. *Hwang J.C., Chen C.C., Chen H.L., Yang W.-C.O.* // Polymer. 1997. V. 38. № 16. P. 4097.

37. *Fakirov S., Fischer E. W., Hoffmann R., Schmidt G. F.* // Polymer. 1977. V. 18. № 11. P. 1121.

X-ray Structural Study of Poly(ethylene terephthalate) after Solid-State Postpolycondensation

Yu. M. Boiko[a], K. Ståhl[b], V. A. Marikhin[a], and L. P. Myasnikova[a]

[a] *Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia*

[b] *Department of Chemistry, Building 207, Technical University of Denmark, 2800 Kongens Lyngby, Denmark*

e-mail: yuri.boiko@mail.ioffe.ru

Abstract—The structure of PET samples exposed to multistep annealing below the melting temperature T_m in high vacuum (the so-called solid-phase postpolycondensation) has been studied by wide-angle X-ray diffraction. The sizes of crystallites have been calculated through the analysis of half-widths of corresponding reflections via the Rietveld, Scherrer, and Hosemann methods. As the molecular mass (M_η) of PET is increased from 4.5×10^4 to 3×10^5, the sizes of crystallites increase in three crystallographic directions (100, 010, and 001). An increase in the thickness of the crystal core of a lamella (the fold length in direction $\bar{1}05$) $D_{\bar{1}05}$ from 40 to 58 (the Rietveld method) in the molecular mass range under study is accompanied by a rise in T_m by 19°C. The role of the $D_{\bar{1}05}$ size and intercrystallite tie links formed in the course of postpolycondensation in the rise in T_m with molecular mass is discussed. The free surface energy σ_e of the crystal end face (the surface of folds) has been calculated through the Tomson–Gibbs equation. The values of σ_e for PET samples with $M \times 10^{-3}$ = = 45, 100, and 300 have been estimated as 24.3, 23.5, and 15 mJ/m$_2$, respectively. These values turn out to be comparable with the lateral surface energy of crystallites available from the literature (13–19 mJ/m$_2$). It has been inferred that the proportion of tie bridges in the intercrystallite space is appreciably higher than the proportion of folds on the face end surface of PET with not only $M = 300 \times 10^3$ but also with $M = 45 \times 10^3$ and 100×10^3.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 6, с. 1003–1012

УДК 541.64:539.3:536.4

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ДЕФОРМАЦИИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СКЛОННОСТЬ К МЕЗОМОРФИЗМУ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА В ОРИЕНТИРОВАННЫХ ВОЛОКНАХ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ГЕЛЬ-ФОРМОВАНИЯ[1]

© 2007 г. Е. М. Антипов*, Ю. А. Лебедев*, А. В. Ребров*, С. А. Купцов, П. М. Пахомов***, В. П. Галицин******

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

***Московский государственный педагогический университет
119992 Москва, М. Пироговская ул., 1*

****Тверской государственный университет
170002 Тверь, Садовый пер., 35*

*****Научно-исследовательский институт синтетического волокна
170032 Тверь, Московское ш.*

Поступила в редакцию 30.07.2006 г.
Принята в печать 18.01.2007 г.

Изучены структурные превращения волокна из сверхвысокомолекулярного ПЭ, полученного ориентационной вытяжкой. Использован комплекс методов рентгеноструктурного анализа в больших и малых углах дифракции, фото- и дифрактометрии, а также ДСК в широком интервале температур при поддержании образца в изометрическом состоянии. Прослежена и идентифицирована цепь фазовых превращений и других структурных изменений в процессе ориентационной деформации волокна в широком диапазоне кратности растяжения 1–85 в интервале от комнатной температуры до температуры плавления полимера.

ВВЕДЕНИЕ

Согласно современным теоретическим представлениям, необходимыми и достаточными условиями возникновения мезоморфизма в веществе является наличие анизотропии формы и жесткости молекул. Эти условия действительно "прекрасно работают" для таких классов хорошо известных мезоморфных состояний, как жидкие и пластические кристаллы.

Между тем, в последние два-три десятилетия, вопреки сложившимся представлениям, в гибкоцепных системах, макромолекулы которых не содержат мезогенных групп, обнаружены мезофазы, обладающие 1*D*- или 2*D*-элементами дальнего позиционного порядка, ориентационной упорядоченностью и конформационным беспорядком. Подобные мезоморфные структуры, называемые кондис-кристаллами (B. Wunderlich) или колончатыми мезофазами (G. Ungar), наблюдали для нескольких классов гибкоцепных высокомолекулярных соединений, таких как полиорганосилоксаны, полиорганофосфазены, поликарбосиланы, ПТФЭ и его производные, некоторые полидиены и т.д. [1–3].

Одним из ярких представителей мезофазных полимеров этого типа является ПЭ, для которого известны термотропно-баротропная [1] и термотропно-механотропная [4] разновидности мезоморфизма. Именно этот мезоморфный полимер выбран в настоящей работе в качестве основного объекта исследования, целью которого было выявление способности к мезоморфизму сверхвысокомолекулярного ПЭ в высокоориентированных волокнах на его основе, изготовленных методом гель-формования, с кратностью ориентационной

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32088, 06-03-32609-а, 06-03-08111-офи).

E-mail: antipov@ips.ac.ru (Антипов Евгений Михайлович).

вытяжки λ, варьирующейся в широком диапазоне от 1 до 85.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения проводили на отечественном автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (съемка в режиме "на прохождение", никелевый фильтр на первичном пучке). Использовали излучение CuK_α (длина волны 0.154 нм). Измерения вели в интервале дифракционных углов $2\theta = 1°–50°$, для выявления слабых рефлексов запись спектров осуществляли поступенчато с большими временами накопления. Периодически для проверки правильности юстировки гониометра проводили запись эталона (монокристалл пентаэритрита). Полученные от каждого образца дифрактограммы обрабатывали при помощи программы Microcal Origin 6.0 для определения значений d_{hkl}.

Фоторентгенограммы регистрировали на установке "Rigaku Rotaflex R-200" (Япония) с переменной геометрией, позволяющей производить съемку в больших и малых углах дифракции и снабженной 12-кВт-генератором рентгеновского излучения с вращающимся анодом (излучение CuK_α, графитовый монохроматор на первичном пучке). В качестве системы регистрации использовали двухмерный позиционно-чувствительный детектор "Bruker AG" (Германия).

Площадь брэгговских рефлексов определяли интегрированием соответствующих областей на текстур-рентгенограммах в радиальном направлении и по азимуту. Сначала находили общую площадь аморфной и кристаллической составляющих (за вычетом некогерентного рассеяния), затем измеряли интегральную интенсивность пиков, принадлежащих кристаллической фазе. Площадь аморфного гало (интегральную интенсивность измеряли по всему дебаевскому кольцу) определяли как разность общей и кристаллической составляющих.

За кристаллическую составляющую ПЭ принимали сумму интегральных интенсивностей рефлексов с индексами 110 и 200. Поскольку, учитывая данные работы [5], максимумы с другими индексами вносят незначительный вклад в рассеяние на кристаллической составляющей, в расчетах их не учитывали.

Из-за текстурного фактора в ряде случаев соотношение интегральных интенсивностей пиков 110 и 200 разных образцов изотропного ПЭ заметно отличались друг от друга. Соотношение интенсивностей рефлексов 110 : 200 у нетекстурированного ПЭ составило ~3.2. Согласно работе [6], для всех образцов текстурный фактор корректировали по формуле

$$\frac{I_{110}}{I_{200}}A^2 = 3.2,$$

где A – коэффициент, обеспечивающий выполнение приведенного соотношения.

Количественный рентгеновский фазовый анализ проводили по методике Германса–Вейдингера [5]. Для образцов с различным соотношением площадей кристаллических рефлексов и аморфного рассеяния, снятых при одинаковых условиях, определяли значения их интегральных интенсивностей и строили зависимости интенсивности кристаллической фазы от интенсивности аморфной. Если принять, что коэффициент рассеяния кристаллической составляющей по оси ординат равен единице, то коэффициенты рассеяния аморфных компонентов можно определить по отрезкам, отсекаемым на оси абсцисс. Таким образом, котангенс угла наклона построенной прямой есть отношение долей рассеяния, отвечающих аморфной и кристаллической фазам. Зная коэффициенты рассеяния каждой фазы, можно определить ее массовую долю:

$$x = \frac{k_x I_x}{\sum_{i=1}^{N} k_i I_i}$$

Здесь x – массовая доля фазы в образце, I_x – интегральная интенсивность этой фазы, k_x – относительный коэффициент рассеяния данной фазы, I_i – интегральная интенсивность рассеяния i-й фазы, k_i – относительный коэффициент рассеяния i-й фазы, N – число фаз в системе.

Фазовые превращения по температурной шкале регистрировали методом ДСК на установке DSC-30 (Швейцария) при скорости нагревания–охлаждения 10 К/мин. Использовали навески до 20 мг, помещенные в герметичные стандартные

Таблица 1. Данные ДСК для температур фазовых превращений при нагревании ориентированных волокон ПЭ в изометрических условиях и их некоторые рентгенографические характеристики

λ	T_1, °C	T_2, °C	T_3, °C	L_{002}, нм	$\chi_{ДСК}$, %
1.0	–	137	–	10	73.0
1.9	–	137	–	12	71.6
5.7	–	139	–	13	70.9
6.6	–	140	–	16	74.0
11.5	143	149	162	17	75.9
13.4	143	150	161	18	76.1
15.5	143	151	160	19	77.1
18.4	143	152	160	20	77.8
19.1	143	153	159	20	78.0
20.0	143	153	158	20	78.5
28.4	143	154	158	21	79.2
31.4	143	155	157	21	79.9
33.6	143	156	158	21	80.6
41.4	144	157	158	22	84.5
55.0	144	157	158	24	88.2
75.0	145	157	158	23	92.0
85.7	145	157	158	22	94.9

Примечание. T_1 – температура плавления моноклинной фазы ПЭ; T_2 – температура фазового перехода кристаллиты с выпрямленными цепями – ромбические кристаллы ПЭ с выпрямленными цепями в 2*D*-мезоморфное состояние с псевдогексагональной структурой; T_3 – температура плавления мезофазы с образованием истинного расплава; L_{002} – продольный размер кристаллитов; $\chi_{ДСК}$ – степень кристалличности.

капсулы; для избежания влияния предыстории образец использовали для измерений один раз.

Измерения проводили при постоянной длине образца (в изометрических условиях), для чего применяли жесткий каркас из металлической пластины размерами 4.0 × 2.0 × 0.5 мм с широкими пропилами по концам в виде двузубой вилки глубиной 0.5–1.0 мм. Нить наматывали вдоль пластины, а затем туго обматывали тонкой медной проволокой в поперечном направлении. Приготовленный образец заворачивали в алюминиевую фольгу, причем одну сторону упаковки уплотняли для лучшего контакта с держателем образца.

Образцы сверхвысокомолекулярного ПЭ (M_w = 1.9 × 10^6 производства Открытого акционерного общества "Томскнефтехим") различались кратностью растяжения (табл. 1). Исследовали нити из набора моноволокон (часть из них со структурой ксерогелей), предоставленных в готовом виде Федеральным государственным унитарным предприятием "Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического волокна". Полифиламентную (240 филаментов) нить ПЭ с различной кратностью вытяжки получали методом гель-формования из 3%-ного раствора полимера в вазелиновом масле (жидкий парафин) на опытной установке, описанной в работе [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование волокон ПЭ рентгеновским фотометодом в больших и малых углах дифракции

На рис. 1 представлены фоторентгенограммы, зарегистрированные в больших и малых углах дифракции соответственно при комнатной температуре для волокон ПЭ, указанных в табл. 2.

Таблица 2. Некоторые рентгенографические характеристики выборочных волокон ПЭ

λ	Размер кристаллитов, нм					Параметры элементарной орторомбической ячейки, нм			$\chi_{X\text{-ray}}$, %	Степень ориентации	
	2θ ~ 19.5°	110	200	020	002	*a*	*b*	*c*		$\langle\cos^2\varphi\rangle$	$f_{(hkl)}$
Порошок	–	12	15	13	10	0.743	0.495	0.255	40	–	–
Ксерогель	–	18	18	17	13	0.743	0.496	0.255	60	–	–
1.9	–	16	18	17	–	0.745	0.497	–	48	–	–
18.4	16	13	14	15	20	0.742	0.496	0.255	44 (45)	0.8823	0.8235
31.4	11	15	16	14	21	0.740	0.496	0.255	52 (54)	0.8746	0.8119
41.4	30	18	15	15	20	0.742	0.496	0.255	75 (75)	0.9034	0.8550
85.7	18	20	18	15	22	0.745	0.498	0.255	78 (79)	0.9283	0.8925

Примечание. Степень кристалличности $\chi_{X\text{-ray}}$ определяли по экваториальным дифрактограммам при комнатной температуре. В скобках указана степень кристалличности без учета вклада рефлекса с угловым положением 2θ ~ 19.5°. Параметры ячейки определены по рефлексам с индексами Миллера 200, 020 и 002.

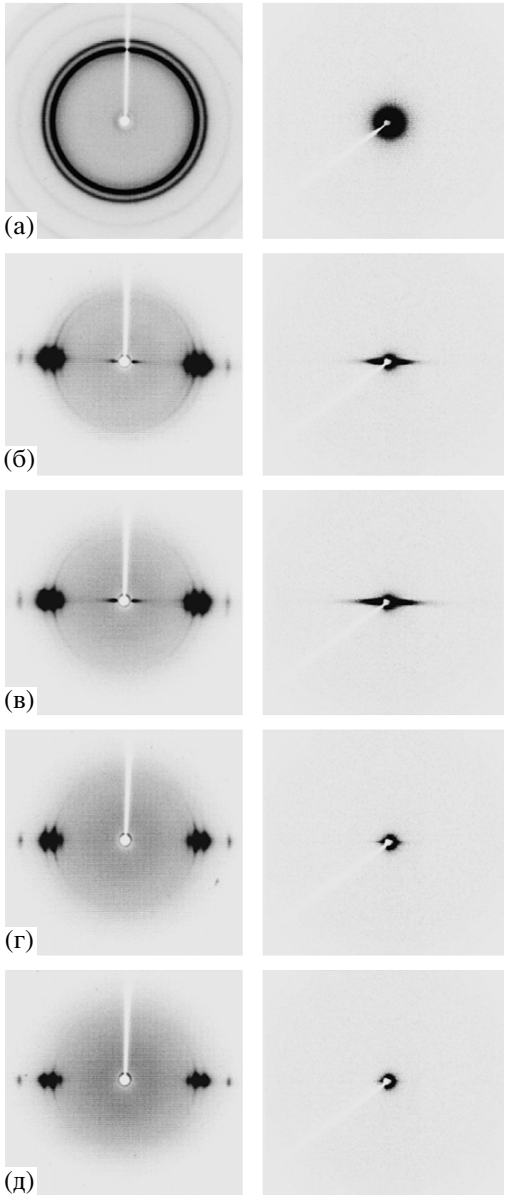


Рис. 1. Фоторентгенограммы волокон ПЭ, зарегистрированные в больших и малых углах дифракции для образцов $\lambda = 1.9$ (а), 18 (б), 31 (в), 41 (г), 85 (д). Ось волокна направлена вертикально.

При малой кратности вытяжки, до момента образования шейки ($\lambda \sim 5$), материал остается изотропным (рис. 1а). Об этом свидетельствует равномерное распределение интенсивности по дебаевским кольцам с типичной для кристаллической фазы ПЭ ромбической решеткой.

Однако уже при средних величинах кратности вытяжки $\lambda \sim 5$–12 (рис. 1б) картина рассеяния резко меняется и становится типичной для полимера с хорошо выраженной *C*-осевой текстурой. Необычно наличие на экваторе рентгенограммы в больших дифракционных углах в дополнение к основным брэгговским рефлексам ромбического ПЭ (110) и (200) хорошо разрешаемого экваториального максимума с угловым положением $2\theta \sim 19.5°$. Впервые такой максимум был описан в работе [8]. Данный рефлекс однозначно указывает на наличие в системе третьей фазы, причем ее доля в материале в количественном отношении соизмерима с долей ромбических кристаллитов полимера, хотя и существенно меньше последней.

Согласно литературным данным, это может быть либо моноклинная кристаллическая решетка ПЭ [9], возникающая, как правило, при больших сдвиговых напряжениях в системе и исчезающая (плавящаяся) выше 108°C, т.е. за два-три десятка градусов до плавления "обычных" ромбических кристаллитов ПЭ, либо низкотемпературная форма мезофазы [10]. В последнем случае этот рефлекс должен при нагревании образца в изометрических условиях трансформироваться в мощный (100) рефлекс высокотемпературной формы 2*D*-псевдогексагональной мезоморфной структуры полимера [4, 10].

Необходимо также отметить существование помимо высокоориентированной фракции макромолекул в кристаллической фазе наличие значительной доли относительно разориентированных цепей полимера в волокне. Доказательство их существования – наличие на широкоугловой рентгенограмме (рис. 1б) "дуг-крыльев", интенсивность которых распределена по азимуту вдоль дебаевских колец. Последние накладываются на относительно узкие экваториальные рефлексы, отвечающие рассеянию на высокоориентированной фракции. Особенно ярко это видно для рефлекса (110). Для "неизвестного" рефлекса с угловым положением $2\theta \sim 19.5°$ такого не наблюдается.

Согласно работе [11], разориентированная составляющая представляет собой внутрифибриллярную переходную область между кристаллической и аморфной (жидкоподобной) фазами полимера. Она локализована преимущественно на торцах кристаллитов и является как бы "продолжением" ромбической решетки ПЭ, но с повышенным содержанием дефектов, таких как фрагменты напряженных проходных цепей, петли, концы цепей, поры и т.д.

С этой точки зрения полученные экспериментальные данные можно трактовать следующим образом. По мере увеличения кратности вытяжки продольный размер кристаллитов должен возрастать за счет перемещения фронта кристаллизации (переходной области на торце кристаллитов) вглубь аморфной прослойки вплоть до полного поглощения последней при предельно высоких значениях кратности растяжения. Это отвечает практически полной кристаллизации бывших аморфных областей, которые, однако, по-прежнему остаются зоной скопления дефектов, вытесняемых совершенным кристаллитом на поверхность. Следует ожидать, что наличие в полимере дефектных закристаллизованных областей приведет к радиальному уширению экваториальных рефлексов на рентгенограмме и к азимутальному их размытию вследствие повышенной разориентации участков цепей в указанных зонах. Именно данный эффект, как оказалось, наблюдается в действительности для исследуемых образцов ПЭ при средних степенях деформации.

При увеличении λ существенно изменяется и малоугловая рентгенограмма ПЭ (рис. 1б). Помимо отчетливо выраженной ориентации, что естественно для сильно деформированного материала, на экваторе рентгеновской картины наблюдается мощное диффузное рассеяние, возникающее из-за хорошо развитой пористости в образце. Характерный вид экваториальных "усов" свидетельствует о том, что поры имеют резко выраженную анизотропию формы с продольной осью, ориентированной вдоль оси волокна и очень малыми (1–10 нм) поперечными размерами. Продольные размеры пор могут достигать долей микрона.

Структура ориентированного ПЭ при относительно малых ($\lambda < 10$) и средних ($10 < \lambda < 40$) кратностях вытяжки существенно различна. При относительно низких величинах деформации – это обычная фибриллярная структура частично кристаллического полимера; при средних система состоит из кристаллической (80%), внутрифибриллярной ориентированной (до 15%) и изотропной (до 5%) аморфных компонент. С увеличением кратности вытяжки в указанном выше интервале дефектность кристаллической решетки возрастает незначительно, тогда как степень кристалличности заметно повышается. Однако валовая плотность материала в целом существенно снижается, так как система становится пористой. Азимутальное размытие и сложный характер экваториальных рефлексов указывает на сосуществование высокоориентированных кристаллов с выпрямленными цепями и относительно разориентированных кристаллитов, образовавшихся в результате кристаллизации внутрифибриллярных аморфных областей.

Действительно, увеличение кратности вытяжки до $\lambda = 30$ (рис. 1в) приводит к повышению степени ориентации макромолекул, проявляющемуся в уменьшении азимутальной полуширины экваториальных рефлексов, а также к докристаллизации внутрифибриллярных аморфных прослоек. Об этом свидетельствует сначала уменьшение, а затем при $\lambda = 40$ (рис. 1г) полное исчезновение низкоориентированной фракции (исчезновение "дуг-крыльев" на экваторе рентгенограммы). На картинах рассеяния образцов с высокими λ (рис. 1г и 1д) "дуг-крыльев" практически нет.

Эволюция малоугловых рентгенограмм при этом выглядит следующим образом (рис. 1б–1д). При повышении λ от 20 до 30 пористость системы качественно остается неизменной. Лишь размеры пор изменяются: в продольном направлении они растут, в поперечном продолжают несколько уменьшаться. При увеличении λ до 40 ситуация разительно меняется: пор становится гораздо меньше уже при $\lambda = 40$, а при достижении более высоких значений $\lambda \geq 40$ они практически полностью исчезают.

Исследование волокон сверхвысокомолекулярного ПЭ дифрактометрическим рентгеновским методом в больших и малых углах дифракции

Количественные характеристики определяли по экваториальным и меридиональным дифрактограммам, типичный пример которых приведен на рис. 2. Рассчитанные по ним рентгенографические характеристики суммированы в табл. 2.

Параметры элементарной ячейки *a*, *b* и *c* с ростом λ практически не меняются. Поперечные размеры кристаллитов при увеличении степени деформации вплоть до $\lambda \sim 35$ остаются практически неизменными (~12–20 нм), тогда как продольные заметно возрастают, приближаясь к 25 нм. Это указывает на увеличение длины складки в системе, с одной стороны, и на продвижение фронта кристаллизации вглубь внутрифибриллярной

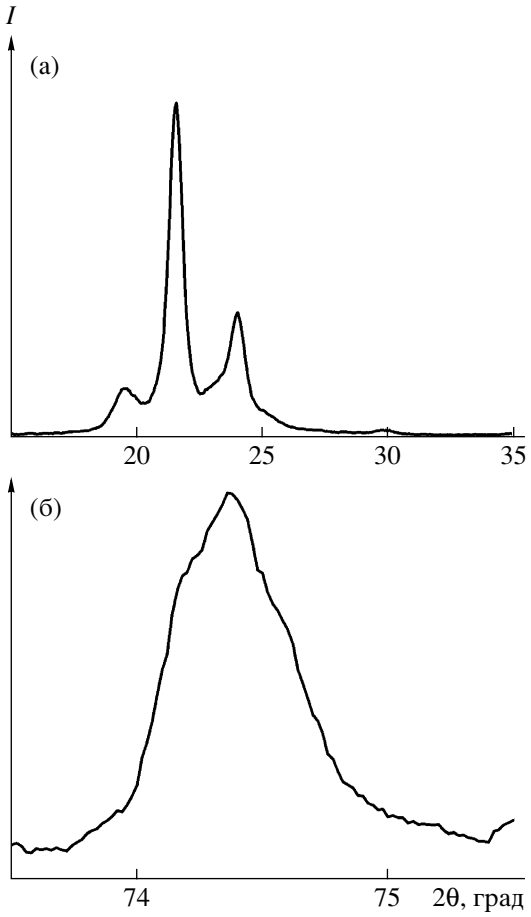


Рис. 2. Типичные экваториальная (а) и меридиональная (б) дифрактограммы волокна ПЭ.

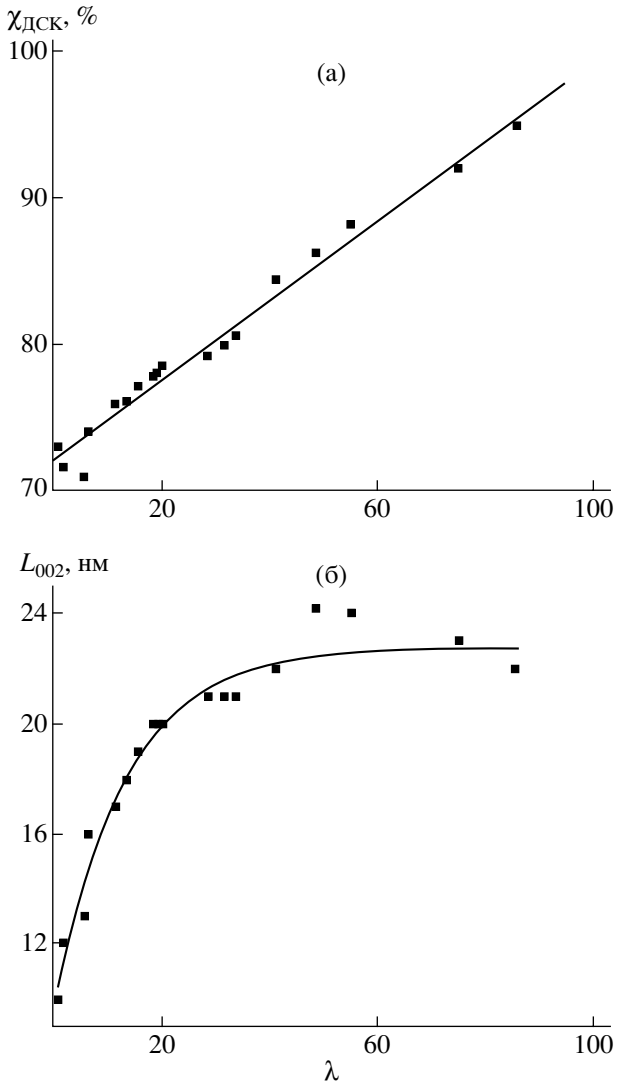


Рис. 3. Зависимости степени кристалличности $\chi_{ДСК}$ (а), определенной по данным ДСК, и продольных размеров кристаллитов L_{002} (б), полученных по результатам рентгеноструктурного анализа, от кратности вытяжки λ волокон ПЭ.

аморфной фазы, с другой. Зависимость азимутальной ширины экваториальных рефлексов носит ярко выраженный экстремальный характер. Разориентация кристаллитов сначала возрастает, а после достижения λ ~ 25 уменьшается, что, на наш взгляд, свидетельствует об образовании кристаллических областей внутрифибриллярного характера (бывшие аморфные прослойки). Как уже отмечалось выше, форма рефлексов становится сложной: на узкие точечные пики, соответствующие рассеянию высокоориентированного материала, налагаются несколько размытые по дебаевским кольцам максимумы, отвечающие рассеянию на более разориентированных кристаллических участках. При дальнейшем росте кратности вытяжки фактор ориентации f_{hkl} непрерывно увеличивается (табл. 2).

С учетом совокупности результатов для всех образцов, представленных в табл. 1, был построен график зависимости степени кристалличности, рассчитанной по данным ДСК по отношению измеренной (общей для всех пиков) теплоты плавления ΔH_m к энтальпии плавления равновесного, совершенного монокристалла ПЭ (ΔH_0 = 293 Дж/г) [12], который приведен на рис. 3а. Степень кристалличности χ монотонно возрастает по мере увеличения деформации образца, достигая при предельных кратностях вытяжки величин, близких к 100%. Это означает, что кристаллическая фаза приобретает сплошность путем поглощения бывших аморфных прослоек, плотность упаковки которых непрерывно растет с повышением степени деформации. Однако валовая плотность

образца, начиная с $\lambda \sim 10$, резко падает, достигая при $\lambda \sim 25$ аномально низкого (ниже плотности расплава ПЭ) значения 0.795 г/см^3. Единственный вывод, который может быть сделан из этого факта, следующий: полимер при высоких степенях растяжения становится пористым. Это заключение хорошо коррелирует с данными малоуглового рентгеновского анализа, описанными выше.

С учетом совокупности результатов для всех образцов, представленных в табл. 1, был также построен (рис. 3б) график зависимости продольных размеров кристаллитов, рассчитанных по меридиональному рефлексу (002). Как видно, продольные размеры кристаллитов при увеличении кратности вытяжки λ выходят на плато, стремясь к значению порядка 25 нм. Возникает закономерный вопрос, а куда, собственно, "подевался" большой период у исследуемых образцов? Особенно это касается волокон со средними кратностями растяжения.

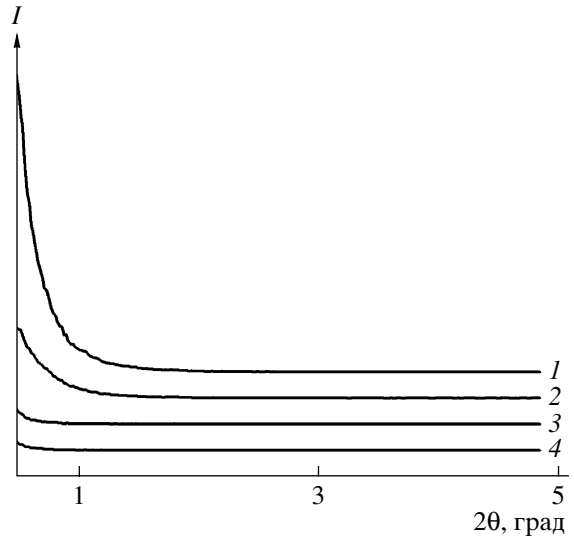


Рис. 4. Малоугловые дифрактограммы, зарегистрированные для волокон ПЭ на установке с разрешением 10 угловых минут (30 нм). $\lambda = 31$ (*1*), 18 (*2*), 41 (*3*) и 85 (*4*).

Разрешение метода малоуглового рассеяния, использованного в настоящей работе, составляет 30 нм (или 10 угловых минут). В пределах данной величины большой период не был обнаружен ни для одного из исследованных образцов (рис. 4). Такому результату могут быть два объяснения: большой период у системы существует, но разрешения установки не хватает для его регистрации; большой период отсутствует в принципе. Это может случиться, когда электронная плотность аморфных областей ρ_a становится близкой соответствующей величине для кристаллитов $\rho_к$, значение $\Delta\rho = \rho_к - \rho_a$ стремится к нулю, и из-за отсутствия достаточного контраста максимум, отвечающий большому периоду, не наблюдается при сколь угодно малых дифракционных углах на рентгенограмме.

Однозначно установить, которая из двух возможностей "работает", в данном случае невозможно.

Исследование волокон ПЭ методами дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа в широком температурном интервале

Первое, что предстояло выяснить с помощью температурных измерений – какова природа третьей фазы, обнаруженной для всех исследуемых волокон ПЭ и характеризующейся наличием на экваторе рентгенограммы брэгговского максимума с угловым положением $2\theta \sim 19.5°$.

Прежде всего, было проведено сравнение двух дифрактограмм волокон ПЭ с $\lambda = 55$ [8], зарегистрированных при комнатной температуре до и после отжига образца при 140°C в изометрических условиях. Как отмечено выше, можно предложить два альтернативных объяснения: третья фаза может быть либо моноклинной кристаллической решеткой ПЭ, плавящейся при нагревании выше 100°C, либо низкотемпературной формой колончатой мезофазы. Если верно первое предположение, то после отжига образца при 140°C и последующего охлаждения рефлекс с угловым положением $2\theta \sim 19.5°$ должен исчезнуть. Если верна вторая гипотеза, то при нагревании будет наблюдаться переход слабого по интенсивности рефлекса в мощный брэгговский максимум (100) 2*D*-псевдогексагональной мезофазы. При этом в момент превращения, как и при всяком фазовом переходе первого рода, межплоскостное расстояние d_{100}, отвечающее этому рефлексу, должно изменяться скачком.

Анализ полученных данных показал, что после отжига при 140°C рефлекс не исчезает, хотя его интенсивность заметно уменьшается. Казалось бы, версия о моноклинной структуре новой фазы отпадает. Остается второй вариант, для проверки которого была проведена серия экспериментальных рентгеновских измерений при по-

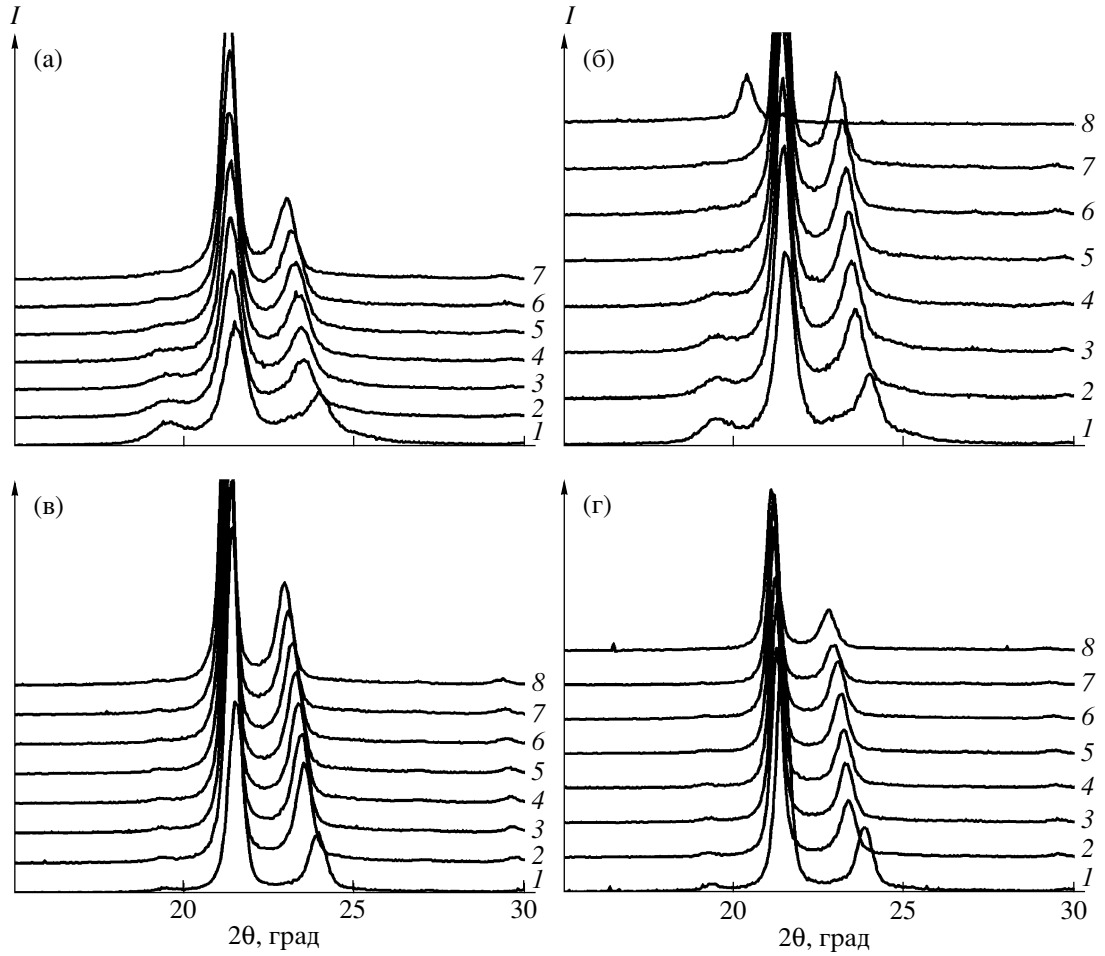


Рис. 5. Дифрактограммы волокон ПЭ с λ = 18 (а), 31 (б), 41 (в), 85 (г), зарегистрированные при повышенных температурах при ступенчатом нагревании образца до 170°C в изометрических условиях. *T* = 20 (*1*), 100 (*2*), 110 (*3*), 120 (*4*), 130 (*5*), 140 (*6*), 150 (*7*) и 160°C (*8*).

вышенных температурах. При этом образец поддерживали в изометрических условиях, предотвращая усадку в процессе нагревания.

Анализ температурных кривых рассеяния (экваториальные дифрактограммы), представленных на рис. 5, позволяет придти к следующим заключениям:

Волокна с относительно небольшой кратностью вытяжки (λ < 12) при нагревании в изометрических условиях плавятся (как следствие, наступает разрыв образца) при относительно низких температурах – до 140°C (рис. 5а). При этом рефлекс с угловым положением 2θ ~ 19.5° сохраняется на рентгенограмме вплоть до температуры разрыва, хотя и уменьшается по интенсивности по мере нагревания.

Волокна с относительно большой кратностью вытяжки (λ ≥ 35) при нагревании в изометрических условиях также плавятся (как следствие, наступает разрыв образца), однако, напротив, при относительно высоких температурах, достигающих 165°C (рис. 5в, 5г). Отметим, что рефлекс с угловым положением 2θ ~ 19.5° сохраняется на рентгенограмме вплоть до 145°C, хотя его интенсивность монотонно уменьшается почти до полного исчезновения при достижении температуры 145°C.

Только волокна при средней кратности вытяжки (λ = 12–40) при нагревании в изометрических условиях демонстрируют двуступенчатое плавление перед тем, как наступает разрыв образца, связанный с его истинным плавлением и переходом в состояние изотропной жидкости (рис. 5б). При 150°C на экваторе рентгенограммы еще наблюдаются "полноценные" рефлексы (110) и (200) ромбической кристаллической фазы ПЭ, тогда как уже при 160°C от ромбических кри-

сталлитов не остается и следа, а взамен на экваторе появляется хорошо выраженный основной рефлекс (100) 2*D*-псевдогексагональной мезофазы (согласно данным ДСК (табл. 1), температура фазового перехода 158°C).

Рефлекс с угловым положением 2θ ~ 19.5° и в данном случае сохраняется на рентгенограмме вплоть до 145°C, хотя при этом монотонно уменьшается как по интенсивности (вплоть до нулевой в момент фазового превращения), так и по угловому положению (от 2θ ~ 19.5° при комнатной температуре до ~19.0° при 158°C), что соответствует изменению межплоскостного расстояния d_{100} от 0.455 до 0.467 нм.

На рис. 5б отчетливо видно, что угловое положение 2θ в момент превращения изменяется скачком. Казалось бы, этим однозначно доказывается, что изначально "неизвестная" третья фаза есть не что иное, как низкотемпературная форма 2*D*-псевдогексагональной мезофазы, что и было одним из двух альтернативных предположений, высказанных выше. Между тем, имеется одно противоречие.

Если все действительно так, т.е. при нагревании образца в момент фазового превращения ромбический кристалл–псевдогексагональная мезофаза низкотемпературная форма мезоморфной фазы переходит в высокотемпературную, то межплоскостное расстояние действительно должно измениться скачкообразным образом. Однако величина d_{100} при этом должна возрасти (плотность системы выше температуры фазового перехода становится, как правило, меньше, а не больше). В нашем же случае, как оказалось, хотя скачок безусловно имеет место, однако направлен как бы "в другую сторону": значение d_{100} в момент перехода не увеличивается, а уменьшается с 0.467 до 0.433 нм.

Кроме того, как показано выше, третья фаза полностью плавится при 145°C, а первое наблюдение основного рефлекса колончатой мезофазы имеет место при существенно более высокой температуре.

Таким образом, идентифицировать третью фазу, как низкотемпературную форму 2*D*-псевдогексагональной мезофазы [10], можно лишь весьма условно. Правда, здесь уместно обратить внимание на то, что подобные сюрпризы природа уже преподносила. Достаточно вспомнить, например, фазовое превращение лед–вода или плавление кристаллов висмута, когда при переходе низкотемпературной фазы в высокотемпературную наблюдается увеличение, а не традиционное уменьшение плотности системы.

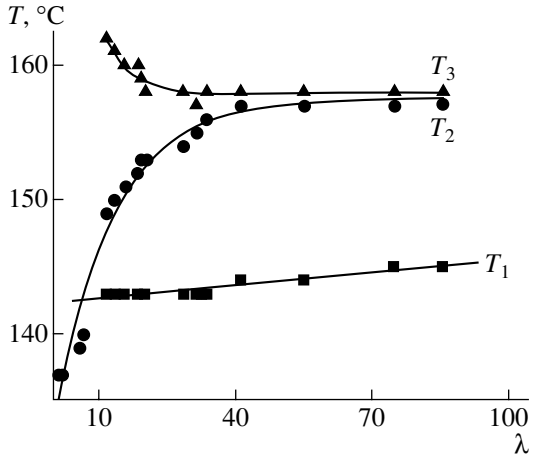


Рис. 6. Диаграмма зависимостей характерных температур фазовых переходов T_1 (плавление моноклинных кристаллов ПЭ), T_2 (фазовый переход кристаллиты с выпрямленными цепями–ромбические кристаллы ПЭ с выпрямленными цепями в 2*D*-мезоморфное состояние с псевдогексагональной структурой) и T_3 (плавление мезофазы с образованием истинного расплава) от кратности растяжения λ волокон ПЭ.

Видимо, остается все же полагать, что третья фаза – это моноклинная структура ПЭ [9]. Заметное повышение точки плавления со 108°C (при нормальных условиях) до 143–145°C связано с наличием механического поля в сложной системе, каковой является высокоориентированный сверхвысокомолекулярный ПЭ. Это заключение подтверждается зависимостью температуры плавления моноклинной структуры T_1 (табл. 1) от кратности растяжения.

И, наконец, достойным обсуждения представляется еще один вопрос. В табл. 1 суммированы результаты ДСК определения температур фазовых превращений при нагревании ориентированных волокон ПЭ в изометрических условиях.

По данным табл. 1 построена диаграмма, представленная на рис. 6, из которой становится ясно, что имеются две критические величины кратности вытяжки λ_{min} и λ_{max}. Из них первая $\lambda_{min} < 10$ соответствует "обычной" ситуации, когда при нагревании волокна ПЭ до точки плавления при 135–140°C наблюдается традиционный фазовый переход первого рода ромбический кристалл–изотропный расплав (или истинная жидкость).

Вторая величина $\lambda_{max} \geq 35$ также отвечает, казалось бы, "обычной" ситуации, но уже с той разницей, что переход кристалл–расплав происходит при температуре 157–158°C. Напомним, что, согласно классической монографии [12], равновесная температура плавления монокристалла ПЭ составляет 143°C. Как объяснить такой парадокс? Видимо, влиянием сильного механического поля, не дающего цепям свернуться в гауссов клубок и, таким образом, стабилизирующего кристаллиты при повышенных температурах.

В диапазоне $\lambda = 10–35$ наблюдается относительно узкая область величин кратности вытяжки, когда плавление ПЭ имеет двуступенчатый характер и между двумя "полюсами" на температурной шкале (3*D*-дальним трансляционным порядком (истинный кристалл) и 3*D*-ближним трансляционным порядком (расплав, истинная жидкость)) существует промежуточная форма упорядоченности, характеризующаяся 2*D*-дальним трансляционным порядком в упаковке центров цепей в проекции на базисную плоскость и 1*D*-ориентационным дальним порядком конформационно разупорядоченных цепей (1*D*-ближний трансляционный порядок в направлении осей макромолекул).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wunderlich B., Moeller M., Grebowicz J., Baur H.* // Adv. Polym. Sci. 1988. V. 87. P. 64.
2. *Антипов Е.М., Куличихин В.Г., Платэ Н.А.* // Polym. Eng Sci. 1992. V. 32. № 17. P. 1188.
3. *Wunderlich B.* // Thermochim. Acta. 1999. V. 340/341. P. 37.
4. *Антипов Е.М., Кауфман Ю.В., Ребров А.В., Stamm M., Fischer E.W.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 6. С. 951.
5. *Hermans P.H., Weidinger A.* // Makromol. Chem. 1961. B. 44–46. S. 24.
6. *Королев Ю.М., Гавриш А.А., Глазунов М.П., Спицин В.И., Федосеев Г.К.* // Журн. неорган. химии. 1975. Т. 20. № 11. С. 152.
7. *Галицын В.П., Напасников В.П., Микушев А.Е.* // Пат. 1796689 Россия. 1993.
8. *Галицын В.П., Грибанов С.А., Купцов С.А., Голикова А.Ю., Хижняк С.Д., Стогов Д.Б., Лебедев Ю.А., Антипов Е.М., Пахомов П.М.* // О структуре волокон из ПЭ, полученных методом гельформования. Сб. тр. Тверь: Изд-во Тверского гос. ун-та, 2005. С. 16.
9. *Seto T., Hara T., Tanaka K.* // J. Appl. Phys. Jpn. 1968. V. 7. № 1. P. 31.
10. *Антипов Е.М., Noordermeer J.W.M.* // Инж.-физ. журн. 2005. Т. 78. № 5. С. 10.
11. *Кузьмин Н.Н.* Дис. … канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1981.
12. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. Плавление кристаллов. Т. 3. М.: Мир, 1984.

Effect of the Degree of Extension on the Phase Composition and Tendency Toward Mesomorphism of UHMWPE in Gel-Spun Oriented Fibers

E. M. Antipov[a], Yu. A. Lebedev[a], A. V. Rebrov[a], S. A. Kuptsov[b], P. M. Pakhomov[c], and V. P. Galitsin[d]

[a] *Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

[b] *Moscow State Pedagogical University, Malaya Pirogovskaya ul. 1, Moscow, 119992 Russia*

[c] *Tver State University, Sadovyi per. 35, Tver, 170002 Russia*

[d] *Research Institute of Synthetic Fibers, Moskovskoe sh., Tver, 170032 Russia*

e-mail: antipov@ips.ac.ru

Abstract—Structural transformations of UHMWPE-based fibers prepared by orientational drawing have been studied by the combination of SAXS and WAXS methods, photo- and diffractometry, and isometric DSC measurements in a wide temperature range. A sequence of phase transformations and other structural changes has been followed and identified during the orientational deformation of the fibers in a wide range of draw ratios from 1 to 85 within the temperature interval from room temperature to the melting temperature of the polymer.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 6, с. 1013–1020

УДК 541.64:539(2+199)

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ И СВОЙСТВ ЛИЗИНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ РАЗНЫХ ГЕНЕРАЦИЙ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР С ИХ УЧАСТИЕМ

© 2007 г. Е. В. Ануфриева, М. Г. Краковяк, Т. Д. Ананьева, Г. П. Власов, Н. В. Баянова, Т. Н. Некрасова, Р. Ю. Смыслов

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

Поступила в редакцию 03.07.2006 г.
Принята в печать 19.01.2007 г.

Синтезированы дендримеры лизина разных генераций с ковалентно присоединенными люминесцирующими метками антраценовой структуры (одна метка на шесть молекул дендримера), а также гетеродендримеры пятой генерации, включающие между фрагментами лизина аминокислотные звенья разного строения. При исследовании гомодендримеров методом поляризованной люминесценции обнаружено, что с увеличением номера генерации дендримера плотность упаковки лизиновых фрагментов в макромолекулах возрастает. При этом меняется их способность к формированию супрамолекулярных структур: образуется меньше полимакромолекулярных ассоциатов в растворе и на полимерной матрице в интерполимерных комплексах и растет комплексообразующая способность при взаимодействии с низкомолекулярными соединениями. Установлено, что при переходе к гетеродендримерам дендритные молекулы становятся более рыхлыми, соответственно меняются их комплексообразующие свойства: образуется больше полимакромолекулярных ассоциатов в растворе и на полимерной матрице в интерполимерных комплексах и уменьшается связывание молекул низкомолекулярных соединений.

Дендримерная структура молекул определяет общие для них специфические свойства, даже в случае молекул, построенных из фрагментов различного химического строения [1–6].

Данные, полученные с помощью различных экспериментальных методов и теоретических подходов, показывают, что гидродинамический объем у сферических дендримерных молекул на два порядка меньше, чем у макромолекулярных клубков линейных гибкоцепных полимеров, состоящих из того же числа звеньев аналогичного строения. Соответственно у дендримеров средняя плотность звеньев в молекулах на два порядка выше, чем в макромолекулярных клубках линейных полимеров [1–3].

Распределение звеньев в объеме дендримерной молекулы характеризуется выраженной неоднородностью. За межмолекулярные взаимодействия с участием дендримеров, видимо, в большей степени ответственны внешние слои дендримерных молекул.

Много работ посвящено полипропилениминовым дендримерам разных генераций, их взаимодействию с линейным полиэлектролитом [4], ДНК [5] или гидрогелем [6]. Обсуждается взаимопроникновение взаимодействующих полимерных цепей для линейного полиэлектролита или гидрогеля, влияние взаимодействия полипропилениминовый дендример–ДНК на компактизацию ДНК.

Представления о взаимодействии полианионов с дендримерами могут быть существенно расширены, если изучать подвижность каждого из компонентов. Ранее было показано, что наносекундная подвижность молекул очень чувствительна к изменению внутри- и межмолекулярных контактов [7, 8]. Задача настоящей работы – определение подвижности молекул дендримеров на основе лизина различных генераций в растворе и в комплексе с полианионами, а также характеристика подвижности полианионов в комплек-

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

Таблица 1. Молекулярные массы лизиновых дендримеров

Дендример	Структура дендримеров	$M_{теор}$	$M_{эксп}$
D_3	$(NH_2)_{16}(Lys)_8(Lys)_4(Lys)_2Lys\text{-}Ala\text{-}NH_2$	2010	2011
D_4	$(NH_2)_{32}(Lys)_{16}(Lys)_8(Lys)_4(Lys)_2Lys\text{-}Ala\text{-}NH_2$	4061	4062
D_5	$(NH_2)_{64}(Lys)_{32}(Lys)_{16}(Lys)_8(Lys)_4(Lys)_2Lys\text{-}Ala\text{-}NH_2$	8162	8163
$D_{5Lys\text{-}Ala}$	$(NH_2)_{64}(Lys\text{-}Ala)_{32}(Lys\text{-}Ala)_{16}(Lys\text{-}Ala)_8(Lys\text{-}Ala)_4(Lys\text{-}Ala)_2Lys\text{-}Ala\ Lys(ClAc)\text{-}Ala\text{-}Ala\text{-}NH_2$	12962	12915

се с молекулами дендримеров. Эти данные позволят судить не только о рыхлости (плотности) молекул дендримеров разных генераций, но и о структуре и стабильности поликомплексов в водно-солевых растворах. В работе изучено также взаимодействие дендримеров с низкомолекулярным анионом, взаимодействие которого с полимерами различного химического строения исследовано ранее [9]. Для проведения указанных исследований синтезированы дендримеры различных генераций на основе лизина, в том числе дендримеры, содержащие ковалентно присоединенные люминесцирующие метки антраценовой структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез дендримеров различных генераций на основе лизина

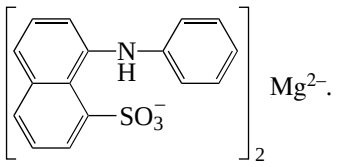
Денримеры различных генераций на основе лизина получали, применяя дивергентную стратегию синтеза дендримерных структур [1–3], позволяющую проводить ступенчатое формирование каждой последующей генерации дендримеров на основе предыдущей. Синтез осуществляли с помощью твердофазной методики, используемой для синтеза пептидов [10]. В рамках этой методики можно использовать большой избыток реагента и тем самым обеспечивать полноту прохождения реакции (что особенно важно для получения дендримеров регулярной структуры) и упростить выделение и очистку промежуточных и целевого продуктов. Выделение и очистку целевого дендримера проводили по стандартной методике [10]. Структура синтезированных дендримеров подтверждена с помощью аминокислотного анализа и методом масс-спектрометрии (табл. 1). В табл. 1 приведены экспериментальные $M_{эксп}$ и расчетные $M_{теор}$ значения ММ.

Получение люминесцентно меченых лизиновых дендримеров

Для применения метода поляризованной люминесценции (**ПЛ**) при получении данных с целью характеристики динамических свойств фрагментов дендримерной структуры или молекулы как целого необходимо предварительно ковалентно присоединить люминесцирующие метки к ее функциональным группам. К числу наиболее информативных фотоактивных групп, используемых в качестве люминесцирующих меток, относятся группы антраценовой структуры [7, 8]. Универсальным реагентом для присоединения антраценсодержащих люминесцирующих меток к аминосодержащим полимерам является 9-антрилметилизоцианат (**АМИЦ**), способный реагировать с аминогруппами макромолекул в отсутствие катализаторов при комнатной или пониженной температуре [11, 12]. Образующаяся при этой реакции система связей между основной полимерной структурой и антраценовым ядром обладает достаточно высокой гидролитической и фотолитической устойчивостью. Количество люминесцирующих меток, присоединенных к дендримеру пятой генерации D_5, было таким, что одна метка приходилась на 400 аминогрупп, т.е. в среднем на шесть молекул дендримера.

Объектами исследования были гомодендримеры разных генераций D_3, D_4, D_5, D_6 и гетеродендримеры D_5, включающие звенья других аминокислот между фрагментами лизина: $D_{5Lys\text{-}Ala}$, $D_{5Lys\text{-}His}$, $D_{5Lys\text{-}Gly\text{-}Gly}$, $D_{5Lys\text{-}Glu}$. Для формирования супрамолекулярных структур использовали люминесцентно меченые и “темновые” (без меток) макромолекулы ионизованной полиметакриловой кислоты (**ПМАК**). Люминесцентно меченая ПМАК с метками антраценовой структуры получена по методике [13]. Комплексообразующую способность гомо- и гетеродендримеров изучали на примере взаимодействия дендримеров с низко-

молекулярным органическим анионом – 8-анилинонафталин-1-сульфонатом (**АНС**):



Все значения времен релаксации, характеризующих наносекундную подвижность люминесцентно меченых молекул дендримеров или ПМАК, определены методом ПЛ [7]. Длительность люминесценции $\tau_ф$ измерена на спектрофлуорометре LS-100 (фирма PTI, Канада). Поляризацию люминесценции определяли на установках, описанных ранее [7], которые переведены на новую элементную электронную базу и компьютерное управление. При формировании комплексов ПМАК–дендример использовали ПМАК с $M = 9 \times 10^4$ и степенью ионизации $\alpha = 0.84$.

Для установления особенностей формирования комплексов дендримеров лизина и линейного полилизина с ПМАК в водных растворах было изучено изменение наносекундной подвижности ПМАК при добавлении лизинсодержащих макромолекул и изменение наносекундной подвижности дендримеров при добавлении ПМАК. Исследуемый компонент выделяли ковалентно связанной с макромолекулой люминесцирующей меткой.

Для характеристики стабильности комплексов ПМАК–дендример в водно-солевых растворах определяли зависимости доли связанного (включенного в комплекс) компонента от содержания соли NaCl в водном растворе. Для определения доли связанного компонента $\theta_{связ}$ использовали соотношение

$$\theta_{связ}/\tau_{связ} + (1 - \theta_{связ})/\tau_{своб} = 1/\tau_{набл}, \qquad (1)$$

в котором $\tau_{связ}$, $\tau_{своб}$, $\tau_{набл}$ – времена релаксации, характеризующие подвижность как целого макромолекулы дендримера или внутримолекулярную подвижность ПМАК в комплексе, в растворе в отсутствие комплексообразования и в растворе по мере формирования комплекса.

Таблица 2. Времена релаксации, значения $M_{ПЛ}$ и параметры $1/P_0'$, определенные методом ПЛ

Дендример	$M_{теор}$	$M^{**}_{S,D}$	$M_{ПЛ}$	$\tau_{цел}$	$1/P_0'$
D_3^*	2011	2700	2300	3.1	25
D_5^*	8160	13000	17900	23	17
$D^*_{5Lys\text{-}Glu}$	16500	24500	22500	29	10.2
$D^*_{5Lys\text{-}His}$	17000	15300	29700	38	8.1
D_6^{*5}	16300	–	18000	23	5.7
D_6^*	16300	–	16300	21	8.5

* Люминесцентно меченый дендример.
** Данные работы [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование наносекундной динамики макромолекул дендримеров показало, что макромолекулы дендримеров третьей–пятой генераций в водных растворах даже при заряженных группах NH_3^+ объединяются в ассоциаты. Формирование ассоциатов дендримера приводит к тому, что определяющим наносекундным релаксационным процессом становится подвижность ассоциата как целого, размер которого даже при незначительном времени хранения дендримера постепенно возрастает. В исключительных условиях сразу после синтеза дендримера удается наблюдать подвижность неассоциированных молекул дендримера как целого. Время релаксации $\tau_{цел}$, определенное методом ПЛ, позволяет оценить молекулярную массу макромолекул дендримера или ассоциатов $M_{ПЛ}$ с помощью соотношения

$$\tau_{цел} = k[\eta]M_{ПЛ}\eta/RT, \qquad (2)$$

в котором k и $[\eta]$ имеют значения, характерные для макромолекулярных белковых глобул. Определенные таким образом молекулярные массы хорошо совпадают с $M_{теор}$ для индивидуальных макромолекул дендримеров или превышают $M_{теор}$ и характеризуют размер ассоциата. Так, для D_3 по мере хранения раствора молекулярная масса $M_{ПЛ}$ повышается от 2300 ($M_{теор}$ = 2020) до 2400 через 30 дней и до 9600 через 1 год.

Формирование ассоциатов дендримеров происходит тем эффективнее, чем ниже номер генерации. Эффективность формирования ассоциа-

тов возрастает также при замене гомодендримеров гетеродендримерами. Такое заключение следует из сопоставления значений $M_{\text{теор}}$, $M_{S,D}$ и $M_{\text{ПЛ}}$ (табл. 2). Данные получены для молекул дендримеров с ионизованными аминогруппами. Увеличение ММ может означать, что при формировании ассоциатов происходит встречное проникновение подвижных фрагментов внешних слоев взаимодействующих дендримеров и возникновение гидрофобных контактов между метиленовыми группами лизиновых звеньев, которые обусловливают притяжение, превалирующее над электростатическим отталкиванием. С этой точки зрения более высокие $M_{\text{ПЛ}}$ для гетеродендримеров лизина (табл. 2) указывают на более рыхлую упаковку структурных фрагментов в макромолекулах гетеродендримеров по сравнению с гомодендримерами.

Особенности структурной организации макромолекул лизиновых дендримеров разных генераций

Информация о влиянии внутримолекулярных взаимодействий на упаковку лизиновых фрагментов в макромолекулах дендримеров в водных растворах может быть получена, как и для линейных полимерных цепей, на основе измерения методом ПЛ параметра $1/P_0'$. Связь параметра $1/P_0'$, характеризующего амплитуду высокочастотных движений боковых цепей, с особенностями изменений конформации линейных макромолекул хорошо изучена. В работе [7] приведены данные для переходов клубок–компактная структура, клубок–глобула, для макромолекул, включенных в интерполимерный комплекс (**ИПК**). Анализ значений этого параметра дает информацию о конформационной лабильности фрагментов дендримера и о плотности их упаковки.

Вопрос о плотности упаковки фрагментов в молекулах дендримеров вызывает наибольший интерес. Согласно полученным нами результатам, плотность упаковки в молекулах дендримеров зависит от номера генерации. В макромолекулах дендримера третьей генерации параметр $1/P_0'$ такой же, как в клубках линейных макромолекул, $1/P_0' = 25$ (табл. 2). Величина $1/P_0'$ уменьшается до 17 для дендримеров пятой генерации и достигает значения 5.7, характерного для макромолекулярной глобулы [7], если к пятой генерации с ковалентно присоединенной меткой добавляется следующий слой, образующий шестую генерацию D_6^{*5} (табл. 2). Обнаружено, что параметр $1/P_0'$, как и время релаксации дендримера как целого $\tau_{\text{цел}}$, является чувствительным индикатором образования ассоциатов макромолекул. Так, $1/P_0'$ при включении D_3 в ассоциат уменьшается от 25 (M = 2400) до 9 (M = 9000).

Супрамолекулярные структуры лизиновых макромолекул (линейных или дендримеров) в водных растворах ионизованной ПМАК

Разная плотность упаковки структурных фрагментов в макромолекулах лизиновых дендримеров проявляется не только в формировании в растворах супрамолекулярных ассоциатов из дендримерных молекул одинакового химического строения, но и в образовании макромолекулярных комплексов дендримеров с комплементарными соединениями иного химического строения. При переходе к многокомпонентным системам с участием молекул дендримеров, например к ИПК с ионизованными молекулами ПМАК, обнаруживается определенная корреляция между структурной организацией ИПК и склонностью того или иного дендримера к ассоциации. При формировании ИПК ассоциаты дендримеров возникают не только в растворе, но и на комплементарном полимере, играющем роль матрицы. Это проявляется в изменении времен релаксации τ каждого из компонентов системы по мере формирования интерполимерного комплекса, т.е. по мере добавления второго компонента. В данной серии опытов, результаты которых показаны на рис. 1, попеременно использовали люминесцентно меченый дендример и немеченую ПМАК и наоборот; ниже наличие метки в компоненте системы обозначено звездочкой. Из данных рис. 1а – низкого значения τ для ПМАК (τ = 90 нс) при значительном содержании D_3 по сравнению с τ для D_3 (τ = 250 нс) следует, что в комплексе D_3-ПМАК имеются подвижные участки цепей ПМАК, свободные от D_3, и участки ПМАК, несущие ассоциированные D_3. Для неассоциирующих молекул D_6 высокие значения τ для ПМАК указывают на равномерное распределение молекул D_6 вдоль цепи ПМАК, а низкие значения τ для D_6 приближаются к τ для ПМАК в комплексе с D_6 по мере уве-

личения содержания ПМАК и перехода D_6 на ПМАК (рис. 1б).

Сопоставление изменений времен релаксации τ, характеризующих изменение внутримолекулярной наносекундной подвижности ПМАК* при взаимодействии с линейным полилизином и дендримерами D_3 и D_5 (рис. 2а), показывает, что заторможенность цепей ПМАК* в комплексах с дендримерами выше, чем при взаимодействии с линейным полилизином. Данные рис. 2а указывают также на наличие подвижных участков ПМАК* в комплексе с ассоциатами D_3, образующимися на цепях ПМАК*, или их отсутствие в комплексе с неассоциирующими молекулами D_6.

Сопоставление изменений подвижности, характеризуемой временами релаксации τ, для дендримеров разных генераций с группами NH_3^+ в водных растворах ионизованной ПМАК ($\alpha = 0.84$) (рис. 2б) показывает высокую эффективность включения в интерполимерный комплекс с ПМАК тех дендримеров, которые ассоциируют на цепях ПМАК (D_3 и D_5) (кривые *1* и *2*), и низкую эффективность включения для неассоциирующих макромолекул D_6 (кривая *3*). Оказалось, что макромолекулы гетеродендримера $D_{5Lys\text{-}His}$ наиболее склонны к ассоциации на полимерной цепи ПМАК (кривая *4*). Это может быть связано с меньшей компактностью расположения лизиновых фрагментов в макромолекулах дендримеров или с более высокой подвижностью боковых цепей, носителей групп NH_3^+, взаимодействующих с ПМАК.

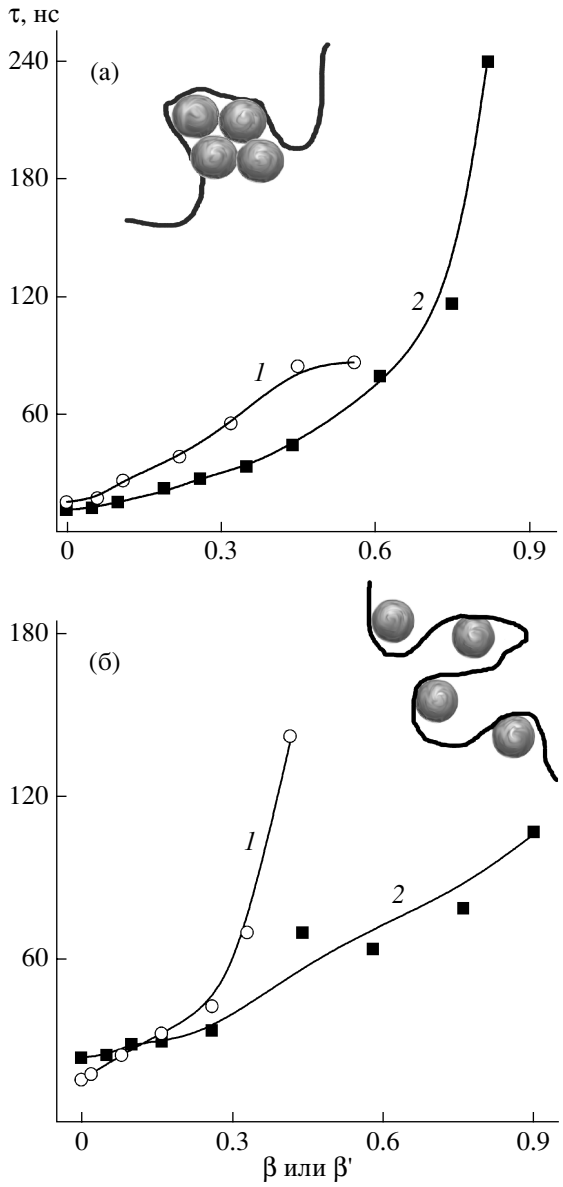


Рис. 1. Изменение времени релаксации τ, характеризующего наносекундную подвижность меченой макромолекулы при формировании интерполимерного комплекса в процессе добавления второго компонента к раствору люминесцентно меченого полимера. *1* – к ПМАК* добавляется D_3 (а) или D_6 (б), $\beta = [D_3] : [ПМАК^*]$ (а) и $[D_6] : [ПМАК^*]$ (б); *2* – к D_3^* (а) или D_6^* (б) добавляется ПМАК, $\beta' = [ПМАК] : [D_3^*]$ (а) и $[ПМАК] : [D_6^*]$ (б).

Стабильность интерполимерных комплексов ПМАК–лизинсодержащая макромолекула

Различия в структурной организации интерполимерных комплексов ПМАК с дендримерами третьей и шестой генераций определяют различия в стабильности комплексов при переходе от водных к водно-солевым растворам (рис. 3). Из представленных на рис. 3 данных видно, что комплексы дендример–ПМАК в водно-солевых растворах более стабильны, чем комплекс линейный полилизин–ПМАК. Комплекс D_6–ПМАК является более стабильным, чем комплекс D_3–ПМАК. По-видимому это обусловлено более равномерным распределением D_6 вдоль цепей ПМАК. В комплексе ПМАК с макромолекулами дендримеров высокой генерации стабилизирующую роль играет множественность контактов ионизованных карбоксильных групп ПМАК с группами NH_3^+ одной и той же макромолекулы D_6.

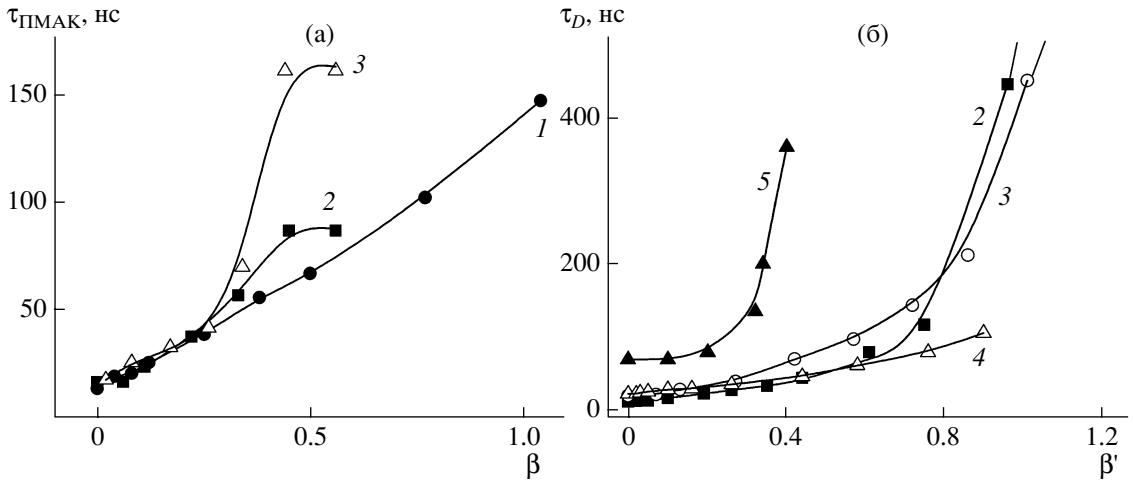


Рис. 2. Время релаксации ПМАК* (а) и меченого дендримера D* (б) при взаимодействии ионизованной кислоты с линейным полилизином (*1*) или дендримером (*2–5*) в водном растворе. *2* – D_3, *3* – D_5, *4* – D_6, *5* – $D_{5Lys\text{-}Glu}$. а: $c_{ПМАК}$ = 0.2 мг/мл, β = [D] : [ПМАК*]; б: c_D = 0.2 мг/мл, β' = [ПМАК] : [D*].

Комплексообразующая способность лизин-содержащих молекул при взаимодействии с низкомолекулярным органическим анионом

Наряду со структурно-динамическими характеристиками дендримеров и участием дендримеров в формировании полимакромолекулярных структур интерес представляют функциональные характеристики гомо- и гетеродендримеров при взаимодействии с низкомолекулярными органическими соединениями. Для лизиновых дендримеров в качестве низкомолекулярного соединения выбран органический анион – АНС. В формировании его контактов с лизиновыми дендримерами большую роль играют положительно заряженные группы NH_3^+. Связанный с лизиновым дендримером АНС люминесцирует [9] при наличии в макромолекулах участков с повышенным содержанием метиленовых групп лизиновых фрагментов, т.е. при плотной упаковке таких групп.

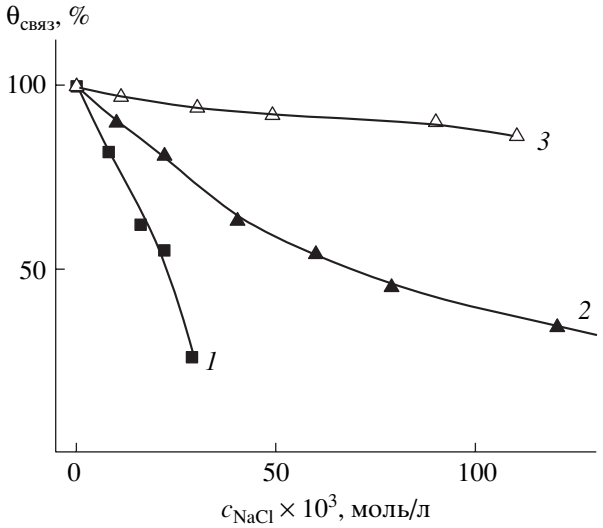


Рис. 3. Влияние NaCl на стабильность комплексов с ПМАК* (α = 0.84) линейного полилизина (*1*) и дендримеров D_3 (*2*) и D_6 (*3*) в воде и в водно-солевых растворах. Содержание ПМАК в растворе 0.06–0.1 мг/мл, концентрация дендримеров и полилизина 0.2 мг/мл. $\theta_{связ}$ – доля связанного компонента, рассчитанная по соотношению (1).

Данные показывают, что по мере увеличения концентрации HCl в водном растворе дендримера или содержания заряженных групп NH_3^+ в дендримере, т.е. с повышением доли связанных анионов АНС, интенсивность люминесценции АНС $I_{люм}$ растет или выходит на плато. В первом случае плотность упаковки сохраняется с увеличением содержания групп NH_3^+ (для D_5), во втором – уменьшается (для D_4). Это значит, что по изменению $I_{люм}$ можно оценивать влияние ионизации аминогрупп лизиновых остатков в дендримере (гомо- или гетеро-) на структурную организацию дендримера, т.е. зависимость плотности расположения звеньев в дендримере от содержания заряженных групп NH_3^+. Из данных рис. 4 видно, как увеличение содержания групп NH_3^+ влияет на $I_{люм}$

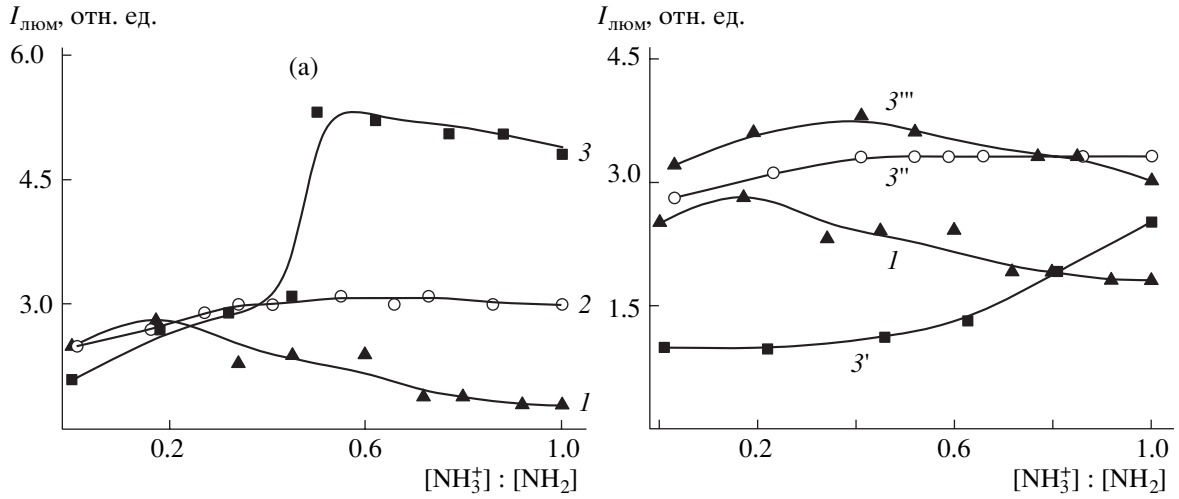


Рис. 4. Зависимости $I_{люм}$ от содержания ионизованных аминогрупп для систем АНС–линейный полилизин (*1*), АНС–лизиновый гомодендример (*2*, *3*) (а) и АНС–гетеродендример (*3'*, *3''*, *3'''*) (б). *1* – линейный полилизин, *2* – D_4, *3* – D_5, *3'* – $D_{5Lys\text{-}Glu}$, *3''* – $D_{5Lys\text{-}Gly\text{-}Gly}$, *3'''* – $D_{5Lys\text{-}Ala}$.

и долю связанного и способного люминесцировать АНС.

Высокие значения $I_{люм}$ в макромолекулах дендримера пятой генерации с ионизованными группами NH_3^+ указывают на высокую плотность расположения метиленовых групп, существенно превышающую плотность метиленовых групп в макромолекулярном клубке линейного полилизина с заряженными группами NH_3^+. Меньшее значение $I_{люм}$ в растворе D_4 или гетеродендримеров с группами NH_3^+ по сравнению с $I_{люм}$ в случае D_5 связано с уменьшением плотности упаковки метиленовых групп с ростом ионизации аминогрупп и повышенной лабильностью структуры D_4 или гетеродендримера. Из этих данных, как и из табл. 2, следует, что плотность упаковки метиленовых групп лизиновых звеньев в макромолекулах дендримеров растет с увеличением номера генерации.

Анализ изменений $I_{люм}$ в растворах гетеродендримеров также позволяет сделать определенные заключения о комплексообразующей способности указанных макромолекул. Молекулы гетеродендримеров лизина с ионизованными аминогруппами, как и молекулы гомодендримеров, проявляют повышенную комплексообразующую способность при взаимодействии с АНС по сравнению с комплексообразующей способностью линейного полилизина. Различие $I_{люм}$ для гетеродендримеров с разными развязками показывает также роль строения развязки между лизиновыми фрагментами гетеродендримера в изменении его комплексообразующей способности при близком содержании в его молекуле групп NH_2 и NH_3^+ ($[NH_3^+] : [NH_2] = 1$). Так, при включении в дендример D_5 звеньев аланина комплексообразующая способность гетеродендримера при $[NH_3^+] : [NH_2] = 1$ повышается, при включении звеньев глютаминовой кислоты – понижается. Однако при полной ионизации аминогрупп добавлением HCl эти различия не наблюдаются, поскольку определяющую роль играет уменьшение плотности упаковки лизиновых остатков ($D_{5Lys\text{-}Ala}$) или подавление ионизации звеньев глютаминовой кислоты ($D_{5Lys\text{-}Glu}$).

Таким образом, обнаружено, что все особенности межмолекулярных взаимодействий в растворах гомо- и гетеродендримеров (образование ассоциатов, ИПК, комплексов с низкомолекулярными соединениями) определяются номером генерации дендримера, от которого зависит плотность упаковки лизиновых звеньев в макромолекуле дендримера, изменяющаяся от величины, несколько превышающей плотность линейного полиэлектролита, до плотности макромолекулярной глобулы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Музафаров А.М., Ребров Е.А.* // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 2015.
2. *Newkome G.R., Moorefield C.N., Vögtle F.* // Dendrimers and Dendrons. Concepts, Syntheses, Application. Weinheim: Wiley-VCH, 2001.
3. *Tomalia D.A., Majoros* // J. Macromol. Sci., Polym. Revs. 2003. V. 43. № 3. P. 411.
4. *Kabanov V.A., Zezin A.B., Rogacheva V.B., Gulyaeva Zh.G., Zansochova M.F., Joosten J.G.H., Brackman J.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 6. P. 1904.
5. *Kabanov V.A., Sergeyev V.G., Pushkina O.A., Zinchenko A.A., Zezin A.B., Joosten J.G.H., Brackman J., Yoshikawa K.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 26. P. 9587.
6. *Панова Т.В., Быкова Е.В., Рогачева В.Б., Joosten J.G.H., Brackman J., Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 5. С. 783.
7. *Anufrieva E.V., Gotlib Yu.Ya.* // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 40. P. 1.
8. *Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 211.
9. *Ануфриева Е.В., Некрасова Т.Н., Шевелева Т.В., Краковяк М.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 3. С. 449.
10. *Власов Г.П., Корольков В.И., Панкова Г.А., Тарасенко И.И., Баранов А.Н., Глазков П.Б., Киселев А.В., Остапенко О.В., Лесина Е.А., Баранов В.С.* // Биоорган. химия. 2004. Т. 30. № 1. С. 15.
11. *Краковяк М.Г., Лущик В.Б., Сычева Е.А., Ануфриева Е.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 289.
12. *Краковяк М.Г., Ананьева Т.Д., Ануфриева Е.В., Паутов В.Д.* // Молек. биология. 1999. Т. 33. № 5. С. 855.
13. *Ануфриева Е.В., Волькенштейн М.В., Краковяк М.Г., Шевелева Т.В.* // Докл. АН СССР. 1968. Т. 182. № 2. С. 361.
14. *Власов Г.П., Павлов Г.М., Баянова Н.В, Корнеева Е.В, Ebel C., Ходорковский М.А., Артамонова Т.О.* // Докл. РАН. 2004. Т. 399. № 3. С. 366.

Specifics of Structural Organization and Properties of Lysine Dendrimers of Different Generations and Related Supramolecular Structures

E. V. Anufrieva, M. G. Krakovyak, T. D. Anan'eva, G. P. Vlasov, N. V. Bayanova, T. N. Nekrasova, and R. Yu. Smyslov

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

e-mail: polar@mail.macro. ru

Abstract—Lysine dendrimers of different generations containing covalently bound anthracene-based luminescent labels (one label per six dendrimer molecules) and fifth-generation heterodendrimers containing various amino acid units located between lysine fragments were synthesized. Homodendrimers were studied by means of the luminescence polarization technique. It was found that the packing density of lysine fragments in macromolecules increases with an increase in the generation number. Their capability of forming supramolecular structures changes in this case: the number of polymacromolecular associates produced in the solution and on the polymer matrix in interpolymer complexes decreases and their complexing power in the reaction with low-molecular-mass compounds increases. It was found that dendrite molecules acquire a looser structure on passing to heterodendrimers and their complexing ability varies in the corresponding manner: the number of polymacromolecular associates in the solution and on the polymer matrix in the interpolymer complexes increases and binding of low-molecular-mass compounds is reduced.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 6, с. 1021–1034

УДК 541.64:539.2:542.943

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ МАСЛОНАПОЛНЕННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА НА ЕГО ТЕРМООКИСЛЕНИЕ

© 2007 г. Л. С. Шибряева*, Н. Н. Корж*, А. В. Кривандин*, О. В. Шаталова*, С. Г. Карпова*, Л. М. Чепель, Э. В. Прут****

**Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук*
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

***Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук*
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 10.08.2006 г.
Принята в печать 28.10.2006 г.

Изучены закономерности термоокисления изотактического ПП в присутствии этилен-пропиленового масла. Показано, что кинетические кривые поглощения кислорода маслонаполненного ПП имеют S-образную форму, характерную для цепного окисления с вырожденным разветвлением кинетических цепей. Введение масла в полимер понижает скорость окисления. Найдено, что механизм окисления маслонаполненного ПП зависит от содержания масла и режима охлаждения образцов. С помощью РСА, ДСК, ИК-спектроскопии определены структурные и теплофизические параметры маслонаполненного ПП. Показано, что условия охлаждения и содержание масла в образцах приводят к изменению строения аморфных и кристаллических областей, что влияет на кинетику термоокисления ПП. Рассмотрено влияние фазового состояния системы на реакционную способность маслонаполненного ПП.

ВВЕДЕНИЕ

Получение новых полимерных смесей является интенсивно развивающейся областью полимерного материаловедения. Изотактический ПП – один из активно используемых полимеров для этой цели. Наиболее широкое распространение получили смеси на основе ПП и эластомеров. В зависимости от соотношения компонентов такие смеси можно применять либо как ударопрочные материалы при малом содержании эластомера, либо как термопластичные эластомеры (**ТПЭ**) при большом содержании эластомера [1–3]. ТПЭ обладают уникальными свойствами резин при температурах эксплуатации и перерабатываются как термопласты при высоких температурах [4, 5]. Для улучшения свойств таких материалов часто применяют специальные добавки, например масло. Ранее было установлено, что использование масла в качестве пластификатора существенно влияет на структуру и свойства ТПЭ [6, 7]. В работе [8] изучена кинетика изотермической кристаллизации изотактического ПП в присутствии этилен-пропиленового масла (**ЭПМ**). Показано, что растворимость масла в ПП и термодинамические параметры его кристаллизации зависят от структурных характеристик полимерной матрицы. Было предположено, что система ПП–ЭПМ представляет собой коллоидную систему, в которой масло распределяется в неупорядоченных областях ПП. С ростом концентрации, по-видимому, масло образует отдельную дисперсную фазу, характер локализации которой зависит от молекулярных параметров полимера.

Улучшение термостабильности ТПЭ является одной из актуальных задач при получении данного класса материалов [9–11]. Естественно возникает вопрос, как структура и свойства смеси ПП–ЭПМ влияют на термостабильность ТПЭ? При этом следует ожидать, что характер влияния ЭПМ на кинетику окисления полимеров в смеси будет зависеть от морфологии системы, реакционной способности масла и его концентрации.

Цель настоящей работы – изучение влияния ЭПМ на кинетику термоокисления изотактического ПП в зависимости от фазового состояния системы и структуры полимерной матрицы.

E-mail: shibr@pochtamt.ru (Шибряева Людмила Сергеевна).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали изотактический ПП (марка "Буплен", Болгария) с ПТР, равным 4.0 г/10 мин (230°C, 2.16 кг), модулем упругости E = 1330 МПа, предельной прочностью σ_p = = 25.0 МПа, удлинением при разрыве ε_p = 625%.

Пленки получали прессованием в атмосфере азота при 190°C и давлении 10 МПа при медленном (~10 град/мин) и быстром (~1000 град/мин) охлаждении до комнатной температуры. Толщину пленок варьировали от 40 до 80 мкм.

ЭПМ имело плотность ρ = 0.860–0.895 г/см^3 при 15°C, показатель преломления, равный 1.48–1.49 при 20°C, вязкость 80–95 сП при 50°C и 9–17 сП при 100°C. ПП смешивали с ЭПМ в лабораторном смесителе (типа "Брабендер") при 190°C и скорости вращения роторов 100 об/мин.

ИК-спектры полимерных пленок регистрировали на приборе "Specord M-80". Содержание масла в ПП контролировали по интенсивности полос при 720 и 730 см$^{-1}$ [12]. Этот же метод использовали для изучения строения (конформационного набора) полимерных цепей. Число цепей в выпрямленной конформации спирали 3_1, образованных из последовательности чередующихся *транс-гош*-конформеров длиной $(TG)_{n \geq 10–13}$, рассчитывали из полос при 840 и 998 см$^{-1}$ [13, 14]. Аналогичные последовательности длиной $(TG)_{n \geq 4}$ вычисляли из полосы 975 см$^{-1}$ [14, 15]. Первые относят к кристаллическим областям ПП, последние – к кристаллическим и аморфным областям. Количество цепей в свернутой конформации рассчитывали из интенсивности полосы 1155 см$^{-1}$ [13, 16, 17]. Погрешность определения параметров 10%.

Теплофизические параметры смеси ПП с ЭПМ получали методом ДСК на микрокалориметре ДСМ-2М. Скорость сканирования составляла 16 град/мин, навеску варьировали от 10 до 50 мг. Калибровку калориметра осуществляли по индию. Температуру плавления устанавливали по максимуму эндотермического пика. Погрешность вычисления температур составляла ±0.5 град, теплоты плавления и кристаллизации ±10%.

Сегментальную подвижность полимерных цепей изучали с помощью парамагнитного зонда 2,2,6,6-тетраметилпипередин-1-оксила. Нитроксильный радикал вводили в пленку из насыщенных паров. Концентрация радикала достигала 0.001 моль/л. Время корреляции, характеризующее вращательную подвижность зонда, рассчитывали по ширине спектральных линий по методике [18]. Погрешность определения времени корреляции составляла ±15%.

Исследования в области малых и больших углов рассеяния проводили на автоматизированном дифрактометре с линейным координатным детектором [19]. Применяли рентгеновское излучение CuK_α. При обработке дифрактограмм из экспериментальных кривых вычитали фоновое рассеяние, измеренное без образца, и вводили коллимационную поправку по методу [20]. Экспериментальные кривые аппроксимировали по формуле:

$$I(S) = S^{-2} I_{max} \exp[-\pi(S - S_{max})^2/\Delta s^2] +$$

$$+ a \exp[-(2\pi SR)^2/3] + h,$$

где малоугловой рефлекс описывается функцией Гаусса (первое слагаемое): $S = (2\sin\theta)/\lambda$; θ – половина угла рассеяния, λ – длина волны рентгеновского излучения (для CuK_α значение λ = 0.1542 нм), I_{max} – интенсивность малоуглового рефлекса в максимуме, S_{max} – координата этого максимума, Δs – интегральная ширина рефлекса (отношение площади к высоте), S^2 – поправка Лоренца, учитывающая разориентацию ламелей в изотропном полимере. Диффузное рассеяние аппроксимировали функцией Гинье (второе слагаемое), R – радиус инерции частиц [21]. Используя полученные значения параметров S_{max} и Δs, проводили анализ структуры кристаллических областей по методу Цванкина [22], модифицированному Buchanan [23]. Этим методом определяли толщину кристаллитов l, аморфных прослоек a и большой период $c = a + l$, индекс кристалличности $x = l/c$.

Кинетику поглощения кислорода изучали с помощью манометрической установки. Для анализа продуктов окисления использовали ИК-спектроскопию. Концентрацию карбонилсодержащих продуктов окисления определяли по полосам в области 1700–1800 см$^{-1}$ [24, 25], гидроксилсодержащих – одиночных групп OH – по полосе при 3560, блочных спиртовых групп OH – по максимуму полосы при 3370 и блочных гидропероксидных групп OH – по максимуму полосы при 3420 см$^{-1}$ [26]. Погрешность определения струк-

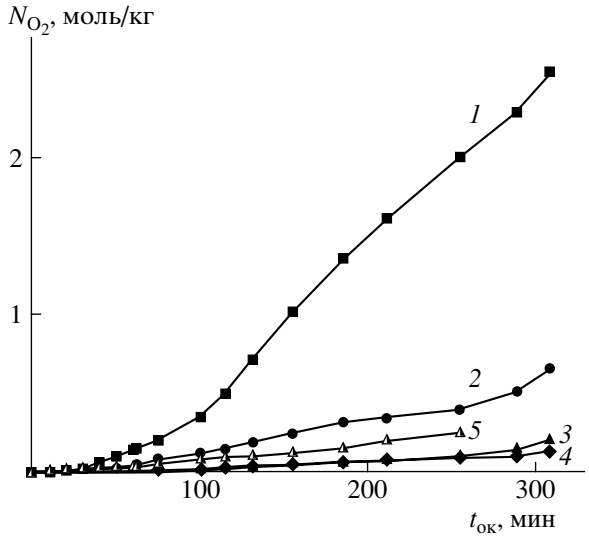


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода при окислении медленно охлажденных образцов исходного ПП (*1*), ПП, содержащего 5 (*2*), 10 (*3*), 30% масла (*4*) и исходного масла (*5*). $T_{ок}$ = 130°C, p_{O_2} = 150 мм рт. ст.

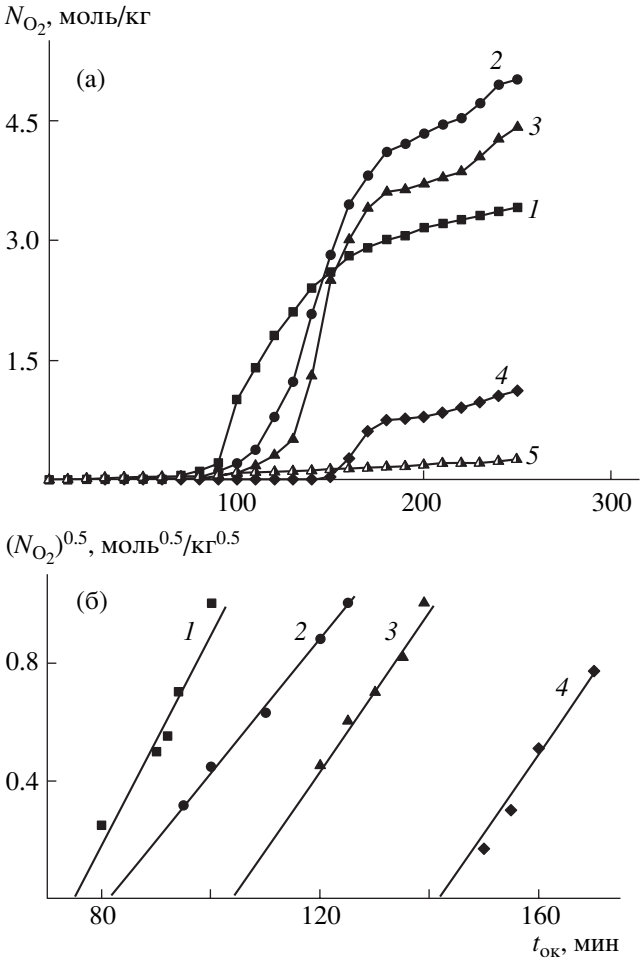


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода при окислении быстро охлажденных образцов исходного ПП (*1*), ПП, содержащего 5 (*2*), 10 (*3*), 30% масла (*4*) и исходного масла (*5*) (а), а также линейные анаморфозы кинетических кривых поглощения кислорода в координатах $(N_{O_2})^{0.5} = f(t_{ок})$ для быстро охлажденных образцов исходного ПП (*1*), ПП, содержащего 5 (*2*), 10 (*3*), 30% масла (*4*) (б).

турных, кинетических параметров и содержания продуктов не превышала 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика поглощения кислорода маслонаполненными образцами ПП

Кинетические кривые поглощения кислорода при окислении медленно и быстро охлажденных образцов маслонаполненного ПП представлены на рис. 1 и 2 соответственно. Как видно, кривые всех изученных образцов имеют S-образную форму, характерную для цепного окисления с вырожденным разветвлением кинетических цепей. Введение масла в ПП приводит к замедлению его окисления на начальной стадии и увеличению периода индукции $\tau_{инд}$ (табл. 1). Исходное масло слабо окисляется в исследованном диапазоне времени. За период индукции принимали время, за которое не происходит заметного ускорения реакции $\tau_{инд}$. Величину $\tau_{инд}$ определяли как отрезок на оси времени, полученный отсечением линейной анаморфозы кинетической кривой в координатах $(\Delta N_{O_2})^{0.5} - f(t_{ок})$ (рис. 2б). Важно отметить влияние исходной структуры образцов на кинетику термоокисления. Замедление окисления сильнее выражено у маслонаполненных медленно охлажденных образцов. Как следует из табл. 1, у них величины $\tau_{инд}$ больше, а максимальные скорости окисления W_{O_2max} меньше, чем у исходного ПП, приготовленного в том же режиме. У быстро охлажденных образцов кинетика поглощения кислорода ПП с большим и малым содержанием масла различается. У образца, содержащего 30 мас. % ЭПМ, процесс поглощения кислорода замедляется по сравнению с соответствующим чистым ПП, как и в случае медленно охлажденных образцов. При этом увеличивается $\tau_{инд}$ и понижается W_{O_2max}. В то же время у образцов, содержащих 5 и 10 мас. % ЭПМ, ве-

Таблица 1. Параметры окисления маслонаполненных образцов ПП ($T_{ок}$ = 130°C, p_{O_2} = 150 мм рт. ст.)

Содержание масла, мас. %	Период индукции $\tau_{инд}$, мин	Параметр $b \times 10^4$, моль$^{0.5}$/кг$^{0.5}$ с	Максимальная скорость поглощения кислорода, $W_{O_2max} \times 10^4$, моль/кг с
Медленно охлажденные образцы			
0	60–70	1.3	2.7
5	100–108	0.7	1.2
10	300–320	0.4	1.0
30	320	0.4	1.1
Быстро охлажденные образцы			
0	70–80	6.6–7.2	10.0
5	80–90	4.0–4.6	13.0
10	105–110	5.0–5.5	18.0
30	140–145	4.6–4.9	5.0

личина $\tau_{инд}$ больше, но и максимальная скорость процесса выше, чем у исходного ПП.

Разный вид кинетических кривых поглощения кислорода у медленно и быстро охлажденных образцов с различным содержанием масла может быть объяснен его влиянием на реакционную способность полимерной матрицы. Реакционную способность полимера можно оценить из кинетического параметра b. Этот параметр определяют по величине наклона линейной анаморфозы кривой поглощения кислорода на стадии процесса до поглощения 1 моль/кг O_2 в координатах $\Delta N_{O_2}^{0.5} = f(t)$ [27, 28] (рис. 2б). Величина b связана с соотношением констант скоростей отдельных стадий процесса окисления следующим образом:

$$\Delta N_{O_2}^{0.5} = b(t - t_0) = (\alpha\sigma k_2^2 k_4 [RH]^3)^{0.5}(t - t_0)/(8k_6)^{0.5} \quad (1)$$

Здесь ΔN_{O_2} – изменение количества поглощенного кислорода на начальной стадии процесса окисления, на котором скорость окисления лимитируется скоростью накопления гидропероксида, а концентрация мономерных звеньев [RH] остается неизменной; t_0 – отрезок, отсекаемый линейной анаморфозой по оси времени, т.е. $\tau_{инд}$; k_2, k_6 – константы скорости продолжения и квадратичного обрыва кинетических цепей окисления соответственно; k_4 – константа скорости распада гидропероксида; α – выход гидропероксида на 1 моль поглощенного кислорода; σ – вероятность вырожденного разветвления кинетических цепей окисления.

Полученные величины b для медленно и быстро охлажденных маслонаполненных образцов ниже, чем у образцов чистого ПП, приготовленных в тех же режимах (табл. 1). При этом у медленно охлажденных образцов значения b меньше, чем у быстро охлажденных.

Разное влияние содержания ЭПМ на кинетику окисления быстро и медленно охлажденных образцов указывает на сложный характер влияния масла на данный процесс. Наблюдаемые особенности термоокисления маслонаполненного ПП, изменение закономерностей окисления ПП после введения в него ЭПМ могут быть обусловлены структурными перестройками, происходящими в полимерной матрице под влиянием масла. Различия между величинами кинетических параметров окисления образцов исходного и маслонаполненного ПП также могут быть связаны как со структурными перестройками в полимерной матрице, так и с участием масла в процессе поглощения кислорода. Однако в последнем случае реакционная активность масла по отношению к кислороду должна быть в смеси с полимером выше, чем в исходном состоянии. Кроме того, из анализа литературных данных [27–30] следует, что влияние структуры на процесс окисления полимеров в большей степени отражается на начальной стадии окисления, на величине периода индукции, чем на значениях текущих скоростей и кинетических параметров окисления.

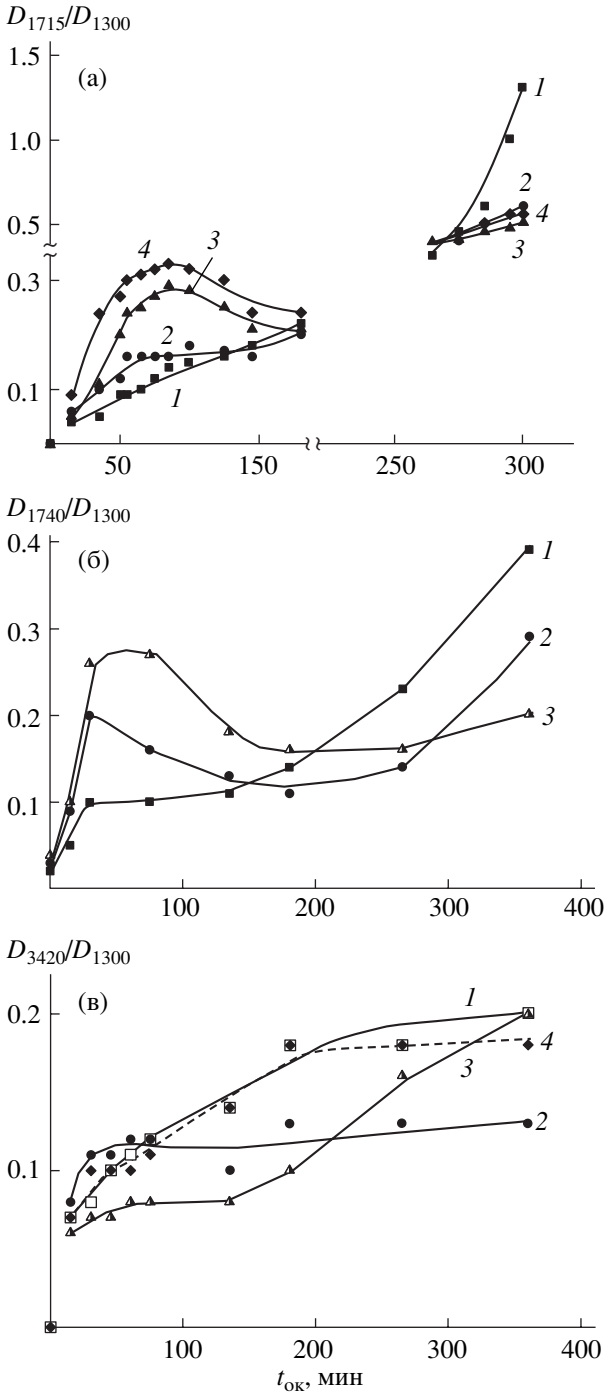


Рис. 3. Кинетические кривые накопления кетонов и кислот (а), альдегидов (б) и гидроксилсодержащих продуктов окисления (в) для медленно охлажденных образцов исходного ПП (*1*) и ПП, содержащего 5 (*2*), 10 (*3*) и 30% масла (*4*).

С целью выявления причин наблюдаемого влияния масла на кинетику окисления ПП был исследован состав продуктов окисления и кинетика их накопления.

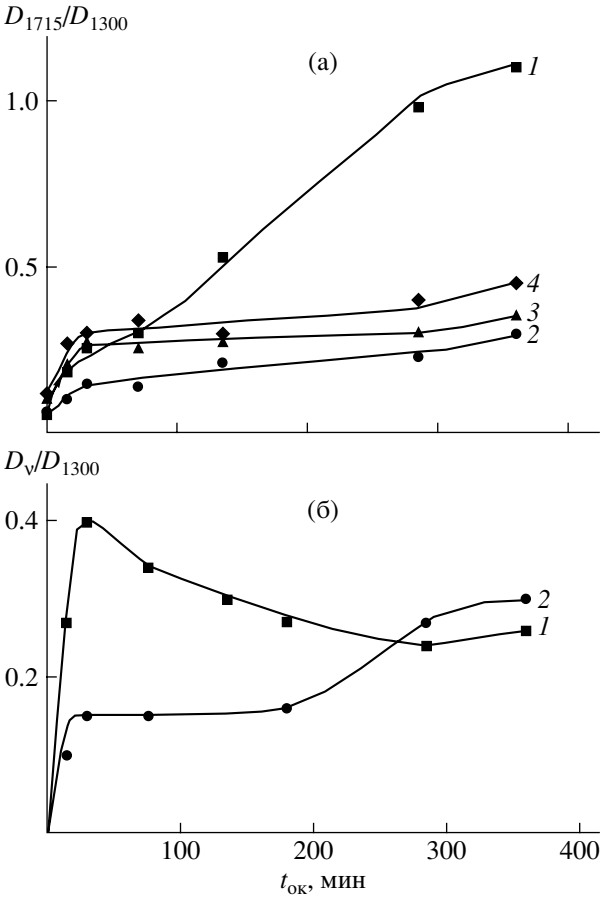


Рис. 4. а – кинетические кривые накопления кетонов и кислот для быстро охлажденных образцов исходного ПП (*1*) и ПП, содержащего 5 (*2*), 10 (*3*) и 30% масла (*4*); б – кинетические кривые накопления альдегидов (*1*) и гидроксилсодержащих (*2*) продуктов окисления для быстро охлажденного образца ПП, содержащего 30% масла.

Кинетика накопления нелетучих продуктов окисления в образцах маслонаполненного ПП

Анализ состава продуктов окисления исходных и маслонаполненных образцов ПП с помощью ИК-спектроскопии продемонстрировал существенную разницу между содержанием карбонил- и гидроксилсодержащих групп для быстро и медленно охлажденных образцов, а также для образцов с высоким и низким содержанием масла. Эта разница изменяется с глубиной окисления образца. Из кинетических кривых накопления нелетучих продуктов окисления исходных и маслонаполненных образцов ПП, представленных на рис. 3 и 4, видно заметное различие скоростей образования разных функциональных групп. Для маслонаполненных образцов на кинетических кривых накопления указанных продуктов наблюдаются

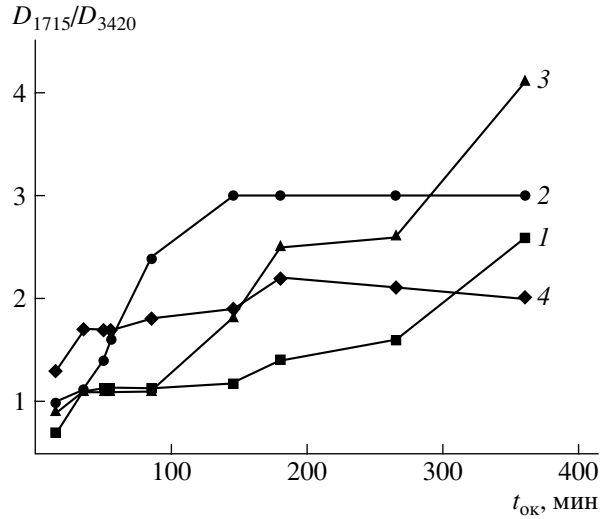


Рис. 5. Изменение соотношения между содержанием карбонильных и гидроксильных групп при окислении медленно охлажденных образцов исходного ПП (*1*) и ПП, содержащего 5 (*2*), 10 (*3*) и 30% масла (*4*).

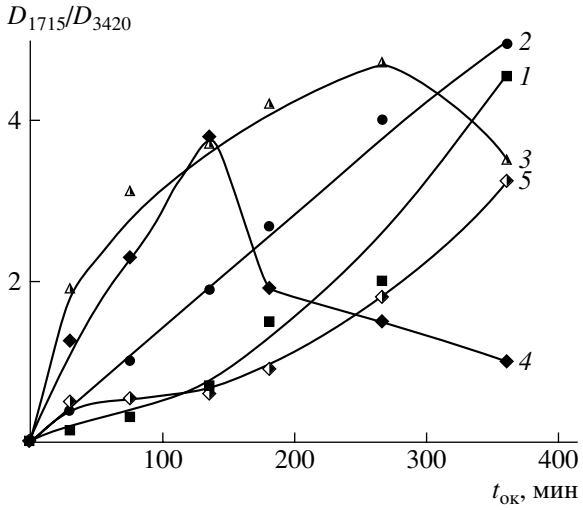


Рис. 6. Изменение соотношения между содержанием карбонильных и гидроксильных групп при окислении быстро охлажденных образцов исходного ПП (*1*) и ПП, содержащего 5 (*2*), 10 (*3*) и 30% масла (*4*), а также образца, содержащего 30% ЭПМ, из которого перед окислением оно экстрагировано (*5*).

два участка, относящиеся к начальной и глубокой стадии окисления. На начальной стадии окисления маслонаполненного ПП по сравнению с исходным ПП происходит накопление карбонилсодержащих продуктов, а концентрация гидроксилсодержащих изменяется мало. Скорость накопления карбонилсодержащих групп возрастает с увеличением содержания ЭПМ в образце (рис. 3а, 3б, 4). В то же время скорость накопления гидроксилсодержащих продуктов для всех маслонаполненных образцов приближается к исходному ПП (рис. 3в, 4б). В результате для маслонаполненных образцов, полученных в режимах быстрого и медленного охлаждения, при окислении в течение первых 100 мин в составе продуктов преобладают карбонилсодержащие группы, включая кетоны и кислоты (рис. 3а, 4а), и альдегиды (рис. 3б, 4б). При длительном окислении маслонаполненных образцов скорость накопления карбонильных групп падает (рис. 3а, 3б, 4), а гидроксильных растет (рис. 3в, 4б).

Таким образом, содержание карбонильных групп, особенно концевых альдегидных, у маслонаполненных образцов выше, чем у исходного ПП (рис. 3б, 4б). Важно отметить, что концевые альдегидные группы являются одними из основных продуктов окисления исходного масла. При более длительном окислении маслонаполненных образцов доля карбонильных групп в составе продуктов значительно уменьшается.

Различия в составе продуктов на начальной и более глубокой стадиях окисления медленно и быстро охлажденных образцов наиболее четко видны из изменения соотношений между концентрациями карбонильных и гидроксильных групп, представленных интенсивностями полос 1715 и 3420 $см^{-1}$ соответственно (рис. 5 и 6). При окислении маслонаполненных образцов соотношение D_{1715}/D_{3420} сначала увеличивается, а затем падает до величины, характерной для исходного ПП. При длительном окислении маслонаполненных образцов значения D_{1715}/D_{3420} приближаются к таковым для исходного ПП.

Изменение состава продуктов окисления, рост концентрации концевых групп с увеличением содержания ЭПМ в маслонаполненных образцах позволяет сделать вывод о том, что особенности термоокисления указанных образцов могут быть связаны не только с замедлением диффузии кислорода в полимерную матрицу, но и с участием масла в окислительном процессе. В пользу этого предположения свидетельствует также более высокий выход карбонильных групп на моль поглощенного кислорода для маслонаполненных образцов по сравнению с их выходом для исходного

Таблица 2. Потери массы и изменение интенсивности ИК-полос карбонильных групп в спектрах окисленных образцов исходного и маслонаполненного ПП после экстракции продуктов окисления ($T_{ок}$ = 130°C, p_{O_2} = 150 мм рт. ст., $t_{ок}$ = 75 мин)

Содержание масла, мас. %	Потери массы, %	Отношение оптических плотностей ИК-полос, %		
		D_{1715}/D_{1300}	D_{1760}/D_{1300}	D_{3420}/D_{1300}
Медленно охлажденные образцы				
0	0	0	0	0
5	9.8	100	100	0
10	13.0	62.5	100	0
30	25.0	45.5	67.9	33.3
Быстро охлажденные образцы				
0	0	0	0	0
5	9.3	28.6	100	28.6
10	12.4	62.0	100	20.0
30	23.5	29.4	68.2	13.3

ПП. При окислении ЭПМ в маслонаполненной системе скорость начальной стадии окисления должна зависеть от ее фазового состояния.

Другое объяснение особенностей окисления маслонаполненных образцов может быть связано с изменением механизма окисления полипропиленовой матрицы. Повышение концентрации концевых карбонильных групп происходит вследствие изменения структуры полимерных цепей. Например, рост сегментальной подвижности ПП в присутствии масла может увеличивать вклад межмолекулярной передачи кинетических цепей окисления ПП и, следовательно, способствовать падению их длины, росту скорости деструкции макромолекул и образованию концевых карбонильных групп.

Для выяснения роли ЭПМ при окислении из образцов, окисленных до неглубокой стадии, масло было экстрагировано гептаном и хлороформом при комнатной температуре. Затем анализировали ИК-спектры отмытых образцов и рассчитывали уменьшение интенсивностей характеристических полос, относящихся к продуктам окисления полимера и масла. Уменьшение интенсивности этих полос было сопоставлено с потерей массы образца (табл. 2). Полученные данные показали, что у исходного ПП на начальной стадии окисления ($\tau_{ок}$ = 75 мин) концентрация низкомолекулярных продуктов окисления полимера ничтожно мала, и потери его массы не наблюдается. У экстрагированных маслонаполненных образцов вместе с маслом удаляются продукты окисления полимерного образца (табл. 2). При этом величина потери массы образца после экстрагирования продуктов окисления у ПП с низкой концентрацией масла превышает массу масла, а у образцов с высоким содержанием масла они близки. Из данных ИК-спектроскопии были вычислены доли отмытых карбонил- и гидроксилсодержащих групп для исходных и экстрагированных окисленных маслонаполненных образцов ПП. Оказалось, что потеря массы обусловлена не только экстракцией ЭПМ, но и удалением продуктов окисления, по-видимому, принадлежащих маслу. Однако после экстракции часть продуктов окисления остается в образце. По составу эти группы представляют собой предельные кетоны и кислоты, являющиеся продуктами окисления полимерной матрицы, т.е. для образцов с высокой концентрацией масла на начальной стадии окисление протекает не только в масле, но и в полимерной матрице.

Как известно [27, 28], замена внутримолекулярной передачи кинетических цепей окисления на межмолекулярную должна сопровождаться ростом концентрации одиночных и падением блочных групп ОН. Отсутствие различий в составе гидроксилсодержащих продуктов окисления исходного и маслонаполненного ПП указывает на то, что введение масла в полимер не приводит к изменению в механизме передачи кинетических цепей окисления.

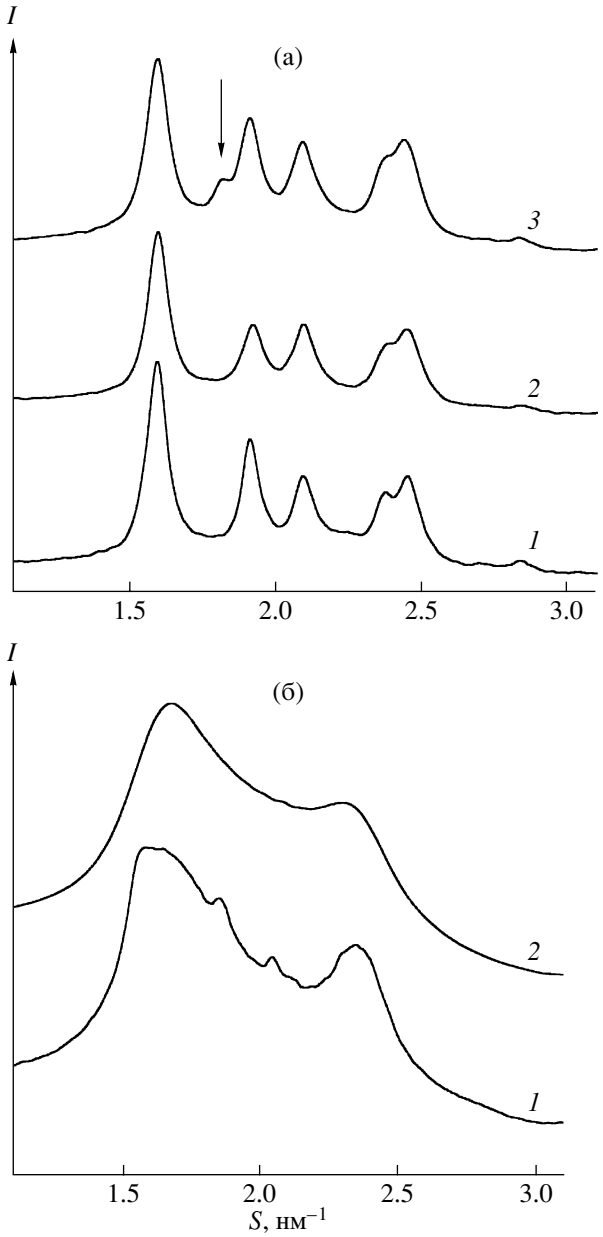


Рис. 7. а – Большеугловые дифрактограммы медленно охлажденных образцов исходного ПП (*1*) и ПП, содержащего 30 (*2*) и 5% масла (*3*) (стрелкой указан рефлекс, характерный для β-модификации кристаллитов ПП); б – большеугловые дифрактограммы быстро охлажденных образцов исходного ПП (*1*) и ПП, содержащего 30% масла (*2*).

Таким образом, анализ кинетических кривых поглощения кислорода и накопления нелетучих продуктов окисления показывает, что механизм окисления исследуемых образцов зависит от содержания в них ЭПМ и режима их охлаждения. По всей видимости, такой результат обусловлен различным характером взаимодействия масла с ПП, разным его влиянием на структуру полимерной матрицы.

ЭПМ может влиять на окисление ПП по-разному. Оно может выступать в качестве модификатора структуры полимера, замедлять диффузию кислорода в полимерную матрицу и принимать участие в химической реакции. Важно отметить, что реакционная способность масла по отношению к кислороду в смеси должна вырасти по сравнению с исходным маслом. Очевидно, что характер влияния масла на кинетику реакции термоокисления будет зависеть от исходной структуры маслонаполненного полимера.

Структура образцов маслонаполненного ПП

Рассмотрим структуру образцов на различных иерархических уровнях. Из литературы [31, 32] хорошо известно, что в медленно охлажденном ПП формируются кристаллиты в α-модификации, а в быстро охлажденном – α-модификация в сочетании с мезофазой кристаллитов (“quenchet”-модификация). Аналогичный результат был получен и в нашей работе (рис. 7).

Известно [8], что увеличение содержания ЭПМ в ПП приводит к уменьшению размеров сферолитов. При этом морфология образцов зависит также от условий охлаждения: при медленном охлаждении формируется крупносферолитная структура, при быстром – мелкосферолитная [31, 32]. При одинаковом содержании масла у мелкосферолитных образцов размеры кристаллитов меньше, чем у крупносферолитных. На это указывает падение содержания цепей в конформации спирали 3_1, характерной для кристаллических областей ПП, что следует из понижения интенсивности ИК-полос 840, 998 см$^{-1}$ (табл. 3), а также из уменьшения температуры в максимуме эндотермического пика плавления кристаллитов ПП (табл. 4).

При наличии общего характера влияния условий приготовления на структуру полимерной матрицы маслонаполненного ПП необходимо отметить разницу между структурой, формирующейся для быстро и медленно охлажденных образцов с разным содержанием масла. У медленно охлажденных образцов ПП увеличение содержания масла изменяет структуру кристаллитов сильнее, чем у быстро охлажденных. Как видно на боль-

Таблица 3. Строение цепей ПП в маслонаполненных образцах (данные ИК-спектроскопии)

Содержание масла, мас. %	Характеристика содержания масла $\frac{(D_{720})}{(D_{1300})}$	Строение макромолекул ПП					
		$\frac{D_{840}}{D_{1300}}$	$\frac{D_{998}}{D_{1300}}$	$\frac{D_{840}}{D_{998}}$	$\frac{D_{975}}{D_{1300}}$	$\frac{D_{1155}}{D_{1300}}$	$\frac{D_{975}}{D_{1155}}$
		кристаллические области			аморфные области		
Медленно охлажденные образцы							
0	0	5.0	4.3	1.1	4.9	1.5	3.2
5	0.2	4.8	4.1	1.2	4.7	1.6	2.8
10	0.2	4.4	3.9	1.1	4.5	1.5	3.2
30	0.6	4.0	3.7	1.0	4.3	1.2	2.9
Быстро охлажденные образцы							
0	0	3.4	4.0	0.9	6.3	2.0	3.0
5	0.2	3.0	3.7	0.8	4.8	1.8	2.5
10	0.3	2.9	3.4	0.8	4.4	1.7	2.4
30	0.6	3.1	3.7	1.2	3.5	1.4	2.3

Таблица 4. Теплофизические параметры маслонаполненного ПП

Содержание масла, мас. %	$^{(1)}T_{пл}$, °C	$^{(2)}T_{пл}$, °C	$T_{кр}$, °C	$^{(1)}\Delta H_{пл}$, Дж/г	$^{(2)}\Delta H_{пл}$, Дж/г	$^{(1)}\Delta Q_{кр}$, Дж/г
Медленно охлажденные образцы						
0	164.0–164.6	163.6–166.2	108.1	73.4–100.0	74.3	90.0
5	161.2–163.1	162.0–162.3	106.1	77.0–95.7	69.0	94.1
10	162.6, плечо 150	161.6, плечо 149	103–104	95.0–104.5	76.6–84.3	99.2–109.1
30	160.0, плечо 152	158.1, плечо 144	99.4–99.8	64.2–89.0	70.0–76.4	100–101.2
Быстро охлажденные образцы						
0	162.0–164.8	160.8	108.4	71.9	74.0	84.9
5	160.0–162.0	158.6	105.2	85.8	80.5–88.6	100.4
10	161.1–161.8	160.1	104.6	86.3–95.0	72.3–79.6	93.1–102.4
30	160.0–160.7	160.6	98.6	90.5	95.0	103.0

Примечание. $^{(1)}T_{пл}$, $^{(2)}T_{пл}$ – температуры и $^{(1)}\Delta H_{пл}$, $^{(2)}\Delta H_{пл}$ – энтальпии первичного и вторичного плавления ПП после перекристаллизации соответственно.

шеугловых дифрактограммах медленно охлажденных образцов с низким содержанием масла (5–10%), наблюдается рефлекс, свидетельствующий о формировании некоторого количества кристаллитов, имеющих β-модификацию (рис. 7а). У β-ПП температура плавления равна ~148°C [32]. Поэтому на кривой ДСК медленно охлажденных образцов появляется низкотемпературное плечо в области 150°C (табл. 4). Из данных ИК-спектроскопии следует уменьшение содержания кристаллических цепей в регулярной конформации спирали 3_1 (табл. 3).

На дифрактограмме не обнаружено рефлексов β-фазы ПП для образца с содержанием масла 30%, однако на эндотерме плавления кристаллитов ПП наблюдается низкотемпературное плечо. По-видимому, данный результат обусловлен уменьшением размеров кристаллитов α-модификации.

У быстро охлажденных маслонаполненных образцов ПП формируются кристаллиты, имеющие “quenchet”-форму (рис. 7б). При этом максимум эндотермического пика $T_{пл}$ уменьшается на

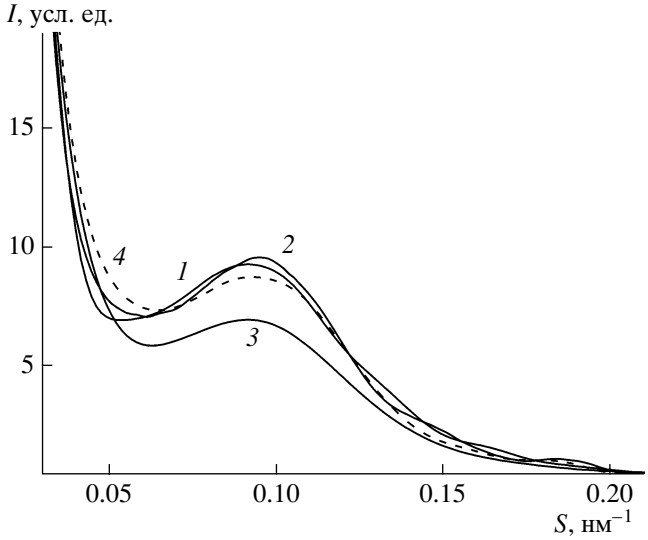


Рис. 8. Малоугловые дифрактограммы быстро охлажденных образцов исходного ПП (*1*) и ПП, содержащего 5 (*2*) и 30% масла (*3*), а также образца ПП с 30% масла после его удаления экстракцией (*4*).

1–2°C по сравнению с медленно охлажденными образцами (табл. 4).

Малоугловые дифрактограммы быстро охлажденных образцов с разным содержанием масла мало отличаются от дифрактограммы исходного ПП (рис. 8). Различия обнаруживаются для медленно охлажденных образцов с высокой концентрацией масла (рис. 9). На малоугловых дифрактограммах быстро и медленно охлажденных образцов ПП с малым содержанием масла (рис. 8 и 9) наблюдается максимум, вызванный периодическим чередованием кристаллических и аморфных прослоек, формирующих большой период. У медленно охлажденных образцов величина большого периода существенно больше, чем у быстро охлажденных образцов (табл. 5). У медленно охлажденных образцов с содержанием масла 30% максимум на малоугловых дифрактограммах исчезает (рис. 9а).

На малоугловых дифрактограммах изученных образцов помимо малоуглового рефлекса обнаруживается диффузное рассеяние, вызванное наличием неоднородностей электронной плотности (рис. 8, 9). Размеры этих неоднородностей, оцененные из значений радиусов инерции (при использовании аппроксимации функцией Гинье [21]), составляют 15–20 нм, что соизмеримо с размерами сферолитов и позволяет отнести указан-

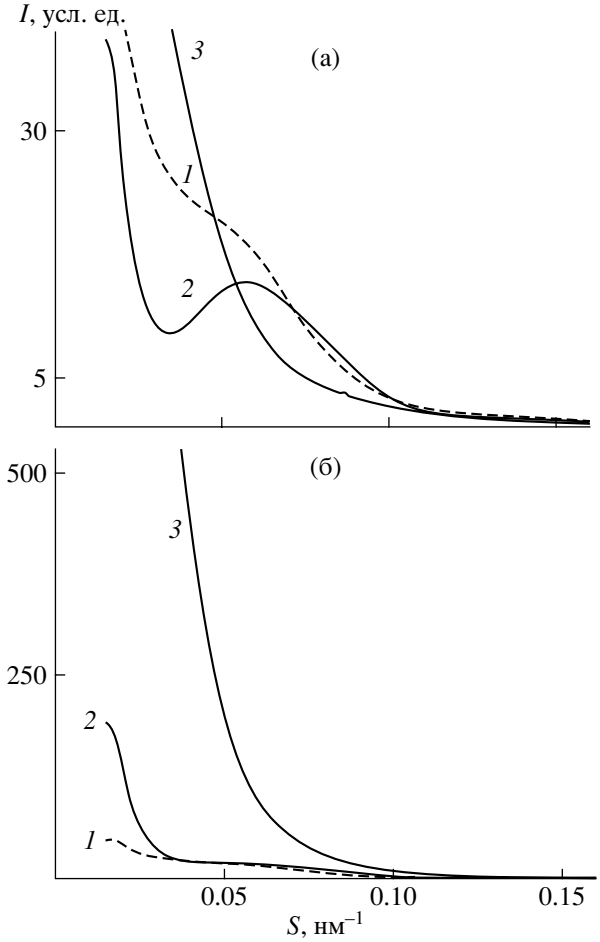


Рис. 9. Малоугловые дифрактограммы медленно охлажденных образцов исходного ПП (*1*) и ПП, содержащего 5 (*2*), 30% масла (*3*) до (а) и после экстракции (б).

ные неоднородности к межсферолитным областям. Сравнение малоугловых дифрактограмм, рефлексов и центрального рассеяния маслонаполненных образцов, полученных до и после удаления из них масла экстракцией холодным гептаном, продемонстрировало значительные изменения как в первых, так и в последних (рис. 8, 9б). У быстро охлажденных образцов удаление масла не влияет на интенсивность диффузного фона, но несколько понижает интенсивность малоуглового рефлекса (рис. 8). В то же время у медленно охлажденных образцов удаление масла приводит к росту интенсивности диффузного рассеяния (рис. 9б), причем у образца с содержанием масла 30% величина интенсивности растет на порядок. Изменения дифрактограмм быстро и медленно охлажденных образцов после удаления масла позволяют думать о том, что у медленно охла-

Таблица 5. Структурные параметры маслонаполненного ПП (данные рентгено-структурного анализа)

Содержание масла, мас. %	S, нм$^{-1}$	Большой период c, нм	Толщина кристаллита l, нм	Толщина аморфной прослойки a, нм	Индекс кристалличности x, %
Медленное охлаждение					
0	0.064	18.0	10.0	8.0	54
5	0.072	16.7	8.4	8.3	50
10	0.072	16.7	8.4	8.3	50
30	–	–	–	–	–
Быстрое охлаждение					
0	0.105	10.5	6.3	4.2	60
5	0.107	10.2	6.4	3.8	62
10	0.109	10.0	6.3	3.7	63
30	0.109	10.6	5.8	4.8	55

жденных образцов масло локализуется преимущественно в межсферолитных областях, а у быстро охлажденных – в межкристаллитных. Аналогичный вывод вытекает из анализа микрофотографий поверхностей маслонаполненных образцов, полученных с помощью оптического микроскопа (рис. 10). На микрофотографиях поверхности медленно охлажденного образца с содержанием масла 30% между сферолитами наблюдаются микропустоты (рис. 10а), особенно четко проявляющиеся в окисленном образце (рис. 10б). На микрофотографиях быстро охлажденных образцов микропустоты отсутствуют (рис. 10в).

Для всех изученных маслонаполненных образцов с ростом содержания масла обнаруживается монотонное падение температуры кристаллизации $T_{кр}$ (табл. 4). Этот факт указывает на то, что масло влияет на формирование кристаллитов в образцах с разной концентрацией масла.

Фазовое состояние системы ПП–ЭПМ можно оценить из анализа сегментальной подвижности цепей по времени корреляции τ_c нитроксильного радикала в маслонаполненных и экстрагированных от масла образцах ПП. Зависимости времени корреляции τ_c от концентрации масла представлены в табл. 6. Как видно, у медленно охлажденного ПП с повышением содержания масла величина τ_c резко уменьшается. У быстро охлажденных образцов ПП, содержащих 5 и 10% масла, величина τ_c незначительно понижается, а у образца с содержанием масла 30% резко падает. После экстракции масла из маслонаполненных образцов параметр τ_c возрастает до значений, близких к таковым для исходного полимера. Это, по всей вероятности, обусловлено локализацией парамагнитного зонда в областях, обогащенных маслом. О такой локализации свидетельствует также отсутствие расщепления сигнала ЭПР.

Величину τ_c можно рассматривать как показатель фазового состояния системы полимер–масло. Из приведенных выше результатов следует, что с увеличением содержания масла в полимере происходит расслаивание системы, и масло выделяется в отдельную фазу. В данном случае резкое падение времени корреляции обусловлено переходом радикала-зонда из полимерной матрицы в фазу масла. В медленно охлажденных образцах

Таблица 6. Характеристики сегментальной подвижности в образцах маслонаполненного ПП

Содержание масла, мас. %	Время корреляции радикала-зонда $\tau_c \times 10^{10}$, с$^{-1}$	
	до экстракции масла	после экстракции масла
Медленно охлажденные образцы		
0	16.7	14.5
5	12.3	14.1
10	7.7	15.8
30	2.0	14.5
100	0.5	–
Быстро охлажденные образцы		
0	13.9	15.0
5	12.8	15.4
10	12.1	18.0
30	1.7	16.3
100	0.5	–

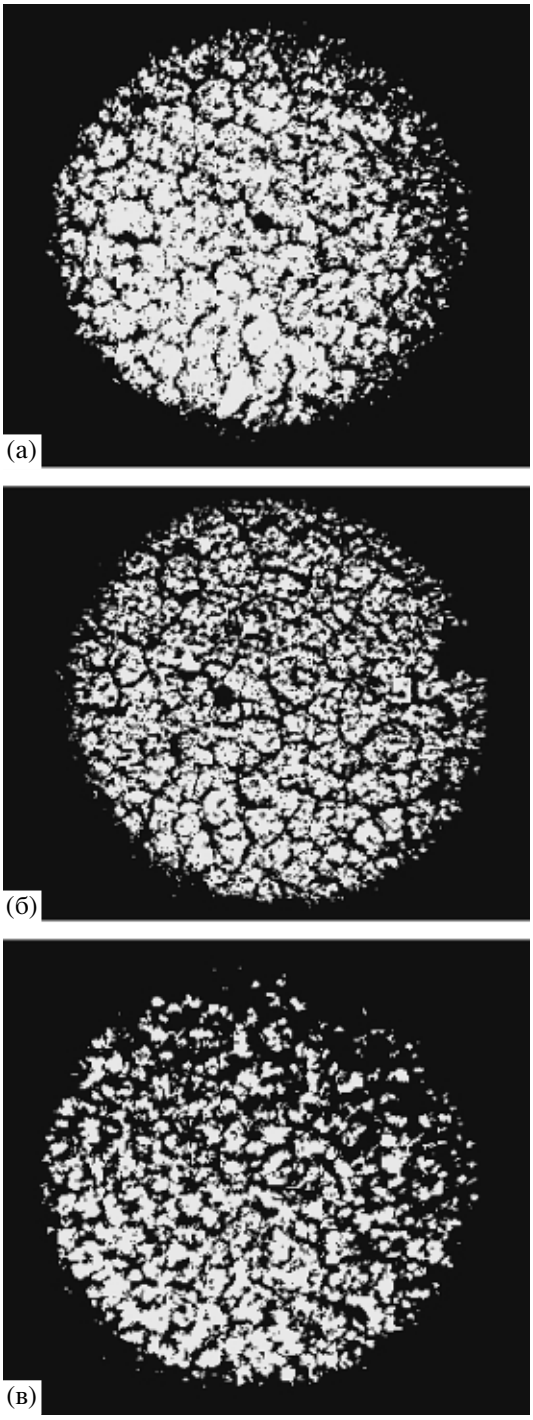


Рис. 10. Микрофотографии поверхности исходного (а) и окисленного (б) медленно охлажденных образцов ПП, содержащих 30% масла; (в) – то же для окисленного быстро охлажденного ПП с 30% масла. Увеличение 300.

масло локализуется в межсферолитных областях, вследствие чего величина τ_c резко уменьшается. В быстро охлажденных образцах ПП с малым содержанием масла оно не выделяется в отдельную фазу и, по всей видимости, локализуется в межкристаллитных областях. Поэтому рост содержания масла от 5 до 10% в быстро охлажденных образцах мало изменяет τ_c. Однако в образцах с содержанием масла 30% понижение τ_c до величины τ_c исходного масла показывает, что масло выделяется в отдельную фазу. Вывод о разной локализации масла и, следовательно, о различном фазовом состоянии подтверждают малоугловые дифрактограммы.

Таким образом, из данных, характеризующих кинетику и состав продуктов окисления как маслонаполненных образцов, так и образцов, из которых масло было предварительно экстрагировано, следует, что разница в реакционной способности медленно и быстро охлажденных образцов с разным содержанием масла обусловлена различным характером влияния масла на структурные параметры полимерной матрицы из-за особенностей локализации масла и фазового состояния системы ПП–ЭПМ. У образцов с высоким содержанием масла оно может выделяться в отдельную фазу, в результате понижать коэффициент диффузии кислорода и его растворимость в полимере, замедляя тем самым окисление ПП. В быстро охлажденных образцах масло может участвовать в перекрестных реакциях с полимерной матрицей. Последняя, окисляясь в контакте с маслом, будет инициировать кинетические цепи его окисления по реакции

$$R_{ПП}O_2^* + MH \longrightarrow R_{ПП}OOH + M^*$$

$$M^* + O_2 \longrightarrow MO_2^*$$

(MH – масло).

Масло, начиная окисляться, может увеличить общую скорость поглощения кислорода маслонаполненным ПП, но замедлить окисление полимерной матрицы, так как образующийся пероксидный радикал MO_2^* может вступать в реакцию передачи кинетической цепи окисления ЭПМ

$$MO_2^* + MH \longrightarrow MOOH + M^*,$$

а также в перекрестную реакцию обрыва кинетических цепей

$$MO_2^* + R_{ПП}O_2^* \longrightarrow \text{неактивные продукты}$$

и тем самым тормозить окисление ПП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polypropylene Handbook / Ed. by Moore E.P., jr. Munich: Hanser Publ., 1996.
2. Polypropylene / Ed. by Karger-Kocsis J. Dordrecht: Kuwer Acad. Publ., 1999.
3. Polypropylene / Ed. by Karger-Kocsis J. London: Chapman and Hall, 1995. V. 2.
4. *Karger-Kocsis J.* // Polymer Blends and Alloys / Ed. by Shonaike G.O., Simon G.P. New York: Marcell Dekker, 1999.
5. Thermoplastic Elastomers. A Comprensive Review / Ed. by Legge N.R., Holden G., Schroeder H.E. Munich: Hanser Publ., 1987.
6. *Coran A.J.* // Rubber Chem. Technol. 1995. V. 68. № 3. P. 351.
7. *Medintseva T., Erina N., Prut E.* // Macromol. Symp. 2001. V. 176. № 1. P. 49.
8. *Шибряева Л.С., Корж Н.Н., Карпова С.Г., Попов А.А., Чепель Л.М., Мединцева Т.И., Прут Э.В.* // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 11. С. 78.
9. *Шибряева Л.С., Веретенникова А.А., Попов А.А., Гугуева Т.А., Канаузова А.А.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 4. С. 695.
10. *Скачкова В.К., Ерина Н.А., Прут Э.В.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 9. С. 1563.
11. *Шибряева Л.С., Попов А.А.* // Хим. физика. 2001. Т. 20. № 1. С. 47.
12. *Дехант И., Данц З., Киммер В., Шмольке З.* Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. Олейника Э.Ф. М.: Химия, 1976.
13. *Kissin Y.V.* // J. Polym. Sci. A-2. 1983. V. 21. № 10. P. 2085.
14. *Kissin Y.V.* Isospecific Polymerization of Olefins (With heterogeneous Ziegler-Natta catalysts). New York; Berlin; Heidelberg; Tokyo: Springer-Verlag, 1985.
15. *Киссин Ю.В., Цветкова В.И., Чирков Н.М.* // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 5. С. 1092.
16. *Samuels R.J.* // Macromol. Chem. Phys. 1981. Suppl. 4. P. 241.
17. *Kissin Yu.V.* // Eur. Polym. J. 1972. V. 8. № 3. P. 487.
18. *Бучаченко А.Л., Вассерман А.М.* Стабильные радикалы. М.: Наука, 1973.
19. *Васильев С.Е., Донец Д.Е., Заневский Ю.В., Иванов А.Б., Смыков Л.П., Черемухина Г.А., Черненко С.П.* // Приборы и техника эксперимента. 1995. № 2. С. 172.
20. *Щедрин Б.М., Фейгин Л.А.* // Кристаллография. 1966. Т. 11. № 2. С. 159.
21. *Свергун Д.И., Фейгин Л.А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. С. 54.
22. *Цванкин Д.Я.* // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 11. С. 2078.
23. *Buchanan D.R.* // J. Polym. Sci. 1971. V. 9. № 4. P. 645.
24. *Adams J.H.* // J. Polym. Sci. A-1. 1970. V. 8. № 5. P. 1077.
25. *Adams J.H., Goodrich J.E.* // J. Polym. Sci. A-1. 1970. V. 8. № 5. P. 1269.
26. *Антоновский В.Л., Бузланова М.М.* Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М.: Химия, 1978.
27. *Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П.* Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986.
28. *Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л.* Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988.
29. *Попов А.А., Рапопорт Н.Я., Зайков Г.Е.* Окисление ориентированных и напряженных полимеров. М.: Химия, 1987.
30. *Shibryaeva L.S., Kiryushkin S.G., Zaikov G.E.* // Polym. Degrad. Stab. 1992. V. 36. № 1. P. 17.
31. *McAllister P.B., Carter T.J., Hinde R.M.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1978. V. 6. № 1. P. 49.
32. *Piccarolo S., Alessi S., Brucato V., Titomanlio G.* Cristallization of Polymer / Ed. by Dosiere P. Nicherlend: Kluwir Acad. Publ, 1993.

Effect of Structure of Oil-Extended Polypropylene on Its Thermooxidation

L. S. Shibryaeva[a], N. N. Korzh[a], A. V. Krivandin[a], O. V. Shatalova[a], S. G. Karpova[a], L. M. Chepel'[b], and E. V. Prut[b]

[a] *Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

[b] *Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

e-mail: shibr@pochtamt.ru

Abstract—The thermooxidative behavior of isotactic PP in the presence of ethylene–propylene oil was studied. The rate curves of oxygen uptake by oil-extended PP have the S-shaped pattern characteristic of chain oxidation with the degenerate branching of kinetic chains. The introduction of oil into the polymer lowers its oxidation rate. It was found that the mechanism of oxidation of oil-extended PP depends on the oil content and the sample cooling mode. By means of X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, and IR spectroscopy, the structural and thermophysical parameters of oil-extended PP were determined. It was found that the cooling conditions and the oil content of the specimens have an effect on the structure of amorphous and crystalline regions, thereby affecting the PP thermooxidation kinetics. The influence of the phase state of the system on the reactivity of oil-extended PP is considered.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 6, с. 1035–1042

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ПРОКАТКИ НА РАЗВИТИЕ ТРЕЩИНЫ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ[1]

© 2007 г. О. А. Серенко*, И. В. Тюнькин, А. В. Ефимов**, С. Л. Баженов***

**Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук 117393 Москва, Профсоюзная ул., 70*

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

Поступила в редакцию 15.06.2006 г.
Принята в печать 21.12.2006 г.

Исследовано поведение трещины в ПЭВП. Предварительное ориентирование полимера, деформирующегося в изотропном состоянии с образованием шейки и разрушающегося при ее росте, повышает его трещиностойкость и пластичность. Величина критического раскрытия трещины предварительно деформированного ПЭВП резко возрастает при небольших степенях прокатки, при этом снижается скорость поперечного распространения трещины.

При введении жестких частиц или частиц резины в полимер, деформирующийся с образованием шейки, его относительное удлинение при разрыве уменьшается. При некоторой, критической концентрации частиц наполнителя сформировавшаяся в композите шейка перестает распространяться вдоль образца. В данном случае композит остается упругим везде, за исключением сравнительно узкой зоны разрушения, где он деформируется пластично. Относительное удлинение при разрыве этого материала невелико. Происходит смена деформационного поведения наполненного полимера от пластичного к хрупкому, а, точнее, к квазихрупкому, сопровождающемуся потерей деформационных свойств [1, 2].

Критическая концентрация наполнителя, при которой осуществляется переход от пластичного к хрупкому разрушению материала, зависит от степени деформационного упрочнения матричного полимера, а именно, от отношения его прочности к напряжению вытяжки шейки R [1, 2]. Если матричный полимер разрушается при распространении шейки, т.е. $R = 1$, то композит на его основе охрупчивается при крайне небольшом количестве частиц. Так, в ПЭВП с неустойчивым распространением шейки достаточно ввести всего лишь одну частицу резины, чтобы он разрушился хрупко [3]. Использование наноразмерных частиц наполнителя не изменяет ситуации. Введение 5 мас. % Na^+-монтмориллонита в ПП, прочность и нижний предел текучести которого совпадают, также приводит к резкому уменьшению его относительного удлинения при разрыве от ~500 до 10% [4].

Охрупчивание наполненных термопластичных полимеров может быть вызвано и крупными частицами наполнителя [5]. В этом случае вне зависимости от свойств матричного полимера введение небольшого количества крупных частиц приводит к разрыву материала при низких значениях относительного удлинения при разрыве. Причина такого эффекта – появление ромбовидных пор, быстрое развитие которых вызывает преждевременное разрушение материала.

Ромбовидные поры формируются вблизи крупных частиц наполнителя или вследствие видоизменения овальных пор. В работе [5] показано, что поведение пор, образующихся при разрушении частиц или их отрыве от матричного полимера, схоже с поведением трещины в полимере. Так, перерождение овальных пор в композите в ромбовидные происходит при раскрытии поры, равном критическому раскрытию трещины в ненаполненной полимерной матрице. Охрупчивание композитов на основе пластичных полимеров, вы-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ по Государственной поддержке ведущих научных школ (НШ-4897.2006.3).

E-mail: oserenko@yandex.ru (Серенко Ольга Анатольевна).

званное концентрацией наполнителя или крупными частицами, – негативное явление, сужающее области применения полимерных композитов.

Известно, что ориентирование является одним из способов повышения механических свойств полимерных материалов [6, 7]. Распространенный технологический прием ориентирования – холодная прокатка, при которой полимеры подвергаются воздействию сжатия и сдвига. Предварительная прокатка позволяет избежать охрупчивания композитов при небольших концентрациях наполнителя [8, 9].

Положительное влияние прокатки на свойства композитов обусловлено повышением трещиностойкости матричного полимера. Последнее обстоятельство связано как с уменьшением степени вытяжки шейки композита [8], так и со стабилизацией образующихся при растяжении пор [9]. Выше отмечено, что поведение пор в материале можно смоделировать, рассматривая систему полимер–трещина. Для выяснения причин повышения стабильности пор в предварительно ориентированном материале весьма важным представляется изучение влияния прокатки на поведение трещины в термопластичном полимере.

Цель настоящей работы – исследование поведения трещины в прокатанном полимере, который в изотропном состоянии деформируется с образованием шейки и разрушается при ее распространении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ПЭВП марки 277–73 ($M_w = 7.52 \times 10^4$, $M_n = 1.03 \times 10^4$). Пластины полимера получали методом горячего прессования при 160°C под давлением 10 МПа с последующим охлаждением под давлением в течение 10 мин до 25°C. Толщину пластин варьировали в пределах 50–1300 мкм.

Пластины материалов толщиной 800 мкм прокатывали при комнатной температуре на лабораторных вальцах между двумя вращающимися с одинаковой скоростью валками. Степень или коэффициент прокатки λ_r оценивали как отношение исходной толщины d_0 к толщине прокатанной пластины d: $\lambda_r = d_0/d$. В исследованном интервале значений $\lambda_r = 1.6$–4.0 в направлении прокатки увеличивалась длина и соответственно уменьшалась толщина образцов, при этом их ширина практически не менялась. Поскольку при предварительном ориентировании не происходило сужения пластин, коэффициент прокатки рассматривали как степень ориентации.

Из пластин вырубали образцы вдоль направления прокатки в виде двусторонней лопатки с размером рабочей части 6×20 мм. Механические испытания материалов проводили на универсальной испытательной машине “Instron 1122” при скорости растяжения 10 мм/мин.

Степень вытяжки в шейке деформированных образцов ПЭВП определяли как отношение исходной площади поперечного сечения образца к площади поперечного сечения шейки.

Для изучения поведения трещины из пластин ПЭВП вырубали образцы с размером рабочей части 5×30 мм: в прокатанном полимере – вдоль направления предварительного деформирования; поперечный надрез длиной 0.8–1.0 мм наносили лезвием. Растяжение образцов проводили с помощью специальной динамометрической миниустановки непосредственно под объективом оптического компьютерного микроскопа Intel Play Qx3 & CD-ROM (Китай), снабженного видеокамерой. Скорость растяжения образцов 2 мм/мин. В процессе деформирования полимеров их периодически фотографировали.

Механические испытания материалов с надрезом осуществляли на универсальной испытательной машине “Instron 1122” при скорости растяжения 2 мм/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При прокатке толщина материалов уменьшается. Для корректного анализа влияния предварительного ориентирования ПЭВП на поведение трещины в полимере был исследован изотропный ПЭВП разной толщины с надрезом.

На рис. 1 представлена диаграмма растяжения образца исходного полимера толщиной $h = 800$ мкм (кривая *1*). ПЭВП деформируется с образованием шейки и разрушается на стадии ее распространения. Прочность полимера равна нижнему пределу текучести ($R = 1$). Подобные материалы чрезвычайно чувствительны к влиянию дефектов, что проявляется в большом разбросе значений отно-

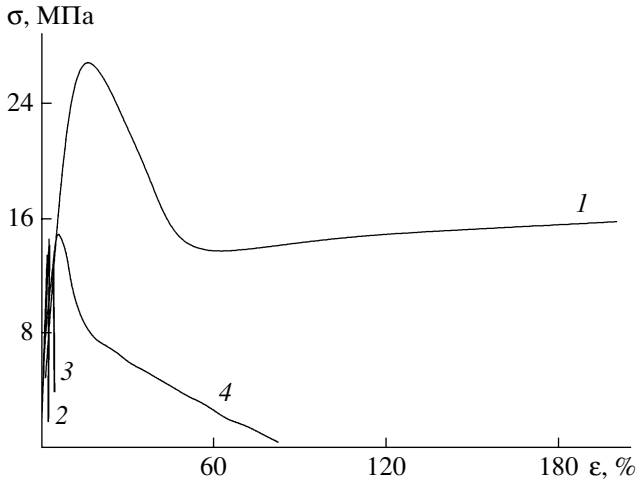


Рис. 1. Кривые растяжения изотропного ПЭВП при толщине образцов 800 (*1*, *2*), 400 (*3*) и 300 мкм (*4*); *1* – образец без надреза, *2*–*4* – образцы с нанесенной трещиной.

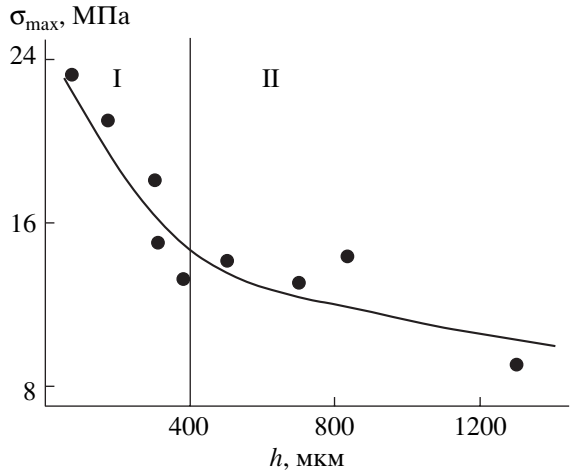


Рис. 2. Зависимость максимального напряжения на кривой растяжения ПЭВП с надрезом от толщины образца: I – пластичный разрыв, σ_{max} соответствует верхнему пределу текучести полимера; II – хрупкое разрушение, σ_{max} соответствует напряжению при разрыве.

сительного удлинения при разрыве полимера – от 120 до 500%. Следует отметить, что в интервале h = 50–1300 мкм поведение и свойства ПЭВП, не содержащих надреза, не зависят от толщины образца.

Кривые растяжения образцов ПЭВП разной толщины с надрезом также приведены на рис. 1. При $h > 300$ мкм эти полимеры разрушаются хрупко, до достижения верхнего предела текучести (кривые *2*, *3*). Относительное удлинение при разрыве в данном случае невелико. При $h \le 300$ мкм вид кривой растяжения и, следовательно, характер разрыва образца с надрезом изменяется (кривая *4*). Он разрушается пластично, на диаграмме деформирования наблюдается зуб текучести, после прохождения которого напряжение практически линейно уменьшается по мере роста деформации, что связано с распространением трещины.

Зависимость максимального напряжения σ_{max} от толщины полимера с надрезом (при хрупком разрыве σ_{max} равно прочности, а при пластичном – верхнему пределу текучести полимера) показана на рис. 2. С увеличением толщины образца величина σ_{max} монотонно снижается. При $300 < h < 400$ мкм осуществляется переход от пластичного к хрупкому разрушению полимера с надрезом.

Снимки, демонстрирующие развитие трещины в изотропном ПЭВП при h = 400 и 300 мкм, представлены на рис. 3. При h = 400 мкм (рис. 3А) на начальной стадии растяжения в вершине трещины формируется небольшая область пластичности. Ее кончик приобретает затупленную форму. При достижении некоторого раскрытия трещины (критического раскрытия δ_c) начинается ее неустойчивый рост. Она быстро прорастает через всю ширину образца, и полимер разрушается хрупко. Величина δ_c составляет 30–50 мкм.

При h = 300 мкм (рис. 3Б) поведение трещины принципиально другое. В вершине ее кончика образуется дефектная зона пластичности, в которой наблюдаются поры. По мере раскрытия трещины прослойки полимера между кончиком трещины и порами разрушаются, и длина трещины увеличивается (рис. 3Б, б). При некотором раскрытии кончик в ее вершине затупляется (рис. 3Б, в). По мере дальнейшего растяжения в вершине трещины образуется клин, и начинается ее рост (рис. 3Б, г). В некоторый момент трещина поворачивает на 90° и распространяется уже вдоль оси растяжения образца (рис. 3Б, д). При достижении границы упругой области направление ее развития повторно изменяется (рис. 3Б, е). Вновь формируется клин, а затем продольная трещина (рис. 3Б, ж, з). Как видно из последнего рисунка, описываемое поведение трещины наблюдается при продвижении зоны пластичности на всю ширину образца. Учитывая, что ПЭВП имеет высокую сте-

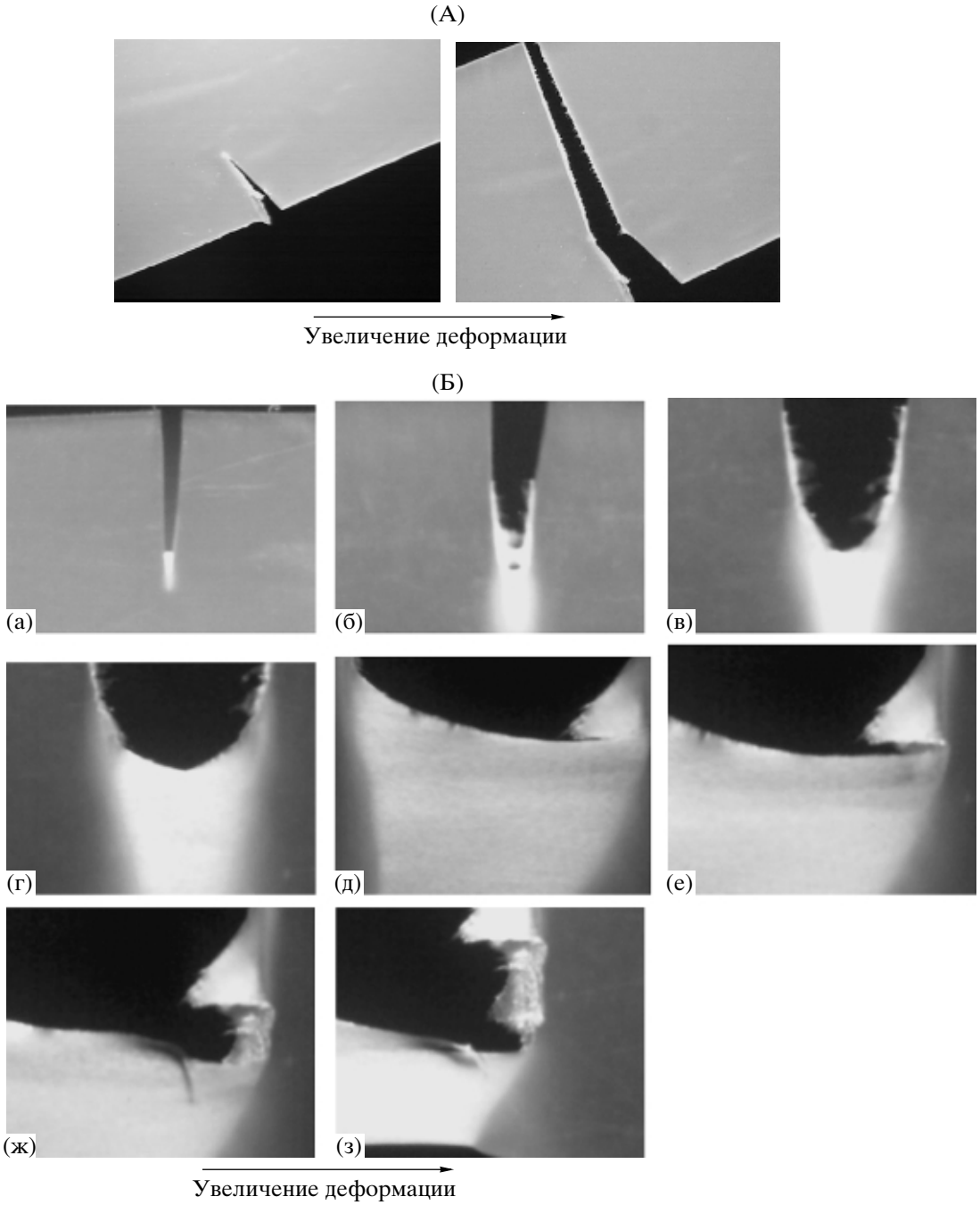


Рис. 3. Поведение трещины в изотропном ПЭВП при толщине образца 400 (А) и 300 мкм (Б), а также схема ее развития (В). Увеличение 8 (А) и 20 (Б). Пояснения в тексте.

пень вытяжки шейки, равную 21, можно предположить, что необычное, "зигзагообразное" распространение трещины связано с большой степенью анизотропии ориентированного ПЭВП в вершине трещины, т.е. в области пластичности (прочность в продольном направлении существенно превышает прочность в поперечном направлении). Высокоориентированный полимер препятствует поперечному развитию трещины.

Можно заключить, что характер распространения трещины и, как следствие, тип разрушения изотропного ПЭВП с надрезом зависят от толщины образца. При $h \geq 400$ мкм трещина в полимере растет быстро, и полимер разрушается хрупко. При $h \leq 300$ мкм разрушение образца с трещиной имеет пластичный характер, при этом ее распространение состоит из нескольких повторяющихся циклов: образование клина в кончике трещины,

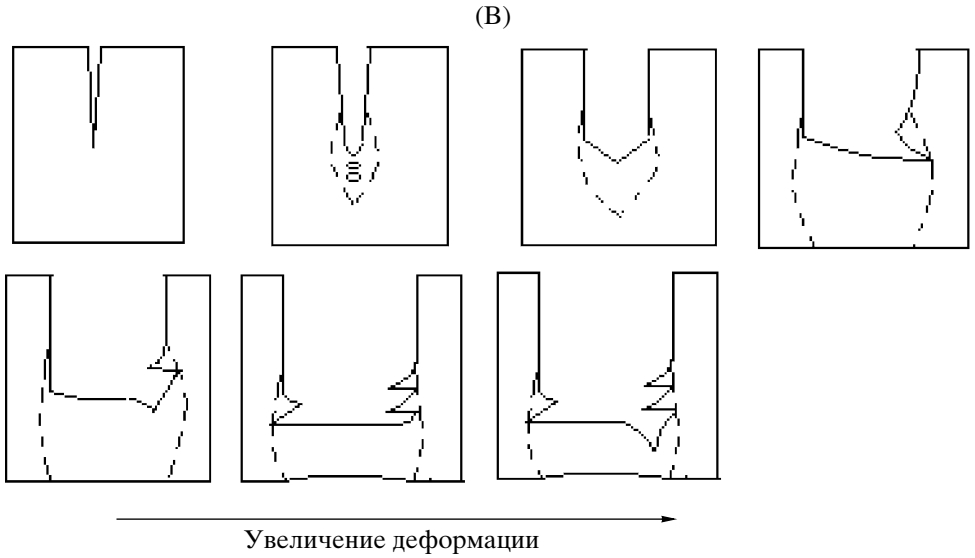


Рис. 3. Окончание.

ее развитие поперек сечения образца и затем продольный рост.

Зависимость прочностных свойств и характера разрушения материала от толщины полимера называют масштабным эффектом [10]. При увеличении толщины образца изменяется вид напряженного состояния, т.е. осуществляется переход от плоского напряженного состояния к плоской деформации. В последнем случае стеснение пластической деформации инициирует хрупкий разрыв материала. Возможно, толщина образца 300–400 мкм является для ПЭВП с надрезом критической, т.е. в указанном интервале происходит изменение напряженного состояния и переход от пластичного к хрупкому разрушению. Отметим, что масштабный эффект в исследуемом интервале толщины для ПЭВП без надреза не проявляется. Нанесенный надрез инициирует пластично-хрупкий переход в полимере с увеличением его толщины.

Кривые растяжения ПЭВП при различных степенях прокатки λ_r представлены на рис. 4. Прокатка изменяет вид кривой деформирования ПЭВП. Если разрыв изотропного ПЭВП происходит при распространении шейки (рис. 1, кривая *1*), то разрушение ориентированного полимера наблюдается на стадии однородного растяжения, после распространения шейки через весь образец (рис. 4, кривые *1–4*).

Зависимости предела прочности σ_m, верхнего предела текучести σ_y и напряжения вытяжки шейки σ_d ПЭВП, а также коэффициента упрочнения R, равного отношению σ_m/σ_d, приведены на рис. 5 Прочность, верхний и нижний пределы текучести увеличиваются с ростом λ_r вследствие повышения степени ориентации полимера. Зависимость R–λ_r проходит через максимум. Коэффициент упрочнения резко возрастает при небольших степенях прокатки, а затем несколько снижается при дальнейшем увеличении λ_r. Зависимость степени удлинения при разрыве полимера λ_m проходит через максимум, а степень вытяжки в шейке λ_d уменьшается с ростом степени прокатки, при-

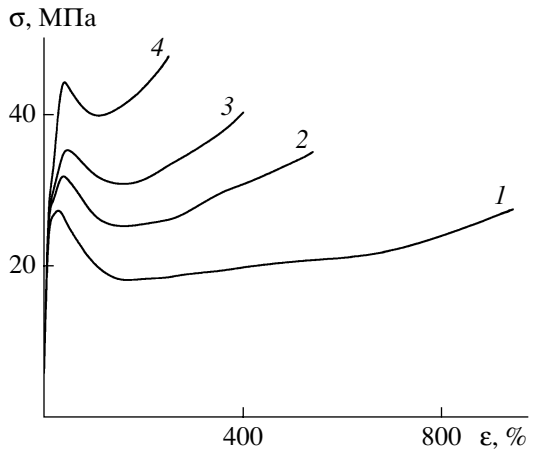


Рис. 4. Кривые растяжения ПЭВП, предварительно деформированного при степени прокатки 1.6 (*1*), 2.3 (*2*), 2.7 (*3*) и 3.6 (*4*).

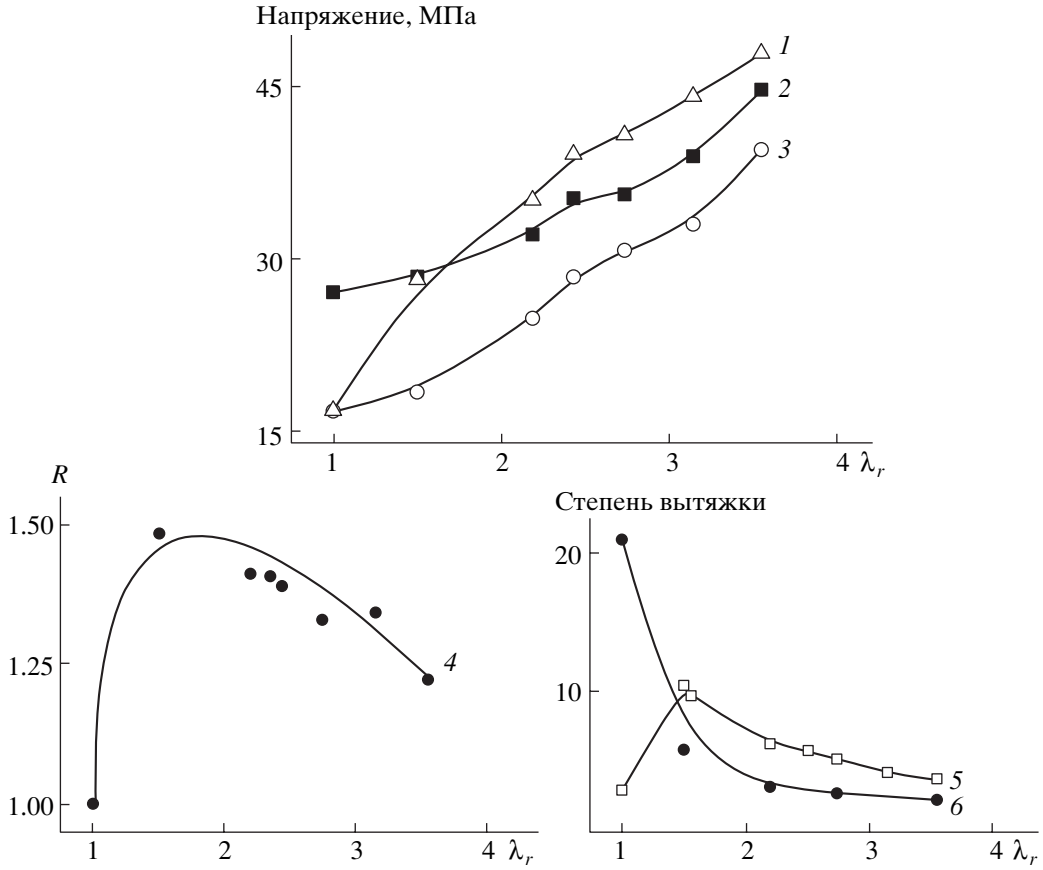


Рис. 5. Зависимости от коэффициента прокатки предела прочности σ_m (*1*), верхнего предела текучести σ_y (*2*), напряжения вытяжки шейки σ_d (*3*), коэффициента деформационного упрочнения R (*4*), предельной степени вытяжки λ_m (*5*) и степени вытяжки шейки ПЭВП λ_d (*6*).

чем резкое снижение λ_d происходит при небольших коэффициентах прокатки. Очевидно, что уменьшение деформации в шейке, как и наличие максимума на кривой λ_m–λ_r, связано с ориентационным упрочнением полимера ($R > 1$).

На рис. 6 представлены снимки, демонстрирующие типичное развитие надреза в прокатанном ПЭВП. Заметим, что исходный изотропный полимер с надрезом толщиной 800 мкм разрушается хрупко. Трещина в нем практически мгновенно пересекает все поперечное сечение образца. Принципиально другое поведение трещины наблюдается в прокатанном образце. Сначала ее кончик затупляется. В вершине формируется диффузная зона пластичности, которая не имеет четких границ. Внутри этой области не происходит образования пор, характерных для изотропного полимера. Дальнейшее растяжение приводит к постепенному раскрытию трещины, причем в некоторый момент геометрия ее кончика изменяется. Из закругленной он приобретает клинообразную форму, и начинается рост трещины перпендикулярно оси растяжения. Угол образовавшегося клина равен 150° и сохраняется при дальнейшем продвижении трещины поперек образца.

Переход от закругленной к клинообразной геометрии кончика трещины характеризуется критическим раскрытием δ_c [10]. На рис. 7 приведена зависимость критического раскрытия трещины от степени прокатки. В интервале λ_r = 1.0–1.6 величина δ_c резко возрастает (в ~13 раз). При дальнейшем росте степени прокатки критическое раскрытие трещины увеличивается монотонно. Так, при повышении λ_r от 1.6 до 4 значения δ_c возрастают от 700 до 1250 мкм.

Деформационные кривые исходного и предварительно ориентированного ПЭВП с надрезом показаны на рис. 8. В отличие от изотропного полимера, разрушающегося хрупко (рис. 1, кривая *2*),

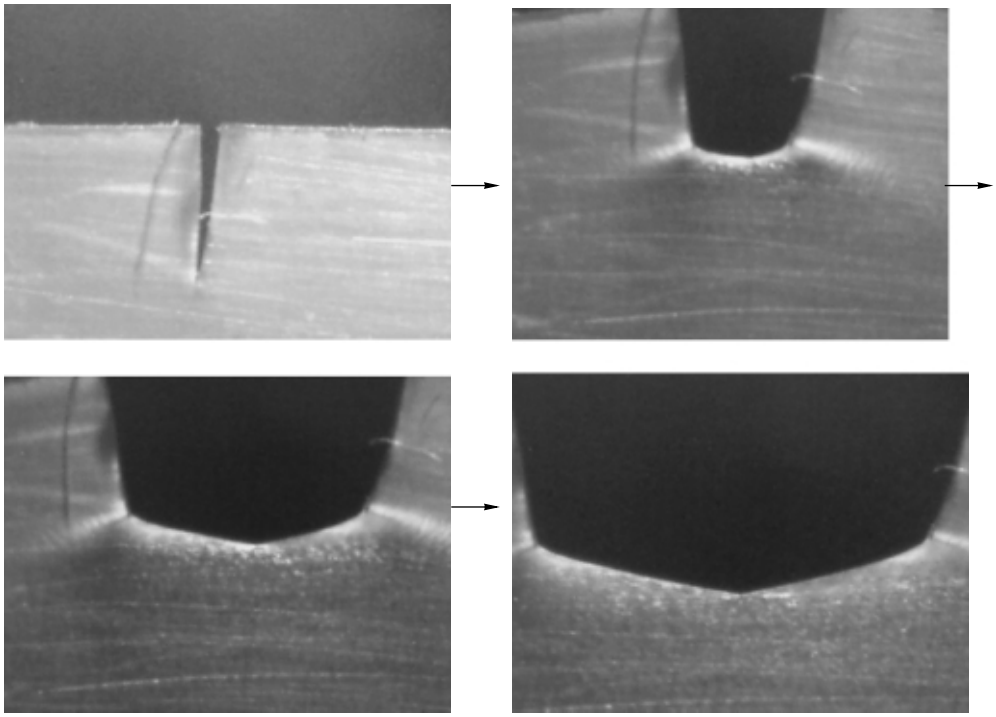


Рис. 6. Развитие трещины в прокатанном при $\lambda_r = 3$ ПЭВП. Стрелки указывают направление роста деформации. Увеличение 20.

прокатанные образцы пластичны. На диаграммах растяжения наблюдается максимум, соответствующий образованию и распространению зоны пластичности в вершине трещины. Отметим, что трещина в прокатанных образцах ПЭВП начинает расти при деформации, несколько превышающей деформацию при пределе текучести полимера. После прохождения пика текучести напряжение снижается. Начиная с некоторой деформации, оно практически линейно уменьшается с увеличением степени вытяжки полимеров. Это обстоятельство свидетельствует о стабильном росте трещины вплоть до деформации 100–120%.

Таким образом, предварительная ориентация приводит к увеличению критического раскрытия трещины и, как следствие, возрастанию его трещиностойкости. Прокатка полимера препятствует переходу к нестабильному росту трещины. Даже небольшие величины степени прокатки полимера резко снижают скорость ее распространения.

Более ярко положительное влияние прокатки на трещиностойкость ПЭВП проявляется при сравнении деформационного поведения образцов изотропного и ориентированного полимеров одинаковой толщины. Так, изотропный полимер с надрезом при h = 400 мкм разрушается хрупко (рис. 1, кривая *3*), а прокатанный образец с той же толщиной сохраняет пластичные свойства (рис. 8, кривая *2*). При толщине 300 мкм как изотропный (рис. 1, кривая *4*), так и прокатанный (рис. 8, кривая *3*) образцы с надрезом пластичны. Однако предварительно ориентированный полимер ха-

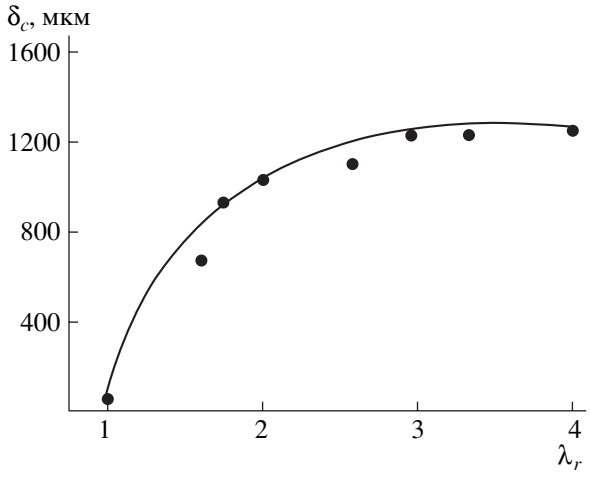


Рис. 7. Зависимость критического раскрытия трещины в ПЭВП от степени прокатки.

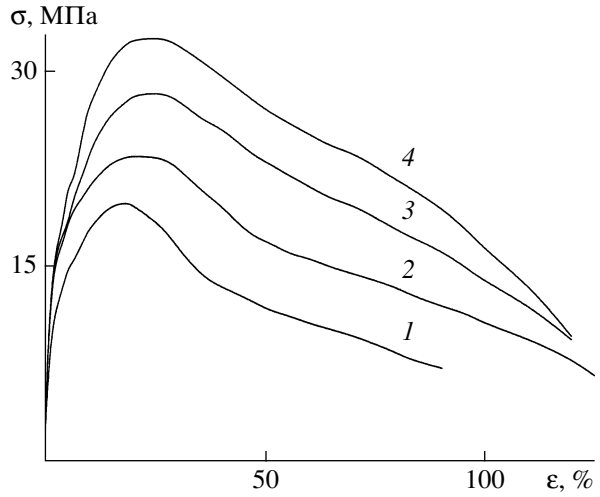


Рис. 8. Кривые растяжения ПЭВП с надрезом, прокатанного при λ_r = 1.6 (*1*), 2 (*2*), 2.4 (*3*) и 3.6 (*4*).

рактеризуется повышенным критическим раскрытием трещины, δ_c = 1100 мкм по сравнению с δ_c = 200 мкм в непрокатанном образце. В последнем случае δ_c соответствует началу поперечного роста трещины путем разрушения пор в пластичной зоне. Сравнительный анализ показывает, что пластичные свойства прокатанных образцов, как и уменьшение скорости роста трещины, действительно обусловлены предварительной ориентацией полимера, а не уменьшением его толщины в ходе этого деформирования.

Обобщая экспериментальные данные, можно заключить, что предварительная прокатка ПЭВП, деформирующегося в изотропном состоянии с образованием шейки и разрушающегося на стадии ее роста, повышает его трещиностойкость и пластичность. Величина критического раскрытия трещины полимера резко возрастает при небольших степенях прокатки. При этом снижается и скорость поперечного распространения трещины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bazhenov S.L.* // Plastics Additives. London; New York; Madras: Chapmen and Hall, 1998. P. 252.
2. *Серенко О.А.* Дис. … д-ра хим. наук. М.: ИСПМ РАН, 2004.
3. *Баженов С.Л., Гончарук Г.П., Кнунянц М.И., Авинкин В.С., Серенко О.А.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 637.
4. *Антипов Е.М., Баранников А.А., Герасин В.А., Шклярук Б.Ф., Цамалашвили Л.А., Fischer H.R., Разумовская И.В.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 11. С. 1885.
5. *Серенко О.А., Баженов С.Л., Насруллаев И.Н., Берлин Ал.Ал.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 1. С. 64.
6. *Bartczak Z.* // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 86. № 6. P. 1396.
7. *Каган Д.Ф., Гуль В.Е., Самарина Л.Д.* Многослойные и комбинированные пленочные материалы. М.: Химия, 1989.
8. *Серенко О.А., Ефимов А.В., Насруллаев И.Н., Оболонкова Е.С., Волынский А.Л., Баженов С.Л.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 8. С. 1300.
9. *Серенко О.А., Ефимов А.В., Гончарук Г.П., Баженов С.Л.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 1. С. 58.
10. *Партон В.З., Морозов Е.М.* Механика упругопластического разрушения. М.: Наука, 1985.

The Effect of Cold Rolling on Crack Propagation Behavior in High-Density Polyethylene

O. A. Serenko[a], I. V. Tyun'kin[b], A. V. Efimov[b], and S. L. Bazhenov[a]

[a] *Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia*

[b] *Faculty of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

e-mail: oserenko@yandex.ru

Abstract—Crack propagation behavior in HDPE was studied. The preliminary orientation of the polymer, which is deformed in its isotropic state via necking and breaks down at the neck propagation stage, improves the crack resistance and ductility of the material. The critical crack opening in preoriented HDPE samples dramatically increases at relatively low draw ratios of cold rolling while the speed of transverse crack propagation decreases.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 6, с. 1043–1048

УДК 541.64:539(2+3)

РОЛЬ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ В ФОРМИРОВАНИИ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ И УСТАЛОСТНЫХ СВОЙСТВ МИКРОЯЧЕИСТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

© 2007 г. Тет Кхаинг Тун*, Д. И. Лямкин*, А. Н. Шумская*, Н. С. Васильев**

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*
125047 Москва, Миусская пл., 9
***Ракетно-космическая корпорация "Энергия" им. С.П. Королева*
141070 Королев Московской обл., ул. Ленина, 4а

Поступила в редакцию 17.07.2006 г.
Принята в печать 11.01.2007 г.

Исследовано влияние изоцианатного индекса – мольного соотношения NCO : OH на формирование структурно-механических и усталостных свойств микроячеистых полиуретанов. Найдена связь между усталостными и механическими свойствами микроячеистых полиуретанов при повышенной температуре (100°C). Показано, что величина усталостной выносливости пропорциональна концентрации термостойких упорядоченных доменов жестких блоков, оцененной методом ДСК.

ВВЕДЕНИЕ

Хорошие механические и усталостные свойства микроячеистых полиуретанов (**МПУ**), широко используемых для изготовления амортизирующих деталей в автомобильной промышленности и медицинской технике, во многом обусловлены совершенством их доменной структуры, образованной в результате ассоциации жестких сегментов [1–3]. Однако роль доменной структуры в формировании усталостных свойств МПУ пока еще изучена не в полной мере. Отмечается [4], что высокая степень ассоциации жестких блоков, как правило, благоприятна для обеспечения хороших усталостных свойств. Вместе с тем есть мнение [5], что, возможно, полная сегрегация жестких блоков в домены не всегда желательна, а благоприятна некоторая оптимальная степень сегрегации, при которой структура легче приспосабливается к воздействию деформирующих усилий. Одним из способов воздействия на совершенство доменной структуры полиуретанов является изменение мольного соотношения NCO : OH (изоцианатного индекса) [3]. На практике преждевременное разрушение изделий из МПУ зачастую связано с отклонением изоцианатного индекса от оптимального значения, при котором обеспечивается наилучший комплекс механических и усталостных свойств [3, 6]. При этом в зависимости от строения и плотности МПУ оптимум может изменяться в диапазоне NCO : OH = = 0.95–1.05. Поэтому в задачу настоящей работы входило изучение влияния изоцианатного индекса на стабильность доменной структуры, термомеханические и усталостные свойства МПУ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили МПУ плотностью 500 кг/м^3, изготовленные методом жидкого формования на литьевой машине "Desma". Изоцианатный компонент представлял собой псевдофорполимер на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата (**МДИ**) и полиэтиленгликольадипината П-6 (M = 2000) с содержанием групп NCO 19.7–20.0%. Состав гидроксилсодержащего компонента: полиэтиленбутиленгликольадипинат П-6-БА (M = 2000), 1,4-бутандиол, вода, а также катализирующие и эмульгирующие добавки. Величину изоцианатного индекса задавали изменением соотношения изоцианатного и гидроксилсодержащего компонентов в диапазоне 0.88–1.3.

Образцы для проведения механических испытаний вырезали из внутренних слоев блоков МПУ на глубине от коркового слоя 5 мм в виде полосок толщиной 1.5–2.0 мм, из которых затем вырубали двусторонние лопатки шириной 3 мм. Усталостные свойства МПУ оценивали на лабо-

E-mail: DmitryLyamkin@rambler.ru (Лямкин Дмитрий Иванович).

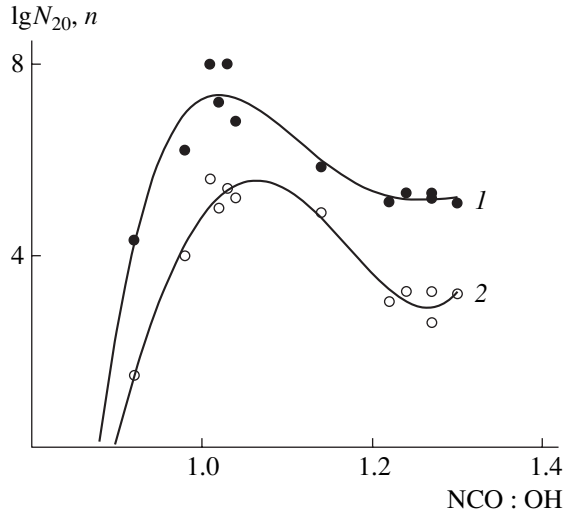


Рис. 1. Зависимости $\lg N_{20}$ (*1*) и коэффициента n (*2*) от изоцианатного индекса для МПУ.

раторной установке [7] в режиме циклического растяжения при деформации 50–400% с частотой 1 Гц, строя зависимости логарифма числа циклов до разрушения N от логарифма амплитуды деформации ε [8]. Экстраполяцией линейного участка зависимости в область малых деформаций (20%) ориентировочно оценивали величину $\lg N_{20}$, соответствующую реальным условиям эксплуатации, и рассчитывали коэффициент усталостной выносливости $n = d\lg N/d\lg\varepsilon$. Допустимость подобной экстраполяции подтверждена установлением корреляционной связи $\lg N_{20}$ с результатами долговременных стендовых испытаний в Ракетно-космической корпорации "Энергия".

Прочность и разрывная деформация при 20°C, степень набухания геля в трибутилфосфате, температура стеклования и интенсивности эндотермических максимумов на кривых ДСК для МПУ с разными изоцианатными индексами

NCO : OH	$\sigma_р$, МПа	$\varepsilon_р$, %	$Q_г$, %	$T_с$, °C	Q_1, Дж/г	Q_2, Дж/г
0.88	1.4	25	∞	–35.9	2.29	6.6
0.92	2.2	490	∞	–33.3	0.85	8.5
0.98	4.8	782	∞	–31.0	0.17	9.7
1.01	5.3	650	71.6	–29.5	0.53	10.3
1.02	4.8	740	–	–29.8	0.14	9.9
1.02	5.4	800	–	–23.4	0.12	10.7
1.03	6.45	830	30.7	–24.5	0.13	12.9
1.04	6.8	780	27.5	–22.3	0.13	11.6
1.14	5.8	750	17.6	–21.3	0.35	8.9
1.22	6.7	550	13.9	–	–	–
1.24	6.75	635	14.2	–22.4	0.4	8.1
1.27	4.85	695	8.2	–23.5	3.09	7.2
1.27	5.0	740	–	–	–	–
1.3	5.1	610	7.8	–21.6	0.65	6.52

Механические испытания при разной температуре проводили на приборе [9]. Равновесную объемную степень набухания геля МПУ $Q_г$ оценивали после выдержки образцов в трибутилфосфате (ТБФ) в течение 14 суток, последующего удаления ТБФ в избытке толуола и сушки при 80°C под вакуумом до постоянной массы. Калориметрические исследования выполняли на дифференциальном сканирующем калориметре DCK-822 "Mettler" в диапазоне температур –100…+250°C при скорости нагревания 10 K/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости логарифма усталостной выносливости и коэффициента n от изоцианатного индекса (рис. 1) имеют экстремальный характер с максимумом в области NCO : OH = 1.03, что согласуется с данными [1, 3]. В общем случае работоспособность должна повышаться с улучшением механических свойств [10]. Между тем, механические показатели при 20°C (таблица) вначале увеличиваются с ростом отношения NCO : OH, а затем изменяются довольно слабо.

Это означает, что предельные механические свойства МПУ при 20°C не в полной мере характеризуют процессы усталостного разрушения и, следовательно, не применимы для прогнозирования работоспособности МПУ. Учитывая возможность повышения температуры эксплуатации до 60°C и гистерезисного разогрева массивных изделий [4], более важным для оценки работоспособности представляется изучение температурных зависимостей механических свойств [11]. Различия по прочности и особенно по деформации МПУ с разным изоцианатным индексом увеличиваются с ростом температуры (рис. 2) и становятся максимальными при 80–100°C. При 100°C зависимость механических характеристик МПУ от

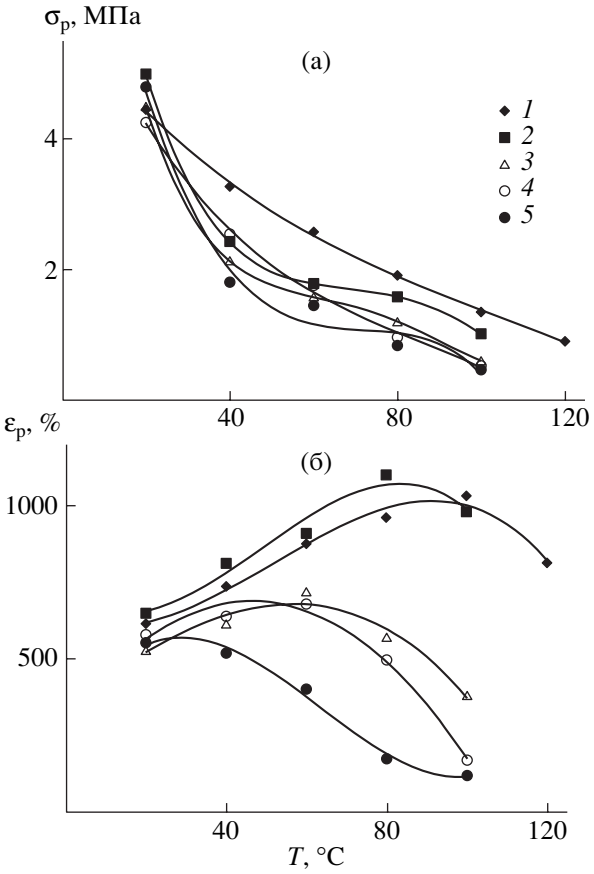


Рис. 2. Зависимости прочности (а) и разрывной деформации (б) от температуры для МПУ с изоцианатным индексом 1.01 (*1*), 1.04 (*2*), 1.14 (*3*), 1.22 (*4*) и 1.27 (*5*).

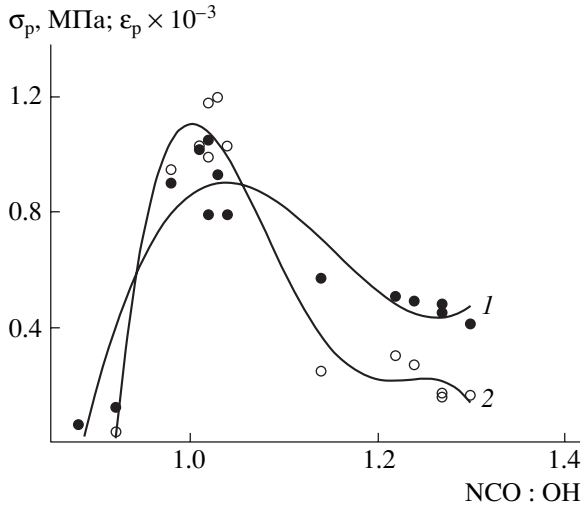


Рис. 3. Зависимости прочности (*1*) и разрывной деформации (*2*) от изоцианатного индекса для МПУ при 100°C.

изоцианатного индекса имеет выраженный экстремальный характер (рис. 3), что коррелирует с изменением усталостной выносливости. Базируясь на применимости к эластомерам принципа температурно-временной аналогии, можно было полагать, что для МПУ повышение температуры испытания будет во многом подобно увеличению времени механического воздействия. Сходство характера изменения усталостной выносливости и механических свойств при 100°C может быть использовано при отработке методики ориентировочной оценки длительной работоспособности МПУ [7, 11]. При этом удобнее ориентироваться на истинную прочность $\sigma_и$ при 100°C, представляющую собой произведение условного напряжения при разрыве на степень растяжения. Как следует из корреляционной зависимости на рис. 4, для обеспечения необходимой усталостной выносливости, в частности для формообразующих элементов протезноортопедичесих изделий на уровне 1×10^6 циклов [3, 7], значение $\sigma_и$ при 100°C должно быть не менее 5.5 МПа. Снижение механических характеристик при NCO : OH < 1.0 связано с уменьшением ММ полиуретана и неполным оформлением структуры жестких блоков [3]. Понижение деформационно-прочностных и усталостных параметров на правой ветви кривых на рис. 1 и 3 (при NCO : OH > 1.04) обусловлено, видимо, влиянием химической сетки аллофанатных и биуретовых связей на упорядоченность и термостабильность доменов жестких блоков, играющих важную роль в образовании пространственной сетки МПУ. Доказательством существования в МПУ при NCO : OH > 1.0 химической сетки биуретовых и аллофанатных связей может служить установленная зависимость между изоцианатным индексом и равновесной степенью набухания геля МПУ в трибутилфосфате (таблица). Согласно данным [12], в ТБФ разрушаются физические связи всех типов, включая домены жестких блоков, поэтому снижение степени набухания с ростом изоцианатного индекса свидетельствует о повышении плотности химической сетки.

Из диаграмм ДСК (рис. 5) следует, что для МПУ наблюдается по крайней мере три структурных перехода, интенсивность которых зависит от изоцианатного индекса.

Низкотемпературный основной α релаксационный переход (–20…–30°C) связан с расстекло-

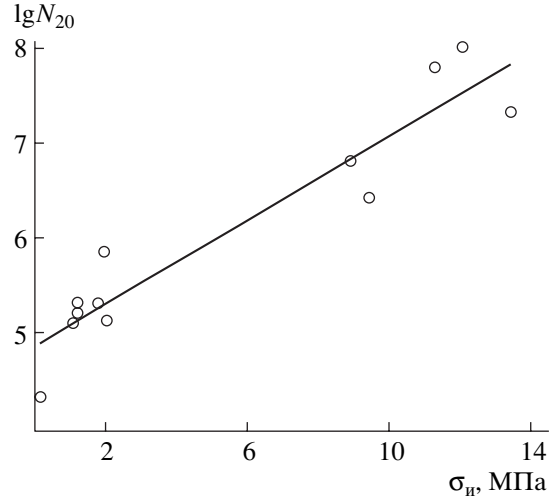


Рис. 4. Зависимость $\lg N_{20}$ от $\sigma_и$ для МПУ при 100°C.

выванием полиэфирных сегментов. Первый эндотермический пик (42–46°C), согласно данным [13, 14], обусловлен плавлением кристаллитов полиэфира гибкой полиэфирной матрицы. Второй размытый эндотермический пик в диапазоне 50–170°C связан с разрушением водородных связей и доменов жестких блоков различной степени упорядоченности и термостабильности [13].

С ростом отношения NCO : OH от 0.88 до 1.0 температура стеклования T_c закономерно повышается (таблица), а интенсивность первого эндотермического максимума Q_1 снижается вследствие увеличения числа полярных групп, роста плотности сетки и уменьшения подвижности полиэфирных сегментов. При дальнейшем увеличении соотношения NCO : OH температура стеклования изменяется слабо, а величина Q_1 несколько

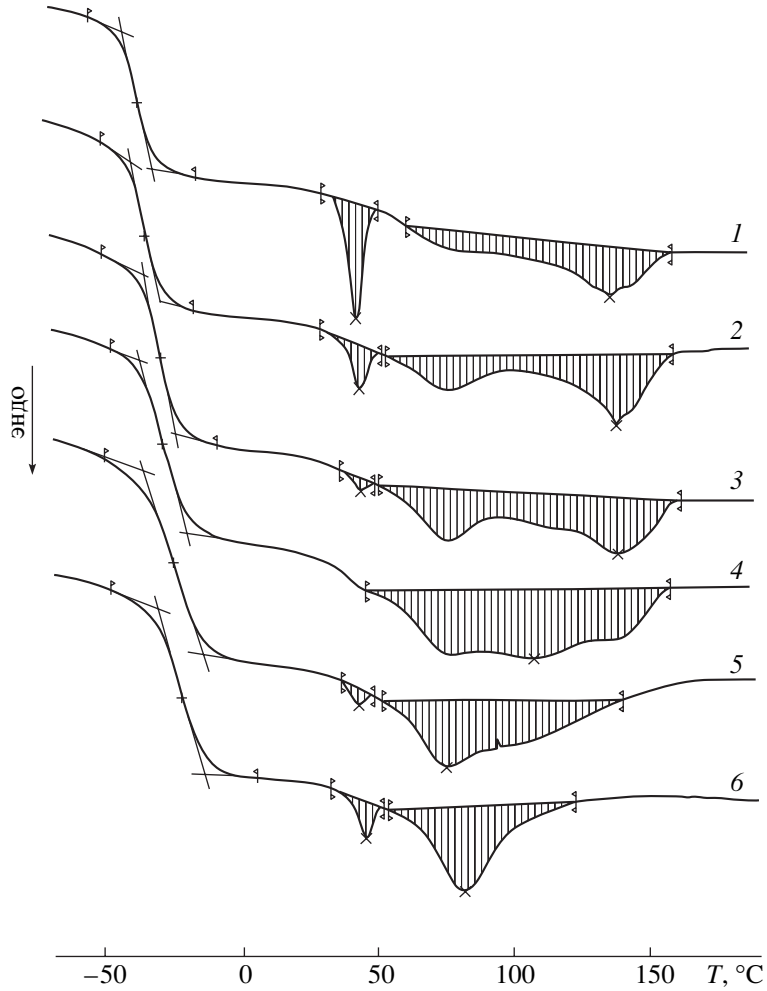


Рис. 5. Диаграммы ДСК для МПУ с изоцианатным индексом 0.88 (*1*), 0.92 (*2*), 0.98 (*3*), 1.04 (*4*), 1.14 (*5*) и 1.27 (*6*). "Флажками" отмечены границы структурных переходов, заштрихованные области соответствуют площади тепловых эффектов.

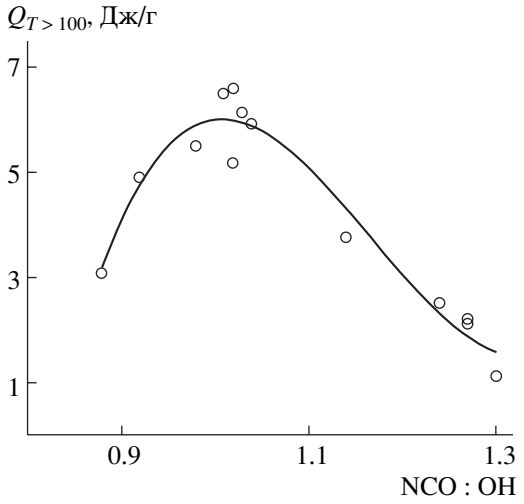


Рис. 6. Зависимость $Q_{T>100}$ от изоцианатного индекса.

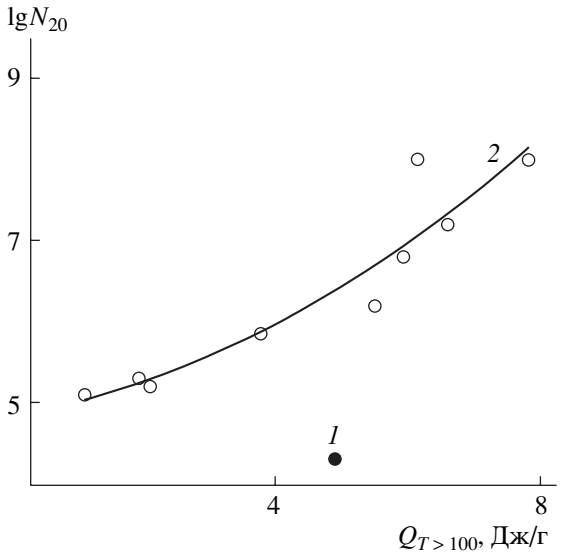


Рис. 7. Зависимость $\lg N_{20}$ от $Q_{T>100}$ для МПУ с изоцианатным индексом 0.92 (*1*) и более 0.98 (*2*).

возрастает. Внутри размытого эндотермического пика (с интенсивностью Q_2) можно выделить два максимума при 76–80°C и 135–140°C. С ростом изоцианатного индекса интенсивность у высокотемпературного максимума снижается, а у низкотемпературного, наоборот, увеличивается вследствие разупорядочения доменной структуры. С учетом существования корреляции между усталостной выносливостью и механическими свойствами при 100°C на кривых ДСК была специально выделена высокотемпературная область второго эндотермического пика $Q_{T>100}$ для сравнительной оценки доли термостойких доменов, разрушающихся при $T > 100$°C. Зависимость $Q_{T>100}$ от отношения NCO : OH (рис. 6) имеет экстремальный характер и подтверждает, что упорядоченные термостойкие домены в значительной степени определяют усталостное поведение МПУ, а химическая сетка (при NCO : OH > 1.04) действительно приводит к разупорядочению их структуры. В пользу этого предположения свидетельствует также корреляционная связь между значениями усталостной выносливости и величиной $Q_{T>100}$ (рис. 7). Точка *1*, отвечающая МПУ с NCO : OH = 0.92, не подчиняется общей закономерности, видимо, вследствие низкого значения ММ.

Таким образом, полученные данные указывают на то, что повышенная концентрация упорядоченных термостойких доменов жестких блоков является благоприятным условием для обеспечения высокой усталостной выносливости МПУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Райт П., Камминг А.* Полиуретановые эластомеры. Л.: Химия, 1973.
2. *Керча Ю.Ю.* Физическая химия полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1979.
3. *Любартович С.А., Морозов Ю.Л., Третьяков О.Б.* Реакционное формование полиуретанов. М.: Химия, 1990.
4. *Летуновский М.П., Милашенко С.В., Крыгин Е.Н.* // Пласт. массы. 1990. № 8. С. 55.
5. *Тейтельбаум Б.Я., Магдалев Е.Т., Ягфарова Т.А., Зимина М.Г., Апухтина Н.П.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1823.
6. *Ткачук А.П., Морозов Ю.Л., Альтер Ю.М., Торнер Р.В.* // Каучук и резина. 1980. № 1. С. 9.
7. *Несимов О.А., Лямкин Д.И., Мисюк К.Г., Васильев Н.С.* // Каучук и резина. 2000. № 5. С. 6.
8. *Хромов М.К.* Применение показателей усталостных свойств резин для оценки их качества. Тем. обзор. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1987.
9. *Железнов В.И., Фальковский М.Г., Мальчевский В.А.* // Завод. лаб. 1973. № 4. С. 476.
10. *Зуев Ю.С.* Разрушение эластомеров в условиях, характерных для эксплуатации. М.: Химия, 1980.

11. *Лямкин Д.И., Мисюк К.Г., Пастернак В.Ш., Альтер Ю.М., Воробьева Т.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 3. С. 545.

12. *Терешатов В. В.* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 9. С. 1529.

13. *Керча Ю.Ю., Онищенко З.В., Кутянина И.С., Шелковникова Л.А.* Структурно-химическая модификация эластомеров. Киев: Наукова думка, 1989.

14. *Ткачук А.П.* Дис. … канд. хим. наук: М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1982.

The Role of Domain Structure in the Development of Thermomechanical and Fatigue Properties of Microcellular Polyurethanes

Tet Khaing Htun[a], D. I. Lyamkin[a], A. N. Shumskaya[a], and N. S. Vasil'ev[b]

[a] Mendeleev University of Chemical Technology, Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia

[b] Korolev Rocket and Space Corporation Energia, ul. Lenina 4a, Korolev, Moscow oblast, 141070, Russia

e-mail: DmitryLyamkin@rambler.ru

Abstract—The effect of the isocyanate index, which is the molar ratio NCO : OH, on the development of structural mechanical and fatigue characteristics of microcellular polyurethanes has been studied. The correlation between fatigue and mechanical characteristics of microcellular polyurethanes at an elevated temperature (100°C) has been established. Fatigue lifetime has been found to be proportional to the concentration of heat-resistant ordered domains of hard blocks, which was estimated by the DSC method.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 6, с. 1049–1055

КОМПОЗИТЫ

УДК 541.64:539.3:536.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ ИЗ ЭЛЕКТРОДУГОВЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБ И ТЕРМОСТОЙКОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА ОСНОВЕ ЦИАНОВОГО ЭФИРА

© 2007 г. А. В. Окотруб*, Н. Ф. Юданов*, В. М. Алексашин, Л. Г. Булушева*, О. А. Комарова**, У. О. Костас*, П. Н. Гевко*, Н. В. Антюфеева**, С. И. Ильченко**, Г. М. Гуняев****

**Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук 630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 3*

***Всероссийский институт авиационных материалов 105005 Москва, ул. Радио, 17*

Поступила в редакцию 01.08.2006 г.
Принята в печать 16.01.2007 г.

Многослойные углеродные нанотрубы, синтезированные методом электродугового испарения графита, использованы для изготовления композитов с термостойким связующим на основе цианового эфира. Для повышения однородности распределения нанотруб в полимерной матрице проведена очистка углеродного материала от графитовых частиц и аморфного углерода с применением раствора марганцовокислого калия в концентрированной серной кислоте. Методом рентгеноэлектронной спектроскопии показано, что предложенная методика очистки приводит к прививке кислородсодержащих групп к поверхности углеродных нанотруб. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии обнаружено влияние оксидной "шубы" на поверхности нанотруб на характер полимеризации связующего. Проведено измерение механических свойств углепластиков с разным содержанием нанотруб. Показано, что добавка 0.25–0.50% углеродных нанотруб улучшает термомеханические характеристики углепластиков на 10–20%.

ВВЕДЕНИЕ

Многослойные углеродные нанотрубы, образующиеся при электродуговом испарении графита, считаются наиболее совершенными. Они не содержат неуглеродных примесей, обладают высокой структурной упорядоченностью и, следовательно, большей прочностью по сравнению с нанотрубами, получаемыми химическим осаждением из газовой фазы с использованием катализаторов [1, 2]. Механические свойства, электропроводность и теплопроводность электродуговых углеродных нанотруб на 1–2 порядка лучше, чем у нанотруб, синтезированных газофазным методом. Однако углеродные нанотрубы, полученные в электродуговом синтезе, часто агломерированы и образуют жесткие каркасы или слои связанных друг с другом наночастиц. Кроме того, углеродный материал наряду с нанотрубами всегда содержит значительное количество частиц стеклоуглерода и графита, что вызывает необходимость применения методов разделения этих структур.

В настоящее время широко исследуются возможности создания новых композиционных материалов на основе полимерных матриц и многослойных углеродных нанотруб [3]. Имеются литературные данные, показывающие, что введение нанотруб в полимерную матрицу в количестве ~1–5% существенно модифицирует механические свойства пластика [4, 5]. Важнейшим фактором, влияющим на механические свойства композита, является адгезия нанотруб к матрице. Предполагается, что предварительная функционализация внешнего слоя многослойных углеродных нанотруб позволит связать их с полимером и тем самым улучшить механические свойства композита. Другой важной характеристикой конструкционных полимерных композиционных материалов (**ПКМ**) является температура их эксплуатации. Возможности эпоксидных полимеров,

E-mail: spectrum@che.nsk.su (Окотруб Александр Владимирович).

обладающих высокими механическими свойствами, практически исчерпаны, и в настоящее время в качестве перспективных соединений для создания теплостойких матриц ПКМ рассматриваются гетероциклические олигомеры на основе цианового эфира. Можно предположить, что модификация полимерной матрицы углеродными нанотрубами будет способствовать более равномерному и эффективному перераспределению механических и тепловых нагрузок и, таким образом, улучшению эксплуатационных свойств новых углепластиковых материалов.

Цель настоящей работы – получение ПКМ из термостойкого связующего на основе цианового эфира и многослойных электродуговых углеродных нанотруб и исследование термических и механических свойств углепластиковых композитов в зависимости от концентрации нанотруб в матрице.

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО ИСПАРЕНИЯ ГРАФИТА

Конструкция установки электродугового испарения графита подробно описана [6, 7]. Реактор диаметром 0.5 м и объемом внутренней части ~150 л изготовлен из нержавеющей стали. Стенки реактора в процессе синтеза охлаждали водой. В качестве буферного газа использовали гелий при давлении 1 атм. Электродуговой разряд поддерживали при помощи выпрямителя, обеспечивающего ток разряда ~1000 А при напряжении ~35–40 В. Электроды устанавливали вертикально. Нижний отрицательный электрод – катод был изготовлен из графита диаметром 60 мм. Верхний подвижный электрод – анод собран из семи стандартных графитовых электродов марки С3 диаметром 6 и длиной 200 мм. Одновременное испарение семи электродов, расположенных друг от друга на расстоянии ~1 см, позволяет получать на катоде нарост перенесенного углерода диаметром до 40 и высотой ~30 мм. Время испарения ~15–20 мин.

Исследование синтезированного материала методами электронной микроскопии показало, что наибольшее количество многослойных углеродных нанотруб содержится во внутренней части нароста [8]. Углеродные нанотрубы представляют собой многослойные структуры с числом слоев, изменяющимся от 2 до 30, длина и внешний диаметр нанотруб составляют 40–400 и 10–15 нм соответственно. Кроме углеродных нанотруб, материал внутренней части нароста содержит многослойные полиэдрические структуры, графитовые частицы и аморфный углерод. По данным электронной микроскопии количество нанотруб в синтезированном материале составляло ~60–80%.

МЕТОДИКА ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБ

Для очистки углеродных нанотруб от побочных продуктов синтеза предложен метод, основанный на различном взаимодействии разных углеродных фаз с раствором марганцовокислого калия в концентрированной серной кислоте. Взаимодействие графита с раствором Mn_2O_7 приводит к синтезу слоистого интеркалированного соединения – окиси графита состава, близкого к C_4O. Аморфный углерод в тех же условиях разрушается с образованием органического соединения – меллитовой кислоты $C_6(COOH)_6$, которая легко растворима в воде. В результате окисления многослойных углеродных нанотруб происходит присоединение кислородсодержащих групп к поверхности частиц, что обеспечивает образование коллоидного раствора углеродных нанотруб в воде [9].

Типичный эксперимент: к углеродному материалу (4.5 г), предварительно измельченному до кусочков размером ~1.0–1.5 мм, приливали 100 мл концентрированной серной кислоты. Порошок перманганата калия (~0.5 г) добавляли небольшими порциями при постоянном перемешивании. Процесс окисления углеродного материала занимал 4–5 ч. Его завершение определяли по устойчивой розовой окраске пробы. Полученную массу осторожно выливали в литровый стакан, содержащий 500 мл воды со льдом, и к охлажденной до комнатной температуры смеси при постоянном перемешивании приливали крепкий раствор сульфита натрия. Окончание процесса восстановления двуокиси марганца определяли по появлению устойчивого запаха SO_2. Смесь оставляли на сутки для осаждения твердой фазы, после чего раствор серной кислоты осторожно удаляли декантацией. К осадку добавляли 1 л воды, смесь перемешивали, осадок отделяли фильтрованием на бумажном фильтре и промывали небольшим

количеством воды. Промытый осадок смывали с фильтра в сосуд, объем жидкости доводили до 5 л, жидкость энергично перемешивали электрической мешалкой для перевода углеродных нанотруб в коллоидный раствор и оставляли на 1 сутки для оседания неокисленных частиц материала и образовавшейся окиси графита. Далее темноокрашенный или черный раствор (интенсивность окраски зависит от содержания углеродных нанотруб) с помощью сифона отделяли от осадка.

Осаждение углеродных нанотруб производили раствором хлорного железа $FeCl_3$. В результате гидролиза выделялась гидроокись железа, образующая композит с окисленными углеродными нанотрубами. После отстаивания осадок отделяли от жидкой фазы декантацией, а затем центрифугированием. Высушенный на воздухе композит заливали небольшим количеством (~10 мл) концентрированной соляной кислоты и смесь оставляли на 1 сутки для растворения гидроокиси железа. Осадок отмывали на фильтре от $FeCl_3$ 5%-ным раствором соляной кислоты до бесцветного фильтрата, затем дистиллированной водой до появления темной окраски фильтрата (образование коллоидного раствора при повышении pH) и высушивали на воздухе до постоянной массы. Структуру очищенного материала исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-100CX, имеющего разрешающую способность 5 Å по точкам. Образцы готовили путем УЗ-диспергирования порошка при кавитационном закипании суспензии на коллоидную подложку. Типичное ПЭМ-изображение образца углеродных нанотруб представлено на рис. 1. Очищенный материал содержит только трубчатые и полиэдрические многослойные структуры.

Химическое состояние кислорода в окисленных углеродных нанотрубах определяли методом рентгеноэлектронной спектроскопии. Спектры образцов окисленных углеродных нанотруб и окиси графита C_4O получали на спектрометре VG ESCALAB (Великобритания). Возбуждение осуществлялось с помощью мягкого рентгеновского излучения AlK_α ($h\nu$ = 1486.6 эВ). Спектры регистрировали в режиме замедляющего потенциала с постоянной энергией пропускания электронов через полусферический анализатор. C1*s*- и O1*s*-спектры окисленных многослойных углеродных нанотруб и окиси графита сравниваются на рис. 2. C1*s*-спектры (рис. 2а) были разложены

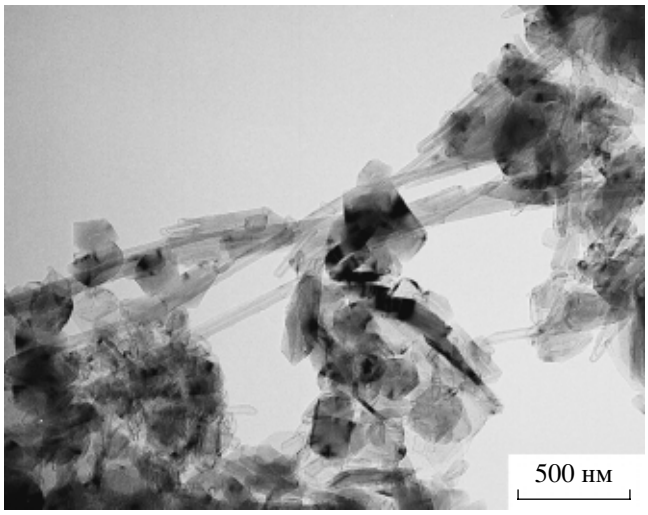


Рис. 1. ПЭМ-изображение образца окисленных углеродных нанотруб.

на три компоненты гауссовой формы с энергией связи 284.2 эВ (*A*), 286.8 эВ (*B*) и 289.1 эВ (*C*). Линия *A* соответствует C1*s*-уровням атомов углерода не связанных с атомами кислорода, линия *B* относится к атомам углерода кетонных или эпоксигрупп, линия *C* отвечает хим. сдвигу углерода карбоксильных групп [10]. Относительная интенсивность полос *A* : *B* : *C* в C1*s*-спектре окисленных углеродных нанотруб составляет 1 : 0.48 : 0.11, т.е. концентрация карбоксильных групп в образце в ~4 раза меньше, чем эпокси- и кетонных групп. В оксиде графита интенсивности максимумов *A* и *B* равны. Для стехиометрического состава C_4O такое отношение указывает на преимущественное наличие эпоксисвязей атомов кислорода с углеродом. O1*s*-спектры кислорода окисленных углеродных нанотруб и окиси графита очень похожи и имеют одинаковую асимметричную форму (рис. 2б). Одинаковые хим. сдвиги C1*s*-уровней атомов углерода и сходство O1*s*-спектров свидетельствуют о близком характере связей C–O в этих двух соединениях, т.е. поверхность многослойных углеродных нанотруб, по всей видимости, окислена до стехиометрии C_4O. Повышенная интенсивность максимума *A* в спектре окисленных углеродных нанотруб указывает на то, что примерно половина интенсивности этого максимума обусловлена углеродом из внутренних слоев нанотруб, не подвергнувшихся химической модификации. Принимая во внимание глубину выхода фотоэлектронов (~10–20 Å), можно заключить, что эффективному окислению подвергается не

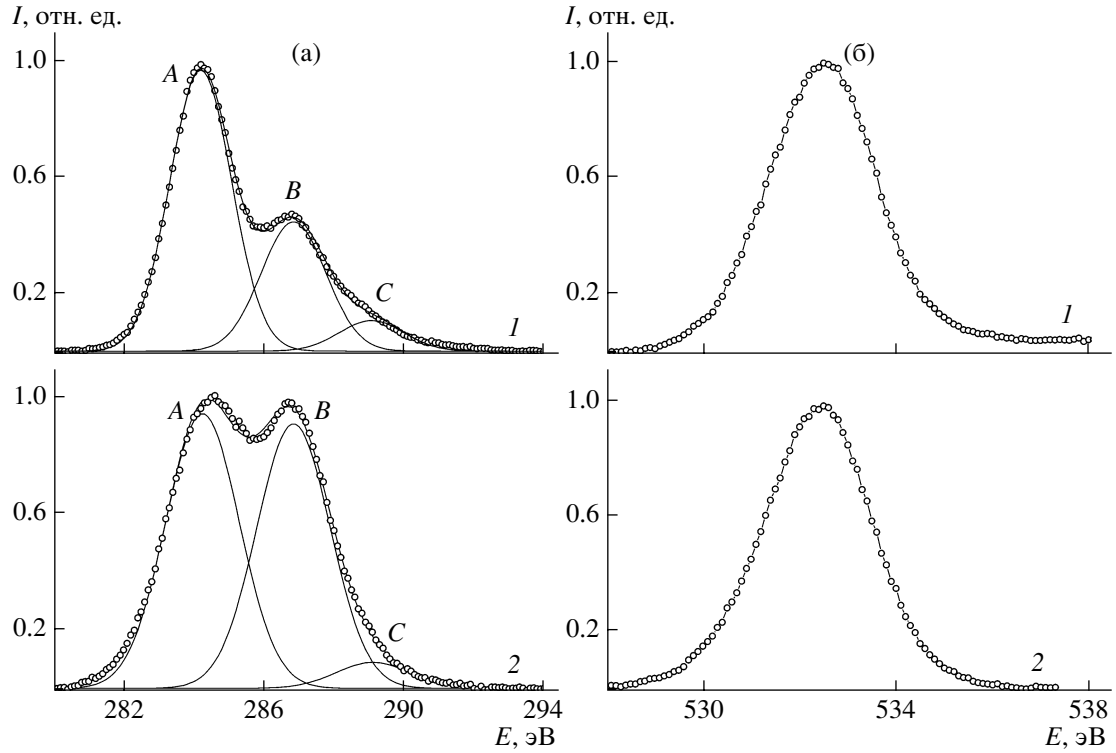


Рис. 2. Рентгеноэлектронные C1*s*- (а) и O1*s*- (б) спектры окисленных углеродных нанотруб (*1*) и окиси графита C_4O (*2*). Пояснения в тексте.

более двух-трех поверхностных слоев углеродных нанотруб.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ТЕПЛОСТОЙКОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА ОСНОВЕ ЦИАНОВОГО ЭФИРА

На первом этапе работы было исследовано влияние углеродных нанотруб на процесс отверждения термореактивной смолы цианового эфира. Эта смола, используемая в качестве связующего для изготовления ПКМ, позволяет получить после отверждения композит с повышенной деформационной теплостойкостью. Температура стеклования ненаполненной отвержденной композиции достигает 250°C, что превышает T_c для теплостойких эпоксидных полимеров, широко применяемых в конструкционных ПКМ в настоящее время. Для изготовления образцов использовали окисленные углеродные нанотрубы и образцы, отожженные при 400°C в атмосфере аргона для удаления основного количества кислородсодержащих поверхностных групп. Наполненную термореактивную композицию готовили перетиранием навесок материала, содержащего углеродные нанотрубы и смолу, в ступке при комнатной температуре до получения однородной смеси. Были получены три композиции, содержащие 20, 33.3 и 50% окисленных углеродных нанотруб по массе.

Процесс отверждения композиции исследовали методом ДСК на установке DSC 822 швейцарской фирмы “Mettler Toledo” в условиях динамического нагрева со скоростью 10 град/мин. Результаты ДСК (рис. 3) показали, что реакция отверждения контрольной композиции, не содержащей углеродные нанотрубы, сопровождается мощным экзотермическим тепловым эффектом (~730 Дж/г). В заданных условиях нагрева он наблюдается в интервале 170–320°C. После введения в композицию 20% окисленных углеродных нанотруб происходит резкое снижение величины теплового эффекта с одновременным смещением температурного интервала реакции полимеризации в область пониженных температур. Дефицит теплового эффекта с учетом содержания наполнителя составил ~325 Дж/г. Увеличение в композиции наполнителя, содержащего на поверхности значительное количество активных кислородсодержащих групп, приводит к дальнейшему сме-

щению температурной области реакции и непропорциональному снижению величины основного экзотермического теплового эффекта. Одновременно появляется и по мере увеличения степени наполнения возрастает величина дополнительного экзотермического теплового эффекта в интервале 70–130°C. В результате активное влияние углеродных нанотруб на реакцию отверждения полностью лишает композицию способности отверждаться.

Отрицательное влияние кислородсодержащих групп на процесс отверждения удалось значительно снизить при использовании в качестве наполнителя окисленных углеродных нанотруб, отожженных в инертной атмосфере. Чтобы избежать перегрева и уменьшить вероятность образования дефектов в образцах при их отверждении, использовали плавный нагрев по ступенчатому режиму с конечной температурой 230°C. Отверждение проводили в атмосфере аргона при давлении чуть выше атмосферного. Композит, изготовленный из отожженных углеродных нанотруб, характеризовался блестящей поверхностью с однородным черным цветом. Структура поверхности излома этого композита исследована методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе "Solver-Pro". Типичное изображение представлено на рис. 4. Высота анизотропных борозд на поверхности не превышает 20 нм и может быть обусловлена углеродными нанотрубами, внедренными в матрицу. Каких-либо агломератов нанотруб на изломе композита обнаружено не было.

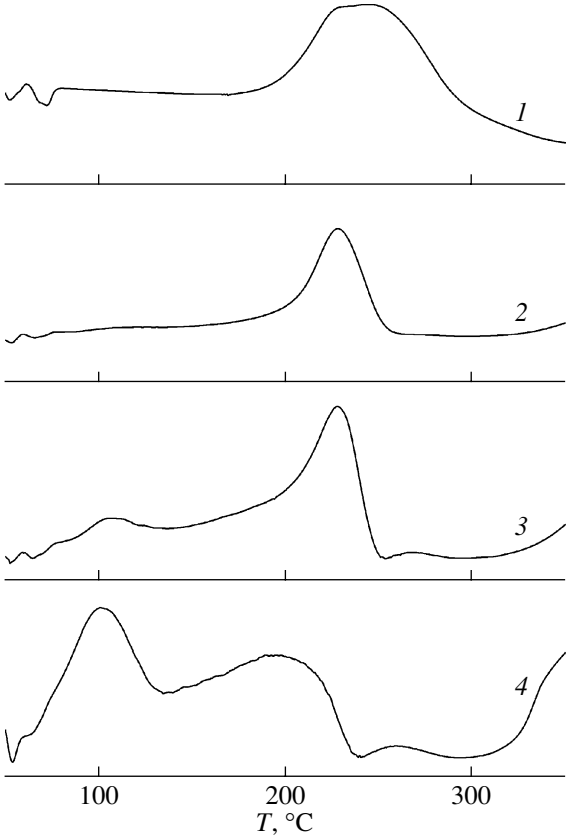


Рис. 3. Зависимость удельной мощности теплового эффекта отверждения композита из полимера на основе цианового эфира с концентрацией окисленных углеродных нанотруб 0 (*1*), 20 (*2*), 33 (*3*) и 50% (*4*).

ТЕРМИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПКМ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКИСЛЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБАМИ

Понижение концентрации окисленных нанотруб, используемых в качестве структурного модификатора, до уровня менее 1% позволило провести отверждение по стандартной методике и получить ПКМ на основе теплостойкой смолы цианового эфира и углеродного армирующего наполнителя ЭЛУР. Модификатор вводили многократной пропиткой углеродных волокон армирующего наполнителя из разбавленного раствора смеси смолы цианового эфира и углеродных нанотруб в ацетоне до получения расчетного содержания нанотруб на поверхности углеродных волокон. Образцы углепластика формовали методом прямого прессования по режиму, выбранному ранее для немодифицированного углепластика и обеспечивающему наиболее полное отверждение полимерной матрицы в материале.

Влияние содержания окисленных углеродных нанотруб, используемых в качестве модификатора, на механические свойства углеродных ПКМ

Содержание модификатора в образцах ПКМ, %	Предел прочности, ГПа		Модуль упругости при изгибе $E_{изг}$, ГПа
	при изгибе $\sigma_{изг}$	при сжатии $\sigma_{сж}$	
0	1.12/1.10	8.95/7.90	102.64/96.66
0.25	1.42/1.16	9.13/9.09	134.43/125.13
0.50	1.26/1.27	9.97/8.99	118.89/111.36
1.00	1.27/1.16	9.37/9.18	114.39/105.63

Примечание. Первая цифра соответствует величине, измеренной при 20°C, вторая – при 180°C.

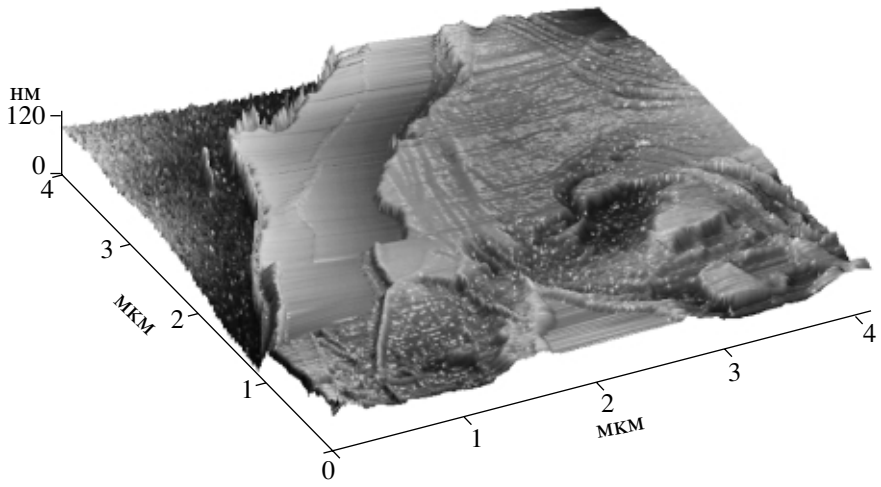


Рис. 4. Трехмерное АСМ-изображение поверхности излома образцов композита на основе смолы цианового эфира и углеродных нанотруб.

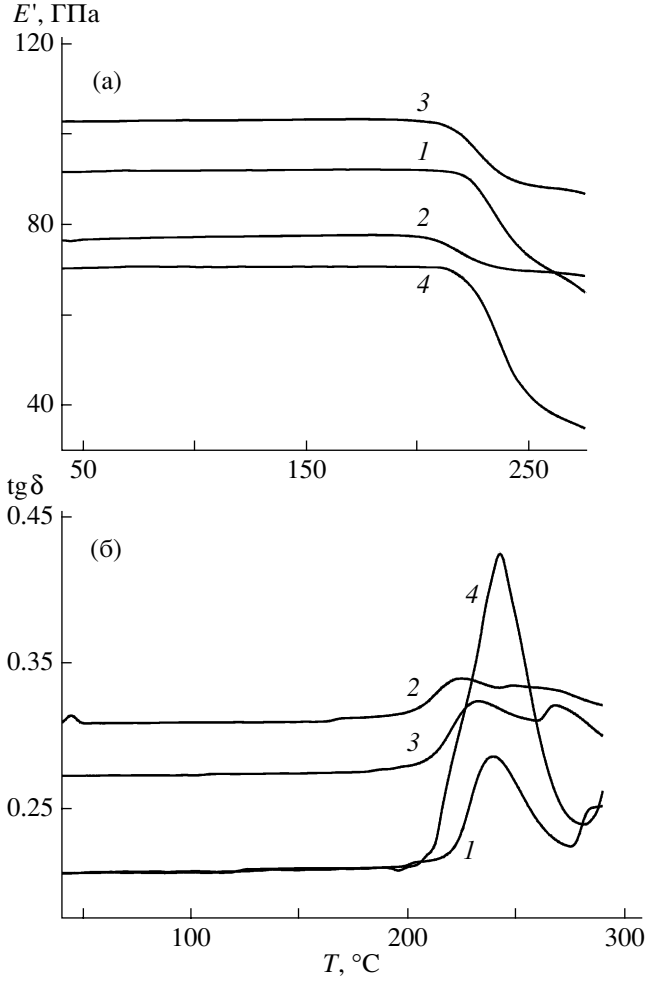


Рис. 5. Температурная зависимость динамического модуля упругости (а) и тангенса угла механических потерь (б) ПКМ с содержанием углеродных нанотруб 0 (*1*), 0.25 (*2*), 0.50 (*3*) и 1.0% (*4*).

Отвержденные образцы ПКМ исследовали методом ТМА с помощью анализатора ТМА 840 фирмы "Mettle Toledo" в интервале 25–300°C при нагревании со скоростью 5 град/мин. Образцы испытывали в режиме трехточечного изгиба при воздействии переменной нагрузки (минимальная – 0.3 Н, максимальная – 0.8 Н) с частотой 1 Гц. Результаты ТМА, приведенные на рис. 5, показали, что максимальной температурой стеклования обладают образцы, не содержащие модификатора поверхности наполнителя, и образцы с содержанием 1% углеродных нанотруб, а максимальным уровнем жесткости (динамического модуля упругости E') – образцы, содержащие 0.50% углеродных нанотруб. Следует отметить, что в образцах, содержащих 0.50 и 0.25% углеродных нанотруб, высокий уровень жесткости матрицы сохраняется в высокоэластическом состоянии в интервале 240–260°C, а интенсивность релаксационного перехода, характеризуемая тангенсом угла механических потерь $\mathrm{tg}\,\delta$, снижается.

Разрушающее напряжение при сжатии $\sigma_{сж}$ определяли на испытательной машине "Тиратест-2300". Измерение разрушающего напряжения и модуля упругости при трехточечном изгибе образца проводили на испытательной машине "Инстрон". Результаты исследования механических свойств представлены в таблице. Анализ этих результатов показал, что обработка углеродного армирующего наполнителя способствует увеличению уровня прочности при изгибе и сжа-

тии и модуля упругости при изгибе, а также степени их сохранения при повышенной (≥180°C) температуре. Наибольший эффект наблюдается в образцах, содержащих в своем составе 0.25 и 0.50% углеродных нанотруб.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы возможности использования многослойных углеродных нанотруб, синтезированных методом электродугового испарения графита, в качестве модификатора при создании новых ПКМ на основе теплостойкой смолы цианового эфира и углеродного армирующего наполнителя. Окисление поверхности углеродных нанотруб оказывает отрицательное влияние на процесс полимеризации смолы, однако при сравнительно низкой концентрации нанотруб в матрице (~0.50%) отмечается существенное улучшение механических свойств углепластикового материала. Углеродные нанотрубы улучшают механические свойства матрицы и способствуют увеличению термической стойкости ПКМ.

Мы благодарим О.Г. Абросимова за электронно-микроскопические изображения окисленного образца нанотруб, Е.М. Пажетнова и А.И. Боронина за измерения рентгеноэлектронных спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Salvetat J.-P., Bonard J.-M., Thomson N.H., Kulik A.J., Forró L., Benoit W., Zuppiroli L.* // Appl. Phys. A. 1999. V. 69. № 3. P. 255.
2. *Demczyk B.G., Wang Y.M., Cumings J., Hetman M., Han W., Zettl A., Ritchie R.O.* // Mater. Sci. Eng. A. 2002. V. 334. P. 173.
3. *Breuer O., Sundararaj U.* // Polym. Compos. 2004. V. 25. № 6. P. 630.
4. *Allaoui A., Bai S., Cheng H.M., Bai J.B.* // Compos. Sci. Tech. 2002. V. 62. P. 1993.
5. *Раков Э.Г.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 10. С. 934.
6. *Окотруб А.В., Шевцов Ю.В., Насонова Л.И., Синяков Д.Е., Новосельцев О.А., Трубин С.В., Кравченко В.С., Мазалов Л.Н.* // Приборы и техника эксперимента. 1995. № 1. С. 193.
7. *Окотруб А.В., Шевцов Ю.В., Насонова Л.И., Синяков Д.Е., Чувилин А.Л., Гутаковский А.К., Мазалов Л.Н.* // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 8. С. 974.
8. *Okotrub A.V., Bulusheva L.G., Romanenko A.I., Chuvilin A.L., Rudina N.A., Shubin Y.V., Yudanov N.F., Gusel'nikov A.V.* // Appl. Phys. A. 2001. V. 71. № 4. P. 481.
9. *Bahr J.L., Tour J.M.* // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. P. 1952.
10. *Ramm M., Ata M., Brzezinka K.-W., Gross T., Unger W.* // Thin Solid Films. 1999. V. 354. № 1–2. P. 106.

Study of Thermal and Mechanical Properties of Composites Based on Arc-Grown Carbon Nanotubes and Heat-Resistant Cyanoether Binder

A. V. Okotrub[a], N. F. Yudanov[a], V. M. Aleksashin[b], L. G. Bulusheva[a], O. A. Komarova[b], U. O. Kostas[a], P. N. Gevko[a], N. V. Antyufeeva[b], S. I. Il'chenko[b], and G. M. Gunyaev[b]

[a] *Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Lavrent'eva 3, Novosibirsk, 630090 Russia*

[b] *All-Russia Institute of Aviation Materials, ul. Radio 17, Moscow, 105005 Russia*

e-mail: spectrum@che.nsk.su

Abstract—Multi-walled carbon nanotubes synthesized by means of arc evaporation of graphite were used to prepare composites with a heat-resistant binder based on cyanoether. To increase the homogeneity of distribution of nanotubes in the polymer matrix, the carbon material was cleaned of graphite particles and amorphous carbon with a potassium permanganate solution in concentrated sulfuric acid. By means of X-ray photoelectron spectroscopy, it was shown that the proposed purification procedure leads to the grafting of oxygen-containing groups to the surface of carbon nanotubes. By means of differential scanning calorimetry, it was revealed that the oxide overcoat on the nanotube surface exerts an influence on the character of binder polymerization. The mechanical properties of a carbon-reinforced plastic with different nanotubes contents were measured. It was shown that the admixture of 0.25–0.50% carbon nanotubes improves the mechanical characteristics of carbon-reinforced plastics by 10–20%.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 6, с. 1056–1064

НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 541.64:547.458

АМФИФИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ДЕКСТРАНА И НАНОЧАСТИЦЫ НА ИХ ОСНОВЕ[1]

© 2007 г. А. Л. Виллемсон*, P. Couvreur, R. Gref**, Н. И. Ларионова***

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

***Universite Paris Sud XI, Faculte de Pharmacie, UMR CNRS 8612 92296 Chatenay Malabry, France*

Поступила в редакцию 06.07.2006 г.
Принята в печать 18.12.2006 г.

Получены и охарактеризованы привитые блок-сополимеры поли-ε-капролактона с различным содержанием декстрана в полимере (декстран–ПКЛ). Разработаны и оптимизированы методы получения наночастиц на основе привитых блок-сополимеров декстран–ПКЛ. Показана возможность изменения электрокинетического потенциала наночастиц в зависимости от состава полимера, структуры наночастиц и ионной силы раствора. Обнаружено, что в физиологических условиях наночастицы являются устойчивыми коллоидными образованиями. На основании полученных результатов сделано заключение о структуре наночастиц.

В последние годы в науке о полимерах сформировалось и интенсивно развивается новое направление – супрамолекулярная химия. В центре ее внимания находятся самоорганизующиеся полимерные системы, т.е. системы, обладающие способностью спонтанно формировать определенную структуру путем самосборки компонентов в супрамолекулярные ансамбли. Образование таких ансамблей осуществляется по принципу молекулярного узнавания за счет образования электростатических, гидрофобных, а также водородных связей. Этот принцип положен в основу разработки подходов к созданию современных полимерных материалов [1, 2].

Получение супрамолекулярных структур нанометровых размеров является одной из важнейших задач современной химии. Амфифильные полимеры способны формировать самоорганизующиеся наноструктуры из-за наличия в их цепях гидрофобных и гидрофильных фрагментов [3], архитектура которых формируется в процессе синтеза [4]. Литературные данные свидетельствуют о способности амфифильных блок-сополимеров различной природы к образованию полимерных наночастиц. К их числу относятся сополимеры полимолочной кислоты [5], поли-β-бензил-*L*-глутамата [6, 7], поли γ-бензил-*L*-глутамата [8] с ПЭГ, ПЭО с ППО [9] и другие. Полимерные наночастицы представляют собой компактные коллоидные образования, размер которых варьируется от 10 до 1000 нм. В зависимости от агрегатного состояния и морфологических особенностей полимерные наночастицы подразделяют на нанокристаллы, нанокапсулы, наносферы и полимерные мицеллы [10]. Изменением химического строения синтезируемых макромолекул, природы и распределения функциональных групп удается гибко управлять процессом молекулярной сборки сложных регулярных наноструктур различного строения, обладающих уникальными свойствами [11]. Разработка методов получения амфифильных сополимеров и исследование свойств как исходных полимеров, так и наносистем на их основе является актуальным и перспективным направлением современной химии высокомолекулярных соединений.

Настоящая работа направлена на изучение строения и основных свойств новых привитых блок-сополимеров декстрана с поли-ε-капролактоном (**ПКЛ**) различной степени модификации и

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке (Государственный контракт 05.512.11.2017) и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-04-48747).

E-mail: nilar@enzyme.chem.msu.ru (Ларионова Наталья Ивановна), aleksandr.villemson@degussa.com (Виллемсон Александр Леонидович).

разработку методов получения наночастиц из этих амфифильных сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Декстран с $M_n \sim 6000$ – препарат фирмы "Fluka" (Швейцария). Пирен, перилен, натриевая соль холиевой кислоты, лаурил сульфат натрия, антрон (9-антраценон) – препараты фирмы "Sigma" (США). *D*-глюкоза – препарат ISN (США). Нильский красный (9-диэтиламинобензо-α-феноксазон) – препарат "Molecular Probes" (США).

Амфифильный привитой блок-сополимер декстран–ПКЛ синтезировали присоединением ПКЛ к гидроксильным группам декстрана. Предварительно получали низкомолекулярный ПКЛ ($M_n \sim 2100$) методом некатализируемой открытой цепной полимеризации ε-капролактона. Затем, как описано в работе [12], этот полимер присоединяли к декстрану с использованием карбонилдиимидазола в качестве агента, активирующего концевую карбоксильную группу полимера. Структура синтезированных привитых блок-сополимеров декстран–ПКЛ была ранее подтверждена методом ЯМР-спектроскопии высокого разрешения на ядрах C^{13} [13]. Исходя из ММ сополимеров, определенных с помощью ГПХ (60000, 26000 и 18000), для каждого из них рассчитывали содержание цепей декстрана, которое составило 10, 23 и 33% соответственно [13].

Определение содержания декстрана в образцах

Содержание декстрана в образцах определяли антроновым методом [14] и методом Дюбуа [15].

Антроновый метод. В пробирки отбирали аликвоту раствора образца, содержащую 0.05–2 мг декстрана. Доводили объем пробы до 200 мкл дистиллированной водой, добавляли 5 мл раствора антрона и нагревали на водяной бане ($T = 90°C$) в течение 15 мин. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре "Shimadzu UV-265 FW" (Япония) при длине волны 620 нм и определяли содержание декстрана по калибровочным графикам. Калибровочные графики строили, используя растворы декстрана (или глюкозы) с известной концентрацией, которую варьировали от 0.005 до 2 мг/мл.

Метод Дюбуа. В пробирки вносили 0.5 мл пробы, содержащей 0.001–0.1 мг/мл декстрана, 0.5 мл 5%-ного водного раствора фенола, 2.5 мл концентрированной серной кислоты (о.с.ч.), тщательно перемешивали и оставляли при комнатной температуре на 30–40 мин. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре при длине волны 485 нм. Содержание декстрана находили по калибровочным графикам.

Определение критической концентрации агрегации (ККА)

Определение ККА проводили методом, основанным на солюбилизации водонерастворимых флуоресцентных красителей (пирен, перилен) в полимерные частицы. Для этого аликвоты, содержащие 100 мкл пирена (перилена) в метаноле (10 мг/мл), высушивали под вакуумом, добавляли 1.8 мл физиологического раствора, содержащего 0.2% азида натрия, вводили 200 мкл образцов различных амфифильных полимеров (10^{-4}–10^{-10} осново-моль/л), перемешивали 1 сутки при комнатной температуре и фильтровали через 0.4 мкм фильтры "Миллипор®", удаляя остатки несолюбилизированного пирена. Интенсивность флуоресценции солюбилизированного пирена измеряли при длине волны возбуждения 339 нм и длине волны эмиссии 385 нм, используя люминесцентный спектрометр "Perkin-Elmer LS-50B" (Великобритания).

Получение наночастиц

Метод прямого растворения. Навеску декстран–ПКЛ растворяли при 40–50°C в бидистиллированной воде или в физиологическом растворе (0.15 моль/л NaCl , pH ~ 7.4) в течение 30–40 мин, получая растворы концентраций 0.1–2.5 мг/мл. При наличии осадка нерастворившегося полимера растворы фильтровали на фильтре "Миллипор®" с диаметром пор 1.2 мкм.

Диализный метод. Растворы сополимеров различных концентраций (1–10 мг/мл) в ДМСО (4–10 мл) диализовали относительно 4 л воды или физиологического раствора в течение 24 или 48 ч, применяя диализные мешки с пределом фильтрации 12000–14000 ("Sigma"). Образующуюся в диализном мешке дисперсию наночастиц использовали в работе.

Эмульсионный метод. 0.1–5.0 мг привитого блок-сополимера декстран–ПКЛ растворяли в 1 мл этилацетата (или метиленхлорида) при перемешивании и температуре 30–40°C, затем добавляли 4 мл бидистиллированной воды. Полученную эмульсию интенсивно перемешивали 10 мин и обрабатывали 1 мин ультразвуком мощностью 40 Вт в импульсном режиме (1 с через 1 с) на приборе "VibraCell" (США) или 1 мин на приборе УЗДН-А (Россия) при его максимальной мощности. Органический растворитель немедленно отгоняли на роторном испарителе. Для получения микрочастиц, содержащих флуоресцентную метку, 5 мг полимера растворяли при перемешивании в 1 мл этилацетата, содержащего 0.3 мг флуоресцентного красителя (Нильский красный), и добавляли 4 мл дистиллированной воды. Полученную эмульсию интенсивно перемешивали на вортексе 5 мин, органический растворитель отгоняли на роторном испарителе.

Метод преципитации. 10 мг поли-ε-капролактона растворяли при перемешивании в 2 мл ацетона, медленно приливали 2 мл дистиллированной воды и перемешивали 5 мин на шейкере. Органический растворитель отгоняли на роторном испарителе. Полученную дисперсию наночастиц хранили в защищенном от света месте.

Изучение влияния ионной силы на агрегирование наночастиц

К 1 мл суспензии наночастиц добавляли различное количество сухого NaCl до достижения его концентрации в растворе 0.1–0.5 моль/л. Смесь инкубировали 15 мин при интенсивном перемешивании на "Mixer 5432 eppendorf" и центрифугировали при 12000 об/мин на "Centrifuge 5415 D eppendorf". Содержание декстрана в супернатантах устанавливали антроновым методом.

Определение размеров частиц методом динамического светорассеяния

Для определения размера частиц использовали исследование контура спектральной линии рассеянного дисперсной фазой света. Корреляционную функцию светорассеяния получали, применяя вертикально поляризованный свет от гелий-неонового лазера (λ = 632.8 нм) мощностью 2 мВт при угле рассеяния 90° ("Photocor-complex" (США)). Гидродинамический радиус частиц по корреляционной функции вычисляли с помощью программы DYNALS Release 1.5 [16].

Изучение устойчивости дисперсии наночастиц

Дисперсию наночастиц в физиологическом растворе фильтровали через фильтры "Миллипор®" (0.22 мкм). Фильтраты подвергали обработке ультразвуком на установке УЗДН-А при максимальной мощности в течение 10, 15, 30 с. Динамическим светорассеянием оценивали размер наночастиц, полученных после фильтрации и обработки ультразвуком.

Определение электрокинетического потенциала наночастиц

Измерения проводили на приборе "Malvern Zetasizer-4" (Англия) по электрофоретической подвижности наночастиц в электрическом поле. Прибор предварительно калибровали по стандарту (латексные наночастицы с зета-потенциалом –50 мВ фирмы "Malvern" (Англия)). Наночастицы центрифугировали на ультрацентрифуге "Beckman Coulter OPTIMA LE-80K" (Германия), затем ресуспензировали в растворах с градиентом NaCl от 1 до 100 ммоль/л. Полученные суспензии наночастиц помещали в кюветное отделение и анализировали при двух положениях лазерного луча.

Сканирующая электронная микроскопия

Анализ проводили с использованием прибора "Jeol JSM-T330" (Япония) при напряжении 20 кВ. Для приготовления образца каплю суспензии наночастиц помещали на стеклянную подложку. После высушивания на образец напыляли тонкий слой коллоидного золота (толщиной порядка 70 Å) при помощи прибора "Jeol JFS-1100" (Япония).

Спектроскопия ЯМР ^1H

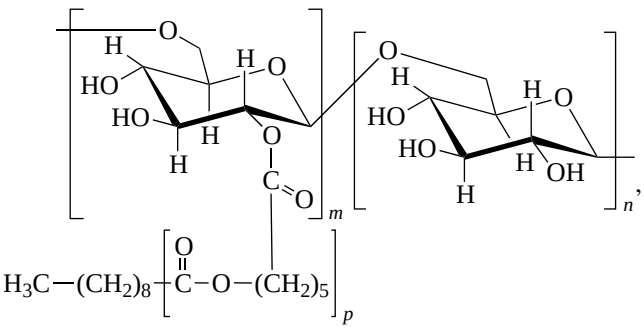
При подготовке растворов полимеров и дисперсий наночастиц использовали различные органические растворители (ДМСО-d_6, D_2O, CD_2Cl_2, $CDCl_3$ и другие). Измерения осуществляли на спектрометре DRX-400 фирмы "Bruker" (Германия) (рабочая частота 400 МГц). Прибор был укомплектован широкополосным и инверсным датчиками и позволял получать спектры ЯМР

высокого разрешения. Использование импульсного режима дало возможность детектировать сигналы ЯМР для малых количеств вещества. Полученные спектры сравнивали с предсказанными теоретически в программе "ACDLabs".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Строение и свойства амфифильных привитых блок-сополимеров декстран–ПКЛ

В работе использовали привитые блок-сополимеры декстран–ПКЛ с различным содержанием декстрана общей формулы:



где $n \sim 8–13$, $m \sim 24–29$, $p \sim 17$.

Проведены эксперименты по аналитическому определению содержания цепей декстрана в сополимерах. Для этого использовали два количественных метода определения декстрана – метод Дюбуа и антроновый метод. Данные таблицы показывают удовлетворительное соответствие результатов по содержанию декстрана для двух методов, а также совпадение с результатами, полученными при помощи ГПХ. Следует отметить, что некоторое занижение значения содержания декстрана по методу Дюбуа, особенно заметное для привитого блок-сополимера декстран$_{10}$–ПКЛ, по-видимому, можно объяснить неполным гидролизом полисахарида, модифицированного поликапролактоном, в присутствии H_2SO_4.

В спектрах ЯМР ^{1}H растворов сополимеров декстран–ПКЛ в ДМСО-d_6 имеются хим. сдвиги, относящиеся к протонам как в цепях ПКЛ, так и в цепях декстрана (рис. 1). Повышение содержания декстрана в сополимере с 10 до 23 и 33% приводило к увеличению суммарного интегрального пика протонов декстрана в сополимере соответственно в 2 и 3 раза по отношению к сополимеру с содержанием декстрана 10%, что подтверждает структуру синтезированных амфифильных сополимеров декстран–ПКЛ.

Содержание декстрана в амфифильных привитых блок-сополимерах декстран–ПКЛ

Методы определения декстрана	Среднее содержание декстрана, %		
	декстран$_{10}$–ПКЛ	декстран$_{23}$–ПКЛ	декстран$_{33}$–ПКЛ
Антроновый	10 ± 2.0	25 ± 2.0	34 ± 2.0
Дюбуа	8.5 ± 1.5	22 ± 2.0	33 ± 2.0

Критические концентрации агрегации сополимеров

Для привитых блок-сополимеров декстран–ПКЛ различной степени модификации найдены значения ККА методом, основанным на солюбилизации водонерастворимых флуоресцентных красителей, таких как пирен и перилен. Величины ККА определены из зависимости интенсивности флуоресценции включенных в наночастицы флуоресцентных красителей от концентрации исследованных амфифильных сополимеров. Значения ККА для привитых блок-сополимеров декстран–ПКЛ разной степени модификации находятся в диапазоне 10^{-6} моль/л: 3.3 и 2.9 для декстран–ПКЛ с содержанием цепей декстрана 23 и 33% соответственно. Значение ККА для блок-сополимера с 10% цепей декстрана оценить не удалось ввиду его малой растворимости в воде.

Получение полимерных наночастиц

Наночастицы из амфифильных полимеров можно получать прямым растворением, диализом и эмульсионными методами [17]. Для создания наночастиц из привитых блок-сополимеров декстран–ПКЛ использовали все перечисленные подходы.

Данные электронной микроскопии (рис. 2) свидетельствуют об образовании сферических частиц, с диаметром в нанометровом диапазоне.

Для частиц, полученных прямым растворением декстран$_{23}$–ПКЛ и декстран$_{33}$–ПКЛ, характерно широкое распределение по размерам, тогда как это распределение сужается при получении наночастиц эмульсионным методом. Исходя из накопленных данных, а также из результатов динамического светорассеяния (рис. 3), можно за-

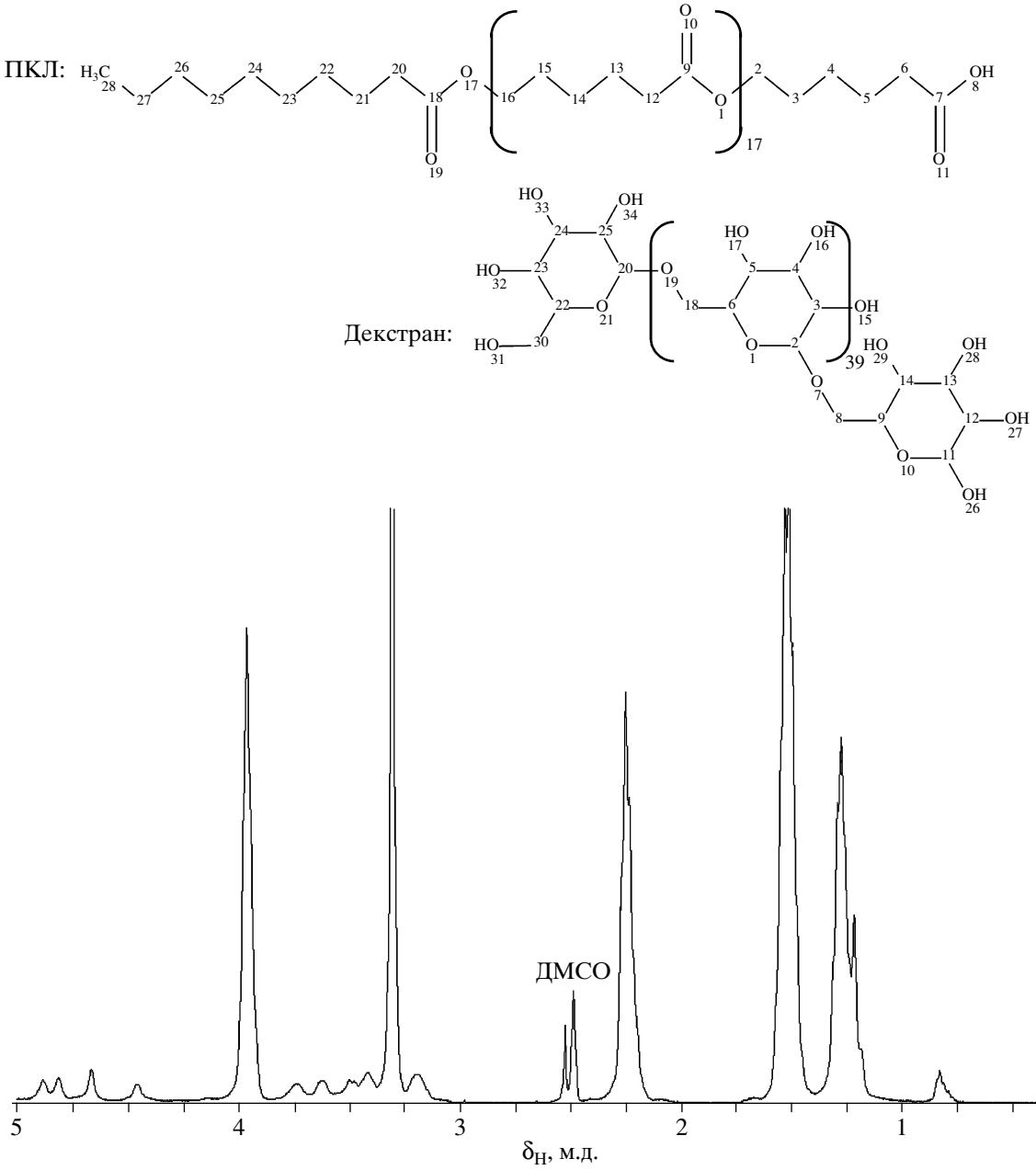


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{1}H сополимера декстран$_{10}$–ПКЛ в ДМСО-d_6. ЯМР ^{1}H (400 МГц, ДМСО-d_6), ПКЛ: δ м.д. = 0.84 (C(28)Me); 1.22 (C(22–26)CH_2); 1.28 (C(4, 14, 27)CH_2); 1.54 (C(3, 5, 13)CH_2); 2.18(C(6)CH_2); 2.26 (C(12, 20)CH_2); 3.97 (C(2, 16)OCH_2). Декстран: δ м.д. = 2.98 (C(12)CHOH); 3.31–3.22 (C(3, 14, 25)CHOH); 3.45–3.42 (C(5)CHOH, C(15)OH, C(30)CH_2OH); 3.63–3.60 (C(6, 9)CH); 3.73–3.70 (C(4, 23)CHOH); 4.49 (C(2)OCHO, C(18)CH_2O); 5.05–4.96 (OH(15–17)), (OH(26–29)), (OH(31–34)).

ключить, что средний размер наночастиц, полученных методом прямого растворения сополимеров, заметно превышал таковой для частиц, созданных диализом и эмульсионным методами. При этом наиболее узкое распределение по размерам и соответственно низкий индекс полидисперсности характерны для частиц, полученных эмульсионным методом.

Таким образом, наибольший практический интерес представляет эмульсионный метод вследствие его быстроты, возможности варьировать свойства наночастиц изменением как природы растворителя, соотношения водной и органической фаз, времени и мощности ультразвукового воздействия, так и концентрации сополимера. Кроме того, этот метод применим к широкому

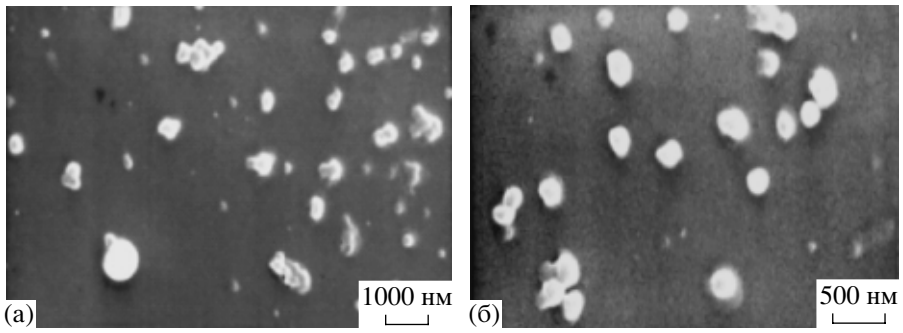


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии наночастиц декстран$_{33}$–ПКЛ, полученных прямым растворением (а), а также наночастиц декстран$_{10}$–ПКЛ, полученных эмульсионным методом (б).

кругу полимерных молекул, обладающих и слабо, и сильно выраженными гидрофобными свойствами. В связи с изложенным выше в ходе дальнейшей работы наночастицы получали эмульсионным методом, а в качестве растворителя использовали этилацетат.

Характеристика полимерных наночастиц

Поверхностные свойства наночастиц исследовали электрокинетическим методом. ζ-Потенциал – важнейшая характеристика всей дисперсной системы, определяющая возможность и скорость перемещения дисперсной фазы относительно дисперсионной среды, интенсивность электрокинетических явлений, устойчивость растворов наночастиц к агрегации, а также к разрушению дисперсных систем электролитами [18].

ζ-Потенциал наносфер ПКЛ составлял –45 мВ. Для декстран–ПКЛ наночастиц с возрастанием содержания декстрана ζ-потенциал уменьшался по абсолютной величине (рис. 4), что свидетельствует об экранировании цепями декстрана отрицательно заряженного поли-ε-капролактонового ядра наночастицы.

Новым подходом для изучения типов структурной организации наночастиц из амфифильных полимеров является метод ядерного магнитного резонанса [19, 20]. Этот метод пока еще не нашел широкого применения в указанной области, а

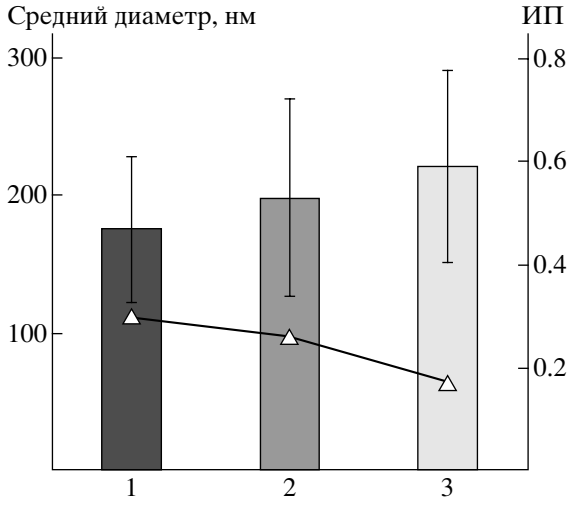


Рис. 3. Средний диаметр наночастиц декстран–ПКЛ с содержанием цепей декстрана 10 (*1*), 23 (*2*) и 33% (*3*). Наночастицы получены эмульсионным методом, растворитель этилацетат (у соответствующего столбца показан диапазон изменений размеров наночастиц). Вертикальные прямоугольники – диаметр, точки на кривой – индекс полидисперсности (ИП).

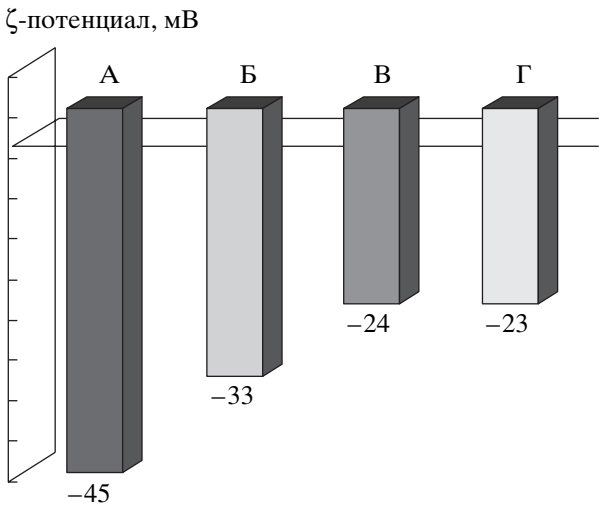


Рис. 4. ζ-Потенциалы наночастиц в растворе NaCl ([NaCl] = 1 ммоль/л): А – ПКЛ, Б – декстран$_{10}$–ПКЛ, В – декстран$_{23}$–ПКЛ, Г – декстран$_{33}$–ПКЛ.

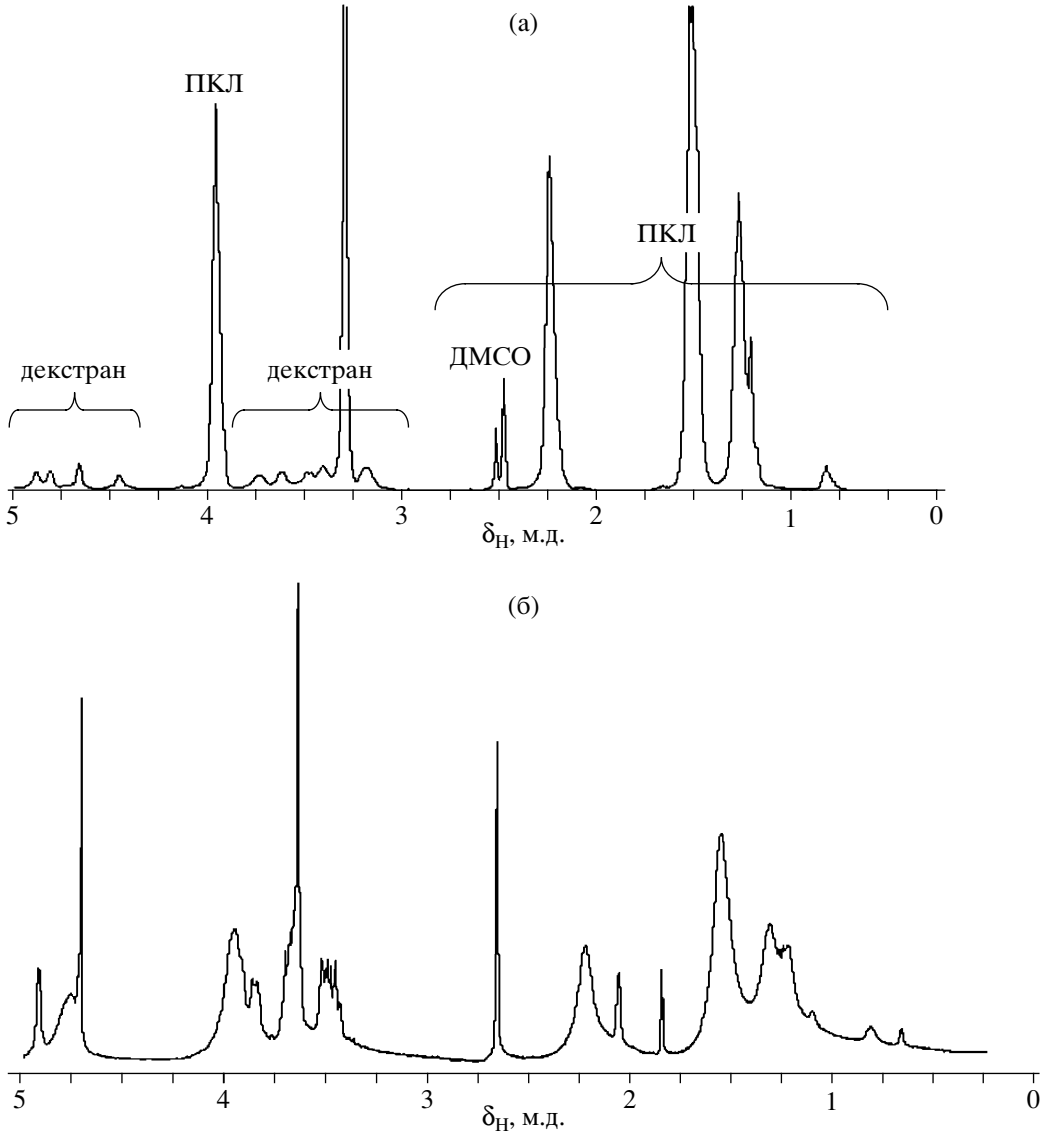


Рис. 5. Спектры ЯМР ^{1}H сополимера декстран$_{10}$–ПКЛ в ДМСО-d_6 (а) и наночастиц из декстран$_{10}$–ПКЛ в D_2O (б).

между тем использование методов ЯМР-спектроскопии для характеристики поверхностных свойств наночастиц является довольно перспективным, поскольку они позволяют получить легко интерпретируемые данные, исходя из которых можно сделать выводы о структуре наночастиц в водном окружении. Например, в работе [21] методом ЯМР подтверждена структура наночастиц типа ядро–оболочка для такого амфифильного полимера, как полиэтиленгликоль–декановая кислота. Важным преимуществом этой методики является то, что она, не оказывая возмущающего воздействия на объект исследования, отличается наглядностью и удобством экспериментального оформления [22]. Кроме того, при использовании ЯМР-спектроскопии доступной оказывается временна́я шкала в очень широких пределах – от многих часов до малых долей секунды.

На рис. 5 приведены спектры ЯМР ^{1}H для сополимера декстран$_{10}$–ПКЛ в ДМСО-d_6 – селективном растворителе для обоих блоков сополимера, и для наночастиц в D_2O. При сравнении спектров видно, что пики, соответствующие протонам ПКЛ в наночастицах, стали более уширенными, а пики, соответствующие протонам декстрановой цепи, по интенсивности становятся сопоставимы с пиками протонов ПКЛ. Следовательно, в наноча-

стицах ПКЛ цепи становятся менее доступными растворителю, составляют ядро наночастиц и находятся при этом в кристаллическом или жидкокристаллическом состоянии.

Устойчивость наночастиц

Известно [18], что значение Δ – толщины зоны повышенной вязкости сжимаемой части двойного электрического слоя, можно определить из зависимости

$$\mathrm{th}(ze\zeta/4k_{\text{Б}}T) = e^{-k\Delta},$$

где $k_{\text{Б}}$ – константа Больцмана, k – величина эффективной ионной атмосферы (параметр Дебая).

Из зависимости $\ln|\mathrm{th}(ze\zeta/4k_{\text{Б}}T)|$ от значения k (рис. 6) была рассчитана Δ, которая составила 3, 8 и 9 нм для наночастиц, образованных привитыми блок-сополимерами декстран$_{10}$–ПКЛ, декстран$_{23}$–ПКЛ и декстран$_{33}$–ПКЛ соответственно. Если предположить, что внешнюю оболочку наночастиц составляют цепи декстрана, то можно с уверенностью сказать, что величина Δ хорошо коррелирует с толщиной декстрановой оболочки: повышение содержания цепей декстрана в сополимере ведет к увеличению Δ. При дальнейшем росте ионной силы (выше 200 ммоль/л) наночастицы из привитого блок-сополимера декстран–ПКЛ теряют свою агрегативную устойчивость.

Важным параметром, влияющим на процессы, протекающие в суспензии наночастиц, является температура. Диспергирование макрофазы и образование наночастиц, как известно, может происходить только выше некоторой температуры, так называемой точки Крафта (T_{K}). Ниже температуры T_{K} молекулы амфифила представляют собой отдельные молекулы, выше T_{K} в растворе существуют как отдельные молекулы, так и агрегаты. Анализ зависимости стабильности наночастиц от температуры позволяет довольно просто определить термодинамические параметры системы – свободную энергию и энтропию [23]. Для наночастиц привитого блок-сополимера декстран–ПКЛ показано, что их размер при нагревании практически не изменяется. Повышение температуры раствора до 70°C в среднем приводит к увеличению размера наночастиц на 10–15%. Эти результаты свидетельствуют в пользу того, что наночастицы привитого блок-сополимера декстран–ПКЛ имеют жесткую устойчивую структуру.

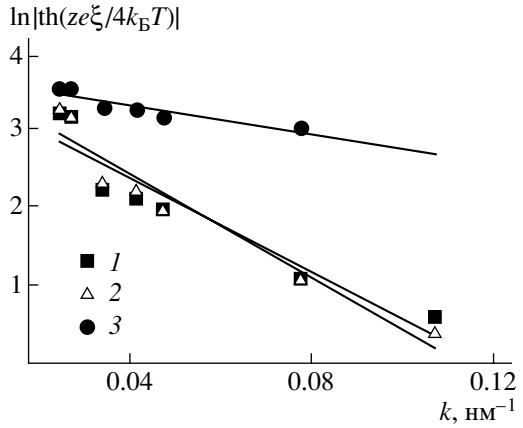


Рис. 6. Зависимость от параметра Дебая k логарифма гиперболического тангенса ζ-потенциала наночастиц декстран–ПКЛ с содержанием цепей декстрана 33 (*1*), 23 (*2*) и 10% (*3*).

Исходя из совокупности приведенных выше результатов, можно сделать вывод, что амфифильные сополимеры декстран–ПКЛ пригодны для создания полимерных частиц нанометровых размеров. Разработанные способы получения наночастиц позволили варьировать распределение их по размерам. Показана возможность изменения электрокинетического потенциала наночастиц в зависимости от состава полимера и ионной силы раствора. Наночастицы привитых блок-сополимеров декстран–ПКЛ представляют собой устойчивые сферические образования с выраженной структурой ядро–оболочка, где оболочкой являются цепи декстрана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пожарский А.Ф.* // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 9. С. 32.
2. *Torchilin V.P.* // Curr. Drug Deliv. 2005. V. 2. № 4. P. 319.
3. *Jeon H.K., Schulze J.S., Macosko C.W.* // Encyclopedia of Materials: Science and Technology. New York: Elsevier, 2001. P. 683.
4. *Riess G.* // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. № 7. P. 1107.
5. *Yasugi K., Nagasaki Y., Kato M., Kataoka K.* // J. Controll. Rel. 1999. V. 62. № 1–2. P. 89.
6. *Hruska Z., Riess G., Goddard P.* // Polymer. 1993. V. 34. № 6. P. 1333.

7. *Jeong Y.-I., Sun H.-S., Shim Y.-H., Kim C., Park S.-H., Choi K.-C., Cho C.-S.* // J. Microencapsul. 2004. V. 21. P. 445.

8. *Jeong Y.-I., Nah J.-W., Lee Y.-K., Kim S.-H., Cho C.-S.* // Int. J. Pharm. 1999. V. 188. № 1. P. 49.

9. *Kabanov A.V., Batrakova E.V., Alakhov V.Yu.* // J. Controll. Rel. 2002. V. 82. № 2–3. P. 189.

10. Dendrimers, Assemblies, Nanocomposites/Ed. by Arshady R., Guyot A. London: Citus Books, 2002.

11. *Халатур П.Г.* // Соросовский образовательный журнал. 2001. № 4. С. 36.

12. *Gref R., Rodrigues J.S., Couvreur P.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 27. P. 9861.

13. *Rodrigues J.S., Santos-Magalhaes N.S, Coelho L.C.B.B., Couvreur P., Ponchel G., Gref R.* // J. Controll. Rel. 2003. V. 92. № 1–2. P. 103.

14. *Scott T.A., Melvin E.H.* // Anal. Chem. 1953. V. 25. № 11. P. 1656.

15. *Dubois M., Giles K.A., Hamilton S.K., Rebers P.A., Smith F.* // Anal. Chem. 1956. V. 28. № 3. P. 350.

16. Динамическое светорассеяние. Практикум. М.: ИНЭОС, 1996.

17. Functional Polymer Colloids/Ed. by Arshady R., Guyot A. London: Citus Books, 2002.

18. *Липатников В.Е., Казаков К.М.* Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1981.

19. *Gorski N., Kalus J.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 22.P. 4390.

20. *Jenning V., Mader K., Gohla S.H.* // Int. J. Pharm. 2000. V. 205. № 1–2. P. 15.

21. *Lee H., Jung S.W., Kim I.S., Jeong Y.I., Kim Y.H., Kim S.H.* // Int. J. Pharm. 2003. V. 251. № 1–2. P. 23.

22. *Ионин Б.И., Ершов Б.А, Кольцов А.И.* ЯМР-спектроскопия в органической химии. Л.: Химия, 1983.

23. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992.

Amphiphilic Derivatives of Dextran and Related Nanoparticles

A. L. Villemson[a], P. Couvreur[b], R. Gref[b], and N. I. Larionova[a]

[a] *Faculty of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

[b] *Universite Paris Sud XI, Faculte de Pharmacie, UMR CNRS 8612 92296 Chaenay Malabry, France*

e-mail: nilar@enzyme.chem.msu.ru; aleksandr.villemson@degussa.com

Abstract—Graft block copolymers of poly(ε-caprolactone) containing various amounts of dextran [dextran–poly(ε-caprolactone) copolymers] have been prepared and characterized. The methods of obtaining nanoparticles based on the dextran–poly(ε-caprolactone) graft block copolymers have been elaborated and optimized. It has been demonstrated that the electrokinetic potential of nanoparticles may be varied relative to the composition of the polymer, the structure of nanoparticles, and the ionic strength of solution. Under physiological conditions, the nanoparticles behave as stable colloids. On the basis of the experimental evidence, conclusions concerning the structure of the nanoparticles have been made.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 6, с. 1065–1071

УДК 541.64:547.952:542.938

ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ И ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИНАФТИЛИМИДОВ НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА НАФТАЛИН-1,4,5,8-ТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И БИСНАФТАЛЕВЫХ АНГИДРИДОВ

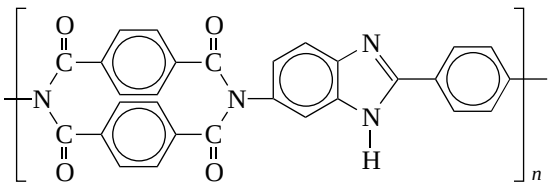
© 2007 г. О. В. Окатова*, Н. Н. Ульянова*, Е. Г. Булычева, Л. Б. Елшина**, А. Л. Русанов**, П. Н. Лавренко***

**Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук*
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31
***Институт элементоорганических соединений*
имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 26.09.2006 г.
Принята в печать 21.12.2006 г.

Исследованы молекулярные свойства ряда новых полинафтилимидов, полученных на основе диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты и на основе биснафталиновых ангидридов. В результате гидродинамических исследований полимеров на различных стадиях их термодеструкции в 96%-ной H_2SO_4 и термогравиметрии получены сравнительные характеристики гидролитической и термоокислительной стабильности полимеров. Результаты сопоставлены с химической структурой молекулярных цепей.

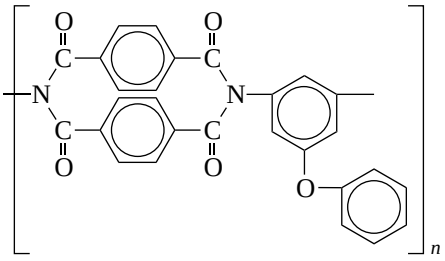
Для многих полигетероариленов характерны выдающиеся прочностные, термические и термоокислительные свойства. Ряд особенно необычных свойств был обнаружен для полинафтоиленимидобензимидазола (**ПНИБ**) со следующей структурой:



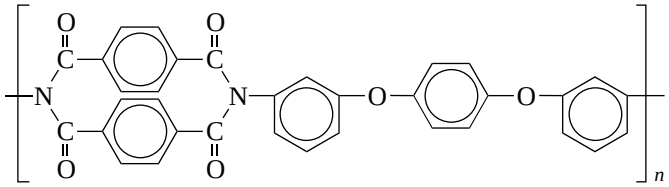
Было показано, например, что этот полимер более стабилен в растворе в концентрированной серной кислоте, нежели в сухом виде, причем на ранних стадиях деструкции прочностные характеристики пленок ПНИБ возрастают, а молекулярные и оптические свойства изменяются немонотонно. Деструкция ПНИБ в растворе в 96%-ной H_2SO_4 протекает с разной теплотой активации при низких (<90°C) и высоких (90°C ≤ T < 120°C) температурах [1–4]. Эти уникальные особенности ПНИБ были объяснены наличием в полимерных цепях бензимидазольных циклов, отличающихся гидрофильностью и основностью, что и определяет механизмы гидролитической деструкции макромолекул. Подтверждению данного заключения могли бы способствовать исследования термостойкости в массе и гидролитической стабильности полинафтоиленимидов, не содержащих бензимидазольные циклы.

Такие исследования предприняты в настоящей работе для ряда новых полинафтилимидов (**ПНИ**) с различными диангидридными компонентами:

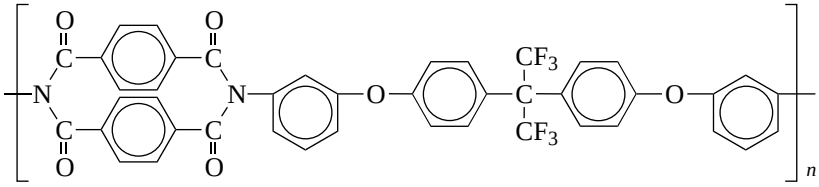
E-mail: okatova@mail.macro.ru (Окатова Ольга Всеволодовна).



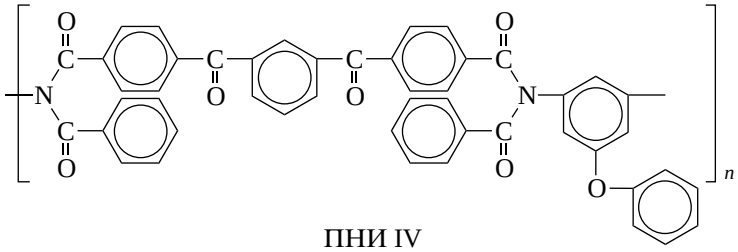
ПНИ I



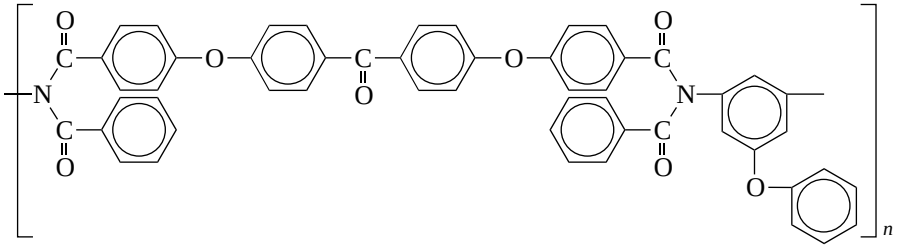
ПНИ II



ПНИ III



ПНИ IV



ПНИ V

При комнатной температуре растворы ПНИ в 96%-ной H_2SO_4 оказались стабильными в течение длительного времени, что обеспечило надежную характеристику изучаемых процессов.

Гидродинамические свойства и молекулярные характеристики образцов ПНИ в 96%-ной H_2SO_4 на разных стадиях деструкции изучали с использованием уникальных методик гидродинамических исследований полимеров в концентрированных минеральных кислотах, развитых и апробированных ранее [5–8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ПНИ синтезировали методом высокотемпературной поликонденсации соответствующих диаминов, диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты и биснафталевых ангидридов в фенольных растворителях при ис-

пользовании бензимидазола и бензойной кислоты в качестве катализатора, как это описано ранее [9–12].

Растворы ПНИ в 96%-ной H_2SO_4 готовили в течение нескольких суток с перемешиванием при различной температуре, поскольку полимеры обладали неодинаковой растворимостью. Так, образцы ПНИ I, ПНИ III и ПНИ V растворялись при комнатной температуре в течение 2–3 суток, а ПНИ II и ПНИ IV – в течение более чем 30 суток. При повышенной температуре (45°C) скорость их растворения сокращалась до 5–7 суток. Для образца ПНИ II готовили два раствора, один из которых в процессе растворения полимера прогревали при 45°C в течение 7 суток. Одинаковые свойства конечных растворов подтвердили отсутствие заметной деструкции макромолекул и применимость такой процедуры.

В качестве растворителя использовали 96%-ную H_2SO_4 с плотностью 1.834 г/мл, вязкостью η_0 = 0.1826 г/см с и показателем преломления n_D = 1.4269 при 26°C. Гидродинамические исследования проводили при 26 и 95°C. Данные обрабатывали методом наименьших квадратов.

Вязкость раствора измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда в условиях пренебрежимо малых поправок на кинетическую энергию и градиентную зависимость.

Свободную диффузию макромолекул в растворе исследовали, как и в предыдущей работе [8], в диффузометре конструкции Цветкова [6], оснащенном интерферометрической системой регистрации [13] и ячейкой, специально разработанной и изготовленной из инертных материалов [5]. Толщина вкладыша h = 2.0 см.

О термостабильности ПНИ в блочном состоянии судили по уменьшению массы образца в процессе его нагревания в воздушной атмосфере. Использовали дериватограф С (МОМ, Венгрия), керамический тигель с навеской 50 мг и скорость нагревания 10 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярные характеристики

На рис. 1 показаны концентрационные зависимости приведенной вязкости растворов ПНИ в 96%-ной H_2SO_4, которые аппроксимировали линейными функциями. Значения характеристической вязкости [η] получали экстраполяцией приведенной вязкости раствора к нулевой концентрации полимера c, проводившейся в соответствии с уравнением Хаггинса $\eta_{уд}/c = [\eta] + [\eta]^2 k_X c$, где k_X – константа Хаггинса. Среднее значение k_X равно 0.55 ± 0.15 при 26°C и 0.64 ± 0.29 при 95°C. Величины [η] представлены в табл. 1.

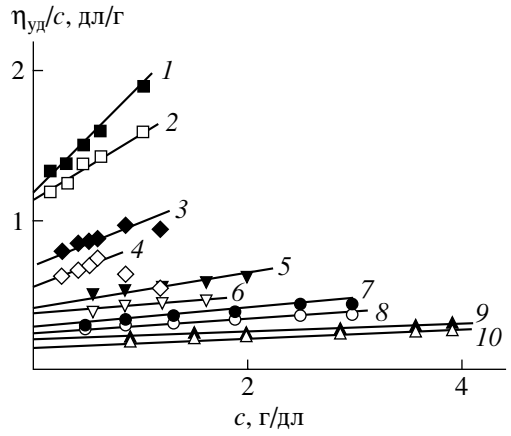


Рис. 1. Концентрационная зависимость приведенной вязкости растворов ПНИ IV (*1, 2*), ПНИ II (*3, 4*), ПНИ III (*5, 6*), ПНИ V (*7, 8*) и ПНИ I (*9*, *10*) в 96%-ной H_2SO_4 при 26 (темные точки) и 95°C (светлые).

Как следует из рис. 1, вязкостные свойства каждого из образцов при 26 и 95°C близки между собой, что свидетельствует об одинаковой молекулярной дисперсности растворов при этих температурах и о малой величине температурного коэффициента характеристической вязкости. В среднем по образцам

$$\Delta \ln[\eta]/\Delta T = -0.002 \pm 0.001 \text{ град}^{-1}$$

Практически такое же значение (–0.0022 град$^{-1}$) было получено нами ранее в том же растворителе для гибкоцепного поли-*м*-фениленизофталамида, тогда как для жесткоцепного поли-*п*-фениленте-рефталамида $\Delta \ln[\eta]/\Delta T$ по абсолютной величине в 2.5 раза выше [14]. Это косвенное указание на гибкость макромолекул изучаемых ПНИ согласуется с их химической структурой, содержащей большое число групп, искривляющих молекулярные цепи и обеспечивающих их высокую степень свернутости в разбавленном растворе. В свою очередь отрицательный знак $\Delta \ln[\eta]/\Delta T$ указывает на значительную протекаемость макромолекул ПНИ, характерную для многих полиамидов и полиимидов [6].

Таблица 1. Гидродинамические свойства полинафтилимидов в 96%-ной H_2SO_4

ПНИ	[η], дл/г		$D \times 10^7$, см^2/с	dn/dc, см^3/г	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$	$k_\eta \times 10^4$, мин$^{-1}$ (95°C)
	26°C	95°C				
I	0.20	0.17	0.46	0.30	8	1
II	0.73	0.54	–	–	47*	10
III	0.48	0.38	–	–	26*	15
IV	1.2	1.1	0.10	0.22	110	20
V	0.28	0.27	0.38	0.28	10	6

* Значения M_η, рассчитанные по установленной формуле $[\eta] = 3.9 \times 10^{-4} M^{0.70}$.

Диффузионные интерференционные кривые обрабатывали в гауссовом приближении, рассчитывая дисперсию кривых методом "площадей и максимальных ординат" [6]:

$$\overline{\sigma^2} = (a^2/8)/[\arg\mathrm{erf}(aH/Q)]^2,$$

где H и Q – максимальная ордината и площадь интерференционной кривой, argerf – аргумент интеграла вероятности, a – двоение шпатов (0.11 см). Результаты обработки диффузионных кривых представлены на рис. 2 в виде зависимости дисперсии диффузионной границы $\overline{\sigma^2}$ от времени t, из наклона которых определяли коэффициенты диффузии:

$$D = (1/2)\partial\overline{\sigma^2}/\partial t$$

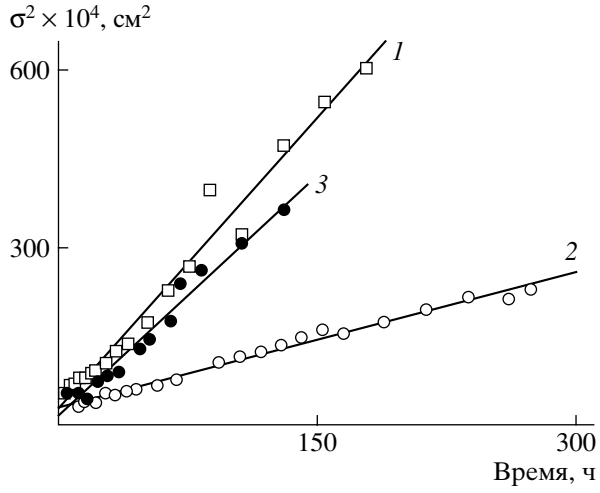


Рис. 2. Дисперсия $\overline{\sigma^2}$ концентрационной границы раствор–растворитель в зависимости от времени в процессе диффузии макромолекул в растворах ПНИ I (*1*), ПНИ IV (*2*) и ПНИ V (*3*) при 26°C в 96%-ной H_2SO_4. Концентрация растворов c = 0.073 (*1*), 0.077 (*2*) и 0.075 г/дл (*3*).

Величину Q использовали для оценки значения инкремента показателя преломления:

$$dn/dc = (\lambda/abh)Q/c$$

Здесь λ – длина световой волны (608 нм), b – расстояние между интерференционными полосами компенсатора (0.15 см). Значения D и dn/dc приведены в табл. 1. Среднее значение инкремента показателя преломления для исследованных ПНИ в 96%-ной H_2SO_4 составило 0.27 ± 0.03 см^3/г.

ММ образцов рассчитывали, как и ранее [8], по значениям характеристических вязкостей и коэффициентов диффузии с помощью уравнения

$$M_{D\eta} = (A_0 T/D\eta_0)^3/(100[\eta])$$

и значения гидродинамического инварианта $A_0 = 3.2 \times 10^{-10}$ эрг/град моль$^{1/3}$ [15]. При отсутствии диффузионных данных ММ оценивали с использованием установленного соотношения $[\eta](M)$. Значения ММ попадают в интервал $(8–110) \times 10^3$, причем, как и следовало ожидать, пониженной растворимостью отличались более высокомолекулярные образцы.

Стабильность и деструкция

Стабильность сернокислотных растворов ПНИ при комнатной температуре обеспечила, таким образом, надежную характеристику исходных образцов. При более высоких температурах наблюдали изменение гидродинамических свойств полимерного раствора во времени – падение вязкости раствора и ускорение диффузии макромолекул. Эти изменения были необратимыми и, как и для других ПНИ [4], свидетельствовали о понижении ММ образца, т.е. о разрушении макромолекул. Сравнение гидролитической стабильности различных по структуре ПНИ в 96%-ной H_2SO_4 про-

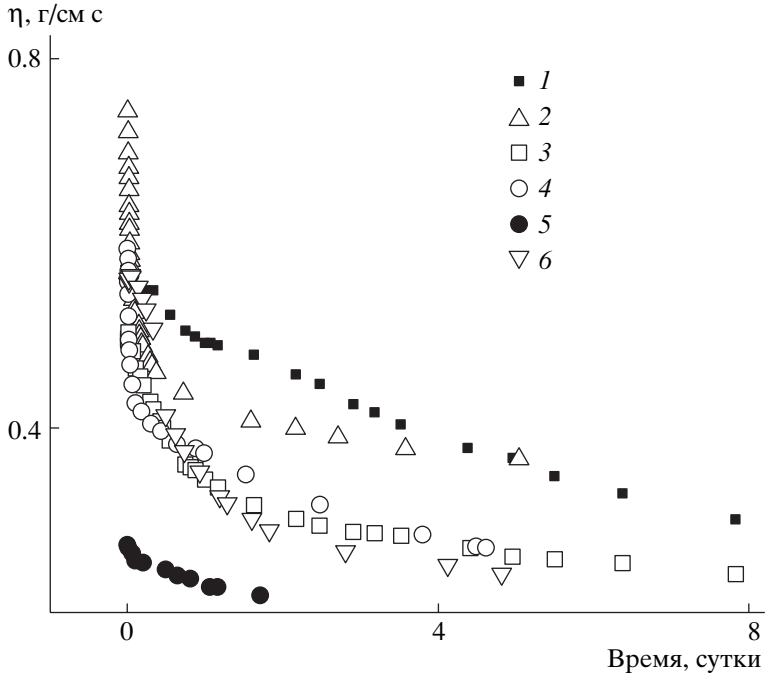


Рис. 3. Изменение во времени вязкости η растворов ПНИ I (*1*), ПНИ IV (*2*), ПНИ V (*3*), ПНИ II (*4, 5*) и ПНИ III (*6*) в 96%-ной H_2SO_4 при 95°C . Точки *5* получены для раствора, предварительно прогретого при 45°C. Концентрация полимера в растворе c = 5.6 (*1*), 1.3 (*2*), 3.2 (*3*), 1.5 (*4*), 0.6 (*5*) и 3.0 г/дл (*6*).

водили при 95°C. Рисунок 3 демонстрирует скорость падения вязкости сернокислотного раствора ПНИ во времени, причем различные ПНИ характеризуются сходными ниспадающими зависимостями η–t. Далее переходили к величинам характеристической вязкости, непосредственно связанной с ММ образца. Изменение характеристической вязкости во времени описывали уравнением

$$1/[\eta] = 1/[\eta]_{исх}(1 + k_\eta t),$$

где [η] – значение характеристической вязкости полимера после его контакта с кислотой в течение времени t (мин) при 95°C, $[\eta]_{исх}$ – значение [η] при $t = 0$, k_η – константа скорости падения [η]. Обратные нормированные зависимости 1/[η] от времени гидролиза представлены на рис. 4. По начальным наклонам кривых рассчитывали константы k_η.

При сопоставлении гидролитической стабильности различных по структуре ПНИ следует иметь в виду, что константа k_η является лишь опосредованной характеристикой деструкции. Она может быть различной на разных стадиях разрушения макромолекул и лишь в начальный момент соответствовать константе скорости деструкции k в уравнении

$$1/p = (1/p_{исх}) + (1/2)kt$$

($p_{исх}$ и p – степень полимеризации макромолекулы в начальный момент и в момент времени t соответственно), обычно используемом для описания вероятностного разрушения полимерных цепей. На более глубоких стадиях деструкции возрастает роль концевых групп, и корреляция между ве-

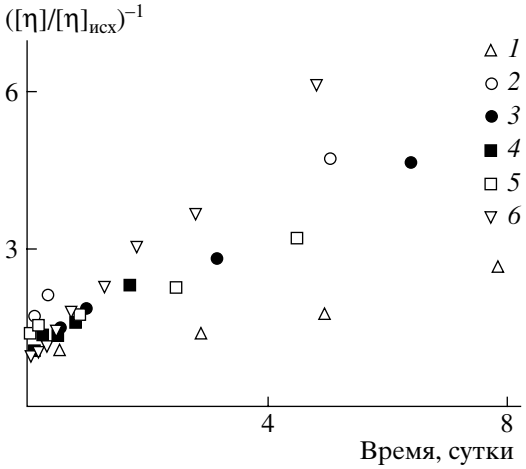


Рис. 4. Изменение во времени отношения $([\eta]/[\eta]_{исх})^{-1}$ для ПНИ I (*1*), ПНИ IV (*2*), ПНИ V (*3*), ПНИ II (*4, 5*) и ПНИ III (*6*). Точки *4* получены для раствора, предварительно прогретого при 45°C. [η] – значение характеристической вязкости после прогревания раствора полимера в 96%-ной H_2SO_4 при 95°C.

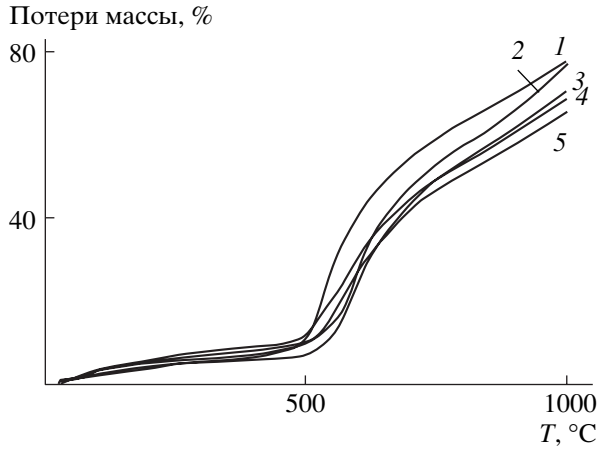


Рис. 5. Потери массы ПНИ V (*1*), ПНИ I (*2*), ПНИ IV (*3*), ПНИ II (*4*) и ПНИ III (*5*) в процессе их прогревания в воздушной атмосфере. Скорость нагревания 10 град/мин.

личинами [η] и ММ искажается. Поэтому предпочтение отдавали сравнению характеристик близких по ММ образцов.

Кроме того, недавно мы показали [16], что k достаточно хорошо коррелирует с величиной отношения k_η/M. Проанализируем поэтому величины $k_\eta/[\eta]^{1/a}$, где a – экспонента в уравнении Марка–Куна–Хаувинка $[\eta] \sim M^a$. По данному параметру образцы ПНИ образуют такую последовательность относительного убывания гидролитической стабильности в 96%-ной H_2SO_4 при 95°C (в скобках указаны значения $(k_\eta/[\eta]^{1/a}) \times 10^3$): I (1.3) > IV(1.8) ≥ II (2.4) > V (3.9) > III (6.0).

Полимеры, полученные на основе диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты и содержащие тетрациклические имидные звенья (ПНИ I, ПНИ II), как правило, гидролитически более стабильны, чем полимеры на основе биснафталевых ангидридов (ПНИ V), содержащие трициклические звенья. Этот вывод качественно согласуется с результатами работы [4] о более высокой энергии активации деструкции макромолекул первого типа.

Таблица 2. Характеристики термоокислительной деструкции полинафтилимидов в массе

ПНИ	Температура начала деструкции,°C	Летучие продукты, %	Температура потери массы,°C	
			10%	50%
I	430	7.8	570	724
II	473	6.4	575	760
III	430	7.2	520	661
IV	444	9.6	540	760
V	470	9.4	565	795

Максимальное значение $k_\eta/[\eta]^{1/a}$ (отражающее минимальную стабильность) получили для ПНИ III, что может быть следствием введения в молекулярную цепь гексафторизопропилиденовых групп $C(CF_3)_2$, которые не только повышают растворимость полимера [8], но и ответственны за пониженную гидролитическую стабильность ПНИ III. Подобный эффект мы наблюдали ранее для поли-2,5-(1,4-фенилен)-1,3,4-оксадиазолимидоамида [7] и для полиимидов [16].

Термоокислительную деструкцию ПНИ в массе исследовали термогравиметрически. Данные представлены на рис. 5 в виде зависимости потери массы образца от времени при постоянной скорости его нагревания. Характеристики полученных кривых приведены в табл. 2. Доля летучих продуктов, определяющая потерю массы образца в процессе его нагревания до начала деструкции, составляла 6.4–9.6%. О термостабильности образцов судили по температуре начала деструкции и температурам 10%- и 50%-ной потери массы образца. По этим параметрам термостойкость исследованных полимеров в массе изменяется в ряду V ≥ II > IV > I > III. Можно ли проследить корреляцию термостойкости в массе и в растворе с химической структурой в представленных двух рядах ПНИ? Образцы ПНИ II и ПНИ IV характеризуются примерно одинаковой термостабильностью в массе и в растворе. Термостабильность образца ПНИ I в массе и в растворе выше, чем образца ПНИ III. И в то же время ПНИ V стабильнее ПНИ I в массе, но менее стабилен в растворе. Таким образом, строгой корреляции термостойкости в массе и в растворе с химической структурой для исследованных ПНИ не обнаруживается.

Представленные результаты показывают, что в сернокислотных растворах в 96%-ной H_2SO_4 изученные полинафтилимиды подвержены разрушению лишь при повышенных (по сравнению с комнатной) температурах. Для различных по структуре ПНИ при 95°C значения k_η, характеризующие скорость падения характеристической вязкости в процессе деструкции, лежат в пределах $(1–20) \times 10^{-4}$ мин$^{-1}$. Анализ гидродинамических данных приводит к выводу, что полимеры с тетрациклическими имидными звеньями обладают, как правило, более высокой гидролитической стабильностью в концентрированной серной кис-

лоте, чем полимеры с трициклическими имидными звеньями. Гидролитическая стабильность ПНИ понижается также с введением в полимерную цепь гексафторизопропилиденовых групп, однако для количественной характеристики эффекта требуется продолжение исследований образцов разных ПНИ с близкими (и достаточно высокими) величинами ММ.

В массе большинство исследованных ПНИ стабильны вплоть до температуры 430°C, заметно разрушаясь лишь при $T > 500$°C. Отчетливой корреляции термоокислительной стабильности изученных ПНИ с химической структурой не наблюдается, однако примечательно, что гидролитически наименее стабильный полимер ПНИ III характеризуется и наименьшей термоокислительной стабильностью в массе.

Авторы благодарны Г.Н. Федоровой за выполнение термогравиметрических испытаний и предоставление соответствующих термограмм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лавренко П.Н., Окатова О.В., Коршак В.В., Виноградова С.В., Русанов А.Л., Пономарев И.И.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1209.
2. *Лавренко П.Н., Андреева К.А., Стрелина И.А.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1615.
3. *Лавренко П.Н., Погодина Н.В., Пономарев И.И., Окатова О.В., Евлампиева Н.П.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 1. С. 26.
4. *Лавренко П.Н., Окатова О.В.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 3. С. 396.
5. *Лавренко П.Н., Окатова О.В., Хохлов К.С.* // Приборы и техника эксперимента. 1977. № 5. С. 208.
6. *Цветков В.Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
7. *Lavrenko P., Okatova O., Strelina I., Bruma M., Schulz B.* // Polymer. 2003. V. 44. № 12. C. 2919.
8. *Окатова О.В., Колбина Г.Ф., Комарова Л.Г., Пригожина М.П., Русанов А.Л., Лавренко П.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 325.
9. *Булычева Е.Г., Елшина Л.Б., Аскадский А.А., Русанов А.Л., Дорошенко Ю.Е., Беспалова Т.А., Власов В.М., Рогожникова О.Ю.* // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 9. С. 1598.
10. *Русанов А.Л., Булычева Е.Г., Елшина Л.Б., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Вацадзе И.А.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 12. С. 2082.
11. *Русанов А.Л., Елшина Л.Б., Булычева Е.Г., Müllen K.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 1. С. 7.
12. *Rusanov A.L., Elshina L.B., Bulycheva E.G., Müllen K.* // Polymer Yearbook. 2003. V. 18. P. 7.
13. *Lavrenko P., Lavrenko V., Tsvetkov V.* // Progr. Colloid Polym. Sci. 1999. V. 113. P. 14.
14. *Lavrenko P.N., Okatova O.V.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1993. V. 31. № 6. P. 633.
15. *Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В.* // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
16. *Окатова О.В., Ульянова Н.Н., Комарова Л.Г., Пригожина М.П., Сазанов Ю.Н., Русанов А.Л., Лавренко П.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 3. С. 525.

Hydrolytic Degradation and Thermal Stability of Poly(naphthylimides) Based on Naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic Dianhydride and Bis(naphthalic anhydrides)

O. V. Okatova[a], N. N. Ul'yanova[a], E. G. Bulycheva[b], L. B. Elshina[b], A. L. Rusanov[b], and P. N. Lavrenko[a]

[a] *Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

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

e-mail: okatova@mail.macro.ru

Abstract—The molecular properties of a number of new poly(naphthylimides) derived from naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic dianhydride and bis(naphthalic anhydrides) have been studied. On the basis of hydrodynamic studies of the polymers at various stages of their thermal degradation in 96% H_2SO_4 and thermogravimetric measurements, the hydrolytic stability and thermooxidative resistance of the polymers have been compared. A correlation between the experimental data and the chemical structure of molecular chains has been established.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 6, с. 1072–1079

УДК 541.64:542.943

ВЛИЯНИЕ ДИАТОМИТА НА ПРОЦЕССЫ ГОРЕНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ПЛАСТИЗОЛЕЙ

© 2007 г. А. А. Шеков*, А. Н. Егоров*, В. В. Анненков**

*Восточно-Сибирский институт МВД России
664074 Иркутск, ул. Лермонтова, 110

**Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3

Поступила в редакцию 03.07.2006 г.
Принята в печать 18.12.2006 г.

Изучено влияние диатомита на воспламеняемость, горючесть и дымообразующую способность пластизолей на основе ПВХ. Существенное снижение данных показателей наблюдается при введении 2–3% диатомита по сравнению с 10–15% для известных наполнителей вермикулита и флогопита. Наблюдаемый эффект связан с высокой вязкостью расплава пластизоля, наполненного диатомитом, его лучшим вспениванием и карбонизацией с образованием высокопористого кокса, обладающего теплозащитными свойствами. Использование диатомита также улучшает механические свойства материала.

Введение наполнителей в состав полимерных материалов позволяет значительно сократить расход полимера, что обеспечивает снижение общей стоимости конечного продукта [1–7]. Наполнители используют также для модификации свойств полимерных изделий: изменения диэлектрических свойств, повышения жесткости и твердости, уменьшения шумопроницаемости, увеличения огнестойкости, снижения токсичности продуктов горения [1]. В обзоре [2] сообщается о более чем 80 типах мелкодисперсных и волокнистых материалах естественного или синтетического происхождения, которые использовались или предлагались как наполнители для термопластичных и термореактивных материалов. Наиболее распространены такие наполнители, как промышленные полезные ископаемые: тальк, карбонат кальция, слюда, каолин, волластонит, полевой шпат и барит. Их ежегодный расход составляет около 15 млн. т [4]. Полимером с самым высоким потреблением наполнителей по-прежнему остается ПВХ.

У наполненных пластмасс на основе ПВХ достигается значительное увеличение жесткости и прочности (прирост соответственно 170 и 130%), теплостойкость возрастает на 8%. Наполнение полимера, как правило, приводит к повышению теплопроводности материала, что снижает количество брака в процессе переработки вследствие уменьшения коробления и усадки. Поэтому более половины всего ПВХ перерабатывается в виде композиций с различными наполнителями [7]. Полимерные композиты, используемые в качестве конструкционных материалов, должны обладать пониженной горючестью, что также может достигаться введением соответствующих наполнителей.

При рассмотрении горючести полимерных материалов (композиций) обычно выделяют инертные и активные наполнители [8]. В огнезащите полимеров эффективно применение активных наполнителей (гидрооксидов алюминия и магния [9], карбонатов металлов, солей борной кислоты [10, 11]), поскольку они не только снижают массу горючих компонентов, но и существенно воздействуют на процесс горения. Такие наполнители проявляют свойства антипиренов, разлагающихся с выделением воды, диоксида углерода и других разбавителей газовой фазы горящего полимера.

К инертным наполнителям традиционно относят различные стабильные при высоких температурах минеральные вещества: оксиды металлов, силикаты, технический углерод, стекло [12]. Они просто уменьшают массу горючего компонента и

E-mail: shek@inbox.ru (Шеков Анатолий Александрович).

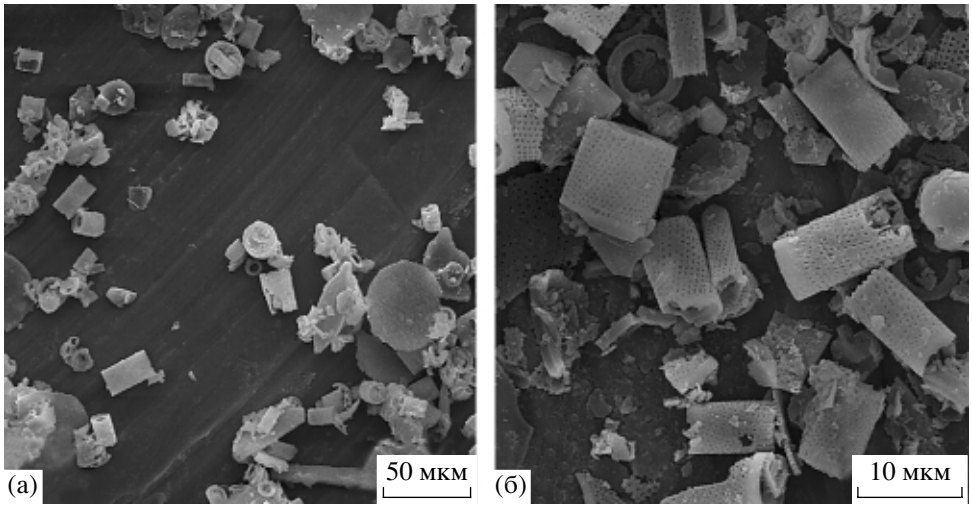


Рис. 1. Микрофотография диатомита.

не обеспечивают существенного изменения горючести полимерных материалов. Однако отдельные исследования показывают, что такие наполнители могут быть эффективны в снижении горючести, дымообразующей способности и токсичности продуктов горения полимерных материалов, особенно в синергических смесях с различными видами антипиренов (фосфор-, галогенсодержащими соединениями). В работе [13] показано, что использование небольшого количества талька и миканита (1–3% от общей массы) приводит к увеличению времени прогорания коксового остатка полимерного материала. Автором работ [14–16] установлено, что при введении в пластизоли ПВХ до 15% природных кремнийсодержащих минералов (вермикулита, диопсида, мусковита, флогопита и палыгорскитовой глины) изменяется динамика горения. Повышение содержания минеральных наполнителей понижает максимальную температуру продуктов горения и увеличивает время ее достижения, причем достигнутые показатели существенно превышают таковые для мела, стандартного активного наполнителя.

Цель настоящей работы – поиск новых наполнителей для пластизолей ПВХ, эффективно снижающих их горючесть. В качестве перспективного материала рассмотрен диатомит, представляющий собой осадочную породу, состоящую главным образом из окаменелых створок диатомовых водорослей. Частицы диатомита в отличие от большинства минеральных наполнителей имеют развитую пористую структуру (рис. 1).

Как известно, использование диатомита (кизельгура, инфузорной земли) в качестве абсорбента нитроглицерина позволило получить динамит. На сегодняшний день основная область применения диатомита – сорбенты в пивоваренной и винной промышленности, системы очистки воды, сырье для производства строительных материалов. По данным работы [17], в США около 68% диатомита используют в качестве вспомогательного порошка для фильтрования, 14% – абсорбента, 12% – наполнителей. Диатомит традиционно относят к инертным наполнителям, понижающим горючесть композиций при высоком (около 30%) его содержании в материале [18, 19]. В то же время установленная активность традиционных “инертных” наполнителей [14–16] и значительно более низкая насыпная плотность диатомита позволяли надеяться на его эффективность и при меньшем содержании в композите.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись пластизоли на основе ПВХ-Е-6250Ж производства Общества с ограниченной ответственностью “УсольеХимпром”, стабилизатор – кадмий-барий стеарат сосажденный (ТУ 6-09-17-319-96), пластификатор – диоктилфталат (**ДОФ**) и наполнитель – диатомит.

Таблица 1. Результаты испытаний ПВХ-композиций на горючесть

Вид наполнителя	Содержание наполнителя, %	Потери массы, %	Максимальная температура, °C	τ^*_{max}, с
–	–	96.0	640	88
Диатомит	1.2	88.2	600	125
	1.8	81.1	630	136
	2.3	82	615	139
	2.9	85.9	555	132
Вермикулит	10.7	73	600	92
Флогопит	10.7	84	615	126

* Время достижения максимальной температуры.

Таблица 2. Дымообразующая способность ПВХ-пластизолей

Вид наполнителя	Содержание наполнителя, %	Потери массы, %	D_m, м^2/кг
–	–	94.6	1860
Диатомит	1.2	88.4	1809
	1.8	87.2	1503
	2.3	86.8	1380
	2.9	86.5	1485
Вермикулит	10.7	88.8	1405
Флогопит	10.7	85.2	1303

Предварительно тщательно смешивали сухую часть композиции (ПВХ 100 мас. ч, стабилизатор 2 мас. ч., наполнитель 2–5 мас. ч). Затем в композицию добавлялся пластификатор (65 мас. ч) небольшими порциями; полученную массу выдерживали в течение 2–4 ч для набухания частиц ПВХ и выхода растворенного воздуха, а затем наносили на полированную жесть. После этого композиции выдерживали в сушильном шкафу 9–12 мин при 150–165°C. Толщина получаемых образцов полимерных композиционных материалов составляла 3-4 мм.

Горючесть и дымообразующую способность пластизолей определяли на аттестованных установках ОТМ и "Дым" в соответствии с ГОСТ 12.1.044-89.

Установка ОТМ состоит из керамической трубы прямоугольной формы высотой 295 ± 2 мм, имеющей в сечении квадрат со стороной 88 ± 2 мм; газовой горелки (снизу); механизма ввода образца с держателем, фиксирующим положение образца в центре реакционной камеры; зонта (вверху) с креплением для термопары. В трубе устанавливается температура 200°C, затем вводится образец. Опыт заканчивается после достижения максимальной температуры продуктов горения. Испытанию подвергаются по три образца размером 150 × 60 мм. Результат определяется по наибольшей температуре продуктов горения.

Установка "Дым" представляет собой камеру сгорания и камеру размерами 800 × 800 × 800 мм, в которой перемешиваются продукты разложения ПВХ материалов и определяется их оптическая плотность.

Морфологические исследования образцов проводили на оптическом микроскопе "Axiovert200" (Германия) и электронном сканирующем микроскопе "Philips SEM 525M" (Голландия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пожароопасность характеризуется рядом параметров, отражающих как свойства самого материала, так и вредное действие продуктов горения. К наиболее важным характеристикам можно отнести горючесть, дымообразование и состав газов, образующихся при горении.

Введение диатомита в композицию ПВХ приводит к снижению максимальной температуры продуктов горения и увеличению времени ее достижения (табл. 1). Минимальный средний рост температуры 4.2 град/с наблюдался у композиций, содержащих 2.9% диатомита. Полученные значения меньше, чем у ПВХ-композиций, содержащих вермикулит или флогопит в количестве 10.7%.

Диатомит эффективно влияет на снижение дымообразующей способности полимерного материала (табл. 2). При степени наполнения 2.3% коэффициент дымообразования D_m составляет 1380 м^2/кг, что соответствует степени наполнения полимера около 10.7% вермикулита, флогопита. Дальнейшее повышение содержания наполнителя ведет к росту дымообразующей способности материала. Это связано с высокой удельной поверхностью наполнителя. При степени наполнения 2.9% наблюдается недостаточное смачивание

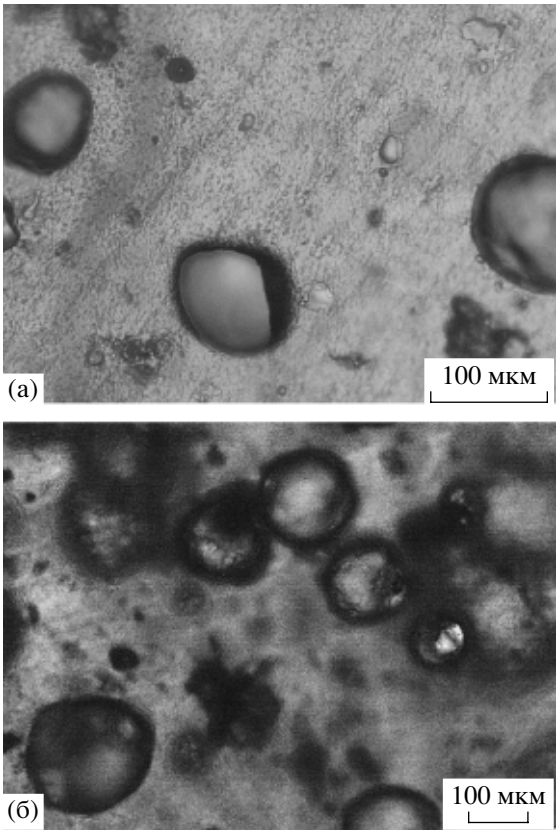


Рис. 2. Поверхность ПВХ-композиций, содержащих 1.2 (а) и 2.9% диатомита (б).

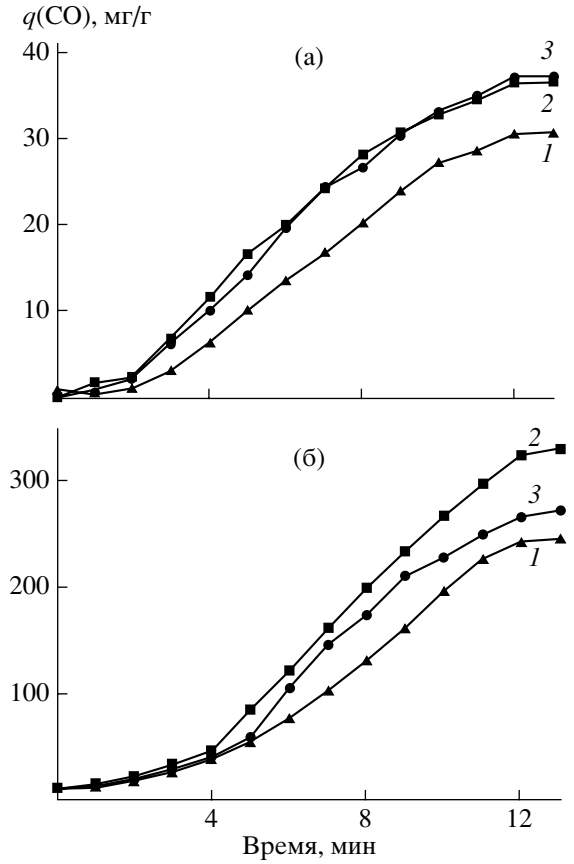


Рис. 3. Удельный выход CO (а) и CO_2 (б) при воздействии в течение 10 мин теплового потока 52.5 кВт/м^2 на поверхность образцов без наполнителя (*1*) и содержащих 1.2 (*2*), 2.9% диатомита (*3*).

наполнителя пластификатором и его отслоение от полимерной матрицы (рис. 2). В результате часть наполнителя не участвует в армировании полимерной матрицы и коксового слоя. Снижение прочности коксового слоя вызывает, по-видимому, вынос углеродных частиц в газовую фазу и увеличение коэффициента дымообразования. За счет этого потери массы возрастают до 85.9% (табл. 1).

Введение диатомита до 2.9% приводит к увеличению выхода CO (рис. 3) до 37 мг/г и CO_2 до 272 мг/г (1.2% – 331 мг/г), что соответствует границе между группами токсичности продуктов горения T1 (малая) и T2 (умеренная). В то же время при аналогичных испытаниях ненаполненного ПВХ или систем с вермикулитом и флогопитом происходит выделение значительного количества паров ДОФ, имеющего более высокий и длительный токсический эффект на организм человека и повышающего дымообразование.

При внешнем осмотре остатков после сгорания материалов, наполненных флогопитом (рис. 4а) и диатомитом (рис. 4б), наблюдали различия структуры их коксовых остатков. Если для флогопита характерен значительно разрушенный остаток, то для диатомита – это целостный, хорошо вспученный коксовый остаток.

На рис. 5 заметно существенное различие строения внутренних слоев пенококсов ПВХ-материалов, содержащих 1.2 и 2.9% диатомита. Пористое строение внутренней части композиции с 2.9% диатомита сохраняется, однако размеры пор меньше и стенки пор значительно тоньше. Высокая пористость образующегося пенококса приводит к увеличению его теплоизолирующей способности, в результате чего горючесть полимерного материала снижается [20, 21]. Формирование развитого пенококса является следствием карбонизации в процессе горения уже вспененного рас-

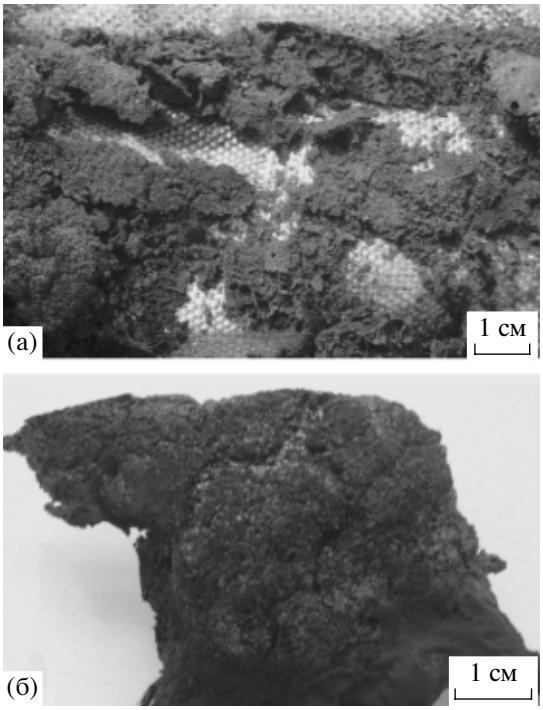


Рис. 4. Внешний вид коксов ПВХ-пластизолей, наполненных флогопитом (а) и диатомитом (б).

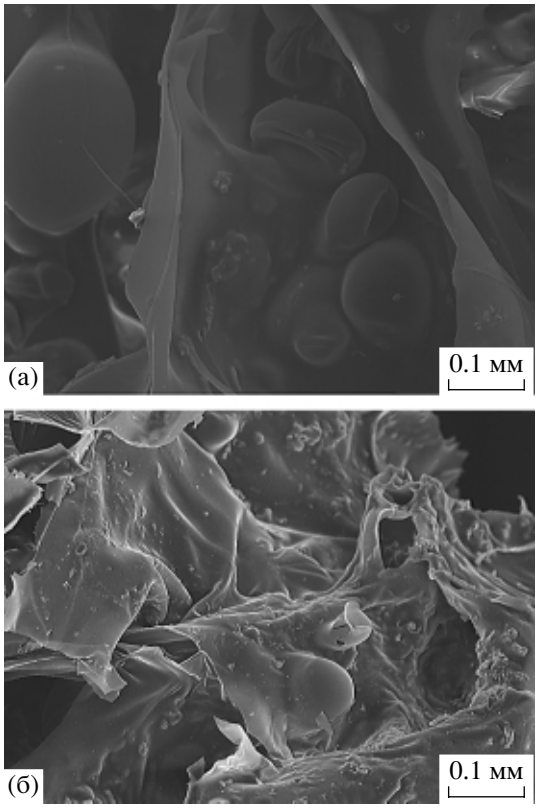


Рис. 5. Структура внутренних слоев коксов ПВХ-пластизолей, содержащих 1.2 (а) и 2.9% диатомита (б).

плава ПВХ-композиции. Вероятно, объединению пузырьков препятствует высокая вязкость расплава, которая увеличивается с изменением степени наполнения полимерного материала от 1.2 до 2.9%.

Высокая вязкость расплава полимерного материала препятствует выходу продуктов деструкции в газовую фазу, поступлению кислорода воздуха в конденсированную фазу, а образующийся на поверхности коксовый слой защищает материал от обратного теплового потока. Продукты деструкции, удерживаемые в конденсированной фазе, в этом случае разлагаются до конца и участвуют в формировании кокса. Газовая фаза обедняется из-за снижения выхода горючих газов и разбавляется негорючей двуокисью углерода, что является существенным фактором в снижении горючести полимерного материала.

Данные ИК-спектроскопии остатков после сгорания подтверждают активное влияние небольших количеств диатомита на горение пластизолей ПВХ. Спектр ненаполненного пластизоля ПВХ (рис. 6, кривая *5*) содержит все характерные полосы ПВХ и ДОФ, введение диатомита практически не изменяет спектр из-за малого его количества. Все изученные продукты сгорания не имеют полос колебаний C–Cl (600–650 $см^{-1}$). В спектре остатка после сгорания ненаполненного пластизоля (рис. 6, кривые *6*, *7*) сохраняется полоса валентных колебаний карбонильной группы (1720 $см^{-1}$), связанная, вероятно с остаточным содержанием ДОФ. Полоса при 1600 $см^{-1}$ может быть отнесена к колебаниям графитоподобных структур кокса [21]. Введение уже 1.2% диатомита (рис. 6, кривые *8*, *9*) приводит к резкому уменьшению интенсивности полосы при 1720 $см^{-1}$. При 1100 $см^{-1}$ наблюдается полоса колебаний Si–O–Si диатомового кремнезема, причем она значительно сильнее у пробы, взятой из внутренней части обожженного образца.

Таким образом, горение пластизоля, наполненного диатомитом, сопровождается полным выгоранием пластификатора и формированием поверхности из прочного органо-неорганического кокса. Повышение содержания диатомита до 2.9% (рис. 6, кривые *10*, *11*) увеличивает интенсивность полосы колебаний при 1720 $см^{-1}$, при этом отличий между спектрами поверхностного и

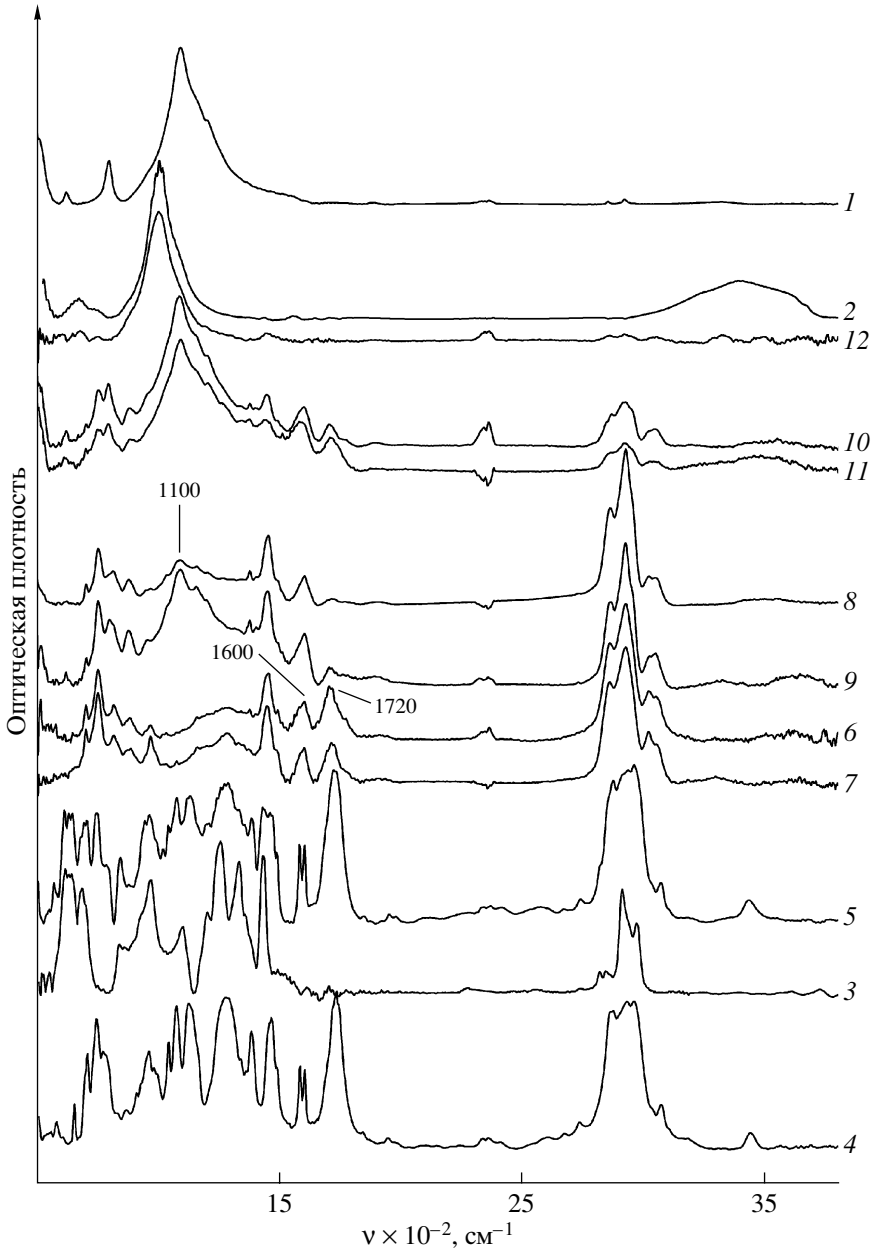


Рис. 6. ИК-спектры диатомита (*1*), вермикулита (*2*), ПВХ (3), ДОФ (*4*), пластизоля без наполнителя (*5*), коксовых остатков после сгорания пластизоля без наполнителя (*6*, *7*), а также наполненного 1.2% диатомита (*8, 9*), 2.9% диатомита (*10*, *11*) и 10.7% вермикулита (*12*). Пробы *6, 8, 10* и *12* взяты с внешней поверхности кокса, *7, 9* и *11* – из внутреннего слоя.

глубинного слоев продуктов сгорания практически нет. Одновременное возрастание дымообразования у этого образца подтверждает высказанное ранее предположение об избыточности такого количества наполнителя и переходе горения в режим, близкий к ненаполненному материалу, т.е. без образования прочного поверхностного слоя кокса и с меньшим разложением материала в твердой фазе.

ИК-спектр пластизоля, наполненного вермикулитом (рис. 6, кривая *12*), после сгорания практически не содержит полос органических соединений. По-видимому, образующийся при горении этого материала твердый остаток практически полностью состоит из наполнителя, что объясняет необходимость его присутствия в значительных количествах (10.7%) для достижения огнезащитного эффекта.

Таблица 3. Механические свойства ПВХ-композиций

Тип наполнителя	Содержание наполнителя, %	ρ, г/см^3	Предел прочности, Н/мм^2	Δl, %
–	–	1.1	4.05	155
Диатомит	1.2	1.03	7.04	157
	1.8	1.15	6.31	145
	2.3	1.09	7.81	202
	2.9	1.09	6.97	145
Вермикулит	10.7	1.20	0.82	23.5
Флогопит	10.7	1.19	0.2	19

Важным требованием к промышленным пластмассам и композитам помимо пожаробезопасности является механическая прочность, часто понижающаяся при введении неорганических наполнителей. Действительно, механические свойства образцов, наполненных 10.7% вермикулита или флогопита, значительно понижаются по сравнению с ненаполненным пластизолем (табл. 3). В то же время введение малых количеств диатомита повышает предел прочности и относительное удлинение при разрыве Δl. Наибольший эффект (увеличение предела прочности на 90%) достигается при содержании наполнителя 2.3%, что соответствует образцу с наилучшими показателями по горючести. Очевидно, при таком составе осуществляется наилучшее армирование полимера пористыми частицами диатомита. Низкие механические характеристики образцов с вермикулитом и флогопитом связаны как с высоким содержанием наполнителей, обусловленным требованиями огнезащиты, так и с гладкой формой частиц, снижающей возможность сцепления с ПВХ.

Введение наполнителей в пластмассы проводится не только с целью улучшения эксплуатационных характеристик, но и для снижения стоимости конечного материала вследствие уменьшения расхода дорогостоящего полимера. Использование диатомита в качестве наполнителя позволяет получать пластизоли с низкой плотностью (табл. 3), при этом содержание ПВХ в 100 см^3 ненаполненого образца составляет 66 г, при введении 2.3% диатомита, 10.7% флогопита или вермикулита – 64 г.

Таким образом, диатомит является перспективным наполнителем для ПВХ-материалов, который эффективно снижает их горючесть и дымообразование. При этом достигаются хорошие физико-механические свойства по сравнению с иными высоконаполненными ПВХ-материалами без повышения расхода полимера в расчете на единицу объема конечного материала.

Авторы выражают благодарность Л.Я. Царик (Иркутский государственный университет) за помощь в исследовании механических свойств полимерных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Оничко В.И.* // Полимерные материалы. 2003. Т. 54. № 11. С. 20.
2. *Wypych G.* Handbook of Fillers. Toronto: ChemTec Publ., 2000.
3. *Берлин Ал.Ал., Вольфсон С.А., Ошмян В.Г., Ениколопов Н.С.* Принципы создания композиционных полимерных материалов. М.: Химия, 1990.
4. *Xanthos M.* Functional Fillers for Plastics. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
5. *Брык М.Т.* Деструкция наполненных полимеров. М.: Химия, 1989.
6. *Wilkes C.E., Daniels C.A., Summers J.W.* PVC Handbook. München: Carl Hanser Verlag, 2006.
7. *Ульянов В.А., Рыбкин Э.П., Гуткович А.Д., Пишин Г.А.* Поливинилхлорид. М.: Химия, 1992.
8. *Машляковский Л.Н., Лыков А.Д., Репин В.Ю.* Органические покрытия пониженной горючести. Л.: Химия, 1989.
9. *Takeshi Imahashi, Makoto Yoshii, Yoshiharu Sawa.* Pat. 6682801 USA. 2004.
10. *Toshiaki Ishii, Hiroyoshi Kokaku, Akira Nagai, Takafumi Nishita, Masaaki Kakimoto* // Polym. Eng Sci. 2006. V. 46. № 6. P. 799.
11. *Richard A. Lopez.* Pat. 6620349 USA. 2003.
12. *Берлин А.А.* // Соросовский образоват. журн. 1996. № 9. С. 57.
13. *Григорьев Ю.А., Егоров В.В., Рудакова Т.А., Халтуринский Н.А., Берлин А.А.* // Тез. докл. 5 Междунар. конф. “Полимерные материалы понижен-

ной горючести". Волгоград: Политехник, 2003. С. 29.

14. *Егоров А.Н., Сухоруков Ю.И., Плотникова Г.В., Халиуллин А.К., Майборода В.П.* // Вестн. Восточно-Сибирского ин-та МВД России. 2001. Т. 18. № 3. С. 25.

15. *Егоров А.Н., Сухоруков Ю.И., Плотникова Г.В., Халиуллин А.К.* // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 1. С. 152.

16. *Егоров А.Н., Халиулин А.К.* // Пласт. массы. 2002. № 5. С. 43.

17. Mineral Commodity Summaries. Washington: U.S. Geological Survey, 2004.

18. *Ueda Haratoshi Asahi, Suzuki Naoyuki, Nagao Masami Takatsuki.* Pat. 2147627 Deutschland. 1929.

19. *We I.G.* Pat. 464791 GB. 1935.

20. *Антонов А.В., Решетников И.С., Халтуринский Н.А.* // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 7. С. 663.

20. *Гнедин Е.В., Козлова Н.В., Гитина Р.М., Федосеева О.Н., Севостьянов М.А., Новиков С.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 7. С. 1568.

Effect of Diatomite on Combustion of Poly(vinyl chloride) Plastisols

A. A. Shekov[a], A. N. Egorov[a], and V. V. Annenkov[b]

[a] *East-Siberian Institute, Ministry of Internal Affairs of the Russian Federation, ul. Lermontova 110, Irkutsk, 664074 Russia*

[b] *Institute of Limnology, Siberian Division, Russian Academy of Sciences, Ulan-Batorskaya ul. 3, Irkutsk, 664033 Russia*

e-mail: shek@inbox.ru

Abstract—The effect of diatomite on the inflammability, combustibility, and smoke-forming ability of poly(vinyl chloride)-based plastisols has been studied. A substantial decrease in these characteristics takes place upon introduction of 2–3% diatomite as compared with 10–15% for vermiculite and phlogopite fillers. This phenomenon is associated with a high viscosity of the plastisol melt filled with diatomite and its better foaming and carbonization along with formation of a high-porosity coke demonstrating heat-shielding behavior. The use of diatomite also improves the mechanical properties of the tested material.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 6, с. 1080–1088

УДК 541(64+183+128)

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ЭМУЛЬСИЯХ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕРНОГО КАТАЛИЗАТОРА[1]

© 2007 г. Е. В. Петровская*, В. В. Василевская**, А. Р. Хохлов*

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

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

Поступила в редакцию 12.12.2006 г.
Принята в печать 11.01.2007 г.

Предложена теория реакций между поверхностно-активными субстратом и полимерным катализатором в эмульсиях. Определены условия, при которых скорость реакции в таких системах значительно превышает скорость реакции в гомогенных системах, и найдены режимы, позволяющие в десятки раз снизить суммарное время проведения процесса.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из современных методов ускорения химических реакций является использование нано- и микрореакторов, роль которых играют различные среды с гетерогенностями нано- и микроразмеров, эффективно концентрирующими внутри себя реагенты. К этому типу систем можно отнести мицеллярные растворы [1–4], растворы эмульсий [5–7], полимерные сетки [8], дендримеры [9], полимерные глобулы [10, 11] и т.д. Выбор реакционной системы в каждом конкретном случае во многом определяется свойствами реагентов и их способностью предпочтительного концентрирования в микрофазах. Нами было показано [12], что если реагенты являются поверхностно-активными веществами, то значительного роста скорости реакции можно добиться при использовании сред с хорошо выраженными межфазными границами. Помещенные в такие системы поверхностно-активные реагенты будут концентрироваться в поверхностных слоях толщиной несколько нанометров (поверхностных нанореакторах), где и будет в основном протекать реакция.

Простейший случай поверхностных нанореакторов – совокупность поверхностных слоев сферических капель эмульсии, был изучен в недавних работах [12–14]. В приближении среднего поля были выполнены теоретические расчеты и показано, что в таких системах скорость реакции зависит от радиуса капель эмульсий. Посредством правильного подбора этого радиуса можно добиться значительного (в тысячи раз) ускорения реакции.

Разумеется, значительное ускорение реакции в поверхностных реакторах возможно только в случае высокой поверхностной активности реагентов – субстрата и катализатора. Поскольку многие из мономерных звеньев известных полимеров обладают ярко выраженной поверхностной активностью [15, 16], эффективного концентрирования катализатора можно добиться, если ввести каталитические группы в полимерную цепь, обладающую сродством к межфазной границе. Тогда движущей силой концентрирования катализатора в поверхностных нанореакторах будет не собственная поверхностная активность катализатора, а амфифильность звеньев несущей его полимерной цепи. Подобного рода эксперименты выполнены в недавней работе [17], где была исследована реакция гидролиза *п*-нитрофенилбутирата в эмульсии *н*-додекана в воде, катализи-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Нидерландской организации по научным исследованиям (проекты 05-03-33077 и 047.011.2005.011), Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН, Федерального агентства по науке и инновациям Российской Федерации (контракты № 02.434.11.3008 и № 02.442.11.7427) и Национального центра научных исследований Франции (CNRS).

E-mail: kpetrovskaya@polly.phys.msu.ru (Петровская Екатерина Владимировна).

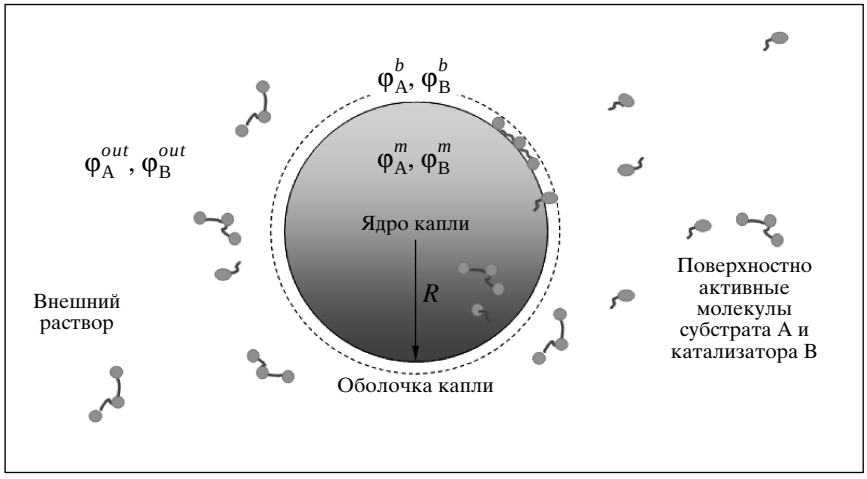
руемая имидазольными группами сополимера N-винилимидазола и N-винилкапролактама. Высокая поверхностная активность катализатора была достигнута за счет введения каталитически активных групп (имидазола) в полимер, что позволило получить почти четырехкратное ускорение реакции по сравнению с гомогенным раствором.

Можно ожидать, что в силу сложности таких систем высокой эффективности можно добиться только при правильном подборе параметров системы, таких как размер нанореакторов, степень полимеризации полимерного катализатора, поверхностная активность реагентов и их относительные величины.

Цель настоящей работы – построение теории каталитических реакций между поверхностно-активным субстратом и поверхностно-активным полимерным катализатором и определение условий, при которых ускорение реакции между реагентами в поверхностных реакторах будет наиболее значительным.

МОДЕЛЬ СИСТЕМЫ

Рассмотрим реакцию преобразования вещества A в присутствии катализатора B: A + B $\longrightarrow$ $\longrightarrow$ C + B, происходящую в эмульсии, состоящей из одинаковых сферических капель радиуса R. Предположим, что реагенты являются поверхностно-активными веществами, а частицы катализатора связаны с полимерной макромолекулой степени полимеризации N, так что на каждое мономерное звено полимерной цепи приходится одна частица катализатора B. Схематически модель системы приведена ниже.



Молекулы субстрата A и полимерного катализатора B перераспределяются между объемами внешней и внутренней фаз капель эмульсии и адсорбируются на поверхности капель. Пусть f_i^{in}, f_i^{out}, f_i^b (i = A, B) – энергетические вклады в свободную энергию в расчете на одну частицу субстрата A или на одно мономерное звено полимерного катализатора B, находящихся внутри капли, вне ее и на ее поверхности, а φ_i^{in}, φ_i^{out}, φ_i^b (i = A, B) – концентрации реагентов в соответствующих фазах. Обозначим через V объем раствора, приходящийся на одну каплю, и предположим для простоты, что молекулярные размеры всех частиц (субстрата A, катализатора B и продукта C) одинаковы и равны d. Тогда для объема внутренней фазы капли V^{in}, приповерхностного слоя V^b и внешнего раствора V^{out} (в расчете на одну каплю эмульсии) можно записать следующие соотношения:

$$V^{in} = \frac{4\pi}{3}R^3$$
$$V^b = 4\pi R^2 d \qquad (1)$$
$$V^{out} = V - V^b - V^{in}$$

Свободную энергию внутренней F^{in} и внешней фазы F^{out} при невысоких концентрациях субстрата A и полимерного катализатора B можно выразить в виде суммы трансляционной энтропии мо-

лекул и вклада, описывающего взаимодействие этих молекул с окружающей средой:

$$\frac{F^{\text{in}}}{V^{\text{in}}T} = \varphi_{\text{A}}^{\text{in}}\ln\varphi_{\text{A}}^{\text{in}} + \varphi_{\text{A}}^{\text{in}} f_{\text{A}}^{\text{in}} + \frac{\varphi_{\text{B}}^{\text{in}}}{N}\ln\varphi_{\text{B}}^{\text{in}} + \varphi_{\text{B}}^{\text{in}} f_{\text{B}}^{\text{in}}$$
$$\frac{F^{\text{out}}}{V^{\text{out}}T} = \varphi_{\text{A}}^{\text{out}}\ln\varphi_{\text{A}}^{\text{out}} + \varphi_{\text{A}}^{\text{out}} f_{\text{A}}^{\text{out}} + \frac{\varphi_{\text{B}}^{\text{out}}}{N}\ln\varphi_{\text{B}}^{\text{out}} + \varphi_{\text{B}}^{\text{out}} f_{\text{B}}^{\text{out}}, \quad (2)$$

где T – температура в энергетических единицах.

При достаточно выраженной поверхностной активности молекул A и B их суммарная объемная доля в приповерхностном слое может быть достаточно велика $\varphi_{\text{A}}^{b} + \varphi_{\text{B}}^{b} \sim 1$, и, следовательно, при записи свободной энергии F^b приповерхностного слоя кроме трансляционной энтропии молекул и энергии их взаимодействий необходимо учесть вклад исключенного объема:

$$\frac{F^{b}}{V^{b}T} = \varphi_{\text{A}}^{b}\ln\varphi_{\text{A}}^{b} + \varphi_{\text{A}}^{b} f_{\text{A}}^{b} + \frac{\varphi_{\text{B}}^{b}}{N}\ln\varphi_{\text{B}}^{b} + \varphi_{\text{B}}^{b} f_{\text{B}}^{b} + (1-\varphi_{\text{A}}^{b}-\varphi_{\text{B}}^{b})\ln(1-\varphi_{\text{A}}^{b}-\varphi_{\text{B}}^{b}) \quad (3)$$

При записи выражения (3) мы предположили, что продукт реакции C не является поверхностно-активным и его концентрирования на поверхности раздела фаз не происходит, а также предположили, что реализуется случай сильной адсорбции полимерного катализатора, при котором все его мономерные звенья взаимодействуют с поверхностью капли так, что в адсорбированной макромолекуле B отсутствуют петли и свободные концы [18].

Равновесные значения концентраций реагентов определяются из условия равенства химических потенциалов этих веществ во всех сосуществующих фазах:

$$\frac{\partial(F^{b}/V^{b})}{\partial\varphi_{\text{A}}^{b}} = \frac{\partial(F^{\text{in}}/V^{\text{in}})}{\partial\varphi_{\text{A}}^{\text{in}}} = \frac{\partial(F^{\text{out}}/V^{\text{out}})}{\partial\varphi_{\text{A}}^{\text{out}}}$$
$$\frac{\partial(F^{b}/V^{b})}{\partial\varphi_{\text{B}}^{b}} = \frac{\partial(F^{\text{in}}/V^{\text{in}})}{\partial\varphi_{\text{B}}^{\text{in}}} = \frac{\partial(F^{\text{out}}/V^{\text{out}})}{\partial\varphi_{\text{B}}^{\text{out}}} \quad (4)$$

В ходе реакции концентрация катализатора B сохраняется, а субстрата A уменьшается, что неизбежно приводит к перераспределению реагентов между фазами, причем в каждый текущий момент времени t концентрации реагентов во всех сосуществующих фазах связаны между собой условиями сохранения числа частиц:

$$\varphi_{\text{A}}^{\text{in}}(t)\frac{V^{\text{in}}}{V} + \varphi_{\text{A}}^{\text{out}MP}(t)\frac{V^{\text{out}}}{V} + \varphi_{\text{A}}^{b}(t)\frac{V^{b}}{V} = \varphi_{\text{A}}(t)$$
$$\varphi_{\text{B}}^{\text{in}}(t)\frac{V^{\text{in}}}{V} + \varphi_{\text{B}}^{\text{out}}(t)\frac{V^{\text{out}}}{V} + \varphi_{\text{B}}^{b}(t)\frac{V^{b}}{V} = \varphi_{\text{B}} \quad (5)$$

Здесь $\varphi_{\text{A}}(t)$, φ_{B} – средние объемные доли субстрата A и катализатора B во всем объеме реактора.

Предположим, что время установления равновесия между фазами значительно меньше времени реакции и константа реакции k одинакова во всех фазах. Тогда средняя скорость реакции w во всем реакторе (в расчете на единицу его объема) в текущий момент времени t равна

$$w(t) = k\sum_{j}\frac{V^{j}}{V}\varphi_{\text{A}}^{j}(t)\varphi_{\text{B}}^{j}(t), \quad (6)$$

где суммирование производится по всем фазам реактора j (j = in, out, b), а $\varphi_i^j(t)$ – текущие значения объемных долей вещества i в фазе j, определенные из условий (4), (5).

Система уравнений (1)–(6) полностью задает зависимость скорости реакции $w(t)$ от параметров задачи – концентраций реагентов, степени полимеризации N катализатора, радиуса капель эмульсии R. Данная система уравнений была решена численно для различных значений параметров. Мы варьировали отношение V^{in}/V, значения концентрации катализатора φ_{B} и субстрата $\varphi_{\text{A}}(0)$ в начальный момент времени и значения энергетических параметров $\varepsilon_i^{\text{in–out}} = (f_i^{\text{in}} - f_i^{\text{out}})/kT$ (i = A, B), характеризующих выгодность преимущественной растворимости во внутренней фазе по сравнению с внешней фазой, а также энергетических параметров $\varepsilon_i^{b\text{–out}} = (f_i^{b} - f_i^{\text{out}})/kT$ (i = A, B), характеризующих поверхностную активность соответствующих веществ. Для упрощения расчетов во всех наших вычислениях мы предположили, что как субстрат A, так и катализатор B не имеют предпочтения ни к одной из объемных фаз ($\varepsilon_{\text{A}}^{\text{in–out}} = \varepsilon_{\text{B}}^{\text{in–out}} = 0$) и энергетические параметры, характеризующие поверхностную активность

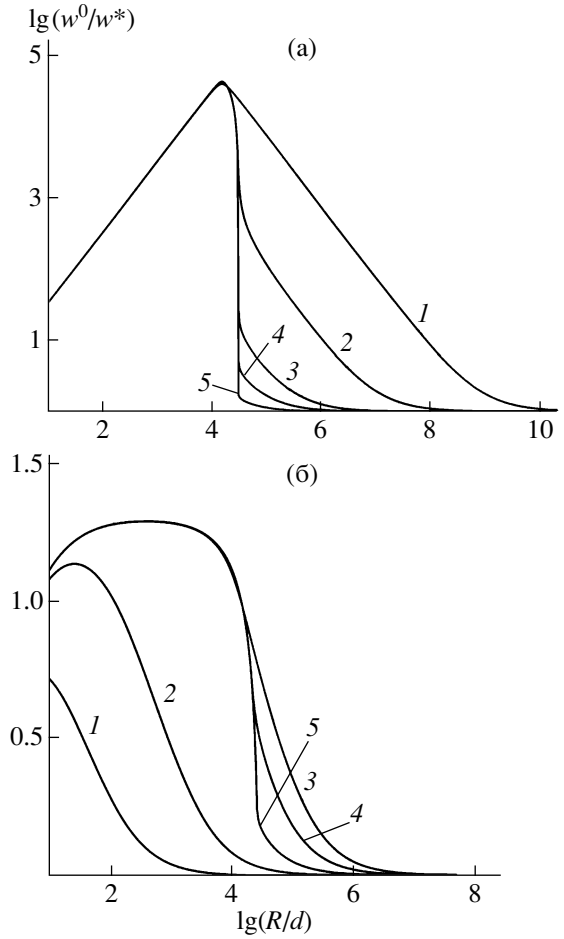


Рис. 1. Зависимость скорости реакции w от радиуса капли R для сильной $\varepsilon_S = -14$ (а) и слабой $\varepsilon_S = -2$ (б) поверхностной активности реагентов при $V^{in}/V = 0.1$, $\varphi_A = 10^{-5}$, $\varphi_B = 10^{-5}$ и разной степени полимеризации N катализатора В. $N = 1$ (*1*), 2 (*2*), 5 (*3*), 10 (*4*) и 30 (*5*).

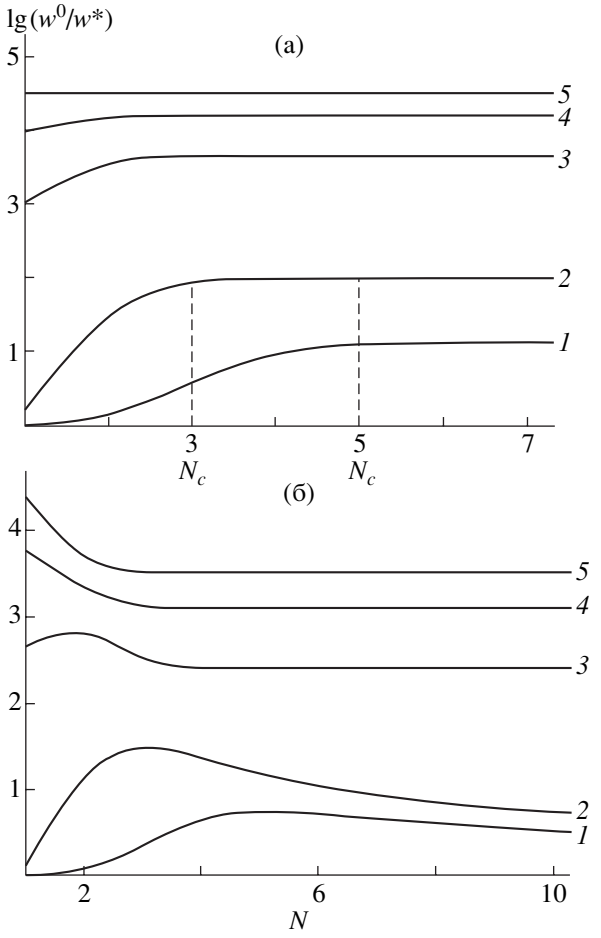


Рис. 2. Зависимость скорости реакции w от степени полимеризации N катализатора при $R/d = 10^4$ (а) и $R/d = 2.9 \times 10^4$ (б) и различных значениях поверхностных активностей реагентов. $\varepsilon_S = -2$ (*1*), –4 (*2*), –8 (*3*), –10 (*4*), –14 (*5*) при $V^{in}/V = 0.1$, $\varphi_A = 10^{-5}$, $\varphi_B = 10^{-5}$.

субстрата А и катализатора В, равны: $\varepsilon_A^{b-out} = \varepsilon_B^{b-out} = \varepsilon_S < 0$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены зависимости скорости реакции $w^0 = w(0)$ в начальный момент времени от радиуса R капель эмульсии в зависимости от степени полимеризации катализатора N для случая сильной и слабой поверхностных активностей катализатора и субстрата. Для наглядности здесь и далее на рис. 2–4 скорость была нормирована на скорость реакции в объемной фазе в отсутствие адсорбирующих поверхностей $w^* = w^{out}(R \longrightarrow \infty)$ при тех же концентрациях реагентов.

В случае сильной поверхностной активности реагентов (рис. 1а) при небольших радиусах реакторов скорость линейно повышается с ростом R, поскольку в условиях большой суммарной поверхности реакторов практически все молекулы реагентов оседают в приповерхностном слое. Именно поэтому в указанной области зависимости $w(R)$ практически полностью совпадают для всех значений N. Увеличение скорости обусловлено тем, что по мере укрупнения реакторов уменьшается их поверхность, что приводит к концентрированию реагентов в поверхностном слое и росту скорости реакции. Максимальная скорость реакции (в данной точке она в 10500 раз больше скорости реакции w^*) наблюдается при $R = R^*$, когда практически вся поверхность реак-

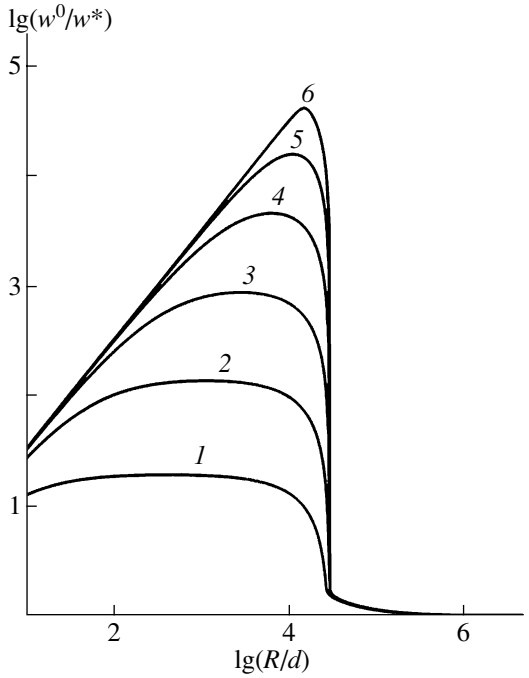


Рис. 3. Зависимость скорости реакции w от радиуса капли R в случае полимерного катализатора (N = 30) при различных значениях поверхностных активностей реагентов. ε_S = –2 (*1*), –4 (*2*), –6 (*3*), –8 (*4*), –10 (*5*), –14 (*6*) при V^{in}/V = = 0.1, $\varphi_A = 10^{-5}$, $\varphi_B = 10^{-5}$.

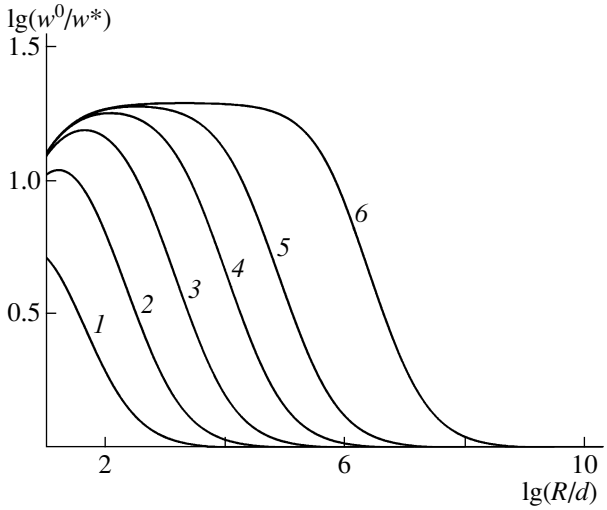


Рис. 4. Зависимость скорости реакции w от радиуса капли R для мономерного катализатора (N = 1) с различной поверностной активностью: ε_B^{b-out} = –2 (*1*), –4 (*2*), –6 (*3*), –8 (*4*), –10 (*5*), –14 (*6*) при ε_A^{b-out} = –2, V^{in}/V = 0.1, $\varphi_A = 10^{-3}$, $\varphi_B = 10^{-7}$.

торов покрыта молекулами реагентов. Начиная с этого момента, не все молекулы реагентов могут разместиться в приповерхностном слое, и часть из них уходит в объемные фазы. В случае низкомолекулярного катализатора N = 1 и катализатор, и субстрат, обладая одинаковым сродством к межфазной границе и одинаковой энтропией, симметрично покидают приповерхностный слой. При $N > 1$ катализатор обладает меньшей энтропией, и потому с точки зрения баланса энтропии и энергии предпочтительней его осаждение на поверхности и вытеснение с поверхности соответствующего числа молекул субстрата. Вытеснение молекул субстрата катализатором и обусловленное этим падение скорости реакции происходит тем существенней, чем выше степень полимеризации катализатора N. Видно, что при N = 30 скорость реакции w, достигнув максимума, резко (практически скачком) падает в несколько тысяч раз.

При малых значениях параметра ε_S и низкомолекулярном катализаторе N = 1 (рис. 1б, кривая *1*) скорость w_0 при небольших значениях радиуса R капель эмульсии выше, чем скорость в объемной фазе, вследствие концентрирования реагентов в приповерхностном слое. По мере увеличения радиуса капель R скорость реакции монотонно падает, поскольку в этом случае с ростом R в силу малости поверхностных активностей A и B наблюдается лишь незначительное увеличение концентраций реагентов в поверхностном слое, по эффекту гораздо более слабое, чем уменьшение общего объема приповерхностного слоя, где в основном идет реакция.

Чем выше степень полимеризации N полимерного катализатора B, тем большее число молекул катализатора адсорбируется на поверхности капель, что приводит к росту скорости w при небольших значениях R (рис. 1б, кривые *3*–*5*) и резкому его падению при достаточно высоких значениях R, когда катализатор полностью вытесняет молекулы низкомолекулярного субстрата A из приповерхностного слоя. Отметим, что поскольку минимальное значение размера молекул реагентов и мономерных звеньев $d \sim 10^{-9}$ м, а максимальный размер капель эмульсии порядка 10^{-3} м, максимальное возможное значение отношения $R/d \sim 10^6$, и результаты для отношения R/d, превышающего это значение, являются чисто теоретическими.

На рис. 2а представлены зависимости скорости реакции w от степени полимеризации N катализатора для различных значений энергии адсорбции ε_S. Видно, что при невысоких значениях энергии ε_S с ростом степени полимеризации N скорость реакции w вначале повышается, поскольку по мере увеличения степени полимеризации катализатора энергетический выигрыш от адсорбции возрастает, а энтропийный проигрыш падает, а затем, когда практически все молекулы катализатора оказываются связанными с приповерхностным слоем, выходит на насыщение. Отметим, что в данном случае насыщение наблюдается при достаточно низких значениях степени полимеризации N_c. Так, $N_c = 5$ при $\varepsilon_S = -2$, $N_c = 3$ при $\varepsilon_S = -4$, $N_c = 2$ при $\varepsilon_S = -8$. При более высоких значениях $|\varepsilon_S|$ скорость реакции практически не зависит от степени полимеризации катализатора N.

Ясно, что такого рода зависимости наблюдаются в том случае, когда размер капель эмульсии R не превышает R^*: $R < R^*$. При $R > R^*$, напротив, скорость реакции падает с ростом степени полимеризации N катализатора вследствие вытеснения им субстрата с поверхности капель эмульсии. При $R \sim R^*$ (рис. 2б) с увеличением N скорость реакции может изменяться немонотонно (рис. 2б, кривые *1–3*).

Зависимость скорости реакции w от радиуса капли R для различных значений поверхностной активности ε_S в случае полимерного катализатора ($N = 30$) приведена на рис. 3. Видно, что при малой поверхностной активности на зависимости $w(R)$ существует довольно протяженная область, в которой значение скорости максимально и постоянно (кривая *1*). Впрочем отметим, что скорость реакции w в данном случае ненамного превышает скорость реакции w^* в объемной фазе: $w/w^* \sim 1$. По мере увеличения поверхностной активности (росте $|\varepsilon_S|$) область, где значение скорости w максимально, сужается, а значение скорости реакции в этой области повышается (кривые *4*, *5*). И при $\varepsilon_S = -14$ (кривая *6*) на графике $w(R)$ существует ярко выраженный максимум, где скорость реакции w превосходит w^* более чем в десять тысяч раз.

Вычисления показали (рис. 4), что похожий эффект – существование протяженной области значений радиуса капель, в которой скорость реакции максимальна, должен наблюдаться и в случае низкомолекулярного ($N = 1$) катализатора, обладающего поверхностной активностью, значительно превосходящей поверхностную активность субстрата. На рис. 4 представлены зависимости скорости реакции w от радиуса капель эмульсии R для низкомолекулярных реагентов и катализатора, обладающего различной поверхностной активностью. Видно, что при низкой поверхностной активности катализатора (рис. 4, кривая *1*) скорость реакции падает при увеличении радиуса R капель эмульсии (объяснение данного эффекта дано выше). При более высоких значениях $|\varepsilon_S|$ на зависимости $w(R)$ возникает максимум, который растет по мере увеличения поверхностной активности катализатора, причем этот рост сопровождается расширением области значений R, когда скорость реакции максимальна.

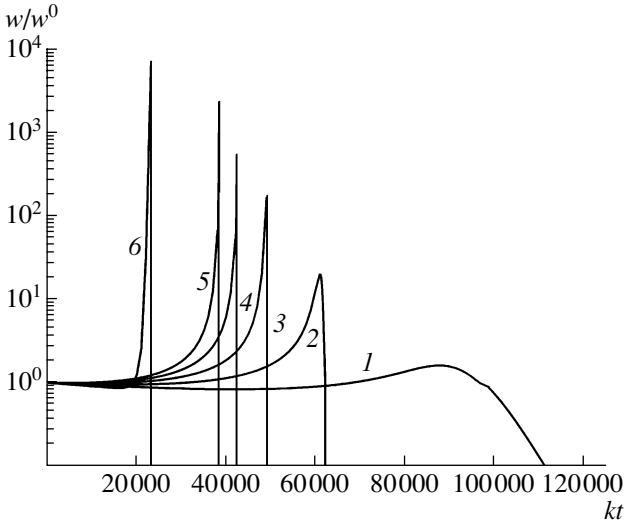


Рис. 5. Зависимость скорости реакции w от времени t для $V^{in}/V = 0.01$, $\varphi_A = 10^{-5}$, $\varphi_B = 10^{-5}$, $R/d = 10^4$, $\varepsilon_A^{b-out} = -14$, $\varepsilon_B^{b-out} = -2$ и $N = 1$ (*1*), 2 (*2*), 3 (*3*), 4 (*4*), 5 (*5*) и 100 (*6*).

На рис. 5 представлены зависимости скорости реакции w от времени t для различных степеней полимеризации N катализатора, имеющего значительно более слабую поверхностную активность, чем поверхностная активность субстрата. Для наглядности скорость w нормирована на скорость реакции w_0 в начальный момент времени. Видно, что во всех случаях в течение довольно продолжительного промежутка времени t скорость реакции практически не меняется, несмотря на значительное падение средней кон-

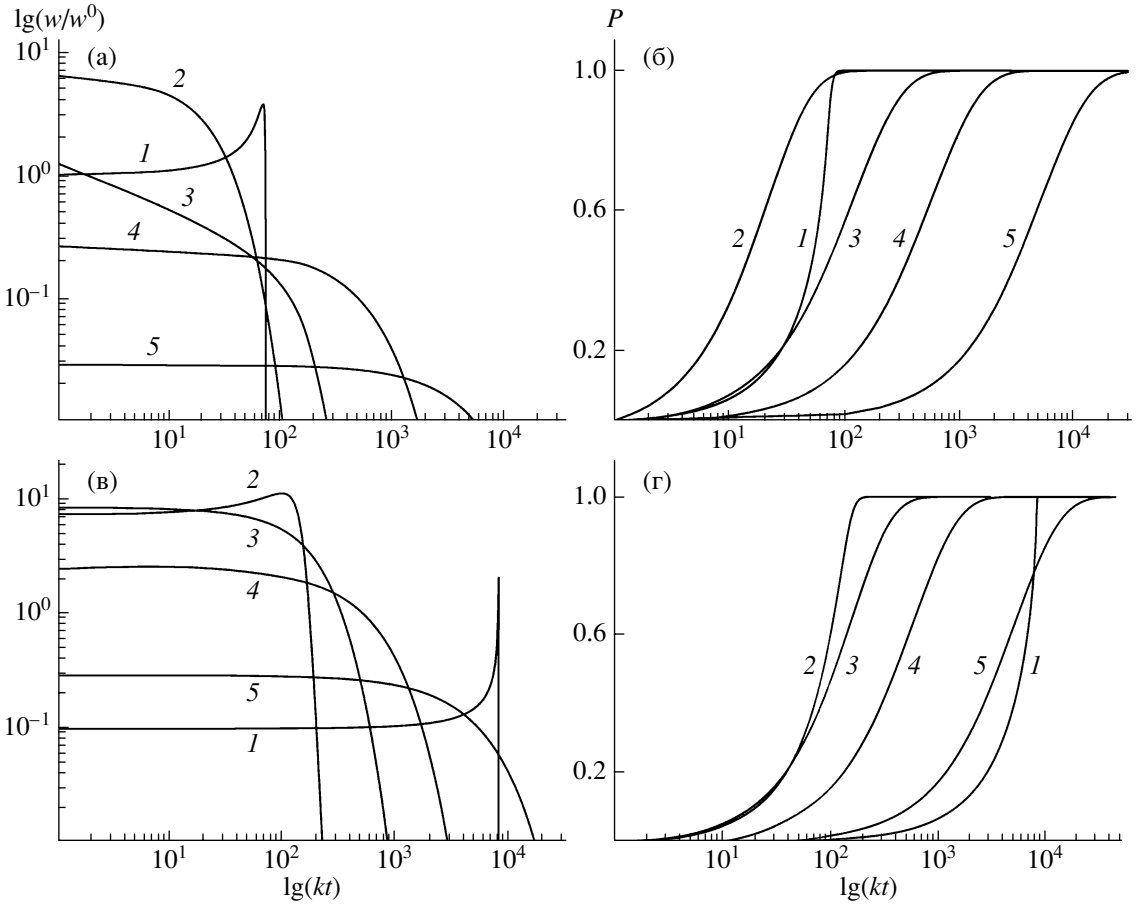


Рис. 6. Зависимости скорости реакции w и конверсии P от времени t для различных концентраций субстрата и степеней полимеризации катализатора при $V^{in}/V = 0.01$, $\varphi_B = 10^{-5}$, $R/d = 10^4$, $\varepsilon_A^{b-out} = -14$, $\varepsilon_B^{b-out} = -10$. $\varphi_A = 10^{-5}$ (а, б) и 10^{-4} (в, г); $N = 1$ (*1*), 2 (*2*), 3 (*3*), 5 (*4*) и 100 (*5*).

центрации субстрата. Это объясняется тем, что наиболее активно реакция идет только в поверхностном слое капель, и на место прореагировавшего и потерявшего поверхностную активность субстрата в оболочки капель постоянно поступает субстрат из объемных фаз. В результате такой подпитки вплоть до практически полной конверсии субстрата скорость реакции w остается близкой к ее скорости w_0 в начальный момент времени. Поскольку при данных параметрах скорость реакции w в случае полимерного катализатора значительно превышает скорость реакции в присутствии низкомолекулярного катализатора, весь процесс занимает тем меньше времени, чем выше степень полимеризации N катализатора. Видно, что во временной области t, близкой к завершению процесса, наблюдается резкий рост скорости реакции. Это происходит в тот момент, когда вследствие снижения полной концентрации субстрата в системе, на поверхности капель эмульсии из раствора осаждаются дополнительные молекулы катализатора, а соотношение между концентрациями субстрата и катализатора становится оптимальным с точки зрения скорости реакции. Видно, что чем выше степень полимеризации N, тем более значителен рост скорости реакции в данной области. В результате стопроцентная конверсия (полное исчерпание субстрата) при высокомолекулярном катализаторе происходит в несколько раз быстрее, чем в случае низкомолекулярного катализатора.

Когда поверхностная активность субстрата не сильно отличается от поверхностной активности катализатора, использование высокополимерного катализатора может быть невыгодным. Действительно, на рис. 6а представлены зависимости скорости реакции w от времени t для катализаторов с различными степенями полимеризации N

(все скорости реакции w на этом рисунке, а также на рис. 6б нормированы на скорость $w_{0,N=1}$ реакции в начальный момент времени в случае низкомолекулярного катализатора $N = 1$ при $\varphi_A = 10^{-5}$). Видно, что в начальный момент времени наиболее высокая скорость в случае димерного катализатора (рис. 6а, кривая *2*), скорость реакции в присутствии катализатора, имеющего степень полимеризации $N = 3$, немного превосходит скорость реакции в присутствии низкомолекулярного катализатора $N = 1$ (рис. 6а, кривые *1*, *3*), а скорость реакции с участием высокомолекулярных катализаторов ($N = 5$, 100) значительно ниже. Однако со временем скорость реакции в случае димерного катализатора монотонно падает, тогда как скорость реакции при $N = 1$, напротив, на начальных этапах растет, и только потом по мере исчерпания субстрата резко падает. При $N = 1$ в начальный момент времени в оболочках капель в основном находится субстрат. Повышение скорости на начальных этапах процесса в этом случае обусловлено тем, что по мере израсходования субстрата в оболочки капель начинает поступать катализатор из объемных фаз и соотношение концентраций реагентов в поверхностном слое становится все более оптимальным с точки зрения скорости, резкое падение скорости на завершающей стадии реакции обусловлено как естественными причинами (исчерпанием субстрата), так и тем, что поверхность капель эмульсии оказывается полностью заполненной молекулами катализатора. В случае полимерного и олигомерного катализаторов эффекты концентрирования катализатора оказываются более существенными. Обладая меньшей энтропией, катализатор вытесняет субстрат с поверхности капель эмульсии уже в самом начале реакции. В результате, если при $N = 2$ скорость реакции монотонно, но довольно быстро падает с течением времени по мере исчерпания субстрата, то при больших N вследствие полного вытеснения катализатором субстрата реакция с самого начала идет только в объемных фазах, и процесс оказывается значительно более медленным (рис. 6а, кривые *4*, *5*). Видно (рис. 6б), что конверсия 100% достигается практически одновременно для $N = 1$ и $N = 2$, а во всех остальных случаях реакционный процесс проходит тем дольше, чем выше степень полимеризации катализатора.

Однако если концентрация субстрата значительно превышает концентрацию катализатора (рис. 6в), то, напротив, суммарный процесс реакции происходит значительно быстрее в случае полимерного катализатора. Это обусловлено тем, что при таких соотношениях концентраций реагентов в оболочках капель на начальном этапе реакции способен концентрироваться только полимерный катализатор, обладающий в силу низкой энтропии эффективно большей поверхностной активностью. В результате скорость реакции в системах с олигомерным или полимерным катализатором на начальном этапе значительно превышает скорость реакции в системах с низкомолекулярным катализатором. В данном случае на начальном этапе скорость реакции с участием низкомолекулярного катализатора оказывается в 10 раз ниже по сравнению со случаем $\varphi_A = 10^{-5}$ (рис. 6а), тогда как скорость реакций с полимерными катализаторами, напротив, в несколько раз выше при $\varphi_A = 10^{-5}$, и весь процесс с участием высокомолекулярных катализаторов занимает значительно меньший промежуток времени, несмотря на замедление реакции на поздних стадиях по мере исчерпания субстрата. Вычисления показывают, что при больших концентрациях субстрата различия в продолжительности реакции для низкомолекулярного и полимерного катализатора становятся еще более существенными.

Таким образом, нами было показано, что при проведении реакции с участием поверхностно-активного субстрата в эмульсии можно достичь существенного увеличения скорости реакции, а вместе с тем значительного сокращения всего процесса проведения реакции посредством введения каталитически активных групп в поверхностно-активный полимер. Часто бывает оптимально использовать олигомерные катализаторы с невысокими (порядка нескольких звеньев) степенями полимеризации и соблюдать соотношение между концентрациями реагентов, степенью полимеризации катализатора и размером капель эмульсии, при котором, с одной стороны, происходит активное концентрирование реагентов в поверхностных слоях, а с другой, не допускается эффективное отравление этих слоев посредством преимущественного концентрирования одного из компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bronstein L.M., Sidorov S.N., Valetsky P.M.* // Russ. Chem. Rev. 2004. V. 73. № 5. P. 501.
2. *Березин И.В., Мартинек К., Яцимирский А.К.* // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 10. С. 1729.
3. *Zakharova L.Ya., Kudryavtseva L.A., Shagidullina R.A.* // J. Mol. Liq. 2001. V. 91. № 1. P. 193.
4. *Zakharova L.Ya., Kudryavtseva L.A., Shagidullina R.A., Valeeva F.G.* // J. Mol. Liq. 2001. V. 94. № 1. P. 79.
5. *De la Vega R., Perez-Tajeda P., Lopez-Cornejo P., Sanchez F.* // Langmuir. 2004. V. 20. № 5. P. 1558.
6. *Husein M.M., Weber M.E., Vera J.H.* // Langmuir. 2000. V. 16. № 24. P. 9159.
7. *Pereira R.R., Zanette D., Faruk J.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 1. P. 356.
8. *Vasilevskaya V.V., Khokhlov A.R.* // Macromol. Theory Simul. 2002. V. 11. № 6. P. 623.
9. *Zhao M., Sun L., Crooks R.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 4877.
10. *Couvercelle J.-P., Huguet J., Vert M.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 19. P. 5015.
11. *Василевская В.В., Аэров А.А., Хохлов А.Р.* // Докл. РАН. 2004. Т. 398. № 6. С. 258.
12. *Vasilevskaya V.V., Aerov A.A., Khokhlov A.R.* // Colloid Polym. Sci. 2006. V. 284. № 5. P. 459.
13. *Аблязов П.Н., Василевская В.В., Хохлов А.Р.* // Коллоид. журн. (принята в печать).
14. *Okhapkin I.M., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R.* // Colloid Polym. Sci. 2005. V. 284. № 2. P. 117.
15. *Okhapkin I.M., Askadskii A.A., Markov V.A., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R.* // Colloid Polym. Sci. 2006. V. 284. № 6. P. 575.
16. *Охапкин И.М., Махаева Е.Е., Хохлов А.Р.* // Изв. РАН. Сер. хим. (принята в печать).
17. *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.

Catalytic Reactions in Emulsions in the Presence of a Polymeric Catalyst

E. V. Petrovskaya[a], V. V. Vasilevskaya[b], and A. R. Khokhlov[a]

[a] *Faculty of Physics, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

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

e-mail: kpetrovskaya@polly.phys.msu.ru

Abstract—The theory of reactions between a surface-active substrate and a polymeric catalyst in emulsions has been developed. The conditions under which the rate of reaction in such systems substantially surpasses the rate of reaction in homogeneous systems have been determined, and the regimes that make it possible to reduce the total time of the process have been established.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 6, с. 1089–1097

УДК 541.64:537.3

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ПРОТИВОИОНОВ НА НАБУХАНИЕ И КОЛЛАПС ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО ГЕЛЯ

© 2007 г. А. С. Бодрова, И. И. Потёмкин

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

Поступила в редакцию 10.05.2006 г.
Принята в печать 16.01.2007 г.

Развита теория, предсказывающая влияние размера противоионов на набухание и коллапс слабозаряженного полиэлектролитного геля. Наряду с объемными взаимодействиями между мономерными звеньями геля, в ней учтены взаимодействия противоионов со звеньями и друг с другом в рамках вириального приближения. Характер взаимодействий между различными частицами системы варьируется от отталкивания до притяжения в зависимости от типа растворителя, противоионов и диэлектрической проницаемости растворителя. Для случая растворителей с малой диэлектрической проницаемостью учитывается эффект конденсации противоионов с образованием ионных пар.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные гели, обладающие уникальной возможностью изменять свои размеры в десятки раз при небольшом изменении внешних условий (температуры, состава растворителя, pH среды, электрического и магнитного поля и др.), находят применение в различных отраслях: медицине, промышленности, сельском хозяйстве. Потенциал и диапазон их применения весьма широк: они могут использоваться в качестве как очень чувствительных датчиков, так и суперабсорбентов, способных поглощать и удерживать большое количество различных типов жидкостей.

Одной из предпосылок экспериментальных исследований коллапса полиэлектролитного геля можно назвать теоретическую работу [1], в которой предсказывалась возможность фазовых переходов. Отправной точкой, безусловно, является работа Tanaka [2], где впервые был обнаружен коллапс полиэлектролитного геля. Автор изучал полиакриламидный гель в растворителе, представляющем собой смесь воды и ацетона. При увеличении концентрации ацетона (или понижении температуры) гель начинал уменьшаться в размерах. При этом наблюдались два различных типа перехода в сколлапсированное состояние – непрерывный, когда объем геля менялся плавно, и дискретный, когда объем менялся скачкообразно. Впоследствии было обнаружено, что тип перехода зависит от степени ионизации геля [3], а резкое изменение объема образца происходит за счет наличия распирающего осмотического давления свободных противоионов. Электростатическая природа набухания полиэлектролитного геля была продемонстрирована в работе [4] на примере коллапса, происходящего вследствие изменения концентрации соли в растворе.

За открытием коллапса полиэлектролитного геля последовал ряд теоретических работ, посвященных этой проблеме. В частности, был исследован коллапс нейтральных сеток и показано, что характер перехода зависит от жесткости цепей: для жестких цепей переход является дискретным, а для гибких – непрерывным [5]. Была развита теория набухания и коллапса полиамфолитного геля [6], коллапса геля под действием механического напряжения [6, 7], набухания в смешанном растворителе [6, 8] и в полимерном расплаве [6, 9, 10], взаимодействия полимерных гелей с ПАВ [6, 11, 12]. Фазовые переходы в полиамфолитном геле [13], коллапс геля под действием внешней силы [14] и взаимодействие геля с ПАВ [15, 16] были также исследованы экспериментально.

Во многих теоретических работах противоионы рассматриваются как точечные объекты. Тем не менее в экспериментах с разными полимерны-

E-mail: igor@polly.phys.msu.ru (Потёмкин Игорь Иванович).

ми системами встречаются противоионы, сравнимые или превышающие по размеру мономерное звено. В качестве примера можно привести ионы тетраалкиламмония [17], аминометилнафталин и аминометилантрацен [18], различные амфифильные ионы [19]. Размер и тип противоионов существенно влияет на поведение многих полимерных систем, например, на титрование полимерных кислот [20, 21], структуру полиэлектролитных щеток [22], кинетику адсорбции диблок-сополимера на гидрофобной поверхности [23], взаимодействие полиэлектролита с амфифильным веществом, вязкость водных суспензий ионных полимерных латексов [24] и т.д. В ряде экспериментальных работ [25–28] исследовано влияние типа противоионов на набухание и коллапс полиэлектролитного геля. В частности, в работе [25] изучены особенности образования ионных пар с использованием противоионов различной химической структуры. Было найдено, что чем сильнее тенденция к образованию ионных пар, тем лучше качество растворителя, при котором система коллапсирует. Данные результаты хорошо согласуются с теоретическими предсказаниями для растворов полиэлектролитов [29] и слабозаряженного полимерного геля [30]. В работе [31] исследовано изменение объема геля, которое сопровождает избирательное связывание ионов в реакциях ионного обмена между водными смесями электролитов и полиэлектролитным гелем на основе полистиролсульфоновой кислоты. Противоионами служили ионы тетраалкиламмония, размер которых превышает размер мономерного звена геля.

Существует ряд теоретических работ, в которых учитывается влияние размера противоионов на различные процессы в полимерных системах. Например, в работах [32, 33] исследовано селективное взаимодействие полиэлектролитного геля с противоионами разного размера с учетом только электростатических сил. В работе [34] изучено взаимодействие противоионов с линейными макромолекулами полиэлектролита. В работе [35] построена теоретическая модель для изучения динамики деформации полиэлектролитного геля с различными противоионами под воздействием внешнего электрического поля. Однако, насколько нам известно, многие вопросы, связанные с влиянием короткодействующего взаимодействия противоионов с цепями и друг с другом на фазовое поведение полиэлектролитных систем, остаются до сих пор открытыми.

В настоящей работе предложено обобщение теории набухания и коллапса слабозаряженных полиэлектролитных гелей на случай противоионов конечного размера, взаимодействующих как друг с другом, так и со звеньями сетки. При этом учитывается возможность образования ионных пар.

МОДЕЛЬ

Рассмотрим слабозаряженную полимерную сетку с противоионами, находящуюся в избытке растворителя. Будем считать, что полимерная сетка является идеальной, т.е. все субцепи одинаковы и состоят из N звеньев. Пусть N_p – общее число мономерных звеньев в системе, f – доля заряженных звеньев. Тогда число одновалентных противоионов в геле N_c определяется из условия макроскопической электронейтральности системы, $N_c = fN_p$. Моделью мономерных звеньев и противоионов являются твердые сферы, имеющие радиусы r_p и r_c соответственно. Предполагается, что их отношение $b = r_c/r_p$ может варьироваться от нуля (точечные противоионы) до некоторого достаточно большого значения (массивные противоионы). Пусть β – доля противоионов, образующих ионные пары с заряженными мономерными звеньями. Будем считать, что ионная пара представляет собой сферу, объем которой равен суммарному объему мономерного звена и противоиона, а радиус ионной пары составляет $r_{ip} = (r_p^3 + r_c^3)^{1/3}$. Предполагается, что сетка формируется в θ-растворителе, где статистика субцепей является гауссовой [5]. Тогда объемная доля полимера в данном состоянии определяется соотношением $\Phi_0 \approx N^{-1/2}$. Изменение объема геля в зависимости от качества растворителя характеризуется коэффициентом набухания α:

$$\alpha^3 = \frac{V}{V_0} = \frac{\Phi_0}{\Phi}$$

Здесь V, Φ, V_0, Φ_0 – объем и объемная доля звеньев сетки соответственно в конечном и исходном состояниях.

Свободную энергию геля можно записать в виде суммы четырех слагаемых, обусловленных

трансляционным движением противоионов F_{trans}, упругостью субцепей F_{el}, объемными взаимодействиями мономерных звеньев и противоионов F_{vol}, а также электростатическим вкладом при формировании ионных пар F_{ip}:

$$F = F_{trans} + F_{el} + F_{vol} + F_{ip}$$

Свободная энергия трансляционного движения противоионов записывается в стандартном виде [36]:

$$F_{trans} = kTN_c(1-\beta)\ln(\Phi_c(1-\beta)),$$

где объемная доля противоионов Φ_c связана с объемной долей мономерных звеньев геля соотношением $\Phi_c = f\Phi b^3$, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Вклад в свободную энергию, обусловленный упругостью субцепей, запишем в приближении Флори [36]

$$F_{el} = \frac{3}{2}kT\nu\alpha^2$$

(общее число субцепей в геле $\nu = N_p/N$, а логарифмическим вкладом можно пренебречь).

Для расчета свободной энергии объемных взаимодействий воспользуемся вириальным приближением. Будем считать, что в системе существует три типа частиц – мономерные звенья, противоионы и ионные пары. Пусть n_p – концентрация мономерных звеньев, не участвующих в образовании ионных пар, n_c – концентрация противоионов, не участвующих в образовании ионных пар, и n_{ip} – концентрация ионных пар. Тогда свободная энергия, учитывающая двух- и трехчастичные взаимодействия, запишется в виде

$$\frac{F_{vol}}{kTV} = B_{pp}n_p^2 + B_{cc}n_c^2 + B_{ipip}n_{ip}^2 + 2B_{pc}n_pn_c +$$
$$+ 2B_{pip}n_pn_{ip} + 2B_{cip}n_cn_{ip} + C_{3p}n_p^3 + 3C_{2p1c}n_p^2n_c +$$
$$+ 3C_{2c1p}n_pn_c^2 + C_{3c}n_c^3 + C_{3ip}n_{ip}^3 + 3C_{2p1ip}n_{ip}n_p^2 +$$
$$+ 3C_{2ip1p}n_pn_{ip}^2 + 3C_{2ip1c}n_cn_{ip}^2 + 3C_{2c1ip}n_c^2n_{ip} +$$
$$+ 6C_{1p1c1ip}n_pn_cn_{ip}$$

Индексы у вириальных коэффициентов обозначают следующее: p – мономерное звено, c – противоион, ip – ионная пара. Например, B_{pc} – второй вириальный коэффициент, описывающий взаимодействие между мономерным звеном и противоионом. C_{2ip1p} – третий вириальный коэффициент, описывающий тройное взаимодействие двух ионных пар и мономерного звена, и т.д. Детальный расчет вириальных коэффициентов приведен в Приложении.

Концентрация мономерных звеньев, не участвующих в образовании ионных пар, выражается через концентрацию всех звеньев сетки n соотношением $n_p = (1 - \beta f)n$. Концентрация свободных противоионов представима в виде $n_c = f(1 - \beta)n$, а концентрация ионных пар – как $n_{ip} = \beta fn$. Концентрация n связана с концентрацией звеньев сетки в начальном состоянии n_0 соотношением

$$n = \frac{n_0}{\alpha^3} \approx \frac{1}{v_0N^{1/2}\alpha^3}, \quad v_0 = \frac{4}{3}\pi r_p^3$$

Таким образом, вклад объемных взаимодействий в полную свободную энергию системы можно записать в следующем виде:

$$\frac{F_{vol}}{N_pkT} = Bn_0\alpha^{-3} + Cn_0^2\alpha^{-6},$$

где

$$B = B_{pp}(1-\beta f)^2 + 2B_{pc}(1-\beta f)(1-\beta)f +$$
$$+ B_{cc}f^2(1-\beta)^2 + 2B_{pip}(1-\beta f)\beta f +$$
$$+ 2B_{cip}(1-\beta)f^2\beta + B_{ip}\beta^2f^2$$

$$C = C_{3p}(1-\beta f)^3 + 3C_{2p1c}(1-\beta f)^2(1-\beta)f +$$
$$+ 3C_{2p1ip}(1-\beta f)^2\beta f + 3C_{1p2c}(1-\beta f)(1-\beta)^2f^2 +$$
$$+ 6C_{1p1c1ip}(1-\beta f)(1-\beta)f^2\beta +$$
$$+ 3C_{1p2ip}(1-\beta f)\beta^2f^2 + C_{3c}(1-\beta)^3f^3 +$$
$$+ 3C_{2c1ip}(1-\beta)^2f^3\beta + 3C_{1c2ip}(1-\beta)f^3\beta^2 + C_{3ip}\beta^3f^3$$

Расчет свободной энергии, связанной с образованием ионных пар, произведен аналогично тому, как это было сделано в работе [30]. Энергия кулоновского взаимодействия заряженного звена сетки и противоиона в ионной паре составляет

$$E = -\frac{e^2}{\varepsilon_d r_p(1+b)}$$

Здесь ε_d – диэлектрическая проницаемость растворителя, e – заряд электрона. Число способов L выбрать $\beta N_c \gg 1$ противоионов, образующих ионые пары, из общего числа $N_c \gg 1$ противоионов определяется биномиальным коэффициентом

$$L = \frac{N_c!}{(N_c\beta)!(N_c(1-\beta))!} \approx$$

$$\approx \frac{N_c^{N_c}}{(N_c\beta)^{N_c\beta}(N_c(1-\beta))^{N_c(1-\beta)}}$$

Следовательно, свободная энергия βN_c ионных пар составляет

$$\frac{F_{ip}}{kT} = \frac{N_c\beta E}{kT} - \ln L =$$

$$= N_c(1-\beta)\ln(1-\beta) + N_c\beta\ln\beta - N_c\frac{u_0\beta}{(1+b)}$$

$$u_0 = \frac{e^2}{\varepsilon_d r_p kT},$$

а полную свободную энергию системы можно представить в виде

$$\frac{F}{N_p kT} = f(1-\beta)\ln(fb^3\Phi_0\alpha^{-3}(1-\beta)) +$$

$$+ Bn_0\alpha^{-3} + Cn_0^2\alpha^{-6} + \frac{3}{2}\frac{\alpha^2}{N} + f(1-\beta)\ln(1-\beta) +$$

$$+ f\beta\ln\beta - \frac{fu_0\beta}{1+b}$$

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для нахождения равновесного коэффициента набухания и количества образованных ионных пар необходимо вычислить минимум свободной энергии, определяемый равенством нулю соответствующих частных производных:

$$\frac{\partial F}{\partial\alpha} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial\beta} = 0$$

Данная система была решена численно при $f = 0.08$, $N = 100$, $\Phi_0 = 0.1$ и различных значениях относительной температуры $t = (T - \theta)/\theta$ в диапазоне –0.9…+0.6. Здесь θ – температура, при которой второй вириальный коэффициент взаимодействия мономерных звеньев B_{pp} обращается в нуль (см. Приложение). Уменьшение относительной температуры соответствует ухудшению качества растворителя. Нами были найдены зависимости коэффициента набухания геля и доли противоионов, образующих ионные пары, от относительной температуры при различных значениях параметра u_0. Этот параметр характеризует величину диэлектрической проницаемости растворителя в геле. При $u_0 = 1$ диэлектрическая проницаемость высока (что примерно соответствует воде, $\varepsilon_d \approx 80$), а в случае органических растворителей ε_d может быть на порядок меньше.

Исследуем сначала поведение геля с различными потенциалами взаимодействия между частицами при высокой диэлектрической проницаемости ($u_0 = 1$). Тогда количество ионных пар в набухшем геле мало и существенного влияния на поведение системы не оказывает. Степень набухания геля определяется исключительно осмотическим давлением противоионов и объемными взаимодействиями.

Предположим, что короткодействующее притяжение возможно лишь между мономерными звеньями, а взаимодействия типа противоион–противоион и противоион–мономерное звено характеризуются отталкиванием вследствие исключенного объема. Для этого случая зависимость коэффициента набухания сетки от относительной температуры представлена на рис. 1. Различные кривые соответствуют разным значениям параметра b. Значение $b = 0$ соответствует гелю с точечными (“идеальными”) противоионами, и, чем больше параметр b, тем больше размер противоиона. Увеличение размера противоиона приводит к повышению степени набухания геля. Это связано с усилением объемных взаимодействий, которые, наряду с тепловым движением противоионов, способствуют увеличению объема геля. При этом температура перехода из набухшего состояния в сколлапсированное становится значительно ниже, т.е. растворитель должен быть существенно более плохим для звеньев геля (по сравнению со случаем точечных противоионов), чтобы “нейтрализовать” расталкивающие объемные взаимодействия. При изменении размера противоионов меняется не только величина коэффициента набухания, но и тип перехода из набухшего состояния в сколлапсированное. Для геля с небольшими противоионами этот переход является фазовым переходом первого рода, а для

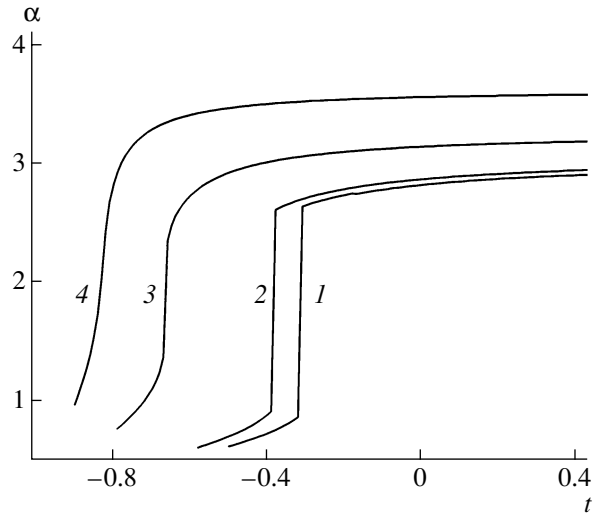


Рис. 1. Зависимость коэффициента набухания α полиэлектролитного геля от относительной температуры t для b = 0 (*1*), 1 (*2*), 3 (*3*) и 5 (*4*). $u_0 = 1$, $\varepsilon_{cc} = \varepsilon_{cip} = \varepsilon_{pc} = \varepsilon_{pip} = \varepsilon_{ipip} = 0$.

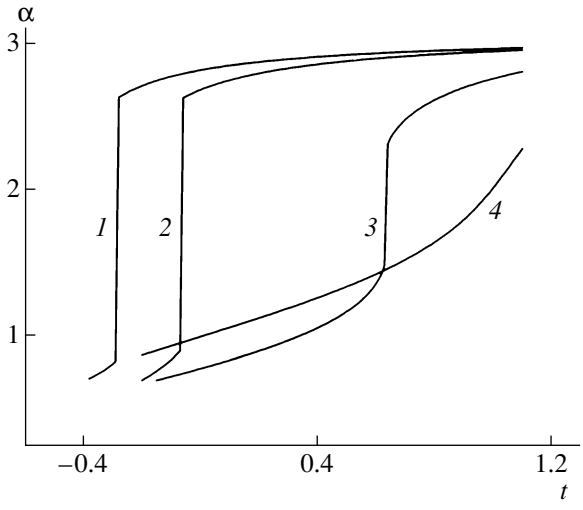


Рис. 2. Зависимость коэффициента набухания α полиэлектролитного геля от относительной температуры t для $b = 0$ (*1*), 1 (*2*), 3 (*3*) и 5 (*4*). $u_0 = 1$, $\varepsilon_{cc} = \varepsilon_{cip} = \varepsilon_{ipip} = \varepsilon_{pc} = \varepsilon_{pip} = 3\varepsilon_{pp} = 3k\theta\ln(8/7)$.

геля с крупными противоионами – непрерывным переходом. Такое изменение типа перехода связано с тем, что увеличение размера противоионов повышает вклад объемных взаимодействий, и, начиная с некоторого значения, они вносят доминирующий вклад в осмотическое давление, т.е. поведение системы становится похожим на поведение нейтральных гелей. А, как известно [36], набухание и коллапс нейтральных гелей происходят непрерывным образом.

Допустим теперь, что в системе присутствует короткодействующее притяжение между всеми типами частиц (противоионы, мономерные звенья и ионные пары), а взаимодействие между мономерными звеньями варьируется от отталкивания к притяжению. Такая ситуация возможна, если противоионы имеют сложную химическую структуру, где наряду с заряженными группами присутствуют и гидрофобные. Для теоретической реализации данного режима необходимо подобрать значения энергетических параметров ε_{ij} таким образом, чтобы соответствующие вторые вириальные коэффициенты становились отрицательными. Наиболее простым является выбор, когда все параметры ε_{ij} (за исключением одного) равны друг другу и $\varepsilon_{cc} = \varepsilon_{cip} = \varepsilon_{ipip} = \varepsilon_{pc} = \varepsilon_{pip} = 3\varepsilon_{pp} = 3k\theta\ln(8/7)$. Зависимость коэффициента набухания от температуры представлена на рис. 2. Интуитивно понятно, что наличие дополнительного притяжения в системе должно стимулировать коллапс геля. И действительно, с увеличением размера противоионов коллапс становится возможным даже в условиях, когда растворитель является хорошим для звеньев сетки. Иначе говоря, притяжение противоионов друг к другу и к звеньям сетки индуцирует переход в сколлапсированное состояние. Увеличение размера противоионов сглаживает переход, а также уменьшает степень набухания геля. Следует отметить, что понижение степени набухания геля за счет притяжения противоионов наблюдалось экспериментально в работе [37], где противоионами были гидрофобные ионы тетраалкиламмония.

Рассмотрим теперь случай низкой диэлектрической проницаемости (органические растворители) и выберем значение $u_0 = 25$. В этом случае количество ионных пар достаточно велико (рис. 3, 4), и их присутствие существенно влияет на поведение системы.

Предположим, что взаимодействия всех частиц в системе (за исключением взаимодействий типа мономер–мономер) сводятся к отталкиванию за счет исключенного объема. Зависимость доли противоионов, образующих ионные пары, от относительной температуры представлена на рис. 3. Практически 100% точечных и сравнимых по размеру с мономерным звеном ($b = 1$) противоионов образуют ионные пары. Тогда противоио-

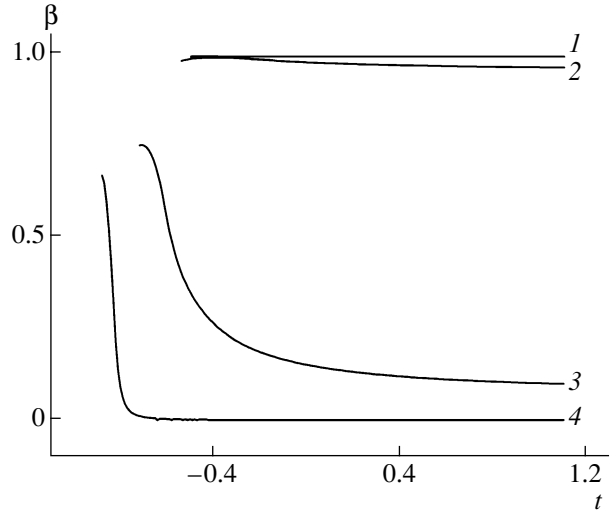


Рис. 3. Зависимость доли противоионов, образующих ионные пары β, от относительной температуры t для $b = 0$ (*1*), 1 (*2*), 3 (*3*) и 5 (*4*). $u_0 = 25$, $\varepsilon_{cc} = \varepsilon_{cip} = \varepsilon_{pc} = \varepsilon_{pip} = \varepsilon_{ipip} = 0$.

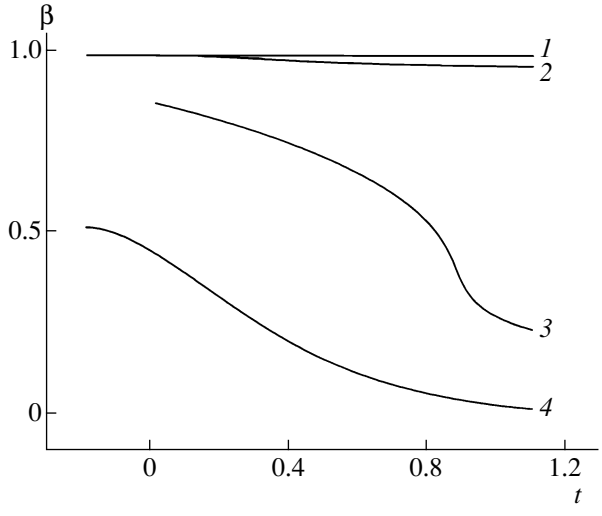


Рис. 4. Зависимость доли противоионов, образующих ионные пары β, от относительной температуры t для $b = 0$ (*1*), 1 (*2*), 3 (*3*) и 5 (*4*). $u_0 = 25$, $\varepsilon_{cc} = \varepsilon_{cip} = \varepsilon_{ipip} = \varepsilon_{pc} = \varepsilon_{pip} = 3\varepsilon_{pp} = 3k\theta\ln(8/7)$.

ны теряют свою подвижность, и их вклад в осмотическое давление становится равным нулю. При этом гель ведет себя почти как нейтральный (рис. 5, кривые $b = 0$ и $b = 1$). Доля ионных пар в геле с массивными противоионами ($b = 3$ и 5) сильно зависит от температуры: при высокой температуре (набухшее состояние) относительно мало противоионов участвуют в образовании ионных пар, а в сколлапсированном геле их доля значительно увеличивается (рис. 3). Зависимость степени набухания геля от размера противоиона в этом случае практически такая же, как и при высокой диэлектрической проницаемости (рис. 1). Следует отметить, что при $u_0 = 1$ переход становится более плавным с увеличением размера противоионов, а при $u_0 = 25$ зависимость обратная – чем крупнее противоионы, тем более резким становится переход в сколлапсированное состояние (рис. 5). Последний эффект объясняется увеличением количества осмотически активных противоионов с ростом b: чем больше свободных противоионов, тем более резким и будет переход.

Предположим, что в случае низкой диэлектрической проницаемости растворителя есть также короткодействующее притяжение между всеми типами частиц, а взаимодействия звеньев сетки друг с другом варьируются от отталкивания до притяжения. Очевидно, что наличие дополнительного притяжения противоионов с мономерными звеньями сетки увеличивает долю ионных пар (рис. 4). В отличие от других рассмотренных случаев здесь трудно выделить однозначную зависимость степени набухания геля от размера противоиона (рис. 6), поскольку присутствует много факторов, влияющих на систему, и значимость каждого из них зависит от размера противоионов. Например, наличие притяжения никак не сказывается на поведении геля с точечными противоионами ($b = 0$). А для геля с противоиона-

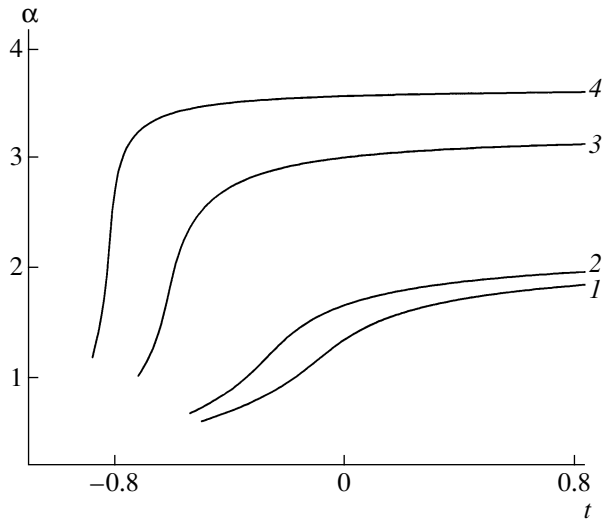


Рис. 5. Зависимость коэффициента набухания α полиэлектролитного геля от относительной температуры t для $b = 0$ (*1*), 1 (*2*), 3 (*3*) и 5 (*4*). $u_0 = 25$, $\varepsilon_{cc} = \varepsilon_{cip} = \varepsilon_{pc} = \varepsilon_{pip} = \varepsilon_{ipip} = 0$.

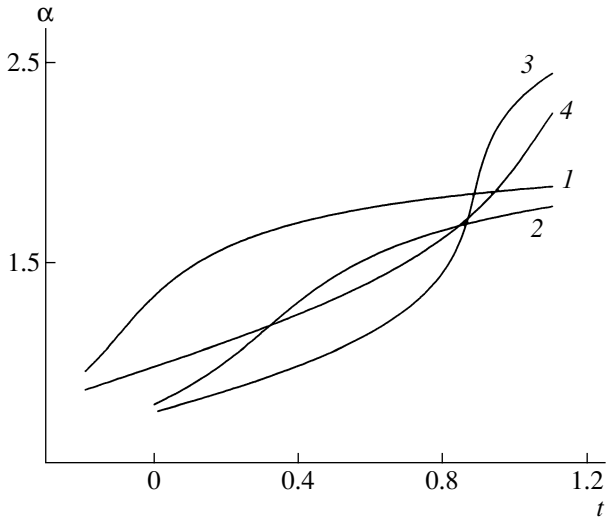


Рис. 6. Зависимость коэффициента набухания α полиэлектролитного геля от относительной температуры t для $b = 0$ (*1*), 1 (*2*), 3 (*3*) и 5 (*4*). $u_0 = 25$, $\varepsilon_{cc} = \varepsilon_{cip} = \varepsilon_{ipip} = \varepsilon_{pc} = \varepsilon_{pip} = 3\varepsilon_{pp} = 3k\theta\ln(8/7)$.

ми, сравнимыми по размеру с мономерным звеном ($b = 1$), существенным является как притяжение между частицами, так и наличие большого количества ионных пар, благодаря чему кривая коллапса близка к соответствующей кривой нейтрального геля. Коэффициенты набухания гелей с различными массивными противоионами ($b = 3$ и 5) при высокой температуре слабо различаются за счет взаимной компенсации двух факторов. С одной стороны, чем больше противоион, тем меньше образуется ионных пар, и тем больше осмотическое давление свободных противоионов. С другой стороны, эффект набухания при трансляционном движении противоионов компенсируется эффектом притяжения противоионов друг к другу и к звеньям цепи. Поэтому разница в коэффициентах набухания гелей с противоионами размеров $r_c = 3r_p$ и $5r_p$ невелика.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что размер противоиона полиэлектролитного геля существенно влияет на величину коэффициента набухания и на характер перехода в сколлапсированное состояние. В полиэлектролитном режиме (высокая диэлектрическая проницаемость растворителя) увеличение размера противоиона сглаживает переход из набухшего состояния в сколлапсированное независимо от характера взаимодействия противоионов друг с другом и со звеньями сетки. При этом коэффициент набухания геля в хорошем растворителе растет с увеличением размера противоиона, если в системе присутствуют только взаимодействия типа исключенного объема, и убывает, если существуют силы короткодействующего притяжения противоионов друг с другом и со звеньями геля. В случае, когда выгодно образование ионных пар (низкая диэлектрическая проницаемость растворителя), увеличение размера противоиона способствует уменьшению доли ионных пар и повышению коэффициента набухания геля в хорошем растворителе.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Вторые и третьи вириальные коэффициенты многокомпонентной системы B_{ij} и C_{ijk} выражаются через потенциалы парного взаимодействия между частицами $U_{ij}(r)$ следующими соотношениями [37]:

$$B_{ij} = \frac{1}{2}\int dV\left(1 - \exp\left(-\frac{U_{ij}(r_{ij})}{kT}\right)\right)$$

$$C_{ijk} = \frac{1}{6}\int dV_i dV_j\left(1 - \exp\left(-\frac{U_{ij}(r_{ij})}{kT}\right)\right)\times$$

$$\times\left(1 - \exp\left(-\frac{U_{jk}(r_{jk})}{kT}\right)\right)\left(1 - \exp\left(-\frac{U_{ik}(r_{ik})}{kT}\right)\right)$$

Обозначим через B_{pp} второй вириальный коэффициент взаимодействия мономерных звеньев друг с другом. Будем считать, что потенциал взаимодействия U_{pp} можно аппроксимировать ступенчатой функцией:

$$U_{pp}(r) = \begin{cases} \infty, & r < 2r_p \\ -\varepsilon_{pp}, & 2r_p < r < 4r_p, \quad \varepsilon_{pp} > 0 \\ 0, & r > 4r_p \end{cases}$$

Тогда $\frac{B_{pp}}{v_0} = 4 + 28\left(1 - \exp\left(\frac{\varepsilon_{pp}}{kT}\right)\right)$, а θ-температура определяется уравнением $B_{pp} = 0$, что соответствует $\varepsilon_{pp}/k\theta = \ln(8/7)$.

Вторые вириальные коэффициенты, описывающие взаимодействие между остальными частицами, рассчитываются аналогичным образом. Ниже приведены потенциалы взаимодействия между частицами и соответствующие значения вторых вириальных коэффициентов.

$$U_{pc}(r) = \begin{cases} \infty, & r < r_p + r_c \\ -\varepsilon_{pc}, & r_p + r_c < r < 2(r_p + r_c), \quad \varepsilon_{pc} > 0 \\ 0, & r > 2(r_p + r_c) \end{cases}$$

$$\frac{B_{pc}}{v_0} = \frac{1}{2}(1+b)^3 + \frac{7}{2}(1+b)^3\left(1 - \exp\left(\frac{\varepsilon_{pc}}{kT}\right)\right)$$

$$U_{cc}(r) = \begin{cases} \infty, & r < 2r_c \\ -\varepsilon_{cc}, & 2r_c < r < 4r_c, \quad \varepsilon_{cc} > 0 \\ 0, & r > 4r_c \end{cases}$$

$$\frac{B_{cc}}{v_0} = 4b^3 + 28b^3\left(1 - \exp\left(\frac{\varepsilon_{cc}}{kT}\right)\right)$$

$$U_{pip}(r) = \begin{cases} \infty, & r < r_p + r_{ip} \\ -\varepsilon_{pip}, & r_p + r_{ip} < r < 2(r_p + r_{ip}), \quad \varepsilon_{pip} > 0 \\ 0, & r > 2(r_p + r_{ip}) \end{cases}$$

$$\frac{B_{pip}}{v_0} = \frac{1}{2}(1+g)^3 + \frac{7}{2}(1+g)^3\left(1 - \exp\left(\frac{\varepsilon_{pip}}{kT}\right)\right)$$

$$U_{cip}(r) = \begin{cases} \infty, & r < r_{ip} + r_c \\ -\varepsilon_{cip}, & r_{ip} + r_c < r < 2(r_{ip} + r_c), \quad \varepsilon_{cip} > 0 \\ 0, & r > 2(r_{ip} + r_c) \end{cases}$$

$$\frac{B_{cip}}{v_0} = \frac{1}{2}(g+b)^3 + \frac{7}{2}(g+b)^3\left(1 - \exp\left(\frac{\varepsilon_{cip}}{kT}\right)\right)$$

$$U_{ipip}(r) = \begin{cases} \infty, & r < 2r_{ip} \\ -\varepsilon_{ip}, & 2r_{ip} < r < 4r_{ip}, \quad \varepsilon_{ip} > 0 \\ 0, & r > 4r_{ip} \end{cases}$$

$$\frac{B_{ipip}}{v_0} = 4(1+b^3) + 28(1+b^3)\left(1 - \exp\left(\frac{\varepsilon_{ip}}{kT}\right)\right),$$

где $g = r_{ip}/r_p$. Если $\varepsilon_{ij} = 0$, то взаимодействие двух соответствующих частиц сводится только к отталкиванию за счет исключенного объема. Если $\varepsilon_{ij} > 0$, то возможно короткодействующее притяжение между частицами.

Будем считать, что третьи вириальные коэффициенты слабо зависят от температуры, и в потенциале парного взаимодействия положим $\varepsilon_{ij} = 0$. Ниже приведены значения третьих вириальных коэффициентов для данной модели [37].

$$\frac{C_{3p}}{v_0^2} = 5, \quad \frac{C_{3c}}{v_0^2} = 5b^6$$

$$\frac{C_{2p1c}}{v_0^2} = \frac{1}{6}(1 + 6b + 15b^2 + 8b^3)$$

$$\frac{C_{2c1p}}{v_0^2} = \frac{1}{6}(b^6 + 6b^5 + 15b^4 + 8b^3)$$

$$\frac{C_{2p1ip}}{v_0^2} = \frac{1}{6}(1 + 6g + 15g^2 + 8g^3)$$

$$\frac{C_{2c1ip}}{v_0^2} = \frac{1}{6}(b^6 + 6b^5 g + 15b^4 g^2 + 8g^3 b^3)$$

$$\frac{C_{3ip}}{v_0^2} = 5g^6$$

$$\frac{C_{1p2ip}}{v_0^2} = \frac{1}{6}(g^6 + 6g^5 + 16g^4 + 8g^3)$$

$$\frac{C_{1c2ip}}{v_0^2} = \frac{1}{6}(g^6 + 6g^5 b + 15g^4 b^2 + 8g^3 b^3)$$

$$\frac{C_{1p1c1ip}}{v_0^2} = \frac{1}{6}(b^3 + g^3 + 3g^2 b + 3gb^2 + 3bg^3 + 9g^2 b^2 + 3gb^3 + 3b^2 g^3 + 3b^3 g^2 + b^3 g^3)$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dusek K., Patterson D.* // J. Polym. Sci. A. 1968. V. 6. № 7. P. 1209.
2. *Tanaka T.* // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 40. № 12. P. 820.
3. *Tanaka T., Fillmore D.J., Sun S.T., Nishio L., Swislov G., Shah S.* // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. № 20. P. 1636.
4. *Ohmine I., Tanaka T.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 11. P. 5725.
5. *Khokhlov A.R.* // Polymer. 1980. V. 21. № 4. P. 376.
6. *Khokhlov A.R., Starodubtzev S.G., Vasilevskaya V.V.* // Adv. Polym. Sci. 1993. V. 109. P. 123.
7. *Василевская В.В., Хохлов А.Р.* // Математические методы изучения полимеров. Пущино, 1982. С. 45.

8. *Василевская В.В., Рябина В.Р., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 713.

9. *Василевская В.В., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 4. С. 885.

10. *Vasilevskaya V.V., Khokholov A.R.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 1. P. 384.

11. *Василевская В.В., Крамаренко Е.Ю., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1062.

12. *Khokhlov A.R., Kramarenko E.Yu., Makhaeva E.E., Starodubtsev S.G.* // Macromol. Chem. Theory Simul. 1992. V. 1. № 3. P. 105.

13. *Стародубцев С.Г., Рябина В.Р.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2281.

14. *Стародубцев С.Г., Павлова Н.Р., Василевская В.В., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 485.

15. *Khokhlov A.R., Kramarenko E.Yu., Makhaeva E.E., Starodubtsev S.G.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 18. P. 4779.

16. *Филлипова О.Е., Махаева Е.Е., Стародубцев С.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 82.

17. *Mita K., Okubo T., Ise N.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1976. V. 72. № 7. P. 1627.

18. *Morawetz H., Wang Y.* // Macromolecules. 1988. V. 21. № 1. P. 107.

19. *Sasaki S., Yamazoe Y., Maeda H.* // Langmuir. 2000. V. 16. № 18. P. 7126.

20. *Gregor H.P., Frederick M.* // J. Polym. Sci. 1957. V. 23. № 103. P. 451.

21. *Kagawa I., Gregor H.P.* // J. Polym. Sci. 1957. V. 23. № 103. P. 477.

22. *Tran Y., Auroya P.* // Eur. Phys. J. E. 2001. V. 5. № 1. P. 65.

23. *Abraham T., Giasson S., Gohy J.F., Jérome R., Müller B., Stamm M.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 16. P. 6051.

24. *Yamanaka J., Hashimoto S., Matsuoka H., Kitano H., Ise N., Yamaguchi T., Saeki S., Tsubokawat M.* // Langmuir. 1992. V. 8. № 1. P. 338.

25. *Starodoubtsev S.G., Khokhlov A.R., Sokolov E.L., Chu B.* // Macromolecules. 1996. V. 28. № 11. P. 3930.

26. *Kawaguchi D., Satoh M.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 23. P. 7828.

27. *Sasaki S., Koga S.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. № 46. P. 11893.

28. *Sasaki S., Koga S., Imabayashi R., Maeda H.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 25. P. 5852.

29. *Kramarenko E.Yu., Erukhimovich I. Ya., Khokhlov A.R.* // Macromol. Theory Simul. 2002. V. 11. № 5. P. 462.

30. *Khokhlov A.R., Kramarenko E. Yu.* // Macromol. Theory Simul. 1994. V. 3. № 1. P. 45.

31. *Boyd G.E., Bunz K.* // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. № 7. P. 2054.

32. *Miller I.F., Bernstein F., Gregor H.P.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 5. P. 1783.

33. *Feitelson J.* // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. № 7. P. 1295.

34. *Jiang J., Liu H., Hu Y.* //. J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 10. P. 4952.

35. *Yamaue T., Mukai H., Asaka K., Doi M.* // Macromol. 2005. V. 38. № 4. P. 1349.

36. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.

37. *Kihara T.* // Rev. Mod. Phys. 1953. V. 25. № 4. P. 831.

Influence of the Counterion Size on Swelling and Collapse of Polyelectrolyte Gel

A. S. Bodrova and I. I. Potemkin

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

Abstract—A theory that predicts the effect of the counterion size on the swelling and collapse of a lightly charged polyelectrolyte gel was developed. In addition to excluded-volume interactions between monomer units of the gel, the theory involves the counterion–monomer unit and counterion–counterion interactions in terms of the virial approximation. The character of interactions between different particles in the system varies from repulsion to attraction depending on the type of solvent, counterion, and dielectric permittivity of the solvent. For solvents with a low permittivity, the effect of condensation of counterions resulting in the formation of ion pairs is taken into account.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 6, с. 1098–1112

ТЕОРИЯ, МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 541.64:536.4

ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ С НЕАДДИТИВНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ ТВЕРДЫХ СФЕР[1]

© 2007 г. А. О. Малахов, В. В. Волков

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

Поступила в редакцию 25.07.2006 г.
Принята в печать 17.01.2007 г.

Изучено фазовое поведение бинарной смеси гомополимеров, макромолекулы которой построены из касающихся твердых сфер A и B. Взаимодействие разноименных звеньев характеризуется контактным расстоянием $(1/2)(\sigma_A + \sigma_B)(1 + \Delta)$, где σ_i – диаметр сферы (звена), Δ – параметр неаддитивности. Эффект неаддитивности учтен с помощью теории возмущений относительно аддитивной системы ($\Delta = 0$), рассмотренной ранее (Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 12. С. 2146) в рамках приближения Перкуса–Йевика. Представленная теория является полностью аналитической. Найдено, что при $\Delta > 0$ полимерная смесь расслаивается с увеличением давления; двухфазная область расширяется как с ростом отношения размеров звеньев $\alpha = \sigma_A/\sigma_B$, так и с удлинением самих цепей. Впервые для атермических смесей предсказаны замкнутые фазовые диаграммы: они наблюдаются при $\Delta < 0$ и определенных значениях α. Показано, что термодинамика несжимаемой смеси твердоцепных молекул при $\alpha = 1$ следует теории Флори–Хаггинса с не зависящим от температуры параметром взаимодействия. В работе также проанализировано фазовое расслоение полимерных растворов с неаддитивным потенциалом твердых сфер.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к флюидам, молекулы которых имеют простейший тип потенциала взаимодействия (потенциал твердых сфер), не случаен. Именно эта модельная система является тем "камнем", без которого немыслимо здание любой теории с более реалистичным потенциалом. Без преувеличения все достижения современной теории жидкостей связаны с этой моделью [1, 2]. Давно установлено, что структура жидкости определяется отталкивательными взаимодействиями; она является в основном функцией плотности и слабо зависит от температуры [3]. Кроме того, модельная система с чисто отталкивательным (hard-core) потенциалом служит базисным, "нулевым" состоянием в представлении свободной энергии жидкости с помощью теории возмущений [1, 2, 4].

Как система твердых сфер представляет идеальную модель для изучения простых жидкостей, так, по аналогии, система связанных в цепи твердых сфер может выступать в роли референтной модели для исследования жидкостей полимерных. Известные примеры такого подхода дают обобщенная теория Флори [5, 6], термодинамическая теория возмущений Вертхейма [7] или эквивалентная ей теория SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) [8], различные версии многоплотностных теорий необратимой ассоциации [9, 10], полимерное обобщение приближения Перкуса–Йевика [11]. Перечисленные теории позволяют получить аналитические выражения для уравнения состояния и находятся в целом в прекрасном соответствии с данными компьютерных экспериментов [9, 10, 12]. Это свидетельствует об аккуратном учете в них эффектов исключенного объема (хотя стоит заметить, что точность предсказания давления ухудшается с ростом длины цепи полимера).

Фазовое поведение растворов определяется взаимодействием энтальпийного и энтропийного факторов. В системах с hard-core межчастичным потенциалом внутренняя энергия смешения отсутствует, так что энергия Гиббса смешения

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32717).

E-mail: malakhov@ips.ac.ru (Малахов Александр Олегович).

$G^M = pV^M - TS^M$ (p – давление, T – температура, V^M и S^M – объем и энтропия смешения). Очевидно, что увеличение первого "объемного" слагаемого и уменьшение второго (TS^M) слагаемого будут понижать термодинамическую совместимость. С другой стороны, можно ввести исключительно энтропийную интерпретацию фазового поведения в hard-core смесях. Ввиду того, что приближенно выполняется соотношение $G^M \approx F_v^M$ (F_v^M – свободная энергия Гельмгольца для изохорического смешения) [13], для рассматриваемого случая системы молекул с жестким отталкиванием $G^M \approx -TS_v^M$, т.е. фазовое поведение определяется энтропией, вычисленной для изохорического смешения [14].

В настоящей работе изучается следующая модель бинарной смеси (рис. 1). Компоненты представляют собой гомополимеры, построенные из касающихся твердых сфер A и B, диаметр которых σ_A и σ_B, а степень полимеризации цепей N_A и N_B. Одноименные звенья контактируют друг с другом как обычные твердые сферы, а разноименные – посредством неаддитивного парного потенциала NAHS (Nonadditive Hard Sphere):

$$u_{AB}(r) = \begin{cases} \infty, & r < R_{AB} \\ 0, & r \geq R_{AB} \end{cases}, \qquad R_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B)(1 + \Delta) \tag{1}$$

Другими словами, ближайшее расстояние между центрами сфер R_{AB} может отличаться от полусуммы их диаметров. Параметр неаддитивности Δ может быть как положительным, так и отрицательным ($|\Delta| \geq -1$). В первом случае между частицами вводится некоторый зазор, а во втором допускается их частичное перекрывание.

Введение NAHS-потенциалов в теории жидкостей имеет уже немалую историю. Известный пример дает модель Уидома–Роулинсона [15], в которой одноименные частицы бинарной смеси не взаимодействуют друг с другом, а разноименные взаимодействуют как твердые сферы. Это простейшая hard-core модель, приводящая к фазовому расслоению при увеличении плотности. Еще более ранний пример NAHS-потенциала состоит в том, чтобы контакты AA и AB рассматривать как твердосферные, тогда как сферы B полагать

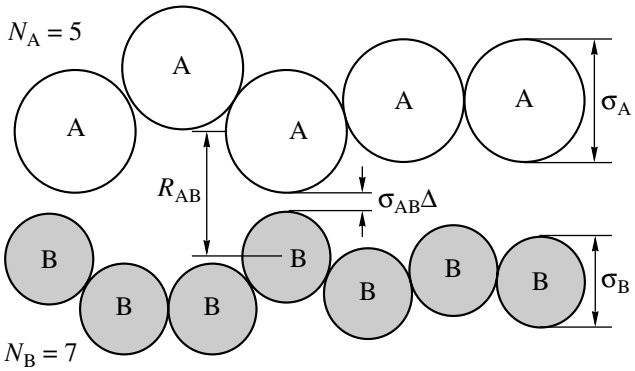


Рис. 1. Цепи из касающихся твердых сфер с неаддитивным потенциалом между мономерами A и B. Ближайшее расстояние между их центрами $R_{AB} = \sigma_{AB}(1 + \Delta)$, где Δ – параметр неаддитивности, $\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B)/2$.

взаимопроницаемыми. Это не что иное, как модель Асакуры–Оосавы [16], одна из основных моделей в физике коллоидно-полимерных смесей [17, 18].

Потенциал типа (1) активно изучался в связи с проблемой фазового расслоения смеси твердых сфер как методами компьютерного моделирования [19–25], так и с помощью различных теоретических подходов [19, 21–23, 26–29]. Обнаружено, в частности, что смесь твердых сфер с равными диаметрами и $\Delta = 0.2$ разделяется на фазы при плотности упаковки смеси $\eta \approx 0.2$. В работе [30] методом Монте–Карло исследовали неаддитивную смесь твердых сфер с $\sigma_A/\sigma_B = 10$. Было найдено, что с уменьшением Δ область фазового расслоения сужается и сдвигается в сторону высоких давлений; при $\Delta < 0.2$ расслоение типа флюид–флюид становится метастабильным по отношению к разделению на твердую и флюидную фазы. Считается хорошо установленным фактом отсутствие расслоения в смеси твердых сфер при отрицательной величине параметра неаддитивности [28, 31]. В недавней интересной работе [32] приведены аргументы в пользу фазового разделения и при $\Delta < 0$. Речь в ней, правда, идет о весьма экзотическом случае смеси d-мерных твердых (гипер) сфер в пределе $d \longrightarrow \infty$.

Смысл введения NAHS-потенциала (1) состоит в том, чтобы учесть, как правило (или даже всегда), имеющееся в реальных смесях отклонение диаметра столкновения от среднеарифметического значения (невыполнение правила Лоренца). Неаддитивная смесь твердых сфер оказалась по-

лезной при изучении ряда экспериментальных систем. Среди них моделирование структуры в металлических сплавах (с параметром $\Delta < 0$) [33], расслоение газовых смесей при высоких давлениях ($\Delta > 0$) [34], фазовое поведение стерически стабилизированных коллоидных суспензий ($\Delta < 0$) [35] и коллоидно-полимерных смесей ($\Delta > 0$) [36]). Включение неаддитивности взаимодействия между полимерными звеньями позволяет описывать жесткость цепи, специфические взаимодействия между звеньями [37] и перекрывание соседних по цепи звеньев [38]. Еще одно приложение NAHS-потенциала – компьютерное моделирование фазового перехода клубок–глобула [39].

В настоящей работе мы учитываем неаддитивность отталкивания с помощью теории возмущений (первого порядка) относительно аддитивной ($\Delta = 0$) смеси цепей из касающихся твердых сфер. Этот путь подобен теории MIX1 [19] для неаддитивной смеси твердых сфер, которая оказалась удачной альтернативой трудоемким методам интегральных уравнений теории жидкости [28]. Фазовое поведение аддитивной смеси "твердоцепных" молекул было рассмотрено в предыдущей работе [14] в рамках полимерной теории Перкуса–Йевика.

Цель данной работы – исследовать спинодальную нестабильность смесей и растворов твердоцепных полимеров с NAHS-потенциалом и проанализировать возможные фазовые диаграммы в зависимости от молекулярных параметров.

ТЕОРИЯ

Свободная энергия и уравнение состояния

Запишем выражение для свободной энергии Гельмгольца исследуемой бинарной смеси гомополимеров в рамках теории возмущения первого порядка. По сравнению с референтной системой (индекс "0") модифицируются ("возмущаются") взаимодействия между разноименными звеньями A и B. Обозначив $f = \beta F/N_{tot}$, где $\beta = 1/k_B T$ (k_B – постоянная Больцмана), N_{tot} – полное число мономерных звеньев, имеем

$$f = f^0 + \rho\phi_A\phi_B\int d\mathbf{r} g^0_{AB}(r)\beta u^{pert}_{AB}(r) \qquad (2)$$

Выражение (2) – естественный полимерный аналог теории возмущений первого порядка для смесей простых жидкостей [1, 2, 4]. Здесь ρ – полная числовая плотность звеньев, $\phi_i = n_i N_i/N_{tot}$ обозначает мольную долю звеньев компонента i (n_i – число молекул типа i, N_i – их степень полимеризации). Средняя радиальная функция распределения звеньев A и B в референтной системе определена как

$$g^0_{AB}(r) = \frac{1}{N_A N_B}\sum_{\alpha}^{N_A}\sum_{\beta}^{N_B} g^0_{A\alpha,\,B\beta}(r), \qquad (3)$$

где $g^0_{A\alpha,\,B\beta}(r)$ есть радиальная функция распределения, пропорциональная вероятности найти звено A на месте α в цепи поли-A и звено B на месте β в цепи поли-B на расстоянии r друг от друга.

Парный потенциал возмущения $u^{pert}_{AB}(r) = u_{AB}(r) - u^0_{AB}(r)$ представляет разность NAHS-потенциала (1) и соответствующего аддитивного взаимодействия. Аппроксимируя его с помощью ряда Тейлора

$$u^{pert}_{AB}(r) = \left(\frac{\partial u_{AB}(r)}{\partial R_{AB}}\right)_{R_{AB}=\sigma_{AB}}(R_{AB} - \sigma_{AB}) + \ldots$$

и используя тождество

$$\frac{\partial\beta u_{AB}(r)}{\partial R_{AB}} = \exp(\beta u_{AB}(r))\delta(r - R_{AB}),$$

получаем из выражения (2)

$$f^{\Delta} \equiv f - f^0 = 4\pi\rho\sigma^3_{AB}\phi_A\phi_B g^0_{AB}(\sigma_{AB})\Delta \qquad (4)$$

Здесь $\sigma_{AB} = (1/2)(\sigma_A + \sigma_B)$, $\delta(x)$ – дельта-функция Дирака.

Для неаддитивной смеси твердых сфер уравнение (4) сводится к выражению теории возмущений MIX1 [19]. Отметим, что первоначально оно было получено в теории возмущений Леонарда–Хендерсона–Баркера [40]. Линейная по Δ аппроксимация (4) оправдана при малых значениях параметра неаддитивности. Как будет показано ниже, так обстоит дело как раз при фазовом расслоении смесей цепных молекул.

Выражение (4) требует знания средней контактной радиальной функции распределения звеньев A и B в смеси $g^0_{AB}(\sigma_{AB})$. Ее мы оцениваем в рамках теории Перкуса–Йевика для цепных мо-

лекул, разработанной Чью [11, 41–43]. Заметим, что эта теория развита на основе точно решаемой модели Бакстера для твердых сфер с поверхностной адгезией ("клейких" твердых сфер) [44, 45]. Вытекающее из этих работ выражение для искомой корреляционной функции можно записать как

$$g^0_{AB}(\sigma_{AB}) = g^{hs}_{AB}(\sigma_{AB}) - \frac{X_{AB}}{1-\xi_3}, \quad (5)$$

где $g^{hs}_{AB}(\sigma_{AB})$ – контактная радиальная функция распределения для несвязанных (разорванных) звеньев A и B в приближении Перкуса–Йевика

$$g^{hs}_{AB}(\sigma_{AB}) = \frac{1}{1-\xi_3} + \frac{3\xi_2}{2(1-\xi_3)^2}\frac{\sigma_A\sigma_B}{\sigma_{AB}} \quad (6)$$

Здесь $\xi_s = (\pi/6)\rho(\phi_A\sigma_A^s + \phi_B\sigma_B^s)$; ϕ_A и ϕ_B – мольные доли звеньев A и B в смеси ($\phi_A + \phi_B = 1$). Выражение для X_{AB} для бинарной смеси гомополимеров A и B имеет вид

$$X_{AB} = \frac{1}{2\sigma_{AB}}\left[\sigma_A\left(1-\frac{1}{N_B}\right) + \sigma_B\left(1-\frac{1}{N_A}\right)\right] \quad (7)$$

Уравнение (5) показывает, что цепная связанность приводит к уменьшению вероятности контакта звеньев данной цепи со звеньями других цепей при данной плотности и составе смеси (эффект корреляционной полости [46]). Величина X_{AB} изменяется от нуля (для разорванных звеньев) до единицы (для молекул с бесконечно большой длиной цепи).

Функция $g^0_{AB}(\sigma_{AB})$ может быть извлечена из других альтернативных подходов. К ним относятся различные вариации многоплотностной теории Вертхейма–Орнштейна–Цернике [9, 10], а также подход Калюжного и Каммингса [47], базирующийся на молекулярной версии уравнения Орнштейна–Цернике. В обоих случаях использование замыкания Перкуса–Йевика для прямых мономер-мономерных корреляционных функций и "приближения идеальной цепи" приводит к тому же выражению (5) для контактного значения межмолекулярной радиальной функции распределения и к тому же выражению для фактора сжимаемости (см. ниже).

Свободная энергия для аддитивной смеси цепей из касающихся твердых сфер такова:

$$f^0 = f^{id} + f^{ex,0} \quad (8)$$

Здесь первый вклад – идеально-газовый, имеющий с точностью до константы, зависящей от температуры, вид

$$f^{id} = \sum_i \frac{\phi_i}{N_i}\ln\phi_i + \sum_i \frac{\phi_i}{N_i}\ln\frac{\rho}{N_i e}$$

Второй вклад (избыточный) в рамках рассматриваемого подхода выражается как [14, 48]

$$f^{ex,0} = -\frac{1}{\bar{N}}\ln(1-\xi_3) + \frac{3\xi_1\xi_2}{\xi_0(1-\xi_3)} + \frac{3\xi_2^3}{2\xi_0(1-\xi_3)^2} - \frac{3\xi_2}{2(1-\xi_3)}\sum_i \frac{N_i-1}{N_i}\sigma_i\phi_i,$$

где $\bar{N}$ – среднечисленная степень полимеризации ($1/\bar{N} = \sum_i \phi_i/N_i$, i = A, B).

Фактор сжимаемости $Z \equiv \beta p/\rho$ бинарной смеси "твердосферных" цепей с неаддитивными потенциалами (1)

$$Z = Z^0 + Z^\Delta \quad (9)$$

При этом Z^0 – фактор сжимаемости для аддитивной смеси, соответствующий свободной энергии f^0 (8):

$$Z^0 = \frac{1}{1-\xi_3} + \frac{3\xi_1\xi_2}{\xi_0(1-\xi_3)^2} + \frac{3\xi_2^3}{\xi_0(1-\xi_3)^3} - \sum_i \frac{N_i-1}{N_i} g^{hs}_{ii}(\sigma_i)\phi_i$$

Неаддитивный вклад определяется из термодинамического равенства

$$Z^\Delta = \rho\left(\frac{\partial f^\Delta}{\partial\rho}\right)_{\beta,\{\phi_i\}}$$

Используя выражения (4)–(6), получаем

$$Z^{\Delta} = \frac{4\pi\rho\sigma_{AB}^3}{1-\xi_3}\phi_A\phi_B\left(g_{AB}^0(\sigma_{AB}) + \frac{3\xi_2}{2(1-\xi_3)^2}\frac{\sigma_A\sigma_B}{\sigma_{AB}}\right)\Delta \quad (10)$$

Уравнение состояния (9) упрощается в случае одинаковых диаметров звеньев ($\sigma_A = \sigma_B = \sigma$). Обозначив через $p^* \equiv \beta p\sigma^3$ приведенное давление, легко получить

$$\frac{\pi}{6}p^* = \frac{3}{2}y^2 + 3y^3 + \frac{1}{N}y\left(1 + \frac{3}{2}y\right) + 24y^2\phi_A\phi_B\left(3y + \frac{N_A + N_B}{2N_AN_B}\right)\Delta \quad (11)$$

Здесь $y \equiv \eta/(1-\eta)$, причем $\eta = (\pi/6)\rho\sigma^3$ и обозначает плотность упаковки смеси ($\eta = \xi_3$).

Уравнение спинодали и случай Флори–Хаггинса

Спинодаль бинарной смеси при данных p и T определяется условием $(\partial^2 g/\partial\phi_A^2)_{\beta, p} = 0$, где $g \equiv \beta G/N_{tot}$ – энергия Гиббса на одно звено (в единицах k_BT). Учитывая, что $g = f + Z$, уравнение спинодали может быть выражено как

$$\frac{1}{N_A\phi_A} + \frac{1}{N_B\phi_B} + \left(\frac{\partial^2 f^{ex}}{\partial\phi_A^2}\right)_{\beta, V} - K_T\left(\frac{\partial Z}{\partial\phi_A}\right)^2_{\beta, V} = 0 \quad (12)$$

($f^{ex} = f^{ex,0} + f^{\Delta}$ – избыточная свободная энергия неаддитивной системы, $K_T = (\partial\rho/\partial\beta p)_{\beta, \{n_i\}}$ – приведенная изотермическая сжимаемость). В критической точке наряду с выражением (12) должно выполняться условие $(\partial^3 g/\partial\phi_A^3)_{\beta, p} = 0$. Явные выражения для уравнений спинодали и критической точки смеси гомополимеров с NAHS-потенциалом приведены в Приложении.

Отметим, что последнее слагаемое в выражении (12), связанное со сжимаемостью, оказывает существенное влияние на термодинамическую стабильность аддитивной hard-core полимерной смеси: только при его учете происходит фазовое расслоение [14]. Его влияние тем больше, чем заметнее геометрические различия компонентов (чем более асимметрична смесь). Для hard-core смеси с $\Delta > 0$ расслоение может быть вызвано даже для несжимаемой смеси (заметим, что приближение несжимаемой смеси представляет верхнюю границу устойчивости по сравнению с реалистичной (сжимаемой) смесью [49]). Продемонстрируем это для несжимаемой бинарной смеси гомополимеров, построенных из твердых сфер одного размера ($\sigma_A = \sigma_B = \sigma$). Сделанные допущения соответствуют приближению Флори–Хаггинса. Поскольку в данном случае $(\partial^2 f^{ex}/\partial\phi_A^2)_{\beta, p} = (\partial^2 f^{\Delta}/\partial\phi_A^2)_{\beta, p}$, а последнее слагаемое в выражении (12) исчезает, уравнение спинодали сводится к простому виду

$$\frac{1}{N_A\phi_A} + \frac{1}{N_B\phi_B} - 2\chi = 0, \quad (13)$$

где

$$\chi \equiv 24\eta g_{AB}^0(\sigma)\Delta = 12\frac{\eta}{1-\eta}\left(3\frac{\eta}{1-\eta} + \frac{N_A + N_B}{N_AN_B}\right)\Delta \quad (14)$$

Параметр χ не зависит от температуры, что вполне очевидно для рассматриваемой "атермической" модели, но является функцией плотности упаковки и длины цепи компонентов. Соответствующая свободная энергия Гельмгольца (с точностью до независящих и линейных по составу членов) принимает классическую форму: $f = (\phi_A/N_A)\ln\phi_A + (\phi_B/N_B)\ln\phi_B + \chi\phi_A\phi_B$. Последнее слагаемое в этом выражении – не что иное как f^{Δ}.

Критические значения состава и параметра χ будут формально те же, что и в теории Флори–Хаггинса [46]:

$$\phi_{B, cr} = \sqrt{N_A}/(\sqrt{N_A} + \sqrt{N_B}), \quad \chi_{cr} = (\sqrt{N_A} + \sqrt{N_B})^2/2N_AN_B \quad (15)$$

Из формул (14) и (15) находим критическое значение параметра неаддитивности (т.е. минимальное Δ, вызывающее расслоение). Для случая полимерного раствора ($N_A = 1$, $N_B \gg 1$) легко получить, что

$$\Delta_{cr} \cong \frac{1}{12y(1+3y)}\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{N_B}}\right) \quad (16)$$

Таким образом, для несжимаемого атермического полимерного раствора $\chi_{cr} \sim \Delta_{cr} \sim N_B^{-1/2}$.

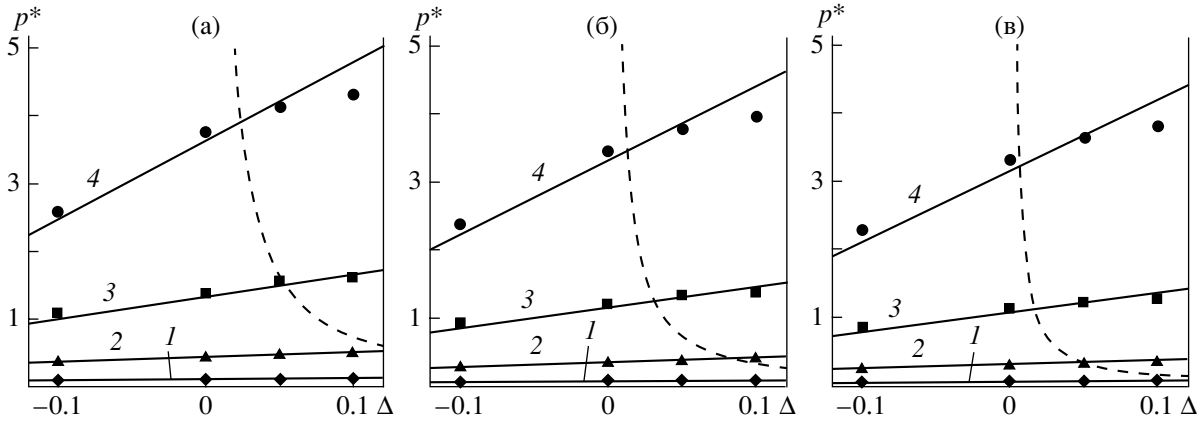


Рис. 2. Приведенное давление бинарной эквимольной смеси цепей из касающихся твердых сфер в зависимости от параметра неаддитивности. Длина цепей $N = 4$ (а), 8 (б) и 16 (в). Точки – данные молекулярной динамики [50], линии – расчет по теории при плотности упаковки $\eta = 0.1$ (*1*), 0.2 (*2*), 0.3 (*3*) и 0.4 (*4*).

В случае симметричной полимерной смеси ($N_A = N_B = N$, $\alpha \equiv \sigma_A/\sigma_B = 1$) критическая точка, очевидно, соответствует эквимольной смеси ($\phi_A = \phi_B = 1/2$). Используя равенства (14) и (15), находим выражение для критического значения параметра неаддитивности:

$$\Delta_{cr} = [6y(3Ny + 2)]^{-1} \qquad (17)$$

При достаточно больших N формула (17) дает $\Delta_{cr} \cong 1/18Ny^2$, т.е. для типичных плотностей упаковки ($y \sim 1$) величина $\Delta_{cr} \lesssim 1/N$. Отсюда видно сколь малые отклонения от аддитивности способны вызвать фазовое расслоение. Если при данном Δ выразить критическую величину плотности упаковки, то получим

$$\eta_{cr} = [1 + 6\Delta(1 + \sqrt{1 + N/2\Delta})]^{-1} \qquad (18)$$

Тем самым для длинных цепей $\eta_{cr} \cong [1 + 3(2N\Delta)^{1/2}]^{-1} \sim \sim N^{-1/2}$. Интересно, что результат (18) оказывается весьма точным для смеси мономеров ($N = 1$). Так, при моделировании неаддитивной смеси твердых сфер методом Монте-Карло [25] при $\Delta = 0.1, 0.2, 0.3$ и 0.4 были получены значения критической плотности упаковки 0.3312, 0.2251, 0.1681 и 0.1312; соответствующие величины η_{cr} согласно формуле (18), таковы: 0.3258, 0.2250, 0.1742 и 0.1429. Используя выражение для давления (11) для рассматриваемого случая симметричной смеси совместно с результатом (17), нетрудно показать, что для длинных цепей $p^*_{cr} \sim 1/N$. Отметим, что поскольку для атермической (hard-core) системы обратное давление играет роль температуры [28], $T_{cr} \sim N$ в согласии с предсказанием теории Флори–Хаггинса.

Для тестирования развитой теории мы воспользовались данными работы [50], где методом молекулярной динамики изучено уравнение состояния бинарной неаддитивной смеси цепных молекул из касающихся твердых сфер в частном случае $N_A = N_B = N$, $\sigma_A = \sigma_B$ и $\phi_A = \phi_B = 1/2$. Заметим, что для симметричной эквимольной смеси последний член в правой части равенства (12) исчезает, и уравнение спинодали описывается выражением (13). Результаты сравнения машинных экспериментов [50] и уравнения состояния (11) для рассматриваемого случая приведены на рис. 2.

Можно констатировать очень хорошее соответствие теоретических расчетов с данными моделирования. Штриховые линии на рис. 2 показывают расчетную зависимость критического давления от параметра неаддитивности (выражение (11) при $\phi_A = \phi_B = 1/2$ и Δ_{cr}, согласно формуле (17)). Слева от штриховых линий смеси однородны, а справа представляют собой двухфазную систему. Видно, что чем длиннее цепи, тем, при данном Δ, шире область неустойчивости.

Существенно, что параметр χ, определенный в выражении (14), содержит только энтропийный вклад, а потому и фазовое расслоение в атермическом аналоге модели Флори–Хаггинса чисто энтропийное. Это заключение перекликается с работой Френкеля и Луиса [51], в которой не зависящий от температуры параметр взаимодействия

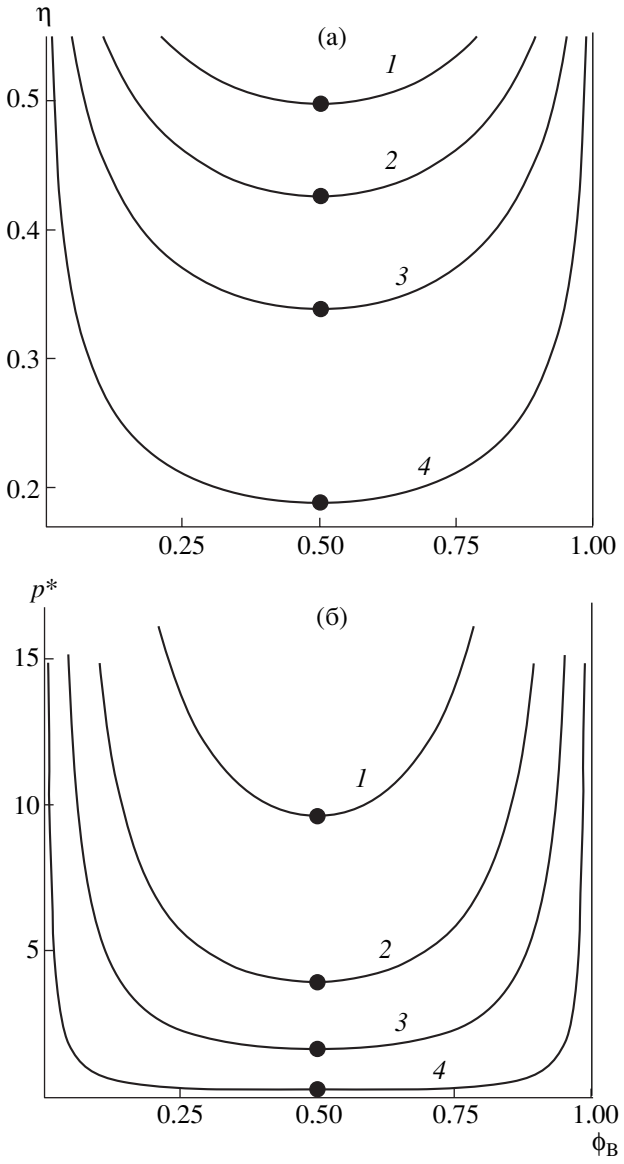


Рис. 3. Спинодали для бинарной неаддитивной смеси гомополимеров ($N_A = N_B = N$) при $\alpha = 1$: *1* – $N = 5$, $\Delta = 0.01$; *2* – $N = 100$, $\Delta = 0.001$; *3* – $N = 20$, $\Delta = 0.01$; *4* – $N = 100$, $\Delta = 0.01$. Кривые приведены в координатах плотность упаковки–мольная доля звеньев компонента B (а), приведенное давление–мольная доля звеньев компонента B (б). Здесь и на рис. 5–8, 10 точки обозначают критические значения.

χ был получен для решеточной модели полимерного раствора с неаддитивным hard-core потенциалом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ниже представлены результаты расчетов спинодальных фазовых диаграмм и координат критических точек бинарных полимерных систем с NAHS-потенциалом. При этом в качестве независимых переменных выбраны полная плотность упаковки η и мольная доля звеньев одного из компонентов ϕ_B. Параметрами задачи являются степень полимеризации N_A и N_B, отношение диаметра звеньев $\alpha = \sigma_A/\sigma_B$ и параметр неаддитивности Δ.

Кроме того, вычислялись избыточные функции смешения при изобарно-изотермических условиях. Их удобно выразить в интенсивной безразмерной форме: $g^E = h^E - s^E$ ($g^E \equiv \beta G^E/N_{tot}$, $h^E \equiv \beta H^E/N_{tot}$, $s^E \equiv S^E/k_B N_{tot}$). Специфика парных потенциалов (1) такова, что энергия Гиббса g^E, энтальпия h^E и энтропия s^E становятся не зависящими от температуры. То же относится и к (полным) термодинамическим функциям смешения: $g^M = g^E + g^{M(id)}$, $s^M = s^E - g^{M(id)}$, $h^M = h^E = \beta p V^M/N_{tot}$, где $g^{M(id)}$ – энергия Гиббса смешения для идеального раствора (на один мономер, в единицах $k_B T$), V^M – изменение объема при смешении.

Положительная неаддитивность

Сначала рассмотрим результаты для бинарной смеси гомополимеров A и B, звенья которых имеют одинаковые размеры.

На рис. 3 показаны спинодали для монодисперсной смеси в координатах η–ϕ_B и p^*–ϕ_B ($p^* \equiv \beta p \sigma_B^3$ – приведенное давление). Пересчет от одних координат к другим осуществляется с помощью уравнения состояния. Внутри спинодалей смеси нестабильны относительно бесконечно малых флуктуаций состава. Расслоение в данном случае происходит благодаря положительной неаддитивности отталкивания разноименных звеньев. Это дополнительное отталкивание эквивалентно эффективному притяжению между одноименными частицами. Увеличение плотности смеси делает более выгодными контакты AA и BB и приводит в итоге к фазовому разделению. Отметим, что удлинение цепей сдвигает начало расслоения к меньшим плотностям (давлениям) смеси. Так, при $\Delta = 0.01$ изменение N от 5 до 100 понижает η_{cr} более чем в 2.5 раза, а p^*_{cr} более чем в 40 раз. Можно сказать, что рост степени полимеризации существенно усиливает эффективное

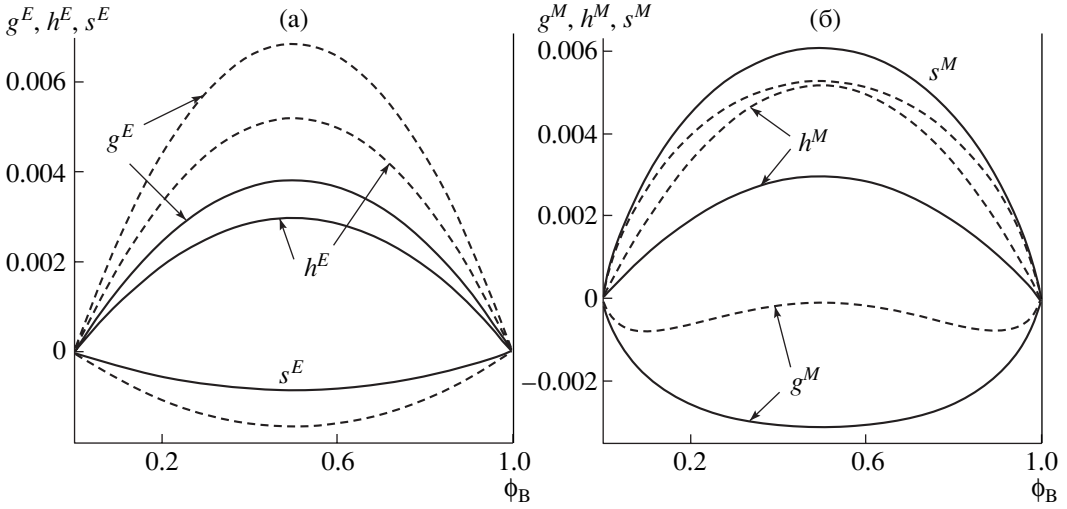


Рис. 4. Избыточные (а) и полные функции смешения (б) для смеси гомополимеров ($N_A = N_B = 100$) при $\Delta = 0.001$ и $\alpha = 1$. Сплошные линии построены при давлении $p^* = 0.7\,p^*_{cr}$, штриховые – при $p^* = 1.5\,p^*_{cr}$.

межмолекулярное притяжение одноименных цепей. Из рис. 3 также следует, что увеличение Δ (при данном N) ведет к уменьшению критических величин плотности упаковки (в соответствии с выражением (18)) и к расширению двухфазной области. Сильная роль полимерной специфики проявляется в том, что, как уже отмечалось выше, $\Delta_{cr} \sim 1/N$ для достаточно длинных цепей.

Избыточные и полные функции смешения для смеси полимеров "одинаковой толщины" и $\Delta > 0$ показаны на рис. 4. Мы констатируем, что $g^E > h^E > s^E$. Энтальпийный и энтропийный вклады в g^E неблагоприятны для смешения, но определяющую для фазовой нестабильности роль играет положительная избыточная энтальпия (рис. 4а). Это означает, что расслоение в данном случае связано в основном с увеличением объема смеси. Энергия смешения Гиббса (рис. 4б) при $p^* > p^*_{cr}$ демонстрирует наличие двух минимумов, указывающих на образование двухфазной системы.

Рассмотрим теперь ситуацию, когда наряду с положительной неаддитивностью АВ-контактов различаются размеры мономеров А и В ($\alpha = \sigma_A/\sigma_B \neq 1$). Спинодали для этого случая показаны на рис. 5. Если полимерная смесь расслаивается благодаря асимметрии размеров мономеров при $\Delta = 0$ (кривая *1*), то введение положительной неаддитивности усугубляет ситуацию: двухфазная область заметно расширяется, а критическое давление сильно уменьшается. Здесь налицо проявление синергетического влияния α и $\Delta > 0$ на фазовую нестабильность, которое ранее было документировано для бинарной смеси твердых сфер [35, 52, 53].

Не такая однозначная картина наблюдается для полимерного раствора (рис. 6). Предположим, что раствор полимера В в растворителе А

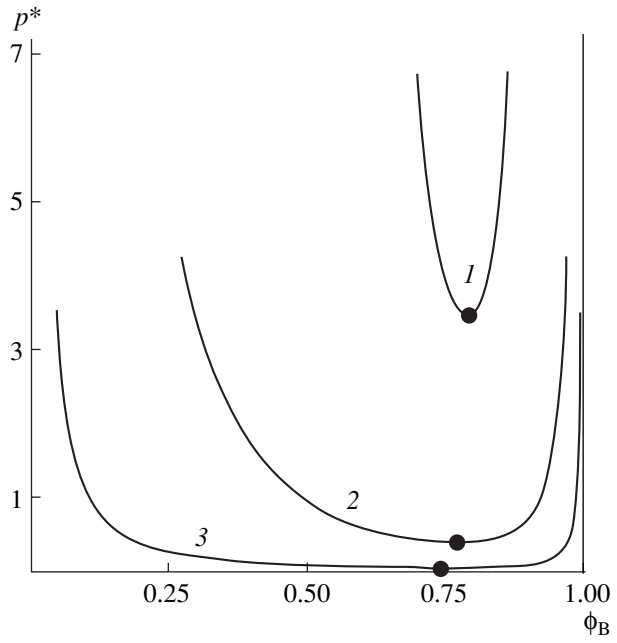


Рис. 5. Спинодали для смеси цепей А и цепей В ($N_A = N_B = 100$) с отношением диаметров звеньев $\alpha = 1.6$ при величине параметра неаддитивности $\Delta = 0$ (*1*), 0.001 (*2*) и 0.01 (*3*).

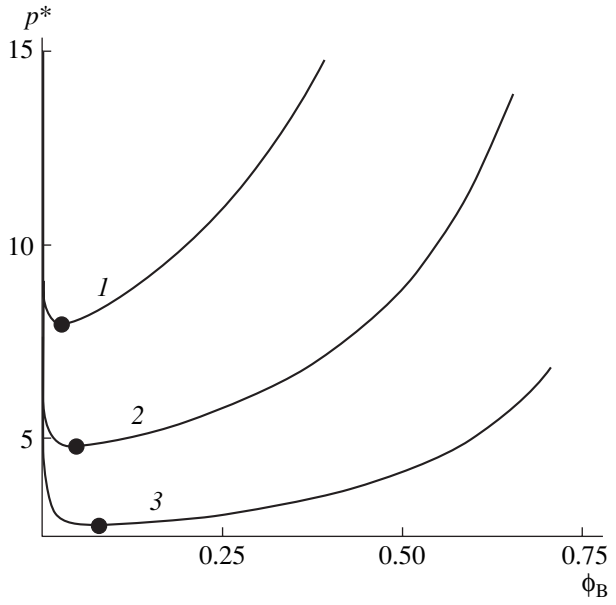


Рис. 6. Спинодали для раствора цепей B в растворителе A ($N_A = 1$, $N_B = 1000$) при фиксированном параметре $\Delta = 0.02$ и $\alpha = 0.8$ (*1*), 1 (*2*) и 1.25 (*3*).

расслаивается за счет неаддитивности AB-взаимодействий; при этом размеры мономеров A и B одинаковы (кривая *2*). Введение асимметрии их размеров сдвигает спинодали вверх в область высоких давлений, когда диаметр молекул растворителя меньше диаметра звена полимера ($\alpha < 1$, кривая *1*) или вниз при обратном соотношении диаметров ($\alpha > 1$, кривая *3*). Повышение критического давления при $\alpha < 1$ сопровождается сужением области расслаивания. Тем самым отмеченный выше синергизм "Δ и α" наблюдается только, когда молекула растворителя больше полимерного звена.

Возможная трактовка такого поведения состоит в следующем (мы частично используем аргументацию работы [54]). Если $\alpha < 1$, то взаимодействия типа исключенного объема между молекулами растворителя и полимерными цепями слабее, чем при $\alpha = 1$: полимерные клубки более проницаемы для меньших молекул растворителя. Можно сказать, что качество растворителя A улучшается при уменьшении α, а клубки становятся более набухшими. Поэтому чтобы вызвать расслоение, нужно приложить большее давление (чем при $\alpha = 1$), увеличив плотность молекул растворителя. Напротив, в случае $\alpha > 1$ большим молекулам растворителя труднее проникнуть в "полости" полимерных клубков, эффекты исключенного объема становятся более существенными, и качество растворителя при этом ухудшается по сравнению со случаем равных диаметров. Следовательно, для расслоения в этой ситуации достаточно меньших давлений, чем при $\alpha = 1$.

Обратим внимание на то, что при расслоении смесей с неотрицательным параметром неаддитивности наблюдаются фазовые диаграммы с нижним критическим давлением p^*_{cr}. Они могут быть перестроены в координатах температура T^*–состав, где $T^* = 1/p^* = k_B T/p\sigma_B^3$. Тем самым мы придем к диаграммам с ВКТР (обратная зависимость между нижним критическим давлением и ВКТР для hard-core систем не раз отмечалась в литературе [28]).

Отрицательная неаддитивность

Отрицательная неаддитивность взаимодействий разноименных частиц физически означает допущение некоторого их перекрытия. Такое перекрытие подобно короткодействующему притяжению и, следовательно, должно предотвращать фазовое разделение. Действительно, имеющиеся в литературе сведения о фазовом поведении атермических смесей с отрицательным Δ свидетельствуют о том, что они всегда гомогенны независимо от различия размеров частиц (исключение составляет упоминавшаяся работа [32]).

Как обстоит дело для изучаемых полимерных смесей с NAHS-потенциалом? Выше мы убедились в сильном деструктивном влиянии цепной природы молекул на термодинамическую стабильность. Сможет ли этот фактор в совокупности с различием размеров звеньев "заставить" смесь расслаиваться при $\Delta < 0$? Ответ на поставленный вопрос положительный (рис. 7 и 8).

Определенная комбинация отношения диаметров звеньев α с отрицательной неаддитивностью контактов AB приводит к фазовым диаграммам с замкнутой неустойчивой областью. Баланс α и Δ весьма тонкий. Увеличение $|\Delta|$ при данном α сужает двухфазную область, приводя в итоге к ее исчезновению. Напротив, рост α при фиксированном Δ расширяет область неустойчивости, вы-

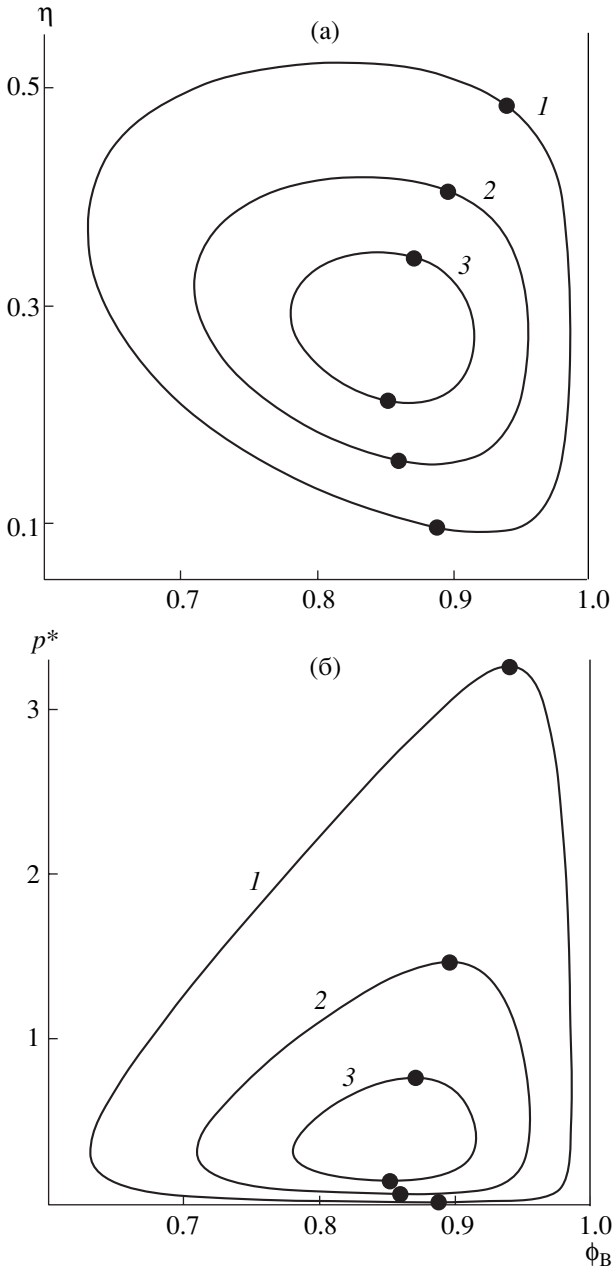


Рис. 7. Спинодали для смеси гомополимеров со степенью полимеризации $N_A = N_B = 100$ и параметром неаддитивности $\Delta = -0.001$ в координатах η–ϕ_B (а), p^*–ϕ_B (б). $\alpha = 2.3$ (*1*), 2 (*2*) и 1.9 (*3*).

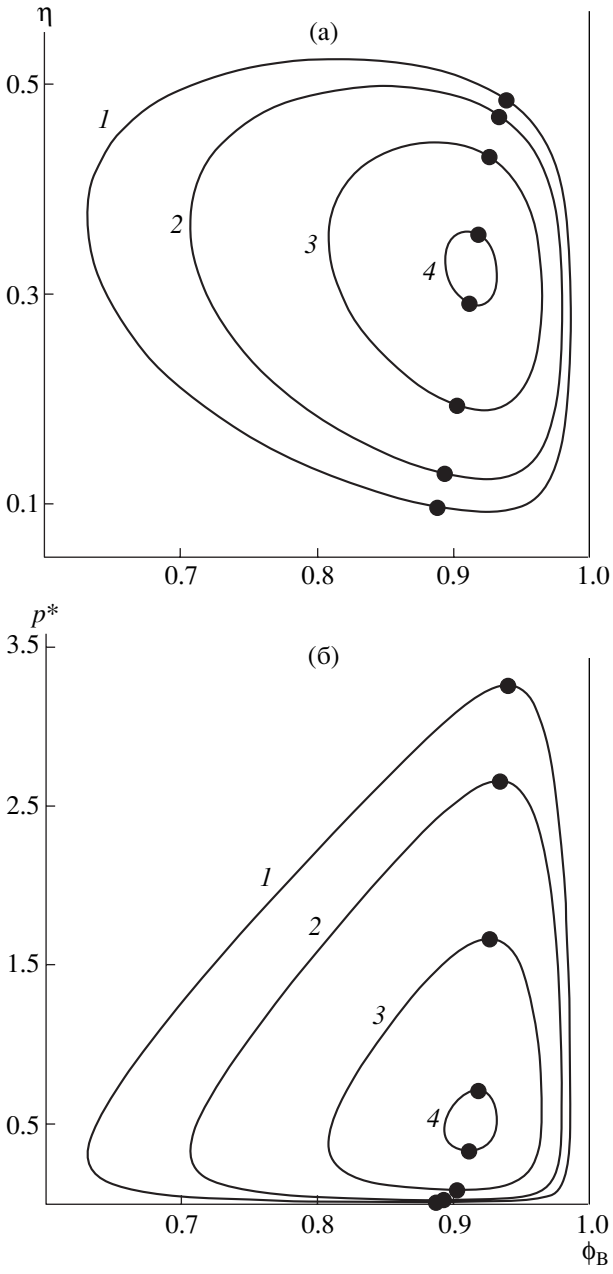


Рис. 8. Спинодали для смеси гомополимеров одинаковой длины при $\alpha = \sigma_A/\sigma_B = 2.3$ и $\Delta = -0.001$ в координатах η–ϕ_B (а), p^*–ϕ_B (б) в зависимости от длины цепи N. $N = 100$ (*1*), 80 (*2*), 60 (*3*) и 50 (*4*).

тягивая ее вверх (рис. 7), но при дальнейшем увеличении α замкнутая область разрывается, и мы приходим к U-образной спинодали с нижней критической точкой. Замкнутые фазовые диаграммы являются следствием цепной природы молекул компонентов в том смысле, что наблюдаются лишь при некоторой минимальной длине цепей. Так, при $\alpha = 2.3$ и $\Delta = -0.001$ замкнутая двухфазная область появляется, начиная со степени полимеризации цепей A и B, равной 50 (рис. 8).

Избыточные функции смешения для полимерной смеси с замкнутой спинодалью показаны на рис. 9. Вблизи нижней критической точки (рис. 9а) изменение избыточных функций смешения с составом смеси аналогично случаю расслоения аддитивной смеси [14]. Избыточная энтальпия сме-

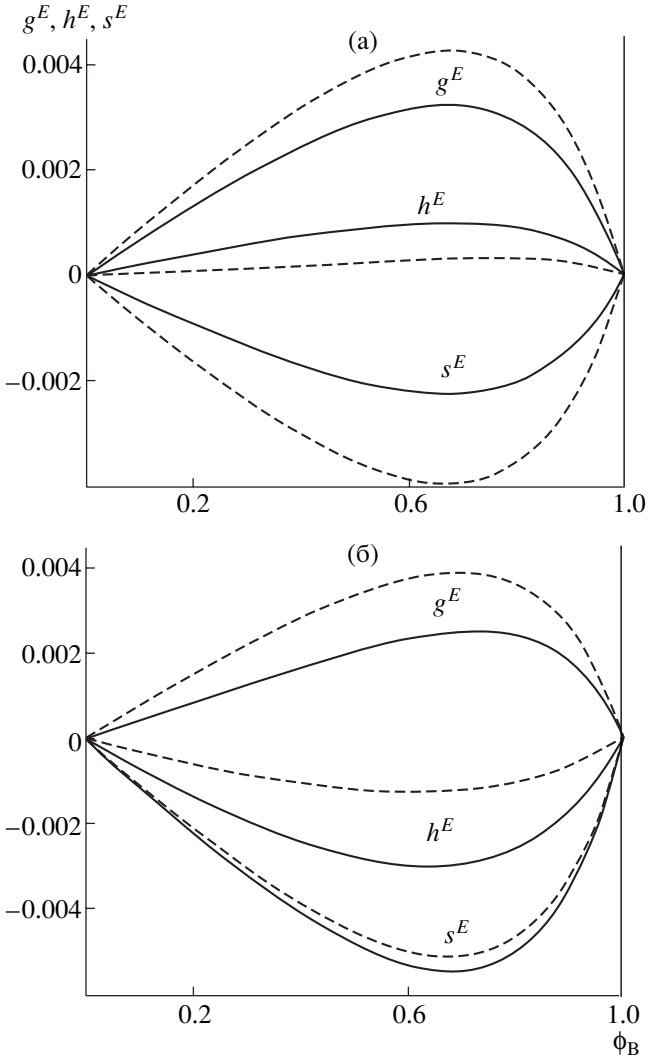


Рис. 9. Избыточные функции смешения для смеси гомополимеров с отрицательной неаддитивностью ($N_A = N_B = 100$, $\Delta = -0.001$, $\alpha = \sigma_A/\sigma_B = 2$), построенные при нижнем критическом давлении $p^*_{LCP} \cong 0.06$ (сплошные линии) и при давлении $4\,p^*_{LCP}$ (штриховые) (а); при верхнем критическом давлении $p^*_{UCP} \cong 1.47$ (сплошные) и давлении $0.5\,p^*_{UCP}$ (штриховые) (б).

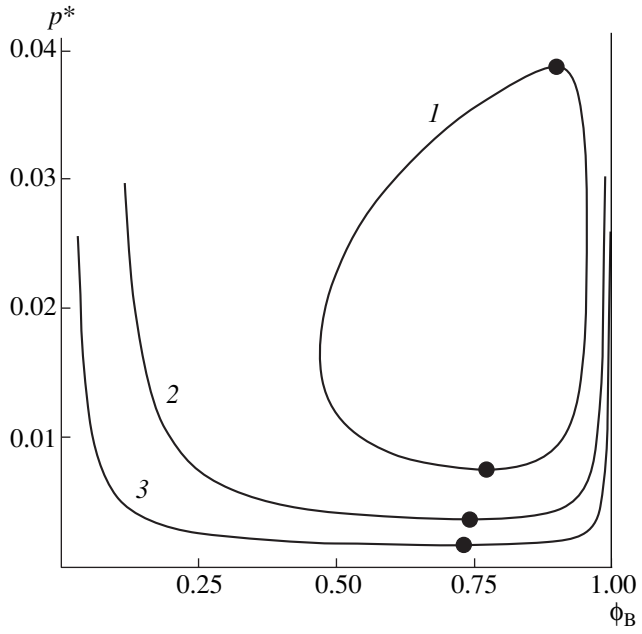


Рис. 10. Спинодали для смеси полимера В ($N_B = 10^4$) и мономера А ($N_A = 1$) при $\alpha = 8$ и $\Delta = -0.006$ (*1*), 0 (*2*) и 0.02 (*3*). Критические значения плотности упаковки $\eta_{cr} \cong 0.34$ и 0.50 (*1*), 0.27 (*2*) и 0.18 (*3*).

шения положительна и мала, так что фазовое расслоение определяется отрицательной величиной избыточной энтропии смешения. Для верхней критической точки (рис. 9б) также $g^E > h^E > s^E$, но отрицательна не только избыточная энтропия смешения, но и энтальпия. Последнее означает сжатие смеси ($V^M < 0$). Положительные отклонения от идеальности ($g^E > 0$) обусловлены исключительно энтропийным фактором. Заметим, что нижнее критическое давление будет соответствовать ВКТР, а верхнее критическое давление – НКТР в обычной "термической" системе с ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями.

Фазовое расслоение с двумя критическими точками обнаруживается не только в монодисперсной полимерной смеси. На рис. 10 показаны спинодали для раствора цепей В в мономере А при отношении диаметров $\alpha = \sigma_A/\sigma_B = 8$. Если взаимодействие твердых сфер А и В аддитивно, то раствор теряет термодинамическую стабильность при повышении давления (кривая *2*), причем известно [14, 55], что для этого необходимо не менее чем пятикратное превышение размера частиц А над частицами В. Положительная неаддитивность контактов АВ расширяет двухфазную область и понижает критическое давление (кривая *3*). С другой стороны, даже очень малая отрицательная неаддитивность приводит к замыканию спинодали (кривая *1*). Область несовместимости будет расти вместе с увеличением длины цепи полимера N_B. Рассмотренный пример имеет отношение к расслоению в смеси полимер–наночастицы в том смысле, что размер "наноча-

стицы" A лежит между величиной статистического сегмента цепи и ее радиусом инерции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы изучили фазовое поведение бинарных смесей макромолекул, построенных из твердых сфер. Для этого был использован подход, являющийся полимерным расширением теории Перкуса–Йевика для смесей твердых сфер, а также теория возмущений для учета неаддитивности контактов разноименных звеньев.

Данный приближенный подход позволил рассмотреть проблему фазового расслоения твердоцепных (атермических) полимерных смесей и растворов в аналитическом виде. К важным результатам работы относятся следующие.

Атермические полимерные смеси и растворы с положительной неаддитивностью ($\Delta > 0$) контактов разноименных мономеров испытывают фазовое разделение при давлении больше критического. Удлинение цепей полимерных компонентов приводит к заметному понижению критической плотности или давления.

Комбинация положительной неаддитивности и различия размеров звеньев усиливает термодинамическую нестабильность бинарной полимерной смеси. В случае полимерного раствора с $\Delta > 0$ двухфазная область растет с увеличением размера молекулы растворителя.

Обнаружено, что термодинамика несжимаемой смеси твердоцепных молекул одинаковой толщины описывается теорией Флори–Хаггинса с не зависящим от температуры энтропийным параметром взаимодействия. Расслоение смеси происходит при очень малых значениях параметра неаддитивности (порядка обратной степени полимеризации).

Для бинарной полимерной системы с отрицательной неаддитивностью разноименных контактов и определенным различием диаметров мономеров впервые получены фазовые диаграммы с замкнутой областью несовместимости. Площадь этой области существенно контролируется степенью полимеризации компонентов.

Развитая молекулярная теория представляет интерес не только для сугубо полимерных приложений, но и для моделирования смесей полимеров с наноколлоидами.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Для бинарной смеси цепей A и цепей B, состоящих из твердых сфер с диаметром σ_A и σ_B соответственно, полная плотность упаковки (или доля занятого объема) по определению равна

$$\eta = (\pi/6)\rho(\phi_A\sigma_A^3 + \phi_B\sigma_B^3) = \rho^*(\phi_A\alpha^3 + \phi_B) \quad (П.1)$$

($\rho^* = (\pi/6)\rho\sigma_B^3$, $\alpha \equiv \sigma_A/\sigma_B$). Представим сначала выражение для приведенного изотермического модуля упругости $B_T = (\partial\beta p/\partial\rho)_{\beta, \{n_i\}}$. Он состоит из аддитивного (когда $\Delta = 0$) и неаддитивного вкладов:

$$B_T = B_T^0 + B_T^\Delta \quad (П.2)$$

Здесь

$$B_T^0(1-\eta)^2 = \frac{1}{\bar{N}} + \frac{3\rho^*\omega}{1-\eta}\left[\alpha\phi_A\left(1+\frac{1}{N_A}\right) + \phi_B\left(1+\frac{1}{N_B}\right) + \frac{3\rho^*\omega^2}{1-\eta}\right],$$

$$B_T^\Delta(1-\eta)^2 = \frac{6\rho^*(\alpha+1)^2}{1-\eta}\phi_A\phi_B\Delta\left[\frac{1}{N_A} + \frac{\alpha}{N_B} + \frac{9\rho^*\alpha\omega}{1-\eta}\right],$$

где $\omega \equiv \phi_A\alpha^2 + \phi_B$, $\bar{N}$ – среднечисленная степень полимеризации. Заметим, что условие механической стабильности смеси требует, чтобы изотермическая сжимаемость $K_T = 1/B_T$ была положительной.

Входящие в уравнение спинодали производные после ряда преобразований могут быть записаны как

$$\left(\frac{\partial^2 f^{ex}}{\partial\phi_A^2}\right)_{\beta, V} = L + \rho^*(\alpha^3-1)\left[B_T\rho^*(\alpha^3-1) + \frac{2C}{1-\eta}\right] \quad (П.3)$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial \phi_A}\right)_{\beta, V} = B_T\rho^*(\alpha^3 - 1) + \frac{C}{1-\eta}, \qquad (П.4)$$

в результате чего уравнение (12) принимает вид

$$\frac{1}{N_A\phi_A} + \frac{1}{N_B\phi_B} + L - K_T\left(\frac{C}{1-\eta}\right)^2 = 0 \qquad (П.5)$$

Выражения для функций L и C приводятся ниже. Они содержат аддитивный и неаддитивный вклады:

$$L = L^0 + L^\Delta, \quad C = C^0 + C^\Delta \qquad (П.6)$$

Здесь

$$L^0 = \frac{3\rho^*}{1-\eta}(\alpha^2 - 1)\times$$

$$\times\left[\alpha - 1 + \frac{3\rho^*\omega}{1-\eta}(\alpha^2 - 1) + \frac{\alpha}{N_A} - \frac{1}{N_B}\right]$$

$$L^\Delta = -\frac{6\rho^*}{1-\eta}(\alpha + 1)^2\Delta\times$$

$$\times\left\{\frac{3\rho^*}{1-\eta}\alpha[1 + (\alpha^2 - 1)(3\phi_A - 1)] + \frac{1}{N_A} + \frac{\alpha}{N_B}\right\}$$

$$C^0 = \frac{1}{N_A} - \frac{1}{N_B} + \frac{3\rho^*\alpha}{2(1-\eta)}\left[\left(1 + \frac{1}{N_A}\right) - \alpha\left(1 + \frac{1}{N_B}\right)\right] +$$

$$+ \frac{3\rho^*}{1-\eta}(\alpha^2 - 1)\left[\alpha\phi_A\left(1 + \frac{1}{N_A}\right) + \phi_B\left(1 + \frac{1}{N_B}\right) + \frac{3\rho^*\omega^2}{1-\eta}\right]$$

$$C^\Delta = \frac{3\rho^*}{1-\eta}(\alpha + 1)^2\Delta\left[(\phi_B - \phi_A)\left(\frac{1}{N_A} + \frac{\alpha}{N_B} + \frac{6\rho^*\alpha\omega}{1-\eta}\right) +\right.$$

$$\left. + \frac{6\rho^*\alpha}{1-\eta}(\alpha^2 - 1)\phi_A\phi_B\right]$$

Критическое состояние определяется совместно уравнением спинодали (П.5) и равенством $(\partial^3 g/\partial\phi_A^3)_{\beta, p} = 0$. Для последнего было получено выражение

$$D_0 - 3\Gamma D_1 + 3\Gamma^2 D_2 - \Gamma^3 D_3 = 0, \qquad (П.7)$$

где

$$\Gamma \equiv C/(B_T(1-\eta)^2)$$

$$D_0 = -\frac{1}{N_A\phi_A^2} + \frac{1}{N_B\phi_B^2} +$$

$$+ \left(\frac{3\rho^*}{1-\eta}\right)^2(\alpha^2 - 1)(\alpha + 1)^2[(\alpha - 1)^2 - 6\alpha\Delta]$$

$$D_1 = -\frac{1}{N_A\phi_A} - \frac{1}{N_B\phi_B} + \left(\frac{3\rho^*}{1-\eta}\right)^2(\alpha + 1)^2\times$$

$$\times\{(\alpha - 1)^2\omega + 2\alpha\Delta[(\phi_B - \phi_A)(\alpha^2 - 1) - \omega]\}$$

$$D_2 = \frac{1}{N_B} - \frac{1}{N_A} + \left(\frac{3\rho^*}{1-\eta}\right)^2(\alpha + 1)\{(\alpha - 1)\omega^2 +$$

$$+ 2(\alpha + 1)\alpha\Delta[\omega(\phi_B - \phi_A) + \phi_A\phi_B(\alpha^2 - 1)]\}$$

$$D_3 = -\frac{1}{\bar{N}} + \left(\frac{3\rho^*}{1-\eta}\right)^2\omega[\omega^2 + 6\alpha(\alpha + 1)^2\phi_A\phi_B\Delta]$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Boublik T., Nezbeda I., Hlavatý K.* Statistical Thermodynamics of Simple Liquids and their Mixtures. Amsterdam: Elsevior, 1980.
2. *Hansen J.P., McDonald I.R.* Theory of Simple Liquids. London: Academic, 1986.
3. Физика простых жидкостей / Под ред. Темперли Г., Роулинсона Дж., Рашбрука Дж. М.: Мир, 1971.
4. *Barker J.A., Henderson D.* // Rev. Mod. Phys. 1976. V. 48. № 4. P. 587.
5. *Honnell K.G., Hall C.K.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 6. P. 4481.
6. *Wichert J.M., Gulati H.S., Hall C.K.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 17. P. 7669.
7. *Wertheim M.S.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 12. P. 7323.
8. *Chapman W.G., Jackson G., Gubbins K.E.* // Mol. Phys. 1988. V. 65. № 5. P. 1057.
9. *Chang J., Sandler S.I.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 8. P. 3196.
10. *Stell G., Lin C.-T., Kalyuzhnyi Yu.V.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 11. P. 5444, 5458.
11. *Chiew Y.C.* // Mol. Phys. 1990. V. 70. № 1. P. 129.
12. *Yethiraj A., Hall C.K.* // Mol. Phys. 1993. V. 80. № 2. P. 469.
13. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987.

14. *Малахов А.О., Волков В.В.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 12. С. 2146.

15. *Widom B., Rowlinson J.S.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 4. P. 1670.

16. *Asakura S., Oosawa F.* // J. Polym. Sci. 1958. V. 33. № 126. P. 183.

17. *Dijkstra M., Brader J.M., Evans R.* // J. Phys., Condens. Matter. 1999. V. 11. P. 10079.

18. *Tuinier R., Rieger J., de Kruif C.G.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2003. V. 103. P. 1.

19. *Melnyk T.W., Sawford B.L.* // Mol. Phys. 1975. V. 29. № 3. P. 891.

20. *Amar J.* // Mol. Phys. 1989. V. 67. № 4. P. 739.

21. *Jung J., Jhon M. S.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. № 3. P. 1349.

22. *Lomba E., Alvarez M., Lee L.L., Almarza N.G.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. № 11. P. 4180.

23. *Saija F., Pastore G., Giaquinta P.V.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. № 50. P. 10368.

24. *Jagannathan K., Yethiraj A.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. № 17. P. 7907.

25. *Gozdz W.T.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. № 6. P. 3309.

26. *Kahl G.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. № 7. P. 5105.

27. *Mazo R.M., Bearman R.J.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. № 9. P. 6694.

28. *Gazzillo D.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 6. P. 4565.

29. *Hamad E.Z.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 8. P. 3222.

30. *Dijkstra M.* // Phys. Rev. E. 1998. V. 58. № 6. P. 7523.

31. *Louis A.A., Roth R.* // J. Phys., Condens. Matter. 2001. V. 13. L777.

32. *Santos A., López de Haro M.* // Phys. Rev. E. 2005. V. 72. № 1. P. 010501(R).

33. *Gazzillo D., Pastore G., Enzo S.* // J. Phys., Condens. Matter. 1989. V. 1. № 22. P. 3469.

34. *Barrat J.-L., Vos W.L.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 8. P. 5707.

35. *Louis A.A., Finken R., Hansen J.P.* // Phys. Rev. E. 2000. V. 61. № 2. R1028.

36. *Louis A.A.* // Phil. Trans. Roy. Soc. A. 2001. V. 359. № 1782. P. 939.

37. *Hamad E. Z.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. № 12. P. 5599.

38. *Abu-Sharkh B.F., Sunaidi A., Hamad E.Z.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. № 12. P. 5795.

39. *Polson J.M.* // Phys. Rev. E. 1999. V. 60. № 3. P. 3429.

40. *Henderson D., Leonard P.J.* // Physical Chemistry. An Advanced Treatise / Ed. by Eyring H., Henderson D., Jost W. New York; London: Academic, 1971. V. VIIIB. P. 414.

41. *Chiew Y.C.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. № 7. P. 5067.

42. *Chiew Y. C.* // Mol. Phys. 1991. V. 73. № 2. P. 359.

43. *O'Lenick R., Li X. J., Chiew Y. C.* // Mol. Phys. 1995. V. 86. № 5. P. 1123.

44. *Barboy B.* // Chem. Phys. 1975. V. 11. P. 357.

45. *Perram J. W., Smith E. R.* // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 35. P. 138.

46. *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.

47. *Kalyuzhnyi Yu.V., Cummings P.T.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 5. P. 2011.

48. *Malakhov A.O., Brun E.B.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 23. P. 6262.

49. *Sanchez I.C.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 4. P. 908.

50. *Abu-Sharkh B.F.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 25. P. 9437.

51. *Frenkel D., Louis A.A.* // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. № 22. P. 3363.

52. *Biben T., Hansen J.-P.* // Physica. A. 1997. V. 235. P. 142.

53. *Roth R., Evans R., Louis A.A.* // Phys. Rev. E. 2001. V. 64. № 5. P. 051202.

54. *Luna-Barcenas G., Bennett G.E., Sanchez I., Johnston K.P.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. № 24. P. 9971.

55. *Paricaud P., Varga S., Jackson G.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. № 18. P. 8525.

Phase Behavior of Polymer Blends with Nonadditive Hard-Sphere Potential

A. O. Malakhov and V. V. Volkov

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

Abstract—The phase behavior of a binary blend of homopolymers in which macromolecules are composed of tangent hard spheres was studied. The interaction of unlike units is characterized by the contact distance $(1/2)(\sigma_A + \sigma_B)(1 + \Delta)$, where σ_i is the diameter of the ith sphere (unit) and Δ is the nonadditivity parameter. The effect of nonadditivity was taken into account by means of the perturbation theory relative to the additive system ($\Delta = 0$) considered earlier (Polymer Science, **47**, 2146 (2005)) in terms of the Percus–Yevick approximation. The theoretical consideration presented is completely analytical. It was found that a polymer blend experiences phase separation with an increase in pressure; the two-phase region extends with an increase in both the size ratio between the units $\alpha = \sigma_A/\sigma_B$ and the length of the chain per se. Closed phase diagrams were first predicted for athermal mixtures; such diagrams appear at $\Delta < 0$ and certain values of α. It was shown that the thermodynamics of an incompressible mixture of hard-chain molecules at $\alpha = 1$ follows the Flory–Huggins theory with the temperature-independent interaction parameter. Phase separation in polymer solutions with the nonadditive hard-sphere potential was also analyzed.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 6, с. 1113–1120

ТЕОРИЯ, МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 541.64:539.199

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭПОКСИДИРОВАННЫХ ОЛИГОБУТАДИЕНОВ РАЗЛИЧНОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ

© 2007 г. М. М. Соловьев, М. Е. Соловьев, Б. С. Туров

Ярославский государственный технический университет
150023 Ярославль, Московский пр., 88

Поступила в редакцию 10.05.2006 г.
Принята в печать 25.01.2007 г.

Методом молекулярной динамики исследовано температурное поведение и проведен сравнительный анализ эпоксидированных олигобутадиенов *цис*- и *транс*-микроструктуры. В эпоксидированном *транс*-изомере сохраняется вытянутая конформация молекул, в то время как молекулы с эпокси-*цис*-конфигурацей звеньев приобретают конформацию статистического клубка. Обсуждены причины того, что несмотря на большую реакционную способность олигомеров *цис*-микроструктуры, при высоких степенях эпоксидирования активность *цис*-связи в *цис*-блоках ниже, чем в блоках смешанной структуры или в *транс*-блоках.

Гидропероксидное эпоксидирование – перспективное направление модификации жидких ненасыщенных карбоцепных олигомеров [1]. Катализаторами реакции эпоксидирования являются комплексы переходных металлов, например ацетилацетонат молибденила (МоАсАс) [2].

В ранних работах [3–5] были рассмотрены особенности динамического поведения исходных соединений, участвующих в реакции эпоксидирования олигомеров, и механизм образования каталитического комплекса. С точки зрения кинетики указанные процессы отвечают начальной стадии протекания реакции. При достаточно большой конверсии в реакции начинают принимать участие молекулы олигомеров, уже содержащие эпоксигруппы. Известно [6], что наличие эпоксигрупп в молекуле олигомера изменяет характер протекания реакции, что отражается в изменении вероятности эпоксидирования звеньев разной микроструктуры. Поскольку этот эффект обусловлен в первую очередь характером динамического поведения молекул, в данной работе методом молекулярной динамики были исследованы эпоксидированные олигобутадиены *цис*- и *транс*-структуры.

Реакция гидроперекисного эпоксидирования олигобутадиенов проводится в растворителе (обычно в толуоле) при концентрации олигомера в растворе ~20 мас. %. В связи с тем, что молекулы эпоксидированного олигомера содержат звенья, существенно различающиеся по полярности, а следовательно, и по уровню межмолекулярного взаимодействия, при высокой конверсии в растворе в значительном количестве должны присутствовать не только изолированные молекулы олигомера, но и ассоциаты, включающие несколько молекул. В настоящей работе было изучено динамическое поведение не изолированных цепей, а ассоциатов, состоящих из двух молекул эпоксидированных олигомеров.

Метод молекулярной динамики широко применяется в физикохимии полимеров для решения самых разнообразных задач [7, 8]. В зависимости от цели исследования способ вычисления потенциальной энергии атомно-молекулярного ансамбля и алгоритм моделирования термодинамических параметров, которые поддерживаются при наблюдении за системой (постоянство температуры, энергии или давления), могут быть различными [9]. При моделировании макроскопического поведения полимера, например, при расчете вязкости, фазовых равновесий, термодинамических характеристик, желательно иметь максимально возможный (с точки зрения компьютерных ресурсов) ансамбль молекул. Это достигается путем использования потенциальных функций, упроща-

E-mail: kosin@list.ru (Соловьев Михаил Михайлович).

ющих детали движения системы в микроскопическом масштабе: используются потенциальные функции "объединенных атомов" (несколько атомов, например группа CH_2, рассматриваются как один атом), валентные взаимодействия описываются гармоническими потенциалами, все невалентные взаимодействия описываются потенциалами типа "6–12" и т.п.

В данном случае удается моделировать полимерные расплавы, включающие тысячи атомов [10, 11]. При этом использование периодических граничных условий позволяет теоретически рассматривать размер ансамбля как неограниченный. Иная ситуация возникает, когда целью моделирования является изучение химического процесса или динамики локальных структур типа межмолекулярных комплексов или ассоциатов. Тогда необходимо использовать потенциальные функции, описывающие молекулу с максимально возможной точностью, и чем более подробно описание, тем более достоверен результат моделирования. Для таких систем применяют наборы подробных потенциальных функций, использующиеся при конформационном анализе малых органических молекул, а если становится существенным перераспределение электронной плотности, то расчет энергии на каждом шаге интегрирования уравнений движения производят квантово-химическим методом [12]. Указанные методы расчета требуют затрат больших компьютерных ресурсов, что не позволяет изучать большие ансамбли молекул. Однако часто в этом нет необходимости. Химические процессы в большинстве случаев локальны, так что даже моделируя комплекс из двух или нескольких молекул в вакууме, можно получить ценную информацию о механизме химического процесса. Влияние "дальнего окружения" в необходимых случаях можно учесть эффективно, изменяя параметры потенциальных функций. Вместе с тем следует иметь в виду, что при моделировании системы при нулевом давлении температурные переходы, связанные с разрушением межмолекулярных комплексов, оказываются заниженными по температуре на 150–200 K по сравнению с наблюдаемыми при нормальном давлении [13]. Поэтому смысл имеет не абсолютное значение температуры перехода, а относительное, например, при сравнении температур переходов соединений, различающихся по химической структуре.

В настоящей работе для моделирования применяли алгоритм молекулярной динамики с заданной постоянной температурой системы и атом-атомными потенциальными функциями силового поля метода молекулярной механики в параметризации MM+, представляющей собой универсальный полноатомный набор потенциальных функций. Метод показал хорошую сходимость при конформационном анализе малых органических молекул [12]. Ниже кратко описаны основные потенциальные функции.

1. Валентные взаимодействия. Для потенциальной энергии растяжения валентных связей использовано разложение до кубического члена

$$E_{\text{str}} = \sum_{\text{связи}} Kbs((r-r_0)^2 + Cbs(r-r_0)^3), \qquad (1)$$

где *Kbs* и *Cbs* – коэффициенты, определяемые типом связи.

Для потенциальной энергии деформации валентных углов использовано разложение, включающее квадратичный член и ангармоническую поправку шестого порядка

$$E_{\text{bend}} = \sum_{\text{углы}} Kbb((\theta-\theta_0)^2 + Sbb(\theta-\theta_0)^6) \qquad (2)$$

Здесь *Kbb* и *Cbb* – коэффициенты, определяемые типом атомов, образующих валентный угол.

Поправка, учитывающая изменение энергии валентной связи при изменении угла (поправка изгиб–растяжение), находится по формуле

$$E_{\text{str–bend}} = \sum_{\text{углы}} Kbsb(\theta-\theta_0)_{ikj}((r-r_0)_{ik} + (r-r_0)_{jk}), \qquad (3)$$

в которой коэффициент *Kbsb* и индексы *i*, *j*, *k* отвечают типу атомов, образующих валентный угол.

Для атомов в sp^2-гибридизации вычисляется также энергия внеплоскостных деформаций центрального атома в гармоническом приближении.

Для расчета энергии внутреннего вращения используется формула, включающая три члена

разложения функции энергии в ряд Фурье по косинусам:

$$E_{\text{tor}} = \sum_{\text{углы}} \left(\frac{V_1}{2}(1 + \cos\varphi) + \frac{V_2}{2}(1 + \cos 2\varphi) + \frac{V_3}{2}(1 + \cos 3\varphi) \right), \quad (4)$$

где параметры V_1, V_2, V_3 определяются типом атомов, образующих двугранный угол.

2. Невалентные взаимодействия. Функцией силового поля для ван-дер-ваальсовых взаимодействий служит потенциал "6-exp", включающий степенной и экспоненциальный члены. Степенная функция описывает притяжение атомов на больших расстояниях, а экспоненциальная – отталкивание на близких расстояниях:

$$E_{\text{VDW}} = \sum_i \sum_j \varepsilon(290000 e^{-12.5R} - 2.25 R^{-6}) \quad (5)$$

Здесь $R = \dfrac{r_{ij}}{R_i^* + R_j^*}$, ε – параметр, характеризующий глубину "потенциальной ямы", R_i^* и R_j^* – значения ван-дер-ваальсовых радиусов, а суммирование производится по всем парам валентно не связанных атомов.

На коротких расстояниях ($R < 3.311$) вместо формулы (5) используется потенциал

$$E_{\text{VDW}} = \sum_i \sum_j \varepsilon R^{-2} \quad (6)$$

Энергия электростатических взаимодействий вычисляется на основании дипольных моментов полярных связей по уравнению

$$E_{\mu\mu} = \sum_i \sum_j \frac{\mu_i \mu_j}{D_\mu r_{ij}^3}(\cos\chi - 3\cos\alpha_i \cos\alpha_j), \quad (7)$$

где μ_i, μ_j – дипольные моменты взаимодействующих связей, r_{ij} – расстояние между центрами связей, D_μ – эффективная диэлектрическая проницаемость среды, χ – угол между направлениями векторов дипольных моментов, α_i и α_j – углы, которые образуют векторы дипольных моментов с вектором, соединяющим середины связей.

При интегрировании с постоянной температурой полная энергия в процессе численного решения уравнений движения не сохраняется постоянной. Постоянство температуры или изменение ее во времени по заданному режиму достигается путем периодической перенормировки скоростей атомов системы. В настоящей работе использовали следующий режим изменения температуры в процессе интегрирования уравнений движения: нагревание с постоянной скоростью до некоторой заданной температуры T_i; выдержка при постоянной температуре T_i, в процессе которой осуществлялся сбор данных по координатам атомов; нагревание до следующей температуры T_{i+1}; выдержка при этой температуре и т.д. В процессе нагревания от температуры T_i до T_{i+1} значения скоростей атомов через каждые p_h шагов интегрирования умножаются на постоянный множитель

$$\lambda_h = \sqrt{\frac{T + \Delta T}{T}} \quad (8)$$

Здесь T – текущее значение температуры, ΔT – инкремент изменения температуры, а значение p_h вычисляется по формуле

$$p_h = \frac{t_h}{\Delta t} \frac{\Delta T}{(T_{i+1} - T_i)}, \quad (9)$$

где t_h – время нагревания от температуры T_i до T_{i+1}, Δt – шаг интегрирования уравнений движения.

После каждой перенормировки средняя кинетическая энергия молекулярной системы $\langle E_k \rangle$ возрастает в λ_h^2 раз, что в соответствии с термодинамическим соотношением (10) эквивалентно повышению температуры:

$$T = \frac{2\langle E_k \rangle}{3Nk} \quad (10)$$

(N – количество атомов в системе, k – постоянная Больцмана).

Таким образом температура повышается, пока не достигнет заданного значения T_{i+1}, при котором производится интегрирование в течение заданного времени, в процессе чего собирают данные для последующего статистического анализа. Чтобы уменьшить флуктуации температу-

Таблица 1. Энергии межмолекулярного взаимодействия $E_{ММВ}$, ассоциатов эпоксидированных и неэпоксидированных олигомеров

Олигомер	Значения $E_{ММВ}$ (кДж/моль) для конфигурации двойной связи в олигомере	
	цис-	*транс-*
Эпоксидированный	29.58	35.36
Неэпоксидированный	26.21	32.37

Таблица 2. Значения минимума энергии ММВ олигомера в вакууме и в толуоле, соответствующие расстояниям между атомами порядка 10^{-10} м

Расстояние	Значения $E_{ММВ}$ (кДж/моль) для конфигурации двойной связи в олигомере	
	цис-	*транс-*
D1	19.86/20.04	23.34/23.29
R1	4.21/4.205	4.26/4.14
O1	4.83/4.75	2.92/2.82
O2	3.32/3.07	6.01/6.20
O3	10.05/9.61	12.20/12.61

Примечание. В числителе – в вакууме, в знаменателе – в толуоле.

ры при поддержании ее постоянного значения, при интегрировании в период сбора используется способ перенормировки скоростей атомов, предложенный в работе [14] (термостат Берендсена). Суть алгоритма состоит в описании процесса релаксации температуры к заданному значению T_{i+1} дифференциальным уравнением первого порядка

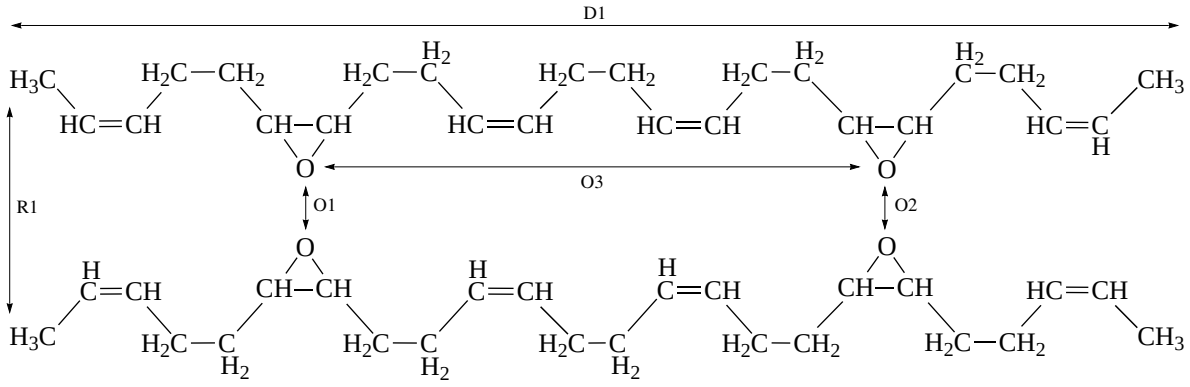
$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_{i+1} - T}{\tau}, \qquad (11)$$

где τ – время релаксации (характерное время взаимодействия системы с термостатом). При этом после каждого j-го шага интегрирования на стадии выдержки системы при постоянной температуре T_{i+1} скорость атомов v_j перенормируется в соответствии с выражением

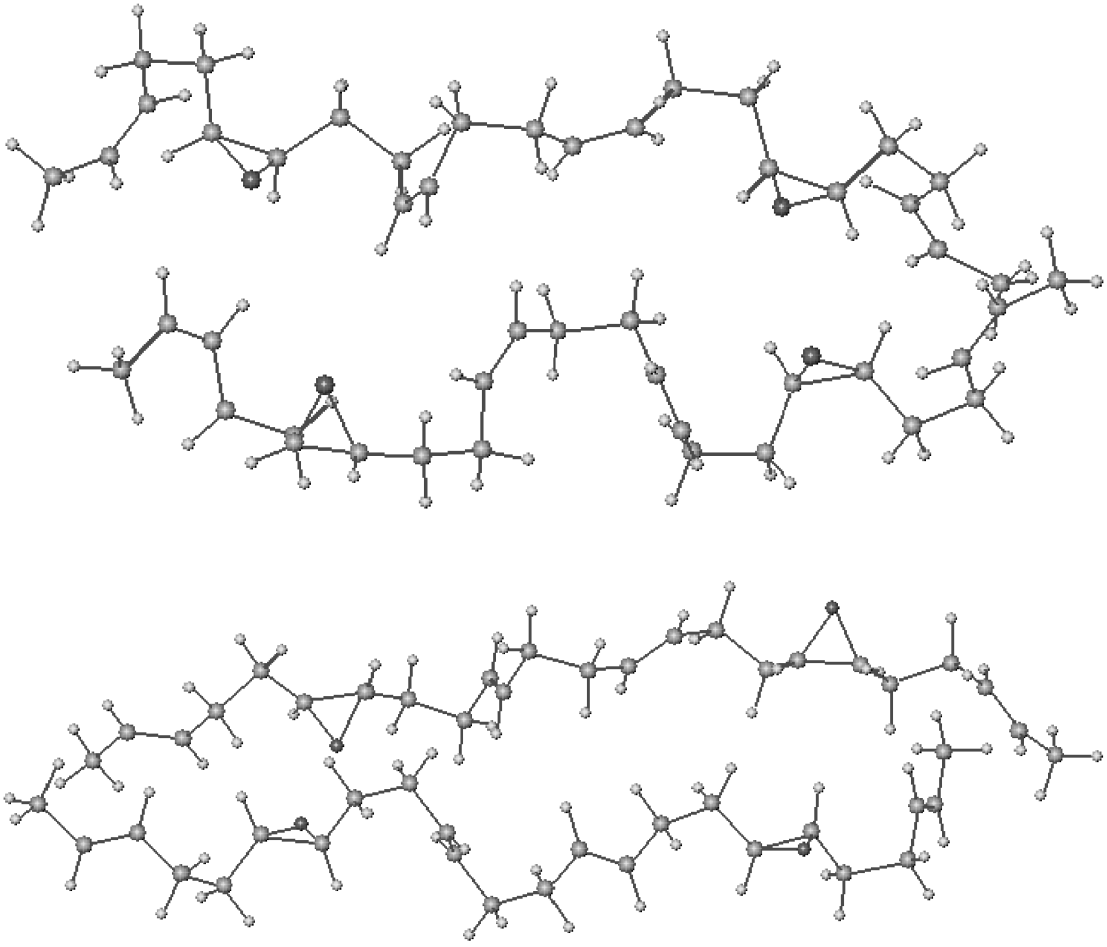
$$v'_j = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau}\left(\frac{T_{i+1}}{T_j} - 1\right)\right]^{1/2} v_j \qquad (12)$$

При рациональном выборе параметра τ система на стадии сбора данных при интегрировании находится в состоянии, соответствующем термодинамическому равновесию. В настоящей работе время выдержки ансамбля при постоянной температуре составляло 1–2 нс. Подбор параметра τ осуществляли в зависимости от температуры таким образом, чтобы сохранить преимущественное распределение кинетической энергии по внутренним степеням свободы. В этом случае по результатам анализа молекулярно-динамической траектории вычисляли равновесные значения межатомных расстояний при данной температуре.

Для рассмотрения были приняты ассоциаты из двух шестизвенных молекул олигобутадиена, из которых два звена содержали эпоксидную группу. Для жидких каучуков такое содержание эпоксидированных звеньев является большим. На практике степень их эпоксидирования не превышает 30%. Для исследования выбраны следующие расстояния: O1 и O2 (расстояния между атомами кислорода разных молекул), O3 (расстояние между атомами кислорода внутри одной молекулы), D1 (расстояние между концами одной молекулы) и R1 (расстояние между концами разных молекул).



В минимуме энергии конформация молекул в ассоциатах имеет вид двух вытянутых цепей:



Атомы кислорода эпоксидных групп расположены в конформациях, благоприятных для межмолекулярного диполь-дипольного взаимодействия. Чтобы оценить, какой вклад это взаимодействие дает в общую энергию межмолекулярных взаимодействий ассоциата $E_{\text{ММВ}}$, кроме полной потенциальной энергии, были вычислены потенциальные энергии каждой из взаимодействующих молекул в отдельности в конформации, соответствующей минимуму потенциальной энергии ассоциата, и аналогичный расчет был проведен для молекул в тех же конформациях, но без эпоксидных групп (эпоксигруппы заменены двойными связями). Энергию межмолекулярных взаимодействий, приходящуюся на одну молекулу олигомера, находили по формуле

$$E_{\text{ММВ}} = \frac{1}{2}(E_1 + E_2 - E_{1+2}), \qquad (13)$$

где E_1 и E_2 – энергии изолированных молекул в конформациях, соответствующих минимуму энергии комплекса, E_{1+2} – энергия комплекса.

Результаты расчета приведены в табл. 1. Как видно, вклад эпоксидных групп в общую энергию межмолекулярных взаимодействий ассоциата не слишком велик. Основную роль играет ван-дерваальсово взаимодействие углеводородных фрагментов, составляющих большинство взаимодействующих атомов. Из таблицы видно также, что олигомеры с *транс*-конфигурацией двойных связей имеют несколько более высокое значение $E_{\text{ММВ}}$.

Поскольку в работе исследована динамика ассоциатов в вакууме, возникает вопрос, насколько наличие растворителя в реальной системе может изменить $E_{\text{ММВ}}$ и конформацию молекул в ассоциате. Логично предположить, что это влияние не должно быть слишком существенным, поскольку используется неполярный растворитель, и, как

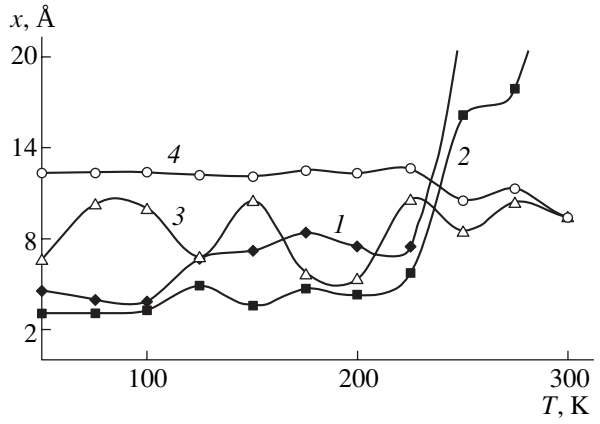


Рис. 1. Температурные зависимости средних расстояний *x* между атомами кислорода эпоксигрупп: *1* – O1 (*цис*), *2* – O1 (*транс*), *3* – O3 (*цис*), *4* – O3 (*транс*).

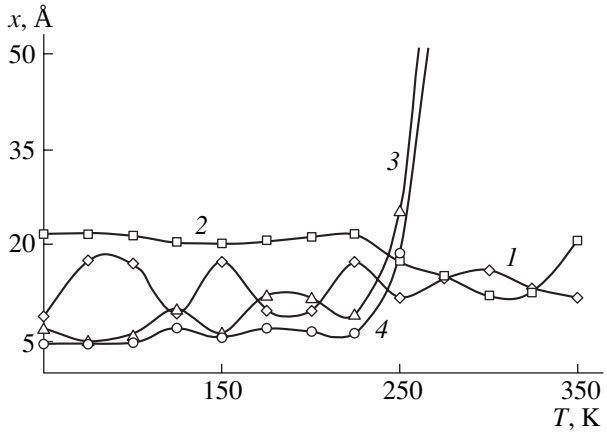


Рис. 2. Температурные зависимости средних расстояний *x* между концевыми атомами углерода: *1* – D1 (*цис*), *2* – D1 (*транс*), *3* – R1 (*цис*), *4* – R1 (*транс*).

установлено выше, вклад в общую энергию ММВ полярных эпоксидных групп не слишком велик. Чтобы оценить роль растворителя, были созданы комплексы, включающие две молекулы эпоксидированного олигомера и 64 молекулы растворителя – толула. Такое соотношение приблизительно отвечает реальной концентрации олигомера в растворе. Была проведена минимизация энергии комплексов, состоящих из ассоциированных молекул эпоксидированного олигомера в растворителе, и затем вычислена энергия ММВ олигомера по формуле (13). Полученные значения $E_{ММВ}$ составили для эпоксидированного *цис*-олигомера 29.9 кДж/моль, для эпоксидированного *транс*-олигомера – 34.34 кДж/моль. Это показывает, что наличие растворителя несущественно изменяет $E_{ММВ}$, несколько увеличивая ее для *цис*-олигомера и уменьшая для олигомера с *транс*-конфигурацией двойных связей. Не слишком сильно изменяется в присутствии растворителя и расстояние между атомами в выбранных группах в минимуме энергии (табл. 2). Для *цис*-олигомера в присутствии растворителя все расстояния уменьшаются, тогда как для *транс*-олигомера, наоборот – увеличиваются, что согласуется с влиянием растворителя на $E_{ММВ}$.

Приведенные оценки позволяют допустить, что при молекулярно-динамическом моделировании распределение конформаций исследуемых ассоциатов в вакууме не должно существенно отличаться от такового в присутствии толуола. Для полиоксиметилена, который является достаточно близким по уровню межмолекулярных взаимодействий к рассматриваемым в настоящей работе системам, распределение конформаций по данным молекулярно-динамического моделирования в расплаве также незначительно отличается от такового в вакууме [15].

В результате моделирования были получены молекулярно-динамические траектории для каждого ансамбля при разной температуре. На основе полученных данных строили графики зависимости средних расстояний от температуры и определяли временные зависимости расстояний между атомами при постоянных температурах.

На рис. 1 и 2 представлены температурные зависимости средних расстояний между выбранными группами атомов для *цис*- и *транс*-олигомеров. Как видно, для олигомеров обоих типов разрушение межмолекулярного ассоциата происходит вблизи 250 K, причем ассоциат молекул с двойными связями звеньев в *цис*-конфигурации разрушается несколько раньше. Как уже отмечалось выше, абсолютное значение температуры перехода в данном случае занижено по сравнению с соответствующим значением для реальной системы, и смысл имеет только относительное различие.

Конфигурация звеньев в цепи значительно отражается на характере динамического поведения молекул в ассоциате. В эпоксидированном *транс*-олигомере сохраняется вытянутая конформация молекул вплоть до температуры, при которой комплекс разрушается, в то время как в *цис*-изомере происходит достаточно сильная флуктуация межатомных расстояний как внутри молекулы,

так и между молекулами. Ассоциат *цис*-олигомера достаточно легко переходит в состояние клубка, для которого характерны сильные флуктуации конформаций (что выражается в виде сильных колебаний на температурных зависимостях расстояний). При этом в *транс*-изомере межмолекулярные взаимодействия эпоксигрупп сохраняются неразрушенными практически до начала полного разрушения комплекса, тогда как в *цис*-изомере межмолекулярные взаимодействия эпоксигрупп уже при температуре порядка 150 K разрушаются, и в процессе флуктуаций происходит периодическое разрушение межмолекулярных взаимодействий эпоксигрупп и переход от межмолекулярного к внутримолекулярному взаимодействию. Механизм разрушения ассоциатов, при котором межмолекулярные взаимодействия полярных фрагментов сначала трансформируются во внутримолекулярные, при том, что сам комплекс поддерживается вследствие ван-дер-ваальсовых взаимодействий углеводородных фрагментов, ранее отмечался и для бутадиен-нитрильных сополимеров [16].

Таким образом, эпоксидированный *транс*-олигобутадиен характеризуется более высокой стабильностью межмолекулярных взаимодействий, что объясняет практически наблюдаемое поведение указанных олигомеров, в частности тот факт, что эпоксидированные *транс*-олигомеры имеют значительно большую вязкость по сравнению с *цис*-олигомерами. Вследствие этого получение *транс*-олигомеров с большими степенями эпоксидирования достаточно затруднительно.

В ходе молекулярно-динамического эксперимента обнаружено, что молекулы *транс*-олигомера дольше сохраняют вытянутую конформацию, в то время как *цис*-изомеры олигобутадиена сворачиваются в статистический клубок уже при низких температурах. При более высоких температурах *транс*-изомеры не сворачиваются, а складываются пополам. Подобное поведение молекул в ассоциатах согласуется с результатами моделирования динамики индивидуальных неэпоксидированных олигодиенов [3–5].

Полученные результаты позволяют объяснить экспериментальные данные, приведенные в работе [6] для эпоксидированного олигопентенилена различной структуры. При малых конверсиях *цис*-олигомеры эпоксидируются быстрее вследствие того, что у них выше интенсивность локальной динамики и меньше диффузионные ограничения. Следовательно, скорость эпоксидирования связана не только с реакционной способностью двойных связей в звеньях разной конфигурации, но и с локальной вязкостью олигомеров, различающихся микроструктурой. Однако, как было обнаружено в эксперименте, при высоких конверсиях с большей вероятностью начинают эпоксидироваться *транс*-звенья. Тем не менее, исходный *цис*-олигомер имеет большую подвижность, поэтому начальная скорость эпоксидирования у него выше. Но вследствие того, что уже в эпоксидированном *цис*-олигомере осуществляется большая свобода локальных движений, он быстро приобретает свернутую конформацию; при этом полярные эпоксигруппы близко расположенных звеньев взимодействуют друг с другом и затрудняют диффузию катализатора и эпоксидирующего агента к соседним неэпоксидированным звеньям. В результате при больших степенях эпоксидирования активность *цис*-связи в *цис*-блоках ниже, чем в блоках смешанной структуры и *транс*-связи в *транс*-блоках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Могилевич М.М., Туров Б.С., Морозов Ю.П., Уставщиков Б.Ф.* Жидкие углеводородные каучуки. М.: Химия, 1983.
2. *Кошель Н.А., Сапунов В.Н., Туров Б.С., Попова В.В., Уставщиков Б.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 11. С. 2411.
3. *Соловьев М.М., Соловьев М.Е.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 11. С. 2009.
4. *Соловьев М.М., Соловьев М.Е.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. № 7. С. 27.
5. *Соловьев М.М., Туров Б.С., Соловьев М.Е.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 343.
6. *Соловьева М.Г., Буданов Н.А., Кошель Н.А., Шапиро Ю.Е., Туров Б.С.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1734.
7. *Балабаев Н.К., Даринский А.А., Неелов И.М., Лукашева Н.В., Emri I.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 7. С. 1228.
8. *Халатур П.Г., Хохлов А.Р.* // Соросовский образоват. журн. 2001. Т. 7. № 8. С. 37.

9. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 2002.

10. *Brown D., Clarke J.H., Okuda M., Yamazaki T.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 1684.

11. *Lee S., Lee J.G., Lee H., Mumby S.J.* // Polymer. 1999. V. 40. P. 5137.

12. *Соловьев М.Е., Соловьев М.М.* Компьютерная химия. М.: СОЛОН-Пресс, 2005.

13. *Королев Г.В., Ильин А.А., Соловьев М.Е., Срыбный А.В., Могилевич М.М., Евплонова Е.С.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 11. С. 1947.

14. *Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gun-steren W.F., di Nola A., Haak J.R.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 3684.

15. *Neyertz S., Brown D.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. P. 9725.

16. *Соловьев М.Е., Гопцев А.В., Иржак В.И.* // Докл. РАН. 2002. Т. 384. № 2. С. 1.

A Molecular Dynamics Study of Epoxidized Oligobutadienes with Different Microstructures

M. M. Solov'ev, M. E. Solov'ev, and B. S. Turov

Yaroslavl State Technical University,
Moskovskii pr. 88, Yaroslavl, 150023 Russia
e-mail: kosin@list.ru

Abstract—The thermal behavior of epoxidized oligobutadienes with cis and trans microstructures was studied and their comparative analysis was performed by means of molecular dynamics simulation. The extended conformation is retained in the epoxidized *trans*-isomer, whereas molecules with the cis arrangement of epoxide units acquire the random-coil conformation. The reasons behind the fact that the activity of the cis bond in *cis*-blocks is lower than in mixed or *trans*-blocks, although the oligomer with the cis microstructure has a higher reactivity, are discussed.

Высокомолекулярные соединения
Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 6, с. 1121–1125

УДК 541.64:547.551

О НАЛИЧИИ РАЗВЕТВЛЕНИЙ В ПОЛИАНИЛИНОВЫХ ЦЕПЯХ

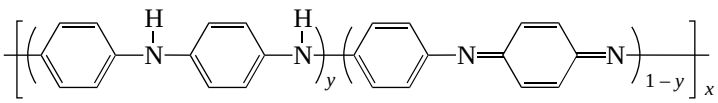
© 2007 г. А. А. Матнишян, Т. Л. Ахназарян

Ереванский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений
375031 Ереван, ул. Саркисяна, 5а

Поступила в редакцию 07.06.2006 г.
Принята в печать 26.12.2006 г.

Синтез полианилина окислением анилина бисульфатом аммония в воде и в муравьиной кислоте контролировали потенциометрически по выходу и изменению электропроводности полимера. Установлены три основные стадии процесса: накопление олигомерных хинониминов, рост цепи, который осуществляется присоединением анилина к хининиминным группам, и постполимеризация. Выделены олигомерные промежуточные продукты – замещенные хинонимины. На основании анализа ИК- и ЯМР-спектров выявлены три- и тетразамещенные ароматические группы и феназиновые структурные единицы в цепи полианилина.

Полианилин в качестве дешевого полупроводникового материала нашел применение в электротехнике, электронике, оптике и других областях [1, 2]. Однако полимеры анилина, полученные различными группами исследователей, значительно отличаются электропроводностью, растворимостью, структурной неоднородностью, молекулярно-массовым распределением, конформацией, термостабильностью и целым рядом других характеристик [3–5]. С химической точки зрения такие различия в свойствах полианилина можно понять, если учесть, что при окислении анилина и других ароматических аминов даже в мягких условиях протекает более десятка реакций [6–8]. Образующиеся при этом побочные продукты активны в процессах дальнейшей поликонденсации и, как правило, встраиваются в полимерную цепь, образуя множество структурных неоднородностей (дефектов), которые трудно поддаются количественной оценке и сильно влияют на свойства конечного продукта [4, 7]. Микроструктурные особенности ароматических полиаминов практически не исследованы. Принятая в настоящее время линейная структура полианилина



не отражает все те неоднородности, которые влияют на его свойства.

В этом сообщении мы обсуждаем возможные пути образования разветвленной структуры полианилина.

E-mail: hakob_m@yahoo.com, hakobm@rambler.ru (Матнишян Акоп Агаронович).

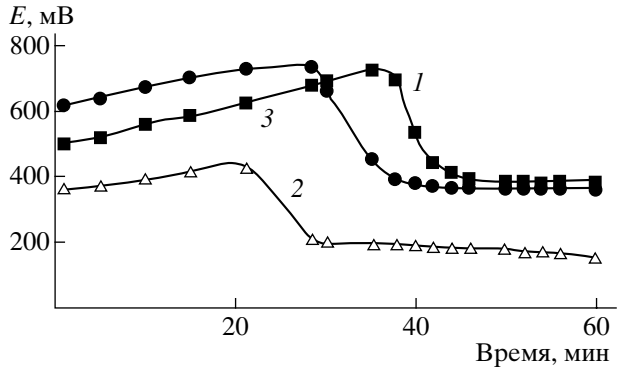


Рис. 1. Изменение во времени окислительного потенциала реакционной среды при осуществлении процесса в воде (*1*), в муравьиной кислоте (*2*) и в воде в присутствии 0.2 г/л полианилина (*3*). Здесь и на рис. 2–4 концентрация анилина 0.13 моль/л, персульфата аммония 0.08 моль/л.

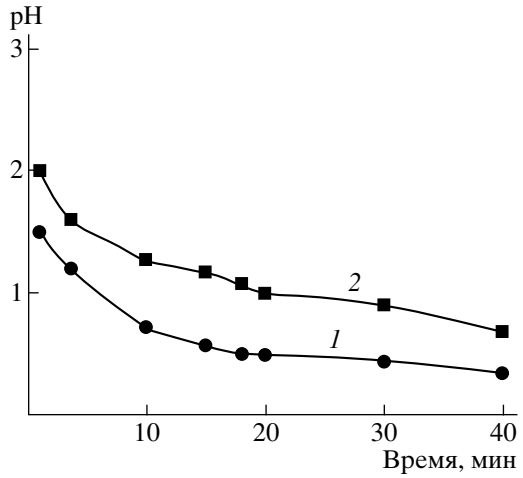


Рис. 2. Изменение кислотности реакционной среды; исходное значение pH 1.7 (*1*) и 2.5 (*2*).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анилин квалификации "х.ч." перегоняли под вакуумом; бисульфат аммония квалификации "х.ч." использовали без дополнительной очистки. Синтез полианилина проводили при концентрации анилина 0.13 моль/л и бисульфата аммония 0.08 моль/л в 0.1 М и 0.05 М соляной кислоте или в муравьиной кислоте при 5°C по методике [7]. Потенциометрические измерения в воде осуществляли с использованием платинового индикаторного электрода в сочетании с каломельным электродом сравнения, кинетические измерения в муравьиной кислоте – на платиновом электроде с использованием стеклянного электрода сравнения в буферном растворе, содержащем 100 г/л муравьинокислого лития на приборе "Иономер ФТ-74". Температурные профили процесса получали, измеряя температуру реакции в термостате. Полианилин после реакции фильтровали, промывали метанолом, водой, обрабатывали 0.5 М раствором аммиака в течение 10 ч, промывали водой и сушили 7 ч при 50°C. Для получения лейкоэмеральдиновой формы полимера образцы дополнительно обрабатывали 1 М раствором гидразина в воде в течение 24 ч, промывали водой и сушили в инертной атмосфере. Выход рассчитывали как отношение количества образовавшегося полианилина к количеству взятого анилина. ИК-спектры продуктов окислительной поликонденсации снимали для эмеральдиновой формы полимера в таблетках с KBr или для пленок на Фурье спектрометре "Perkin-Elmer 1600", для порошков – методом нарушенного полного внутреннего отражения с кристаллом ZnSe (ATR-FTIR) на приборе "Nicolet/NEXUS".

Образцы для измерения относительного сопротивления полимера по ходу синтеза готовили нанесением 0.5 мл реакционной суспензии на медные электроды на ПЭ и сушили 24 ч при 25°C и 4 ч при 50°C.

ТСХ реакционных продуктов проводили на пластинах Силуфол. Для препаративных целей олигомерные продукты разделяли хроматографически на стеклянной колонке с окисью алюминия смесью ацетон : толуол = 1 : 1.

Кинетические исследования осуществляли также на модифицированном приборе ЭПР (Институт химической физики РАН, Москва) с рабочей частотой 9.4 ГГц, с частотой модуляции 100 кГц, амплитуда модуляции составляла 0.3 Гц. Охлажденные до 0°C равные объемы свежих растворов (0.3 моль/л) анилина и персульфата аммония (0.3 моль/л) в муравьиной кислоте смешивали в кварцевой ампуле за 10–15 с, помещали в резонатор ЭПР и выполняли измерения при 25°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование кинетики окислительной поликонденсации анилина в воде и муравьиной кислоте потенциометрическими, термохимическими методами позволило установить три основные стадии реакции. На первой стадии процесса до об-

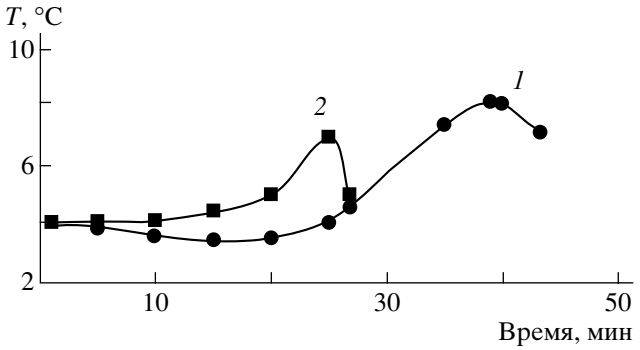


Рис. 3. Температурный профиль реакции в воде (*1*) и в муравьиной кислоте (*2*).

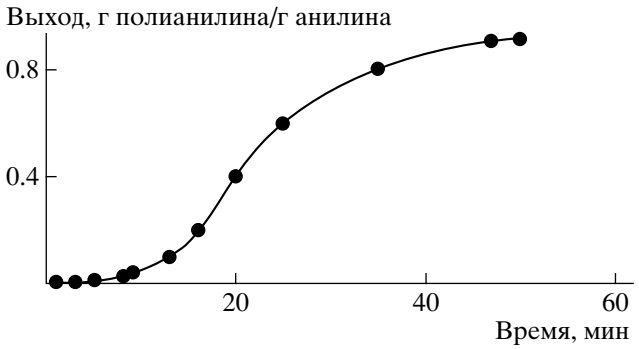


Рис. 4. Зависимость относительного выхода полианилина от времени реакции.

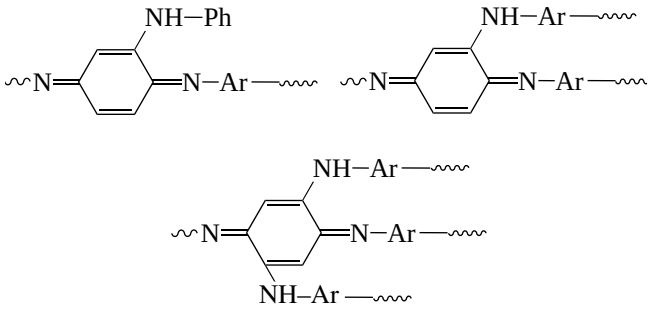
разования нерастворимых продуктов потенциал среды меняется слабо (рис. 1), а pH падает (рис. 2). На этой стадии в водной среде хроматографически зафиксировано образование более шести продуктов, из которых нам удалось выделить и идентифицировать, кроме обнаруженного ранее N-фенил-1,4-бензохинондиимина [8], и другие промежуточные продукты – 2,5-дианилино-N-фенилбензохинондиимин (тетрамер) с $T_{пл}$ = 162°C, 2,5-дианилино-N,N-дифенилбензохинондиимин (пентамер) с $T_{пл}$ = 238°C [6], а также в муравьиной кислоте 2-аминодифениламин с $T_{пл}$ = 78°C. Скорость выделения протонов уменьшается в конце этого процесса (рис. 2) и увеличивается ММ олигомерных продуктов. В конце первой стадии появляется сигнал ЭПР и резко возрастает до максимального значения, которое совпадает с максимумом окислительного потенциала (рис. 1). На этой слабо эндотермической стадии образуются полизамещенные производные хинониминов, в УФ-спектрах появляется характерное поглощение в области 420 нм [9]. Полизамещенные хинонимины, по-видимому, формируются и на начальной стадии электрохимического окисления анилина. Этим можно объяснить экспериментальные результаты работы [10], в которой показано, что на начальной стадии синтеза полианилина на электроде расходуется порядка восьми электронов на моль осаждаемого продукта, вместо двух, как следует из уравнения реакции.

Полученные хинонимины, а также эмеральдин и пернигроанилин реагируют с анилином в кислых средах с выделением тепла и уменьшением окислительно-восстановительного потенциала образующихся продуктов. Скорость этого процесса сравнима со скоростью поликонденсации анилина под действием персульфатов, она увеличивается с повышением концентрации протонов. Исходя из приведенных результатов можно предположить, что рост цепи происходит присоединением анилина к хинониминным группам, сопровождаемым экзотермическим эффектом (рис. 3). На этой стадии выход полимера увеличивается экспоненциально (рис. 4), а окислительный потенциал реакционной среды слабо меняется до полного расходования окислителя, затем резко падает при избытке анилина (рис. 1). На стадии роста цепи сопряжения электропроводность полимера возрастает и достигает своего максимального значения в конце второй стадии. Далее начинается процесс постполимеризации с медленным увеличением выхода, уменьшением окислительно-восстановительного потенциала реакционной среды и электропроводности (рис. 1 и 4).

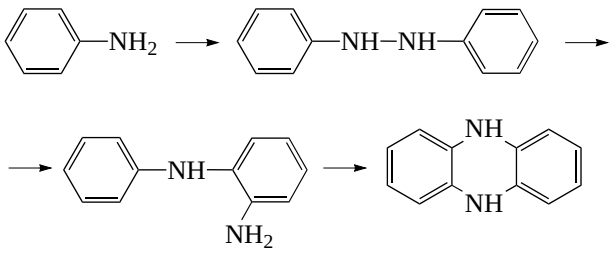
Анализ ИК-спектров полимеров показал, что наряду с поглощением внеплоскостных деформационных колебаний C–H *n*-замещенного ароматического ядра в области 830 $см^{-1}$ в спектрах наблюдаются поглощения в областях 790 и 880 $см^{-1}$ в сочетании с поглощением 1111–1117 $см^{-1}$. Для валентных колебаний связей C–C обнаружено поглощение при 1630 $см^{-1}$, что свойственно и три- и тетразамещенным ароматическим группам [11, 12]. Двойной пик поглощения связи C–N в областях 615 и 1232 $см^{-1}$ и поглощение связи C=N в области 1340–1350 $см^{-1}$ также характерны и для 1,2,4- и 1,2,4,5-замещенных ароматических производных. Надо отметить, что поглощение при 1620, 1345, 1115 и 850 $см^{-1}$ наблюдается и для феназиновых циклов [12]. Интенсивность пиков полизамещенных ароматических колец увеличивается для полимеров, полученных при более высо-

ких значениях pH, в то время как интенсивность поглощения, характерная для *n*-замещенного ароматического ядра в области 830 $см^{-1}$, в тех же условиях падает. Такая же закономерность имеет место при повышении температуры синтеза в пределах 0–45°C. Более того, при высоких значениях ММ полианилина доля концевых монозамещенных ароматических ядер сильно уменьшается, однако поглощение при 740 и 690 $см^{-1}$ четко проявляется даже в нерастворимых высокомолекулярных фракциях. ММ, рассчитанная по соотношению интенсивностей I_{820}/I_{690}, на порядок ниже истинных значений (3×10^4) [4], что свидетельствует о наличии в макромолекуле дополнительных концевых фенильных ядер.

Литературные данные спектров ЯМР ^1H полианилина неоднозначны. В растворе ДМСО зарегистрирован широкий синглет ароматических протонов в области 7.4–6.7 м.д. [13], а в метансульфокислоте в этой области обнаружено более шести групп пиков и широкий синглет аминных протонов в интервале 3.4–4.4 м.д. [14]. Следует отметить, что в *о*-замещенных диаминах и хининиминах поглощение протонов группы N–H смещается в область 6.8–6.9 м.д. [12]. Исходя из полученных результатов и анализа литературы, можно предложить наличие следующих типов разветвлений в цепи полианилина:



Наличие различных полизамещенных ароматических ядер в полимерной цепи не исключается по данным спектров ЯМР ^1H, ЯМР ^{13}C и ЯМР ^{14}N, приведенных в работах [15, 16]. Убедительное подтверждение наших результатов мы нашли в работе [15], где показана возможность присоединения пирролидина и N-метилпирролидона к хининиминной группе полимерной цепи в процессе растворения и обнаружены феназиновые структуры при нагревании полианилина [16]. Формирование феназинов легко происходит при окислении *о*-диаминов [12]:



Поэтому можно предположить, что феназиновые группы изначально присутствуют в структуре полимера и образуются при окислении *о*-замещенных аминов в процессе синтеза. При термообработке полианилина их количество увеличивается. Подтверждением этому служит то, что на начальной стадии поликонденсации из реакционного раствора в муравьиной кислоте нам удалось выделить до 12% *о*-аминодифениламина – продукта семидиновой перегруппировки гидразобензола. Наличие циклических структур в полианилине, в том числе феназиновых групп, предполагалось и ранее [17, 18].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Saxena V., Malhotra B.D.* // Current Appl. Phys. 2003. V. 3. P. 293.
2. *Wessling B., Skotheim I.* Handbook of Conducting Polymers. New York: Marcel Dekker, 1998.
3. *MacDiarmid A.G., Zhou Y., Feng J.* // Synth. Met. 1999. V. 100. № 1. P. 131.
4. *Neoh K.G., Kang E.T.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 16. P. 6777.
5. *Stejskal J., Gilbert R.G.* // Pure Appl. Chem. 2002. V. 74. № 5. P. 857.
6. *Goldschmidt S., Strohmenger T.* // Ber. 1922. B. 55. S. 3216.
7. *Матнишян А.А., Ахназарян Т.Л.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 12. С. 2004.
8. *Yen Wei, Xun Tag, Yan Sun* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1989. V. 27. P. 2385.
9. *Gospodinova N., Terlemezyan L.* // Prog. Polym. Sci. 1998. V. 23. P. 1443.
10. *Sheng-Yun Cui, Su-MoonPark* // Synth. Met. 1999. V. 105. № 2. P. 91.
11. *Dyer J.R.* Applications of Absorption Spectroscopy. New York: Enclewood Cliffs, 1969.

12. *Xin-Gui Li, Mei-Rong Huang, Yuliang Yang* // Polymer. 2001.V. 42. № 9. P. 4099.

13. *Yen Wei, Ramakrishnan Hariharan, Sandeep A. Patel* // Macromolecules. 1990. V. 23. № 3. P. 158.

14. *Vijayan M., Triweddi D.C.* // Synth. Met. 1999. V. 107. № 1. P. 57.

15. *Tanya L. Young, Matthew P. Espe* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 21. P. 5565.

16. *Raji Mathew, Dali Yang, Benjamin R. Mattes, Matthew P. Espe* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 20. P. 7575.

17. *Jozefowicz M., Belogrey G., Buvet R.* // C. r. Acad. Sci. 1965. V. 260. P. 2037.

18. *Берлин А.А., Лиогонький Б.И., Зеленецкий А.Н.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. С. 225.

On the Presence of Branching in Polyaniline Chains

A. A. Matnishyan and T. L. Akhnazaryan

Yerevan Research Institute of Optical Physical Measurements,
ul. Sarkisyana 5a, Yerevan, 375031 Armenia
e-mail: hakob_m@yahoo.com

Abstract—The synthesis of polyaniline via the oxidation of aniline with ammonium bisulfate in water and formic acid was monitored potentiometrically by following the yield and changes in the electric conductivity of the polymer. Three basic stages of the process were determined: the buildup of oligomeric quinone imines, chain propagation via aniline addition of quinone imine groups, and postpolymerization. The oligomeric intermediate products, substituted quinone imines, were isolated. On the basis of IR and NMR data, the presence of tri- and tetrasubstituted aromatic groups and phenazine structural units in the polyaniline chain was revealed.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 6, с. 1126–1130

УДК 541.64:539(199+3)

РАСШИРЕНИЕ СПЕКТРОВ РЕЛАКСАЦИИ И ЗАПАЗДЫВАНИЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ОДНООСНОЙ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКИ ПОЛИАМИДНОЙ ПЛЕНКИ

© 2007 г. В. В. Головина*, В. А. Марихин, Г. Я. Слуцкер*, А. М. Сталевич***

**Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна*
191186 Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18
***Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук*
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Поступила в редакцию 10.07.2006 г.
Принята в печать 11.01.2007 г.

По измеренным кривым ползучести, упругого восстановления, релаксации напряжений получены начальные и квазиравновесные значения модуля релаксации, среднестатистические времена запаздывания и релаксации, а также параметры распределения по временам запаздывания и временам релаксации. Проанализированы изменения перечисленных характеристик по мере увеличения степени ориентационной вытяжки.

ВВЕДЕНИЕ

При изучении процессов ориентационного упрочнения обычно пользуются простейшими механическими характеристиками, получаемыми из диаграмм растяжения. Физически более глубокими и близкими к условиям эксплуатации изделий являются такие показатели, как времена механической релаксации или времена запаздывания [1]. В частности, в работах [2, 3] предложено использование непрерывного релаксационного спектра для описания вязкоупругого поведения расплавов полимеров различной ММ. Методы спектрального моделирования вязкоупругости оказались приемлемыми и для ориентированных твердых полимеров [4, 5].

Об активирующем действии приложенной нагрузки как о наиболее вероятной причине отклонения от линейности вязкоупругих свойств указывалось еще в работах [6, 7]. Исходя из такого представления, были построены нелинейные спектры времен релаксации или времен запаздывания ориентированных полимеров [4, 5, 8]. Интерес к последним распространяется на задачи по ориентационной вытяжке пленок, поскольку количественная оценка вязкоупругих свойств усиливает ценность указанных спектров при анализе микромеханизма процесса вытяжки.

E-mail: stal@sutd.ru (Сталевич Аркадий Михайлович).

Основная задача настоящей работы – анализ изменения вязкоупругих свойств ПА-6 по мере увеличения степени вытяжки. В настоящей статье также проиллюстрирована перспективность использования непрерывного спектра времен релаксации для количественной оценки вязкоупругих свойств твердых полимеров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Объектом исследования являлись образцы ПА-6 с различной степенью вытяжки λ. Образцы представляли собой одноосно-ориентированные пленочные нити, полученные на лабораторной установке путем многоступенчатой зонной ориентационной вытяжки прессованных пленок ПА-6 [9]. Ориентационную вытяжку выполняли в несколько стадий с постепенным повышением как температуры, так и ориентирующего напряжения, что позволило свести к минимуму термо- и механодеструкцию. При этом осуществлялся подбор оптимальных режимов, а именно, температуры и напряжения для каждой стадии. С помощью используемого метода были получены образцы с тремя различными значениями степени вытяжки: $\lambda = 2.4$, чему соответствует стадия образования шейки при ориентировании; промежуточное значение $\lambda = 4$; предельное значение степени вытяжки по данной технологии $\lambda = 5.5$.

На рис. 1 представлены диаграммы растяжений исследуемых образцов. Диаграммы получены на универсальной установке “Instron 1122” при скорости деформирования 100 мм/мин, базовой длине образцов 30 мм, температуре 21°C и относительной влажности 46%. Видно, что характер диаграммы растяжения зависит от степени вытяжки λ образцов. Для предельно ориентированного образца диаграмма имеет обычный для ПА-6 вид и позволяет определить разрывное напряжение σ_p, разрывное удлинение ε_p и начальную деформационную жесткость (для данного образца она равна 8 ГПа). Как и следовало ожидать, уменьшение λ до 4 приводит к значительному уменьшению σ_p, двукратному увеличению ε_p и резкому снижению начальной деформационной жесткости (4 ГПа). Существенно иной характер диаграммы наблюдается у образцов с $\lambda = 2.4$. В таком образце происходит существенная доориентация в процессе растяжения при комнатной температуре. Разрывная деформация ε_p достигает 100%. При этом разрывное напряжение σ_p и начальная жесткость (2 ГПа) невелики по сравнению с образцами, характеризующимися более высокими значениями степени вытяжки.

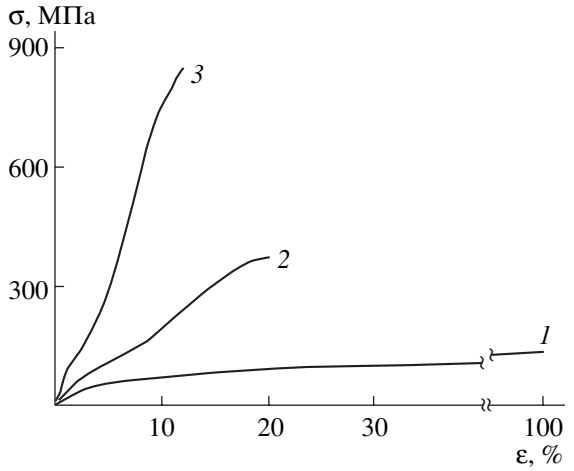


Рис. 1. Диаграммы растяжения пленки ПА-6 при значениях степени вытяжки λ = 2.4 (*1*), 4.0 (*2*) и 5.5 (*3*).

Литературные данные [8] свидетельствуют о том, что обычно у полимерных материалов ярко выражена нелинейность вязкоупругих свойств. Для нахождения деформационных характеристик использован разработанный ранее экспресс-метод определения параметров модели вязкоупругости ориентированных полимерных материалов [8].

Процесс ползучести при напряжении σ = const, приложенном квазимгновенно, т.е. при времени $t \ll \tau_\sigma$, аппроксимируется уравнением

$$\varepsilon_{\sigma t} = \sigma D_{\sigma t} \quad (1)$$

Здесь податливость

$$D_{\sigma t} = E_0^{-1} + (E_\infty^{-1} - E_0^{-1})\varphi_{\sigma t}, \quad (2)$$

где E_0 – модуль квазимгновенной упругости; E_∞ – модуль вязкоупругости, характеризующий равновесное состояние при $t \gg \tau_\sigma$; $\varphi_{\sigma t}$ – нормированная функция текущего внешнего времени t, зависящая от напряжения σ как от параметра и интерпретируемая как интеграл распределения частиц материала по собственным временам запаздывания; τ_σ – среднестатистическое значение этих времен при конкретном значении напряжения σ. Указанное распределение задается как гауссова функция от логарифма времени

$$\frac{\partial \varphi_{\sigma t}}{\partial \ln t/\tau_\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} a_{n\varepsilon}} \exp(-0.5 V_{\sigma t}^2) \quad (3)$$

Здесь структурно-деформационно-временной функционал

$$V_{\sigma t} = a_{n\sigma}^{-1} \ln \frac{t}{\tau_\sigma} \quad (4)$$

($a_{n\sigma}$ – параметр указанного распределения частиц).

Физическая обоснованность логарифмической шкалы времени продиктована прямой связью среднестатистического времени τ_σ с энергией активации молекулярной подвижности, понижающейся по мере увеличения механического воздействия [6, 7]. Вследствие активирующего характера механического воздействия по мере роста задаваемого напряжения σ происходит снижение среднестатистического времени запаздывания τ_σ.

Интегрирование (3) при параметре σ приводит к интегралу вероятности

$$\varphi_{\sigma t} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{V_{\sigma t}} \exp(-0.5 z^2) dz = \Phi(-\infty, V_{\sigma t}) \quad (5)$$

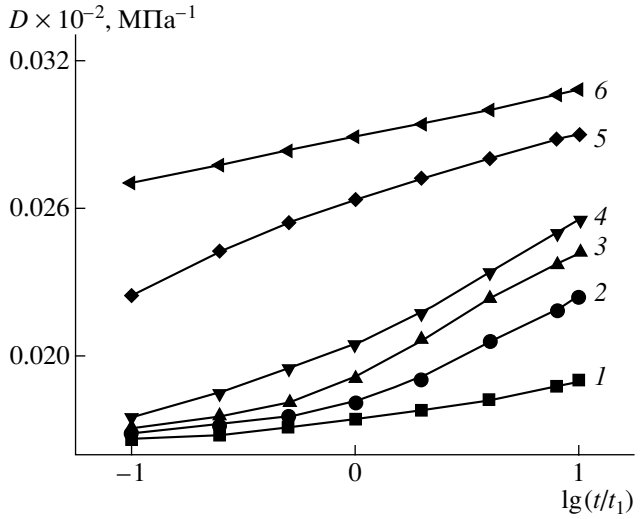


Рис. 2. Кривые податливости пленки ПА-6 с вытяжкой $\lambda = 5.5$ при значениях растягивающего напряжения σ = 51 (*1*), 75 (*2*), 97 (*3*), 105 (*4*), 123 (*5*) и 137 МПа (*6*).

Аналогичным образом можно аппроксимировать "семейства" релаксации напряжения в условиях $\varepsilon = \text{const}$

$$\sigma_{\varepsilon t} = \varepsilon E_{\varepsilon t}, \quad (6)$$

где релаксирующий модуль

$$E_{\varepsilon t} = E_0 - (E_0 - E_\infty)\varphi_{\varepsilon t}, \quad (7)$$

а нормированная релаксационная функция $\varphi_{\varepsilon t}$ также задавалась в виде интеграла вероятности (5) с заменой индекса σ на индекс ε.

Проанализированные процессы ползучести с восстановлением и релаксации напряжения представляют собой наиболее простые варианты нагруженного состояния материала, поскольку один из параметров (либо σ при ползучести, либо ε при релаксации напряжений) поддерживается неизменным в течение эксперимента. На рис. 2 приведены кривые податливости $D = \varepsilon/\sigma$ как функции от логарифма приведенного времени $\lg t/t_1$ (t_1 – базовое время, равное 1 мин), из которого четко виден характер нелинейности вязкоупругих свойств, а на рис. 3 показан релаксационй модуль $E = \sigma/\varepsilon$.

Обработка полученных серий кривых податливости и релаксационного модуля (рис. 2, 3) по экспресс-методу позволяет определить следующие вязкоупругие характеристики: асимптотические значения модулей (податливостей) E_0 (D_0) и E_∞ (D_∞); параметр спектра $a_{n\sigma}$ (и $a_{n\varepsilon}$); сило-времен-

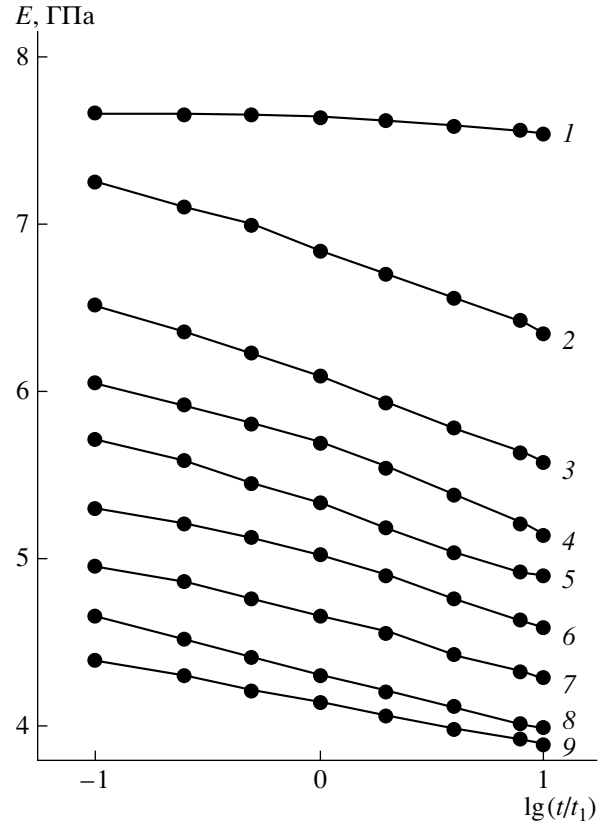


Рис. 3. Кривые релаксационного модуля для пленки ПА-6 с вытяжкой $\lambda = 5.5$ при значениях деформации ε = 0.5 (*1*), 1.0 (*2*), 1.5 (*3*), 1.75 (*4*), 2 (*5*), 2.25 (*6*), 2.5 (*7*), 3.0 (*8*) и 3.5% (*9*).

ную функцию $f_{\sigma_1\sigma}$ (рис. 4а). На рис. 4б представлена деформационно-временная функция $f_{\varepsilon_1\varepsilon}$ в зависимости от среднего значения релаксирующего напряжения $\sigma_\tau = E_\tau\varepsilon$, где E_τ – значение среднего модуля, т.е. значения модуля при $t = \tau_\varepsilon$ и $\varphi_{\varepsilon t} = 0.5$, а ε – уровень деформирования при релаксации (рис. 3). На рис. 5 показана зависимость параметра спектра $a_{n\varepsilon}$ от среднего модуля E_τ, полученная для образцов разной степени вытяжки. Видно, что по мере увеличения степени вытяжки возрастают значения этих величин.

Судя по увеличению среднего модуля E_τ (рис. 5), количество нагруженных молекулярных элементов в единице площади поперечного сечения заметно увеличивается. Такое усиление эффекта ориентации сопровождается расширением как нормированного спектра времен запаздывания $\bar{r}_{\sigma t} = \dfrac{\partial\varphi_{\sigma t}}{\partial \ln_{t/\tau_\sigma}}$ (рис. 6а), так и нормированного

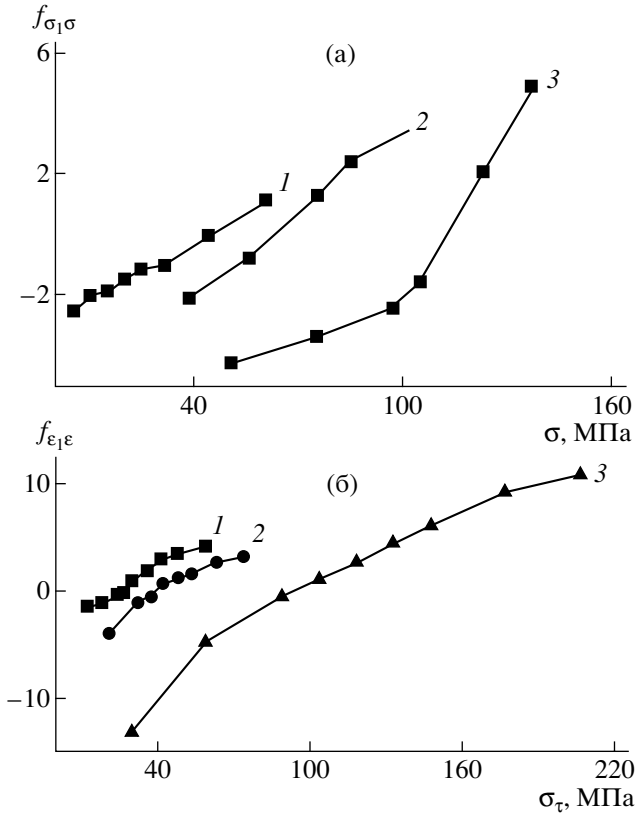


Рис. 4. Сило-временна́я (а) и деформационно-временна́я (б) функции пленки ПА-6 при λ = = 2.4 (*1*), 4.0 (*2*) и 5.5 (*3*).
$f_{\sigma_1\sigma} = \ln t_1/\tau_\sigma$, $f_{\varepsilon_1\varepsilon} = \ln t_1/\tau_\varepsilon$.

спектра времен релаксации $\bar{r}_{\varepsilon t} = \dfrac{\partial \varphi_{\varepsilon t}}{\partial \ln_{t/\tau_\varepsilon}}$ (рис. 6б).

Наблюдаемое расширение спектра можно объяснить тем, что вместе с ростом количества сопротивляющихся нагрузке макромолекул увеличивается разнообразие соответствующих собственных времен запаздывания.

Расчет более сложного режима деформирования, а именно, точек диаграмм растяжений производили по полученным значениям вязкоупругих характеристик и уравнениям состояния [4, 6]

$$\sigma_t = E_0\varepsilon_t - (E_0 - E_\infty)\int\limits_{-\infty}^{\ln t} \varepsilon_{t-s}\frac{\partial \varphi_{\varepsilon s}}{\partial \ln s} d\ln s \qquad (8)$$

и

$$\varepsilon_t = E_0^{-1}\sigma_t + (E_\infty^{-1} - E_0^{-1})\int\limits_{-\infty}^{\ln t} \sigma_{t-s}\frac{\partial \varphi_{\sigma s}}{\partial \ln s} d\ln s \qquad (9)$$

Расхождение эксперимента и расчета составило не более чем ±10%. Таким аналитическим опи-

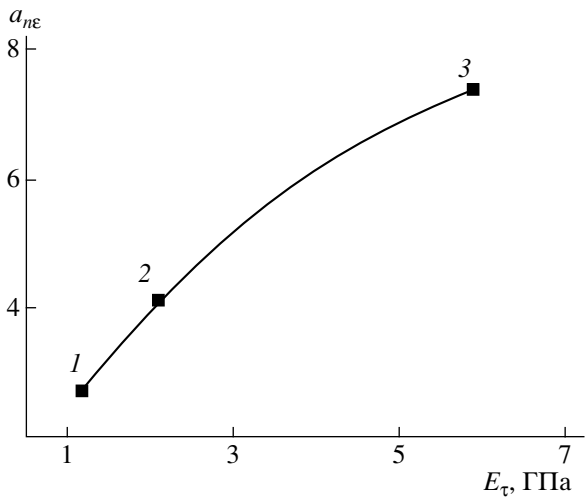


Рис. 5. Зависимость параметра спектра $a_{n\varepsilon}$ от среднего модуля E_τ при λ = 2.4 (*1*), 4.0 (*2*) и 5.5 (*3*).

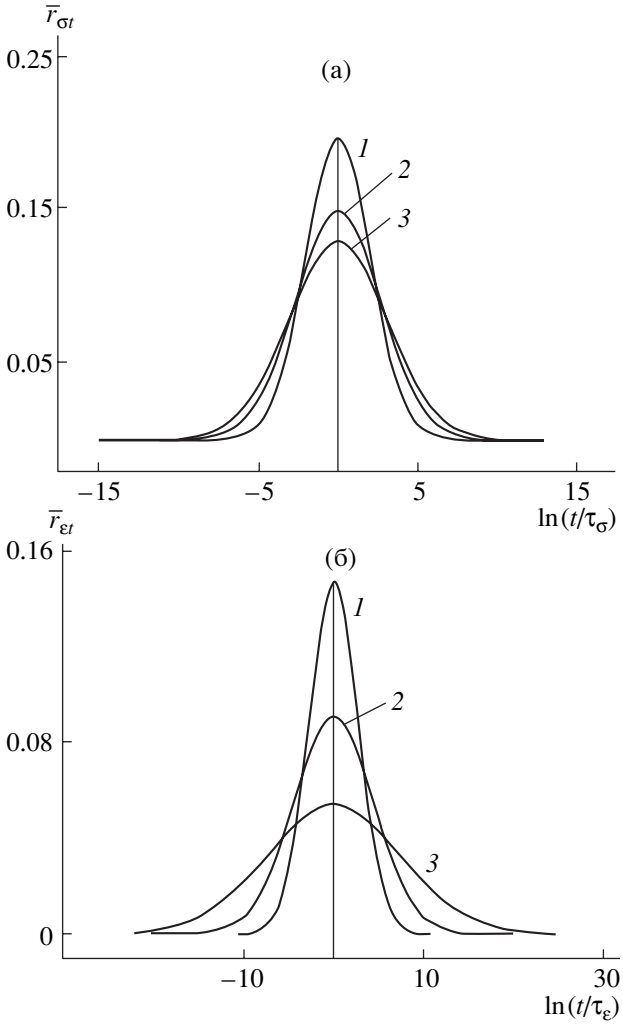


Рис. 6. Спектр запаздывания (а) и спектр релаксации (б) пленки ПА-6 при λ = 2.4 (*1*), 4.0 (*2*) и 5.5 (*3*).

санием диаграмм был подтвержден более глубокий, "наследственный" смысл анализируемых показателей, включая среднестатистические времена релаксации τ_ε или запаздывания τ_σ. Подчеркнем, что принципиальное отличие уравнений наследственной вязкоупругости (8) и (9) от наиболее распространенных [8] заключается в учете активирующего действия внешнего механического воздействия, заложенного в ядрах релаксации и запаздывания соответственно [4, 5]. К тому же используемый метод анализа вязкоупругих свойств удобен благодаря минимуму используемых параметров.

Таким образом, увеличение начального и конечного значений релаксирующего модуля, происходящее по мере повышения степени ориентации, сопровождается усилением активирующего воздействия механической нагрузки и расширением спектра времен релаксации. Предполагается, что перечисленные изменения обусловлены ростом доли молекулярных сегментов в поперечном сечении, несущих нагрузку.

ВЫВОДЫ

При моделировании вязкоупругости пленок из ПА-6 с различной степенью вытяжки удобно пользоваться нормальным (гауссовым) распределением релаксирующих элементов по собственным временам релаксации – спектром, построенным с учетом активирующего действия внешней нагрузки.

Аналитическое описание диаграмм равномерного растяжения подтвердило наследственный характер определяемых спектров распределения времен релаксации или запаздывания.

Увеличение деформационной жесткости при ориентационной вытяжке пленки сопровождается расширением нелинейно-наследственных спектров распределения времен релаксации и времен запаздывания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алфрей Т.* Механические свойства высокополимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1952. (Alfrey, T. Mechanical Behavior of High Polymers; Wiley: New York, London, 1948).

2. *Малкин А.Я.* // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 9. С. 1598.

3. *Малкин А.Я.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 1. С. 49.

4. *Сталевич А.М.* // Проблемы прочности. 1981. № 12. С. 95.

5. *Сталевич А.М.* // Изв. вузов. Технология текстил. пром-сти. 1988. № 2. С. 43.

6. *Александров А.П.* // Тр. 1 и 2 Конф. по высокомолекулярным соединениям. М., 1945. С. 45.

7. *Гуревич Г.И.* // Журн. техн. физики. 1947. Т. 17. № 12. С. 1491.

8. *Сталевич А.М.* Деформирование ориентированных полимеров. СПб.: Санкт-Петербургский гос. ун-т технологии и дизайна, 2002.

9. *Заалишвили Н.Л., Марихин В.А., Мясникова Л.П.* // Пласт. массы. 1986. № 1. С. 40.

Broadening of Relaxation and Retardation Spectra Due to Uniaxial Orientational Drawing of Polyamide Films

V. V. Golovina[a], V. A. Marikhin[b], G. Ya. Slutsker[a], and A. M. Stalevich[a]

[a] *St. Petersburg State University of Technology and Design, Bolshaya Morskaya ul. 18, St. Petersburg, 191186 Russia*

[b] *Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia*

e-mail: stal@sutd.ru

Abstract—The initial and quasi-equilibrium values of relaxation modulus, the mean statistic retardation and relaxation times, and the parameters of retardation and relaxation time distributions have been estimated from the corresponding creep, elastic relaxation, and stress relaxation curves. Changes in the above characteristics with an increase in the draw ratio are analyzed.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 6, с. 1131–1135

УДК 541.64:547.96

СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕЛКОВ[1]

© 2007 г. И. Л. Валуев, Ю. А. Талызенков, И. В. Обыденнова, Л. И. Валуев, Н. А. Платэ

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

Поступила в редакцию 05.10.2006 г.
Принята в печать 25.01.2007 г.

Синтезированы сополимеры N,N-диэтилакриламида с N-акрилоилфталимидом. Значения НКТС синтезированных сополимеров уменьшаются как с увеличением ММ сополимеров, так и с повышением содержания звеньев более гидрофобного N-акрилоилфталимида. Реакцией сополимеров с белковым ингибитором протеиназ овомукоидом получены полимерные производные белка. Показано, что с ростом количества иммобилизованного овомукоида его биологическая активность, а также значения НКТС полимерных производных увеличиваются. Изучено влияние биологически активных сред на значения НКТС полимерных производных.

В настоящее время не вызывает сомнения перспективность использования так называемых "умных" полимеров для решения проблемы направленного транспорта лекарственных препаратов в живом организме. Одним из наиболее универсальных способов получения лекарственных препаратов направленного действия является иммобилизация лекарства на полимерном носителе, способном выполнять векторные функции, т.е. транспортировать лекарство в определенный участок организма. К таким носителям следует отнести полимеры, макромолекулы которых могут при изменении некоторых параметров окружающей среды претерпевать конформационные изменения, приводящие к фазовым переходам.

В работе [1] нами был предложен достаточно универсальный подход к созданию лекарственных препаратов направленного действия, который заключался в химическом связывании лекарства с полимером, обладающим НКТС в водных растворах, и нагревании места локализации до температуры выше НКТС. Полимер в этом месте выделяется в отдельную фазу, концентрируя химически связанное с ним лекарство. Использование термоактивации в качестве движущей силы процесса направленного транспорта представлялось достаточно перспективным, поскольку в зонах воспалений или новообразований нередко наблюдается местное повышение температуры, что должно обеспечивать самопроизвольное концентрирование лекарства в указанных зонах. Кроме того, почти всегда существует возможность локального нагревания органа-мишени и принудительного транспорта лекарства в этот орган. Предложенный подход был проверен в модельных экспериментах на примере лекарств белковой природы с использованием в качестве полимера-носителя тройного сополимера N-изопропилакриламида с акриламидом и N-акрилоилгидроксифталимидом (**АФИ**) и в дальнейшем развит нами и для других полимерных систем, обладающих НКТС [2–4].

Поскольку при практическом использовании термоактивации в качестве движущей силы транспорта в живом организме возможности изменения температуры крайне невелики (обычно это 3–4°C), то возникает необходимость достаточно тонкого регулирования значений НКТС синтезированных полимерных систем с учетом того, что данные системы должны функционировать в биологически активных средах, которые в свою очередь также способны оказывать влияние на температуру фазовых переходов.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах РАН ("Разработка методов создания термо- и pH-чувствительных полимеров и изучение зависимости конформационного поведения синтезированных макромолекул от их строения").

E-mail: ivaluev@ips.ac.ru (Валуев Иван Львович).

В связи с этим цель настоящей работы – изучение зависимости транспортных свойств системы полимер–белок и биологической активности иммобилизованного соединения от строения системы и состава водного раствора, в котором ей предстоит функционировать. В качестве белка в работе использован овомукоид из белка утиных яиц – гликопротеин, основная биологическая функция которого заключается во взаимодействии с протеолитическими ферментами с ингибированием их активности, а в качестве полимера носителя – сополимеры N,N-диэтилакриламида (**ДЭАА**) с АФИ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеризацию ДЭАА с АФИ проводили в ДМФА при 80°C, используя ДАК в качестве инициатора. Сополимеры выделяли после испарения ДМФА переосаждением в системе ацетон–гексан. Состав сополимера определяли из данных элементного анализа. Для иммобилизации овомукоида в раствор сополимера в 0.1 М *трис*-HCl буфере (pH 8.0) вводили раствор овомукоида и перемешивали 6 ч при комнатной температуре. Продукты отделяли от исходных веществ гельфильтрацией на Сефарозе 4B.

ММ продуктов оценивали методом упругого светорассеяния на приборе “Malvern-4400” (Великобритания) с 64-канальным коррелятором K7025 в диапазоне углов рассеяния 20°–90°. Образцы обеспыливали пропусканием через мембранные фильтры “Sinpor” (Чехия) с размером пор 0.17 мкм.

Хроматографические исследования проводили на системе “Shimadzu” с использованием колонки Symmetry300 C18 и УФ-детектора (длина волны 280 нм).

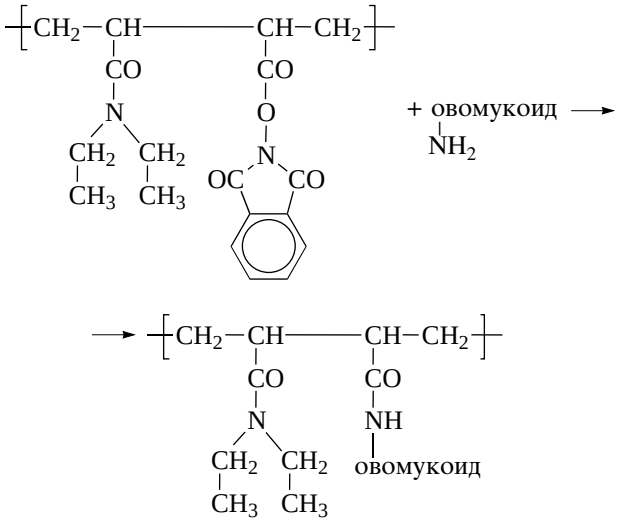
Значения НКТС измеряли по помутнению 1%-ных растворов сополимеров при 500 нм (скорость нагревания и охлаждения составляла 1 град/мин).

Биологическую активность овомукоида определяли по подавлению им амидазной активности трипсина, используя в качестве субстрата *n*-нитроанилид-N-α-бензоил-*D*,*L*-аргинина [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез полимерных систем для термоактивируемого направленного транспорта обычно включает две стадии. На первой стадии получают активированные полимерные носители, способные реагировать с молекулами лекарственного препарата и имеющие НКТС, несколько превышающую физиологическое значение, а на второй стадии проводят иммобилизацию лекарства на этом носителе.

В настоящей работе активированный полимер получали сополимеризацией ДЭАА с АФИ, а иммобилизацию овомукоида осуществляли по схеме



Изучение зависимости состава сополимеров от состава исходной мономерной смеси показало, что в использованном интервале исходных концентраций сомономеров (1–5 мол. % АФИ) состав сополимера практически не отличается от состава мономерной смеси. Рассчитанные значения констант сополимеризации для пары ДЭАА (M_1)–АФИ (M_2) равны $r_1 = 0.69 \pm 0.16$, $r_2 = 0.57 \pm 0.12$. Синтезированные носители представляли собой линейные структуры с $M = (2.5 \text{ до } 25.0) \times 10^4$, в которых мольное содержание АФИ варьировалось от 0.9 до 5.2 мол. %.

На рис. 1 приведены температурные зависимости оптической плотности раствора гомополимера ДЭАА, а также растворов сополимеров ДЭАА и АФИ. Условно кривые можно разбить на два участка. Первый характеризуется незначительными изменениями оптической плотности раствора при постепенном увеличении температуры; рост температуры способствует накоплению со-

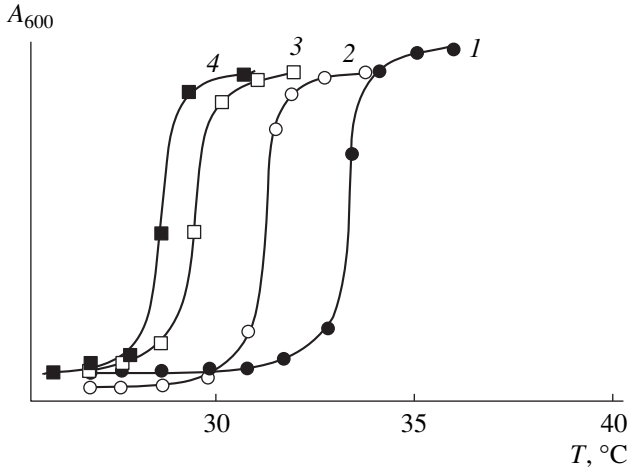


Рис. 1. Температурная зависимость оптической плотности растворов гомополимера ДЭАА (*1*) и его сополимеров, содержащих 0.9 (*2*), 3.0 (*3*) и 5.2 мол. % АФИ (*4*).

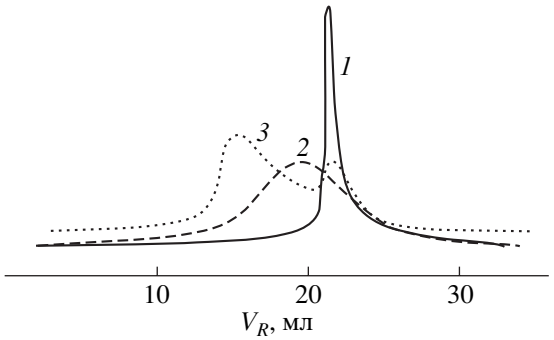


Рис. 2. Кривые ГПХ раствора овомукоида (*1*), сополимера ДЭАА, содержащего 3 мол. % АФИ ($M = 3.0 \times 10^4$) (*2*), и продукта их взаимодействия (соотношение сополимер : овомукоид = 1 : 1) (*3*).

ответствующих структурных зародышей, не нарушающему при этом фазового равновесия. Постепенное накопление конформационных структур при достижении определенной критической температуры приводит к фазовому расслоению – второй участок кривой, характеризующийся значительным увеличением оптической плотности раствора при незначительном повышении температуры. Наличие такого кооперативного перехода при температурах вблизи НКТС наблюдалось также для сополимеров N-изопропилакриламида с N-метакрилоил-*L*-лейцином при изучении их спектров кругового дихроизма [6].

Значения НКТС синтезированных сополимеров, как и следовало ожидать, уменьшаются как с увеличением ММ сополимеров, так и с повышением содержания звеньев более гидрофобного сомономера – АФИ (табл. 1).

Иммобилизацию овомукоида проводили путем смешивания водных растворов сополимера и белка при комнатной температуре. Протекание реакции контролировали с использованием методов высокоэффективной хроматографии и светорассеяния. На рис. 2 представлены хроматограммы растворов белка, исходного сополимера и продуктов их взаимодействия.

На хроматограмме четко виден характерный для индивидуальных белков пик, который в процессе реакции с сополимером теряет свою остроту и приобретает более размытый присущий полимерам вид. При этом следует отметить, что сами продукты взаимодействия белков с сополимером благодаря своей полимерной составляющей характеризуются широким молекулярно-массовым распределением.

Исчезновение пика исходного белка в продуктах реакции указывает на то, что весь введенный в реакцию овомукоид взаимодействует с сополимером. Это подтверждают также результаты изучения синтезированных производных овомукоида методом упругого светорассеяния при температуре ниже НКТС (табл. 2). Видно, что повышение содержания овомукоида в исходной смеси приводит к пропорциональному росту ММ продукта реакции.

Зависимость измеряемой ММ продукта реакции от температуры, представленная на рис. 3, показывает, что при увеличении температуры на начальном этапе ММ не изменяется. Затем при

Таблица 1. Зависимость значения НКТС сополимеров от доли звеньев АФИ в сополимере при различных ММ

Доля АФИ в сополимере, мол. %	НКТС (±0.5°C) для сополимеров с разной ММ		
	$(2.5–3.5) \times 10^4$	$(7.5–9.7) \times 10^4$	$(21.0–25.0) \times 10^4$
0	34.0	33.0	30.0
0.9 ± 0.2	32.0	31.5	28.5
2.1 ± 0.3	29.5	30.0	27.5
3.0 ± 0.4	29.0	29.0	26.5
4.3 ± 0.4	28.0	28.5	26.0
5.2 ± 0.5	27.5	27.5	25.0

Таблица 2. Молекулярные характеристики полимерных производных овомукоида при температурах ниже и вблизи критической

Мольное соотношение сополимер : овомукоид в исходной смеси	$M \times 10^{-4}$		НКТС, °С (±0.5)	A^*, % от исходной
	ниже НКТС (±7%)	вблизи НКТС (±10%)		
Исходный сополимер	8.5	80.0	29.0	–
1 : 1	12.0	75.0	36.0	56
1 : 2	15.5	61.0	39.5	72
1 : 3	20.0	39.0	41.0	86

* Антитриптическая активность овомукоида.

незначительном повышении температуры происходит лавинообразный рост ММ, что обусловлено увеличением вероятности взаимодействия макромолекул полученных производных овомукоида между собой с их дальнейшей ассоциацией (рис. 3).

Как показывают данные табл. 2, с увеличением содержания овомукоида в системе разница ММ производных овомукоида при температурах ниже и вблизи НКТС (степень ассоциации) уменьшается.

Зависимость НКТС синтезированных производных овомукоида и антитриптической активности иммобилизованного овомукоида от состава

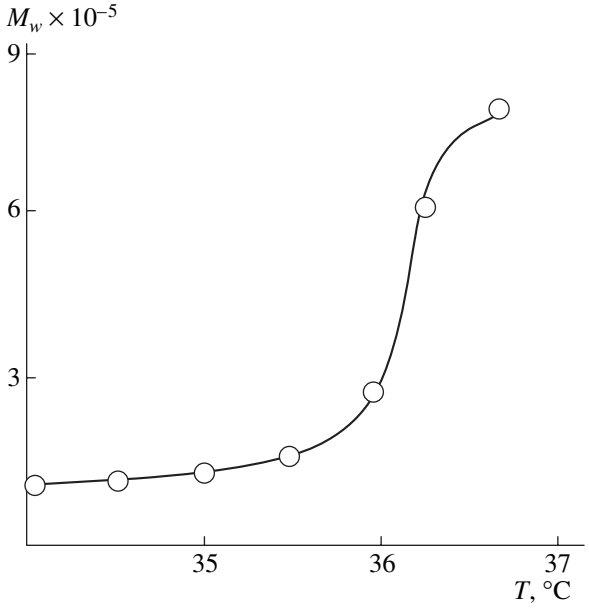


Рис. 3. Температурная зависимость ММ сополимера овомукоида и ДЭАА–АФИ (при мольном соотношении сополимер : овомукоид = 1 : 1).

этих производных носит тот же характер, что и для описанных ранее сополимеров ненасыщенного производного овомукоида и ДЭАА [7]. Иммобилизация объемистой макромолекулы белка увеличивает гидрофильность исходного сополимера, повышая тем самым его НКТС. И чем больше макромолекул белка связано с полимерной цепочкой, тем меньше влияние самой полимерной цепи на растворимость и тем выше значения НКТС. Иммобилизация более трех молекул овомукоида на одной макромолекуле носителя приводит к образованию производного, не имеющего НКТС и полностью растворимого в воде в широком интервале температур.

Ингибиторная активность иммобилизованного овомукоида уменьшается с увеличением доли синтетического носителя и основной причиной этого, скорее всего, являются стерические препятствия, создаваемые синтетической макромолекулой для взаимодействия овомукоида с достаточно высокомолекулярным трипсином (M = $= 24.5 \times 10^3$). То же относится и к активности углеводной части овомукоида, которую оценивали путем измерения константы взаимодействия овомукоида с конканавалином А (Кон А) ($M = 10.2 \times$ $\times 10^5$). Значение этой константы составляет $(2.5 \pm 0.5) \times 10^3$, $(2.2 \pm 0.5) \times 10^3$, $(1.8 \pm 0.5) \times 10^3$ и $(1.2 \pm 0.5) \times 10^3$ л/моль для нативного овомукоида и овомукоида, иммобилизованного на сополимере ДЭАА–АФИ при соотношении сополимер : овомукоид = 1 : 3, 1 : 2 и 1 : 1 соответственно.

Поскольку синтезированные полимерные системы предполагается использовать в биологически активных средах живого организма, необходимо было выяснить влияние некоторых компонентов данных сред на значение НКТС. В качестве таких компонентов были использованы не взаи-

модействующие с иммобилизованным овомукоидом соединения (NaCl и сывороточный альбумин, СА); соединения, которые образуют достаточно прочные комплексы с углеводной частью овомукоида (Кон А) или его белковым компонентом (трипсин), а также плазма крови человека. Ниже приведены значения НКТС для мольного соотношения сополимер : овомукоид = 1 : 1:

Раствор	Вода	NaCl	СА	Кон А	Трипсин	Плазма
(концентрация, мг/мл)	–	(10)	(10)	(5)	(1.5)	–
НКТС, °С (±0.5)	36.0	34.5	34.5	38.0	37.5	38.0

Видно, что связывание молекулы иммобилизованного овомукоида в комплекс с белками повышает гидрофильность полимерного производного, что и приводит к некоторому увеличению значений НКТС. В то же время растворение в воде не взаимодействующих с овомукоидом соединений, напротив, понижает значение НКТС. Понижение НКТС при добавлении NaCl наблюдали также в работе [8] для сополимеров на основе N-изопропилакриламида. Эти эффекты хотя невелики по абсолютному значению, однако их необходимо учитывать при возможном практическом применении синтезированных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Валуев Л.И., Зефирова О.Н., Обыденнова И.В., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 83.
2. *Valuev L.I., Zefirova O.N., Obydennova I.V., Plate N.A.* // J. Bioact. and Compat. Polym. 1994. V. 9. № 1. P. 55.
3. *Валуев И.Л., Антипов А.А., Обыденнова И.В., Шаназарова И.М., Розенфельд М.А., Валуев Л.И., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 8. С. 1419.
4. *Валуев И.Л., Обыденнова И.В., Сытов Г.А., Валуев Л.И., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 4. С. 716.
5. *Kakade M.L., Simons M., Liener Y.E.* // Cereal. Chem. 1969. V. 46. № 5. P. 518.
6. *Lebon F., Bignotti F., Penco M., Gangemi R., Longhi G., Abbate S.* // Chirality. 2003. V. 15. № 3. P. 251.
7. *Валуев Л.И., Валуев И.Л., Шаназарова И.М.* // Прикл. биохимия и микробиология. 2006. Т. 42. № 1. С. 33.
8. *Eeckman F., Moes A.J., Amighi K.* // Int. J. Pharm. 2002. V. 241. № 1. P. 113.

Synthesis and Functional Properties of Thermosensitive Polymer Derivatives of Proteins

I. L. Valuev, Yu. A. Talyzenkov, I. V. Obydennova, L. I. Valuev, and N. A. Platé

Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

e-mail: ivaluev@ips.ac.ru

Abstract—N,N-Diethylacrylamide–N-acryloylphthalimide copolymers have been synthesized. The LCST of the synthesized copolymers decreases with increase in both the molecular mass of the copolymers and the content of more hydrophobic N-acryloylphthalimide units. Through the reaction of the copolymers with the proteinase enzyme inhibitor, ovomucoid, the polymer derivatives of protein have been prepared. It has been shown that the biological activity of ovomucoid and the LCST of polymer derivatives increase with the amount of the immobilized ovomucoid. The effect of biologically active media on the LCST values of polymer derivatives has been studied.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 6, с. 1136–1139

УДК 541.64:536.7:547.458.82

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ЦИАНЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ И В СДВИГОВОМ ПОЛЕ[1]

© 2007 г. С. А. Вшивков*, Е. В. Русинова*, Л. И. Куценко**

*Уральский государственный университет
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

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

Поступила в редакцию 16.10.2006 г.
Принята в печать 01.02.2007 г.

Методами точек помутнения и поляризационной микроскопии, с помощью поляризационно-фотоэлектрической установки и модифицированного пластовискозиметра изучены фазовые переходы в системах цианэтилцеллюлоза–ДМФА, цианэтилцеллюлоза–ДМАА и цианэтилцеллюлоза–(трифторуксусная кислота + метиленхлорид). Показано, что с увеличением полярности молекул растворителя ЖК-фаза возникает при более высоких концентрациях и более низких температурах. Сдвиговое деформирование растворов цианэтилцеллюлозы в ДМФА и ДМАА приводит к расширению температурно-концентрационной области существования ЖК-фазы. Влияние сдвигового поля на фазовые переходы в растворах цианэтилцеллюлозы имеет экстремальный характер.

Изучение фазовых переходов в полимерных системах является одной из центральных задач физической химии полимеров. Процессы, связанные с возникновением новых фаз, играют определяющую роль при проведении полимеризации, поликонденсации, адсорбции из растворов, микрокапсулировании, получении волокон и мембран. Практически во всех случаях при проведении синтеза и переработки растворы полимеров подвергаются различным деформациям. Это приводит к изменению структуры систем и в ряде случаев к фазовым переходам, которые при этих же температурах и концентрациях в статических условиях не реализуются. Экспериментальному изучению и теоретическому рассмотрению фазовых переходов в деформируемых полимерных системах с аморфным и кристаллическим разделением фаз посвящено достаточно много работ, обобщенных в обзорах и монографиях [1–5]. Однако сведения о влиянии деформирования на фазовые диаграммы ЖК-систем практически отсутствуют, хотя известно, что при механическом воздействии могут изменяться структура жидких кристаллов и температура фазового ЖК-перехода [6, 7]. Цель настоящей работы – исследование фазовых ЖК-переходов систем цианэтилцеллюлоза (**ЦЭЦ**)–(трифторуксусная кислота (**ТФУК**) + + метиленхлорид), ЦЭЦ–ДМАА и ЦЭЦ–ДМФА в статических условиях и в сдвиговом поле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали образец ЦЭЦ со степенью замещения 2.6 и $M_w = 1.9 \times 10^5$. В качестве растворителей использовали ДМФА, ДМАА квалификации х.ч., а также смесь ТФУК с метиленхлоридом в массовом соотношении 1 : 1. О чистоте растворителей судили по показателям преломления [8], величины которых определяли с помощью рефрактометра ИРФ-22. Растворы полимеров готовили в запаянных ампулах в течение нескольких недель при 350 K.

Температуру фазового перехода определяли методом точек помутнения (метод Алексеева) [1]. Скорость охлаждения растворов составляла 12 K/ч. Наблюдаемое помутнение было обратимым. Температуру фазового перехода в динами-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32888 и 05-08-17948 а).

E-mail: sergey.vshivkov@usu.ru (Вшивков Сергей Анатольевич).

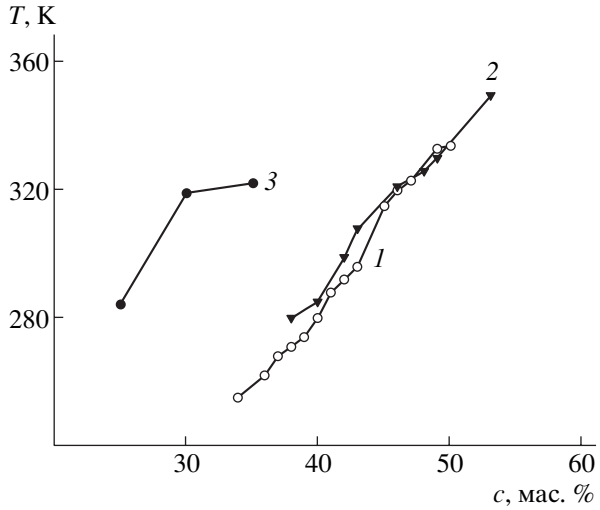


Рис. 1. Пограничные кривые систем ЦЭЦ–ДМФА (*1*), ЦЭЦ–ДМАА (*2*) и ЦЭЦ–(ТФУК + + метиленхлорид) (*3*).

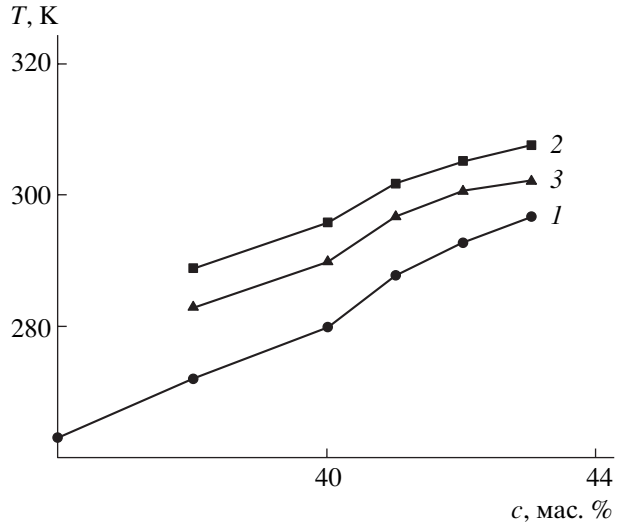


Рис. 2. Пограничные кривые системы ЦЭЦ–ДМФА. $\dot{\gamma}$ = 0 (*1*), 12 (*2*) и 60 $с^{-1}$ (*3*).

ческих условиях измеряли с помощью модифицированного ротационного пластовискозиметра ПВР-2. В зазор (~0.3 мм) между стеклянными ротором и статором помещали изотропный при повышенной температуре раствор полимера. Задавали постоянную скорость сдвига и охлаждали рабочий узел со скоростью 12 К/ч, используя термостатирующую рубашку. За температуру фазового перехода принимали температуру начала появления опалесценции раствора. Помутнение было обратимым.

Фазовое состояние растворов изучали при помощи поляризационных микроскопов "Polam-112" и "Olympus BX 51".

При определении типа фазового перехода в растворах использовали поляризационно-фотоэлектрическую установку [9]. В зазор между скрещенными поляроидами (поляризатором и анализатором) помещали запаянную ампулу с прозрачным раствором полимера, температуру которой понижали с помощью термостатирующей рубашки. Через поляроиды перпендикулярно ампуле с раствором (толщина слоя раствора составляла ~5 мм) пропускали луч света от гелий-неонового лазера ЛГН-105. Когда раствор был прозрачен (изотропен), интенсивность прошедшего света была равна нулю. При помутнении системы, вызванном охлаждением, увеличивалась интенсивность светопропускания, фиксируемого с помощью фотосопротивления. Это свидетельствовало об анизотропном характере образующейся фазы, т.е. о фазовом ЖК-переходе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены отвечающие началу возникновения ЖК-фазы в растворах пограничные кривые изученных систем. Видно, что для растворов ЦЭЦ в ДМФА и ДМАА кривые находятся в области более высоких концентраций, чем пограничная кривая системы ЦЭЦ–(ТФУК + метиленхлорид). По-видимому, это связано с возрастанием полярности молекул растворителей. Дипольные моменты μ молекул растворителей составляют [10] 3.86 (ДМФА), 3.81 (ДМАА), 1.59 (метиленхлорид) и 2.28 Д (ТФУК). Рассчитанная по аддитивной схеме величина μ смеси ТФУК + + метиленхлорид составила 1.94 Д. Молекулы растворителя с увеличением их полярности могут разрушать взаимодействие между макромолекулами ЦЭЦ в большей степени, что приводит к уменьшению их способности к образованию ЖК-порядка в растворах. Молекулы ДМАА и ДМФА обладают практически одинаковой полярностью, и положение пограничных кривых растворов ЦЭЦ в этих растворителях отличается незначительно.

Для системы ЦЭЦ–(ТФУК + метиленхлорид) обнаружено, что в диапазоне составов 1–24% растворы ЦЭЦ имеют темно-коричневую окраску в проходящем и рассеянном свете при неполяризо-

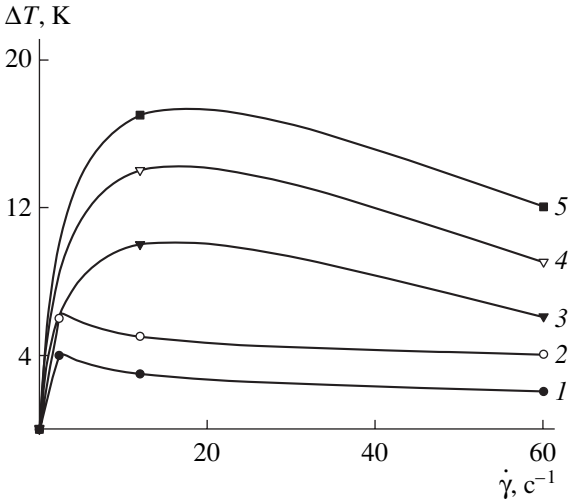


Рис. 3. Зависимость ΔT от скорости сдвига для растворов ЦЭЦ в ДМАА (*1*, *2*) и ДМФА (*3*–*5*). c = 42.9 (*1*), 51.2 (*2*), 43.0 (*3*), 41.0 (*4*) и 38.0% (*5*).

ванном падающем. С дальнейшим повышением концентрации растворы сохраняют темно-коричневую окраску в проходящем свете. В рассеянном же свете их окраска меняется: с увеличением концентрации ЦЭЦ наблюдаются следующие цветовые переходы: темно-коричневый ⟶ зеленый ⟶ синий ⟶ черный. Полученные результаты хорошо согласуются с данными работ [11, 12]. Обнаруженная при неполяризованном падающем свете радужная окраска растворов ЦЭЦ типична для холестерических жидких кристаллов.

На рис. 2 представлены результаты исследования фазовых переходов системы ЦЭЦ–ДМФА в статических условиях и в сдвиговом поле. Механическое воздействие приводит к расширению температурно-концентрационной области существования ЖК-фазы, что обусловлено изменением ориентации макромолекул ЦЭЦ в растворах. Аналогичное явление обнаружено для системы ЦЭЦ–ДМАА. Зависимость ΔT (ΔT – разность температур фазового перехода в динамических и статических условиях) от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ описывается кривой с максимумом (рис. 3). Аналогичное явление обнаружено для ряда систем полимер–растворитель, полимер–полимер с кристаллическим разделением фаз [1]. Такой характер зависимости связывают [1, 2, 5] с протеканием в системе двух противоположно направленных процессов: ориентации макромолекул по направлению течения, что способствует фазовому переходу, и разрушения механическим полем зародышей новой фазы, что препятствует возникновению ЖК-фазы. В изученном диапазоне скоростей сдвига преобладают ориентационные процессы, что проявляется в повышении (по сравнению со статическими условиями) температуры образования ЖК-фазы.

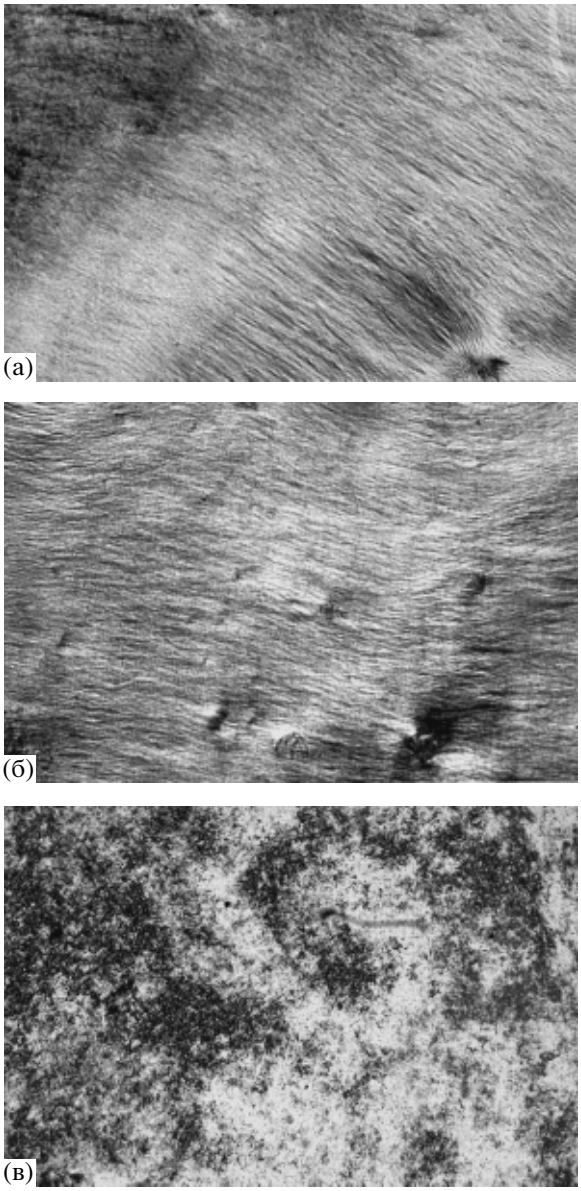


Рис. 4. Микрофотографии раствора ЦЭЦ в ДМАА (c = 51.2%) до (а) и после (б, в) деформирования. $\dot{\gamma}$ = 12 (б) и 60 c^{-1} (в). Увеличение 250. Поляроиды скрещены.

Микрофотографии растворов ЦЭЦ до и после деформирования представлены на рис. 4. Обнаружено появление текстуры, указывающее на обра-

зование доменов [6]. Это свидетельствует об изменении ориентации макромолекул при деформировании растворов ЦЭЦ, способствующем повышению температуры фазового перехода. Полученные результаты хорошо согласуются с данными работы [12], в которой было показано, что вследствие сдвигового деформирования растворов ЦЭЦ (c = 30%) в трифторуксусной кислоте и ее смеси с метиленхлоридом в соотношении 2 : 1 появляются аналогичные текстуры, наблюдаемые в поляризационном микроскопе, что свидетельствует об образовании ЖК нематического типа, фиксируемого методом РСА. Таким образом деформирование растворов ЦЭЦ приводит к смене типа ЖК с холестерического на нематический, что проявляется в повышении температуры фазового ЖК-перехода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вшивков С.А., Русинова Е.В.* Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2001.
2. *Вшивков С.А., Куличихин С.Г., Русинова Е.В.* // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 3. С. 261.
3. *Русинова Е.В., Вшивков С.А.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1062.
4. *Вшивков С.А., Русинова Е.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 6. С. 1051.
5. *Малкин А.Я., Куличихин С.Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 2. С. 362.
6. *Папков С.П., Куличихин В.Г.* Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
7. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. Малкина А.Я., Папкова С.П. М.: Химия, 1980.
8. *Иоффе Б.В.* Рефрактометрические методы в химии. Л.: Химия, 1974.
9. *Вшивков С.А., Русинова Е.В., Кудреватых Н.В., Галяс А.Г., Алексеева М.С., Кузнецов Д.К.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 10. С. 1870.
10. *Тагер А.А.* Основы учения о растворах неэлектролитов. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 1993.
11. *Куличихин В.Г., Голова Л.К.* // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
12. *Волков Л.А., Куценко Л.И., Кулакова О.М., Мельцер Ю.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 27.

Phase Transitions of Liquid Crystalline Cyanoethyl Cellulose Solutions under Static Conditions and in Shear Field

S. A. Vshivkov[a], E. V. Rusinova[a], and L. I. Kutsenko[b]

[a] *Ural State University, pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia*

[b] *Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

e-mail: sergey.vshivkov@usu.ru

Abstract—Phase transitions in the systems cyanoethyl cellulose–DMF, cyanoethyl cellulose–DMAA, and cyanoethyl cellulose–(trifluoroacetic acid + methylene chloride) were studied by means of the cloud-point and polarization microscopy techniques, as well as with a photoelectric polarization unit and a modified plasticorder. It was shown that the LC phase appears at higher concentrations and lower temperatures as the polarity of solvent molecules increases. The shear deformation of cyanoethyl cellulose solutions in DMF and DMAA results in the expansion of the temperature–concentration region of existence of the LC phase. The effect of shear field on phase transitions in cyanoethyl cellulose solutions is nonmonotonic in character.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 6, с. 1140–1144

УДК 541.64:542.952

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В СИСТЕМАХ N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМ–N-ВИНИЛПИРРОЛИДОН И N,N-ДИЭТИЛАКРИЛАМИД–N,N-ДИМЕТИЛАКРИЛАМИД: ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И ПРОСТРАНСТВЕННОГО СТРОЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ НА ИХ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ[1]

© 2007 г. Ю. М. Попков, Б. И. Нахманович, Ф. Х. Чибирова, Е. В. Бунэ, А. А. Арест-Якубович

Федеральное государственное унитарное предприятие "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова" 105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 12.12.2006 г.
Принята в печать 01.02.2007 г.

С целью изучения факторов, влияющих на термочувствительность водорастворимых полимеров, исследовали сополимеризацию двух пар мономеров: N-винилкапролактам–N-винилпирролидон и N,N-диэтилакриламид–N,N-диметилакриламид, в каждой из которых первый сомономер дает термочувствительный полимер, а второй – полимер, растворимый в воде вплоть до температуры кипения. Найдено, что во всех случаях при введении второго (более гидрофильного) мономера величина температуры фазового разделения в водном растворе сополимера монотонно повышается, причем на начальном участке рост происходит сравнительно медленно и резко ускоряется при введении свыше 40–50 мол. % второго мономера. Кривые зависимости температура фазового разделения–состав сополимера для сополимеров N,N-диэтилакриламид–N,N-диметилакриламид изо- и гетеротактической структуры, синтезированных анионной полимеризацией, мало различаются между собой. В то же время сополимерам обоих типов, полученным радикальной полимеризацией, соответствуют более крутые кривые, что может быть связано с высоким содержанием в них синдиотактической структуры, однако в целом изменение пространственной структуры сополимера влияет на величину температуры фазового разделения в меньшей степени, чем присутствие звеньев более гидрофильного мономера. Введение относительно небольшого (~20–25 мол. %) количества менее гидрофильного мономера позволяет придать термочувствительность таким полимерам, как поливинилпирролидон или ПДМА, которые в чистом виде этим свойством не обладают.

Термочувствительные полимеры, обладающие НКТР в водных растворах, относятся к числу наиболее важных видов водорастворимых полимеров. Они находят разнообразное применение в медицине, биотехнологии и ряде других областей и в связи с этим в последнее время привлекают заметное внимание исследователей [1, 2]. Вместе с тем для большинства известных представителей этого вида полимеров, таких как поли-N-винилкапролактам (**ПВКЛ**), поли-N,N-диэтилакриламид (**ПДЭА**), поли-N-изопропилакриламид, величины температуры фазового разделения $T_{ф.р}$, по достижении которой полимер выпадает из водного раствора, лежат в весьма узких пределах (32–40°C). Расширение этого интервала является важной и интересной задачей.

Одним из наиболее очевидных, но тем не менее малоисследованным способом решения данной задачи является сополимеризация. Из общих соображений можно ожидать, что сополимеризация с менее гидрофильным мономером приведет к снижению $T_{ф.р}$, а с более гидрофильным – к ее повышению. Первый путь для полимеров, имеющих $T_{ф.р}$ в указанных выше пределах, оставляет мало возможностей для ее регулирования и пото-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 03-03-32930 и 06-03-32505) и программы IPP (DOE, проект 1059).

E-mail: arest@cc.nifhi.ac.ru (Арест-Якубович Александр Аронович).

му практически не исследовался; второй представляется более интересным.

Следуя таким путем, мы изучили сополимеризацию двух пар мономеров: N-винилкапролактам (**ВКЛ**)–N-винилпирролидон (**ВП**) и N,N-диэтилакриламид (**ДЭА**)–N,N-диметилакриламид (**ДМА**), в каждой из которых первый сомономер дает термочувствительный полимер, а второй – полимер, растворимый в воде вплоть до температуры ее кипения. Такой выбор определялся двумя факторами. Во-первых, исследованные пары представляют собой два наиболее распространенных типа термочувствительных полимеров – поли-N-виниламиды и поли-N-(ди)алкилзамещенные акриламиды; во-вторых, способность ДЭА и ДМА не только к радикальной, но и к анионной полимеризации давала возможность получить сополимеры разной пространственной структуры и оценить влияние и этого фактора.

Сополимеризации ВКЛ и ВП посвящено несколько статей Кирша с сотрудниками [3–7]. В них определены константы сополимеризации, а также исследована способность сополимеров к образованию комплексов с флуоресцентными агентами и некоторыми другими веществами. В одной из статей указывается, что при введении до 15 мол. % ВП величина $T_{ф.р}$ практически не изменяется и остается на уровне ПВКЛ (~40°C) [5]. Однако систематического исследования зависимости термочувствительности от состава сополимеров в этих работах не проводилось. Сополимеризация алкилакриламидов изучалась в работах Zhu с сотрудниками [8–10]. В них приведены кривые зависимости $T_{ф.р}$–состав сополимера для нескольких пар мономеров данного типа, в том числе для пары ДЭА–ДМА. Однако эти результаты получены только для радикальной полимеризации и соответственно характеризуют полимеры только одной пространственной структуры. В то же время ранее на примере анионной полимеризации ДЭА было показано, что пространственная структура полимера, которую можно варьировать, изменяя природу противоиона, заметно влияет на его $T_{ф.р}$ [11, 12]. Поэтому представляло интерес исследовать свойства сополимеров ДЭА–ДМА, полученных с разными инициаторами, и сравнить их со свойствами радикальных сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ–

Методики очистки мономеров (ВКЛ, ВП, ДЭА, ДМА) и растворителей (изопропанол и ТГФ), а также проведения радикальной и анионной полимеризации описаны ранее в статьях [4] и [12] соответственно.

Сополимеризацию ВКЛ с ВП проводили в среде кипящего изопропанола в присутствии 2 мас. % *трет*-бутилпероксида. Полученные сополимеры имели [η] = 0.12–0.14 дл/г (вода, 25°C), что для гомополимера ВКЛ соответствует $M = (25–30) \times 10^3$ [13]. Сополимеризацию ДЭА–ДМА проводили в ТГФ в присутствии двух анионных инициаторов – дифенилгексиллития (ДФГ-Li) и его комплекса с триэтилалюминием (ДФГ-LiAl). Первый инициатор получали реакцией *н*-бутиллития с небольшим избытком 1,1-дифенилэтилена (мольное отношение ~1 : 1.2), для получения второго ДФГ-Li непосредственно перед введением в мономерную смесь смешивали с раствором триэтилалюминия в отношении 1 : 2. С немодифицированным инициатором высокий выход сополимера достигается за несколько секунд при –50°C, с менее активным литийалюминиевым комплексом процесс длится до 10 мин при комнатной температуре.

Величину $T_{ф.р}$ определяли путем измерения оптической плотности 0.5%-ного водного раствора при длине волны 500 нм при скорости нагревания 0.5 K/мин. За температуру перехода принимали точку перегиба на кривой зависимости оптической плотности от температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты опытов по исследованию зависимости величины $T_{ф.р}$ от состава сополимеров, образующихся при радикальной сополимеризации ВКЛ–ВП и анионной сополимеризации ДЭА–ДМА с различными инициаторами, представлены соответственно на рис. 1 и 2. Для сравнения на рис. 2 приведены также литературные данные, полученные при радикальной сополимеризации этих же мономеров [8]. Видно, что во всех случаях введение более гидрофильного мономера, как и следовало ожидать, приводит к монотонному возрастанию величины $T_{ф.р}$. При этом экспериментальные точки хорошо ложатся на теоретические кривые, рассчитанные в соответствии с

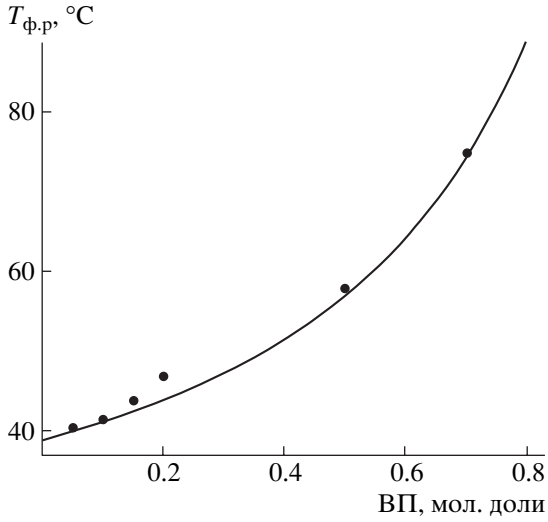


Рис. 1. Зависимость величины $T_{ф.р}$ от состава сополимера ВКЛ–ВП.

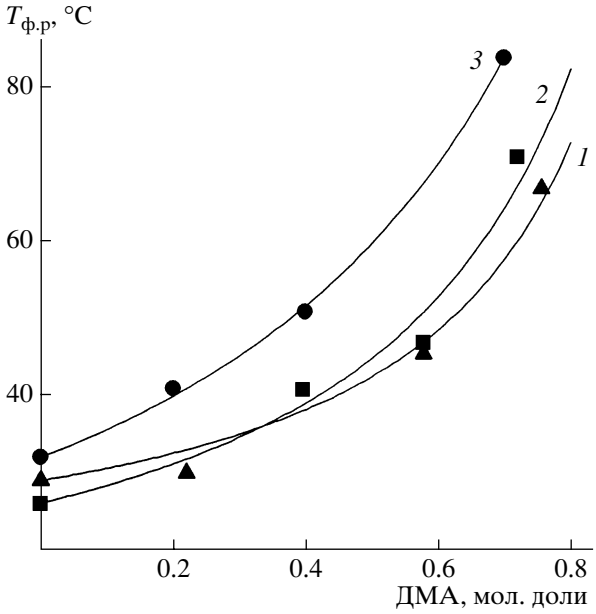


Рис. 2. Зависимость величины $T_{ф.р}$ от состава сополимеров ДЭА–ДМА, образующихся при анионной полимеризации с ДФГ-Li (*1*) и с ДФГ-LiAl (*2*), а также при радикальной полимеризации (*3*) [8].

предложенным для замещенных акриламидов уравнением (1) [8]

$$T_{ф.р} = \frac{\mu_1 T_1 + K\mu_2 T_2}{\mu_1 + K\mu_2}, \qquad (1)$$

где μ_1 и μ_2 – мольные доли сомономеров, T_1 и T_2 – температуры выпадения их гомополимеров, K – весовой коэффициент, учитывающий влияние звеньев второго сомономера; индекс "1" относится к менее гидрофильному (термочувствительному) компоненту.

Соблюдение уравнения (1) предполагает статистическое распределение мономерных звеньев в цепи сополимера. Для системы ВКЛ–ВП это следует из экспериментально найденной близости констант сополимеризации ($r_{ВКЛ}$ = 1.7, $r_{ВП}$ = = 2.8 [4]), для системы ДЭА–ДМА, как уже отмечалось в литературе [8], такое допущение может быть принято, исходя из сходства химического строения сомономеров. Очевидно, что величина T_2 не может быть определена экспериментально в обычных условиях. Для поли-N-винилпирролидона (**ПВП**) принято приведенное в литературе значение 170°C [1]; для различных стереоизомеров ПДМА величина T_2 была получена математической обработкой соответствующих экспериментальных кривых.

Рассчитанные значения температуры T_2 и константы K приведены в таблице. Было найдено, что величины констант K во всех исследованных случаях близки и лежат в пределах 0.1–0.2. Сходство зависимостей, полученных с двумя парами мономеров, относящимися к разным химическим типам, и близость численных значений константы взаимодействия K свидетельствуют об общем характере явления, связанного с тем, что введе-

Величины параметров T_2 и K (по уравнению (1)) для сополимеров ВКЛ–ВП и ДЭА–ДМА, полученных в различных условиях

Сомономеры	Инициирование	Преобладающая структура сополимера	T_2, °C	K
ВКЛ–ВП	Радикальное	Смесь синдио- и гетеротактической	170 [1]	0.16
ДЭА–ДМА	Радикальное	Смесь синдио- и гетеротактической	186	0.22
	Анионное, ДФГ-Li	Изотактическая	210	0.08
	Анионное, ДФГ-LiAl	Гетеротактическая	200	0.12

ние более гидрофильных звеньев второго мономера нарушает гидрофобное взаимодействие в цепи термочувствительного полимера и тем самым препятствует его выпадению. Пологий начальный участок кривых зависимостей $T_{ф.р}$–μ_2, соответствующий низким значениям константы K, можно рассматривать как указание на то, что существует некоторая минимальная последовательность звеньев мономера M_1, обусловливающая сохранение термочувствительности полимера. При превышении некоторой пороговой величины μ_2 последовательности M_1 разбиваются на все более мелкие участки и начинается быстрый рост $T_{ф.р}$ вплоть до полной растворимости сополимера.

Полученные данные позволяют сделать также некоторые выводы о влиянии пространственной структуры сополимеров, несмотря на недостаток сведений в этой области. В книге [1] указывается, что ПВКЛ имеет почти чистую синдиотактическую структуру, в то время как ПВП содержит примерно равное количество *синдио-* и *гетеро*-структур при ~20% изотактики. На примерах ПДЭА и ПДМА известно, что использованные в работе анионные инициаторы дают полимеры разного пространственного строения. ДФГ-Li образует полимеры с преобладанием изотактической структуры (50–60% *изо*-триад в ПДМА [14, 15] и ~60% в ПДЭА [11]), в то время как оба полимера, полученные с литий-алюминиевым комплексом, содержат до 70–80% *гетеро*-триад [12]. Структура полимеров диалкилакриламидов, образующихся при радикальной полимеризации, менее исследована. С большой степенью вероятности можно утверждать, что изотактическая структура в них практически отсутствует (менее 3% в ПДМА по статье [14]). В ранней работе [16] указывалось, что радикальный ПДМА имеет преимущественно синдиотактическую структуру (содержание *мезо*-диад составляло 10%, что при полном отсутствии изотактики соответствует 80%-ному содержанию *синдио*-триад). Согласно спектрам ЯМР ^{13}C, приведенным в более поздней работе [14], такой полимер содержит смесь *синдио-* и *гетеро*-структур, хотя количественных оценок в этой работе не приводится из-за плохого разрешения сигналов. Согласно сообщению [17], радикальный ПДЭА также имеет высокое (50–60%) содержание синдиотактической структуры.

Рассматривая экспериментальные результаты с учетом приведенных выше соображений, можно отметить, что для анионных сополимеров ДЭА–ДМА изо- и гетеротактической структуры характер кривых и величины констант K мало различаются между собой. В то же время для сополимеров обоих типов (ДЭА–ДМА и ВКЛ–ВП), синтезированных радикальной полимеризацией, получены заметно более высокие значения K и соответственно более крутые кривые $T_{ф.р}$–μ_2, чем для анионных. Естественно предположить, что эти различия связаны с высоким содержанием синдиотактических структур в радикальных сополимерах. По-видимому, в синдиотактических полимерах минимальная величина отрезка цепи, необходимая для придания полимеру термочувствительности, больше, чем в изо- и гетеротактических, поэтому их $T_{ф.р}$ начинает расти уже при меньшем содержании второго сомономера.

Приведенные выше результаты показывают, что величину температуры фазового разделения в водных растворах термочувствительного полимера можно эффективно регулировать введением в его цепь звеньев более гидрофильного мономера, а также (в несколько меньшей степени) изменением пространственной структуры (со)полимера. Другой важный вывод из полученных данных состоит в том, что введение относительно небольшого (~20–25 мол. %) количества звеньев менее гидрофильного мономера позволяет придать термочувствительность таким полимерам, как ПВП или ПДМА, которые в чистом виде этим свойством не обладают.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кирш Ю.Э.* Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998.

2. *Aseyev V.O., Tenhu H., Winnik F.M.* // Adv. Polym. Sci. 2006. V. 196. P. 1.

3. *Сусь Т.А., Карапутадзе Т.М., Байрамов Ю.Ю., Казарин Л.А., Кирш Ю.Э.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 2. С. 439.

4. *Скорикова Е.Е., Карапутадзе Т.М., Овсепян А.М., Аксенов А.И., Кирш Ю.Э.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 11. С. 869.

5. *Yanul N.A., Kirsh Yu.E., Anufrieva E.V.* // J. Thermal Analysis Calorimetry. 2000. V. 62. № 1. P. 7.

6. *Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г., Шевелева Т.В., Лущик В.Б., Громова Р.А., Паутов В.Д., Кирш Ю.Э., Януль Н.А., Некрасова Т.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 11. С. 1837.

7. *Anufrieva E.V., Gromova R.A., Kirsh Y.E., Yanul N.A., Krakovyak M.G., Lushchik V.B., Pautov V.D., Sheveleva T.V.* // Eur. Polym. J. 2001. V. 37. № 2. P. 323.

8. *Liu H.Y., Zhu X.X.* // Polymer. 1999. V. 40. № 25. P. 6985.

9. *Liu H.Y., Zhu X.X.* // Polym. Prepr. 2000. V. 41. № 1. P. 998.

10. *Zhu X.X., Avoce D., Liu H.Y., Benrebouh A.* // Macromol. Symp. 2004. V. 207. P. 187.

11. *Kobayashi M., Ishizone T., Nakahama S.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 12. P. 4411.

12. *Нахманович Б.И., Урман Я.Г., Кристальный Э.В., Арест-Якубович А.А.* // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 6. С. 978.

13. *Eisele M., Burchard W.* // Macromol. Chem. Phys. 1990. V. 191. № 1. P. 169.

14. *Xie X., Hogen-Esch T.E.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 5. P. 1746.

15. *Nakhmanovich B.I., Urman Ya.G., Arest-Yakubovich A.A.* // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 8. P. 1327.

16. *Huang S.S., McGrath J.E.* // Polym. Prepr. 1983. V. 24. № 2. P. 138.

17. *Freitag R., Baltes T., Eggert M.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. № 15. P. 3019.

Copolymerization in N-Vinylcaprolactam–N-Vinylpyrrolidone and N,N-Diethylacrylamide–N,N-Dimethylacrylamide Systems: The Effect of Composition and Spatial Structureof Copolymers on Their Temperature Sensitivity

Yu. M. Popkov, B. I. Nakhmanovich, F. Kh. Chibirova, E. V. Bune, and A. A. Arest-Yakubovich

Karpov Institute of Physical Chemistry, ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 105064 Russia

e-mail: arest@cc.nifhi.ac.ru

Abstract—Factors that affect the temperature-responsive properties of water-soluble polymers were revealed by studying the copolymerization of two pairs of monomers: N-vinylcaprolactam–N-vinylpyrrolidone and N,N-diethylacrylamide–N,N-dimethylacrylamide. In each pair, the first monomer forms a temperature-responsive polymer and the second gives a polymer soluble in water up to the boiling point. It was found that, in all cases, the addition of the second (more hydrophilic) monomer resulted in a monotonic increase in the phase separation temperature in an aqueous copolymer solution, with the temperature rise being comparatively slow in the initial stage and sharply accelerating after the addition of more than 40–50 mol % second monomer. The phase-separation temperature versus copolymer composition curves for N,N-diethylacrylamide–N,N-dimethylacrylamide copolymers of iso- and heterotactic structure synthesized via anionic polymerization are rather similar. At the same time, the copolymers of both types prepared via radical polymerization are characterized by steeper curves, a pattern that may be due to a high content of the syndiotactic structure, however, changes in the copolymer spatial structure have a lesser effect on the phase separation temperature than the presence of units of a more hydrophilic monomer. The addition of a relatively low amount (20–25 mol %) of a less hydrophilic monomer imparts temperature sensitivity to polymers, such as polyvinylpyrrolidone or polydimethylacrylamide, that do not possess this property in the pure form.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 6, с. 1145–1152

УДК 541(64+515):542.952

НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНВЕРСИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ КОНСТАНТ СКОРОСТИ ВЕЩЕСТВЕННОГО ИНИЦИИРОВАНИЯ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ[1]

© 2007 г. Г. В. Королев, М. П. Березин, В. П. Грачев

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

Поступила в редакцию 13.07.2006 г.
Принята в печать 26.01.2007 г.

Предложен новый метод определения конверсионной зависимости констант скорости вещественного инициирования $k_i = f(C)$ в процессах радикальной полимеризации, позволяющий на основе известных данных о $k_{i1} = f(C)$ для инициатора I_1 и кинетического анализа результатов единственного тривиального и нетрудоемкого эксперимента рассчитывать $k_{i2} = f(C)$ для любого другого инициатора I_2 в тех же условиях (мономер, температура). Экспериментом сравнения служит измерение скорости полимеризации в присутствии инициатора I_1 в широком интервале конверсий от 0 до 100% и в присутствии I_2 при одинаковых скоростях инициирования $w_{i1} = w_{i2}$, обеспечивающих равенство начальных скоростей полимеризации. Разработанный подход апробирован на примере полимеризации стирола, метилметакрилата и винилацетата, инициируемой ДАК и пероксидом бензоила.

Зависимость констант скорости инициирования k_i от конверсии C при радикальной полимеризации обусловлена изменениями консистенции полимеризационной системы, связанными с нарастанием вязкости в ходе реакции. Клеточная теория Франка–Рабиновича качественно предсказывает обратную зависимость k_i от C. Количественных данных о $k_i = f(C)$ в литературе, к сожалению, немного, да к тому же они часто получены косвенными методами, не всегда надежными, и, главное, разрознены и не систематичны.

Повышенная востребованность данных о конверсионных зависимостях k_i для наиболее представительных и технологически значимых мономеров (стирол, винилацетат, (мет)акрилаты) и наиболее широко распространенных инициаторов (азодинитрилы, органические пероксиды) связана в настоящее время с разработкой математических моделей процессов радикальной полимеризации и необходимостью дальнейшего развития теории клетки Франка–Рабиновича до количественного уровня. Следует особо отметить, что в существующих ранее математических моделях из-за отсутствия надежных данных о $k_i = f(C)$ использовали очень грубое приближение постоянства k_i в ходе полимеризации.

В последнее десятилетие наиболее распространенным подходом для определения конверсионных зависимостей k_i стало применение известного соотношения (см., например, работы [1, 2])

$$\bar{P}_n = \frac{w}{w_i}, \qquad (1)$$

откуда $k_i = \dfrac{w}{\bar{P}_n[\mathrm{I}]}$. Здесь w – скорость полимеризации, $w_i = k_i[\mathrm{I}]$ – скорость инициирования, [I] – концентрация инициатора, $\bar{P}_n$ – средняя степень полимеризации. Этот подход можно было квалифицировать как прямой экспериментальный метод, если бы существовал способ прямого определения $\bar{P}_n$, представляющей собой по физическому смыслу выражения (1) мгновенную степень полимеризации, а не интегральную $\bar{\bar{P}}_n$, измеряемую методом ГПХ или любым иным методом. Поэтому авторы работ [1, 2] и все другие, использующие соотношение (1), определяют $\bar{P}_n$ по величи-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Московской области (код проекта 04-03-97253 р2004наукоград_а).

E-mail: berezin@icp.ac.ru (Березин Михаил Петрович).

не $\bar{\bar{P}}_n$ по известному теоретическому уравнению Шульца

$$\bar{P}_n = \bar{\bar{P}}_n\left(1 - \frac{x}{\bar{\bar{P}}_n}\frac{d\bar{\bar{P}}_n}{dx}\right)^{-1}, \quad (2)$$

вывод которого базируется на определенных допущениях. В результате определение k_i по выражению (1) становится косвенным и приближенным.

К прямым подходам для измерения k_i относится так называемый ингибиторный метод, базирующийся на использовании сильных ингибиторов X радикальной полимеризации в качестве веществ-счетчиков радикалов-носителей цепи R. Сущность метода и условия его успешного применения детально описаны в нашем сообщении [3]. К сожалению, требованиям, предъявляемым к веществам-счетчикам, отвечает лишь очень ограниченный ассортимент известных ингибиторов. Главные из них – точные данные о численных значениях стехиометрического коэффициента μ ингибитора и отсутствие побочных химических реакций (в первую очередь реакций регенерации цепи), изменяющих эффективную величину μ. Этим требованиям в наибольшей степени отвечают ингибиторы типа нитроксильных радикалов, в частности 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (**ТЕМПО**).

Ранее [3] нами впервые путем прямых измерений ингибиторным методом с использованием ТЕМПО получен систематический массив данных о $k_i = f(C)$ в ходе полимеризации трех наиболее представительных мономеров (стирол, ММА, ВА) для вещественного инициатора ДАК в достаточно широком температурном интервале (50, 60 и 70°С). Однако при аналогичном исследовании другого класса не менее значимых инициаторов, органических пероксидов, применение нитроксилов (включая ТЕМПО) невозможно из-за побочной реакции ингибитора с пероксидом, особенно выраженной в случае наиболее распространенного пероксида бензоила. Поиск других ингибиторов, отвечающих требованиям, предъявляемым к веществам-счетчикам свободных радикалов, не привел нас к успеху. Оказалось, что даже такие достаточно хорошо изученные ингибиторы класса хинонов вступают в побочные реакции с пероксидом бензоила, что существенно влияет на погрешность измерений k_i (особенно на глубоких стадиях полимеризации при $C > 30$–40%).

Чтобы обойти эти сложности, появилась идея нового подхода, базирующаяся на использовании данных о $k_i = f(C)$, полученных для I_1 (ДАК), с целью расчета на их основе данных о $k_i = f(C)$ для любого другого вещественного инициатора I_2 (и в первую очередь для пероксида бензоила). Расчет ведется путем сравнительного кинетического анализа данных о неингибированной полимеризации (при [X] = 0) тех же мономеров в идентичных условиях в присутствии ДАК (базовая кривая $w_1 = f(C)$ для сравнения) и I_2 – любого другого инициатора (сравниваемая кривая также в координатах $w_2 = f(C)$).

В настоящем сообщении изложены теория и техника практического применения этого нового подхода, а также результаты расчета $k_{i2} = f(C)$ для I_2 – пероксида бензоила из данных о $k_{i1} = f(C)$ для I_1 – ДАК, систематический массив которых был получен ранее [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол, ММА и винилацетат очищали по стандартной методике. Пероксид бензоила и ДАК очищали перекристаллизацией из этанола. Кинетику радикальной полимеризации исследовали на дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1.

Теория и техника практического использования предлагаемого нового метода

Метод включает следующие этапы.

1. Получение кинетической кривой неингибированной полимеризации данного мономера в присутствии инициатора I_1 (в нашем случае ДАК), для которого уже определена зависимость $k_{i1} = f(C)$ при каких-то условиях (в нашем случае полимеризация в массе при 50, 60 и 70°С). Данная кривая служит в качестве реперной.

2. Получение в тех же условиях кинетической кривой с другим инициатором, I_2 (в нашем случае пероксид бензоила), для которого зависимость $k_{i2} = f(C)$ неизвестна. При этом подбирается такая концентрация I_2, чтобы начальная скорость полимеризации w_0 была равна численному значению w_0 для реперной кривой, т.е. соотношение $[I_1]/[I_2]$ должно обеспечивать равенство $w_{01} = w_{02}$.

3. Сравнение при одинаковых C текущих скоростей полимеризации w_1 и w_2 для обеих кривых во всем диапазоне конверсий от $C \cong 0$ до $C \longrightarrow C_к$, где $C_к$ – наивысшая конверсия для зависимости $k_{i1} = f(C)$.

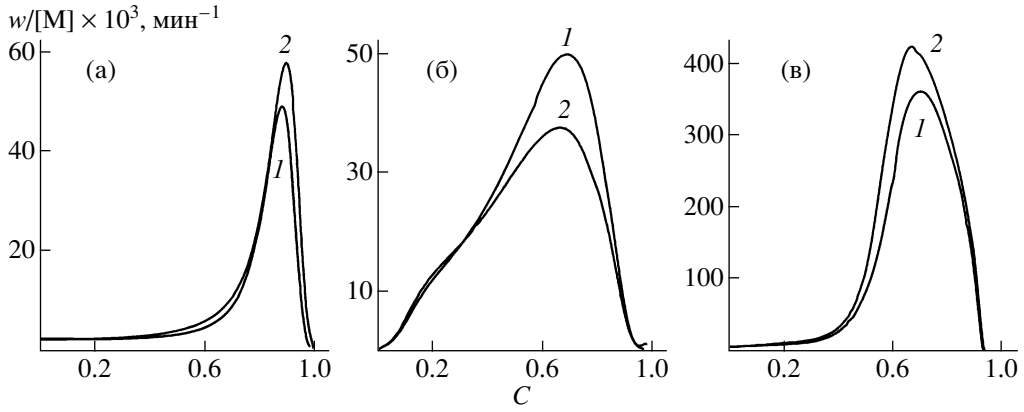


Рис. 1. Зависимость приведенной скорости полимеризации $w/[M]$ от конверсии C стирола (а), ВА (б) и ММА (в). [ДАК] = 0.04 (*1*), [пероксид бензоила] = 0.12 моль/л (*2*). T = 70°C.

Анализ результатов сравнения базируется на следующих очевидных соображениях. Текущая скорость радикальной неингибированной полимеризации w однозначно определяется текущими концентрациями мономера [M] и [I], а также комбинацией численных значений констант скорости инициирования k_i, роста k_p и квадратичного обрыва цепей k_t. Если условие стационарности выполняется во всем диапазоне $0 \le C \le C_к$, то

$$w = k_p[M]\sqrt{w_i/k_t}, \quad (3)$$

где

$$w_i = k_i[I] = k_i[I]_0\exp(-k_d t) \quad (4)$$

$$[M] = (1 - C)[M]_0 \quad (5)$$

Здесь k_d – константа скорости распада инициатора.

В ходе полимеризации в массе численные значения k_i, k_p и k_t не остаются постоянными, а уменьшаются вследствие диффузионного контроля, связанного с ростом вязкости полимеризационной системы и возникающего на определенных стадиях полимеризационного процесса C_i, C_p и C_t (по теории Смолуховского, хорошо согласующейся с экспериментом, $C_p > C_t$).

В области диффузионного контроля численные значения k_i, k_p и k_t определяются величиной текущей конверсии C. При этом зависимости $k_t = f(C)$ и $k_p = f(C)$, как следует из имеющихся в литературе экспериментальных данных, при фиксированных условиях обусловлены лишь природой мономера, а строение инициатора на них не влияет. Относительно k_i известно [4], что и природа инициатора сильно влияет на вид зависимости $k_i = f(C)$.

В варианте, представленном на рис. 1а, сравнение кривой неингибированной полимеризации для пероксида бензоила с реперной кривой показывает, что величины текущих скоростей w_1 и w_2 совпадают во всем диапазоне глубины превращения $0 \le C \le C_к$ ($C_к$ = 80%). Иначе говоря, в данном случае реализовался простейший вариант для кинетического анализа на предмет восстановления искомой зависимости $k_{i2} = f(C)$ по известной зависимости $k_{i1} = f(C)$. Тогда на основе приведенных выше соображений следует однозначный вывод: обе зависимости, $k_{i1} = f(C)$ и $k_{i2} = f(C)$ идентичны и различаются лишь постоянным численным коэффициентом, $n = [I_1]_0/[I_2]_0$, т.е. $k_{i2} = nf(C)$. Следует отметить, что в выбранных нами условиях неингибированной полимеризации за время t превращения от $C \cong 0$ до $C = C_к$ расходом обоих инициаторов в уравнении (4) можно пренебречь.

Когда один или оба инициатора за время t успевает заметно израсходоваться, коэффициент n становится переменной величиной, зависящей от текущих значений t_C, соответствующих достижению конверсий, при которых производится сравнение с реперной кривой. Согласно уравнению (4), текущее значение n_C определяется равенством

$$n_C = \frac{[I_1]_0\exp[-k_{d1}(t_C)_1]}{[I_2]_0\exp[-k_{d2}(t_C)_2]} \quad (6)$$

Очевидно, что в этом случае наступает ситуация, когда расходом инициаторов I_1 и I_2 (или хотя бы одного из них) пренебречь нельзя. Тогда сравниваемые кинетические кривые при идентичности вида зависимостей $k_{i1} = f(C)$ и $k_{i2} = f(C)$ не совпадут ни в конверсионных координатах $w = f(C)$, ни, особенно, во временных координатах, $w(t)$ или

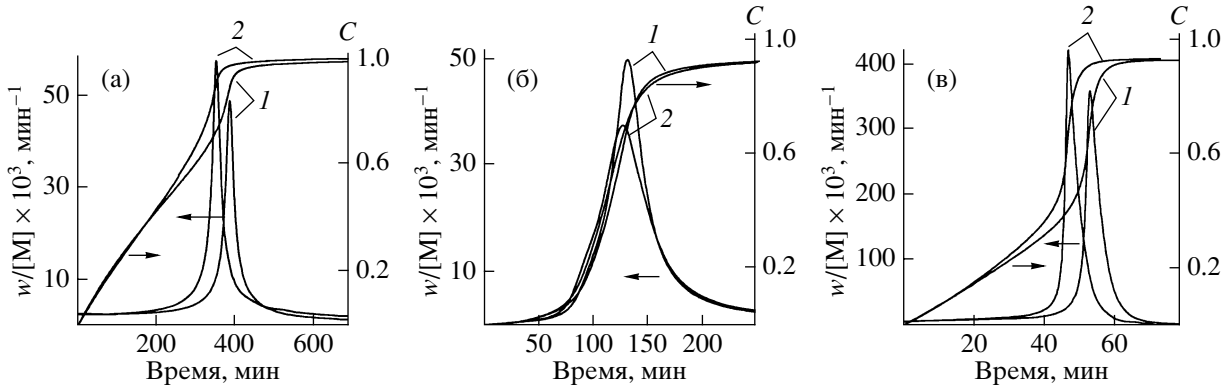


Рис. 2. Зависимость приведенной скорости $w/[M]$ и конверсии C от продолжительности полимеризации стирола (а), ВА (б) и ММА (в). [ДАК] = 0.04 (*1*), [пероксид бензоила] = 0.12 моль/л (*2*). T = 70°C.

$C(t)$. При этом будет наблюдаться отклонение в сторону меньших значений ординат для инициатора с наибольшим значением k_d, возрастающее по ходу полимеризационного процесса. Из данных, представленных на рис. 1 и 2, видно, что для обоих инициаторов наблюдаются различные варианты от полного совпадения кинетических кривых (как в конверсионных, так и во временных координатах) до их расхождения в области высоких значений C, значительно превышающих пределы экспериментальной погрешности.

Для применения предлагаемого подхода в самом сложном случае, когда зависимости $k_{i1} = f(C)$ и $k_{i2} = f(C)$ не идентичны, расчет $k_{i2} = f(C)$ по известной зависимости $k_{i1} = f(C)$ проводится в выбранном ряду фиксированных значений конверсий $C = 0$, $C = C_1$, $C = C_2 \ldots C_m$. В каждой точке C_m отношение экспериментально измеренных скоростей $(w_C)_1$ для I_1 к $(w_C)_2$ для I_2 в соответствии с уравнениями (3)–(5) будет равно

$$\frac{(w_C)_1}{(w_C)_2} = \frac{(w_{i1})_C^{0.5}}{(w_{i2})_C^{0.5}} = \frac{(k_{i1})_C^{0.5}([I_1]_C)^{0.5}}{(k_{2i})_C^{0.5}([I_2]_C)^{0.5}} \quad (7)$$

Отсюда

$$(k_{2i})_C = \frac{(w_C)_2^2}{(w_C)_1^2}\frac{(k_{i1})_C([I_1]_C)}{[I_2]_C} = \frac{(w_C)_2^2}{(w_C)_1^2}(k_{i1})_C n_C \equiv m_C n_C (k_{i1})_C \quad (8)$$

Следовательно, в общем случае предлагаемый подход пригоден для определения зависимости $k_{i2} = f(C)$ по известной зависимости $k_{i1} = f(C)$ путем умножения ординат $f(C)$ в дискретном ряду точек C_m на два сомножителя: $m_C = (w_C)_2^2/(w_C)_1^2$ и n_C, рассчитываемого для каждой точки по формуле (6).

Однако надежность метода снижается с увеличением различия величин $(w_C)_1$ и $(w_C)_2$ из-за того, что k_t является однозначной функцией C в диффузионной области лишь при условии не слишком большой разницы в длине ν образующихся полимерных цепей. Если различие $(\nu_1)_C$ и $(\nu_2)_C$ велико, то k_t в полимеризационной системе с большим значением ν имеет меньшее значение. Тогда в формуле (8) появится дополнительный сомножитель $(k_{t2})_C/(k_{t1})_C$. При малых конверсиях $C \cong 0$ этот сомножитель близок к единице, поскольку выбрана такая величина $[I_1] : [I_2]$, которая обеспечивает $(w_1)_0 = (w_2)_0$ (и, следовательно, $(\nu_1)_0 = (\nu_2)_0$, поскольку уравнены скорости инициирования, однозначно определяющие величину ν в данных условиях). С развитием полимеризационного процесса, если отношение текущих скоростей при фиксированных значениях C начинает отличаться, возникает и отличие ν. Эффект заметного влияния $(w_1)_C/(w_2)_C$ на $(k_{t1})_C/(k_{t2})_C$ возможен лишь при двух-трехкратном различии $(w_1)_C$ и $(w_2)_C$. В случае меньшей разницы скоростей им можно пренебречь.

Систематический массив данных о $k_{i2} = f(C)$ для пероксида бензоила, рассчитанный по массиву данных $k_{i1} = f(C)$ для ДАК

На рис. 1 представлены пары сравниваемых кинетических кривых для I_1 – ДАК (репер) и I_2 – пероксид бензоила в координатах приведенная скорость полимеризации $w/[M]$–конверсия C при

Таблица 1. Расчет конверсионной зависимости констант скорости инициирования пероксида бензоила (БП) при полимеризации стирола

T, °C	C, %	$(t_C)_1$, мин	$w_{ДАК} \times 10^3$, мин$^{-1}$	$(t_C)_2$, мин	$w_{БП} \times 10^3$, мин$^{-1}$	n_C	m_C	$k_{i\,1} \times 10^6$, с$^{-1}$	$k_{i\,2} \times 10^6$, с$^{-1}$
50	0	0	0.63	0	0.58	0.33	0.85	5.3	1.5
	10	173	0.59	187	0.56	0.33	0.93	5.3	1.6
	20	373	0.60	391	0.58	0.32	0.95	5.3	1.6
	30	589	0.66	610	0.65	0.31	0.98	5.3	1.6
	40	802	0.81	825	0.79	0.30	0.96	5.3	1.5
	50	993	1.16	1028	1.05	0.30	0.81	4.1	1.0
	60	1139	2.16	1206	1.5	0.29	0.51	3.1	0.5
	70	1225	5.6	1352	2.6	0.29	0.21	2.2	0.1
	80	1268	14.6	1457	6.7	0.29	0.22	1.2	0.07
60	0	0	0.98	0	0.87	0.33	0.80	12.5	3.3
	10	111	0.93	120	0.86	0.32	0.87	12.5	3.4
	20	238	0.94	258	0.91	0.30	0.93	12.5	3.5
	30	375	1.01	395	1.01	0.28	1.0	12.5	3.5
	40	518	1.18	534	1.2	0.26	1.04	12.5	3.4
	50	655	1.55	669	1.6	0.24	1.03	12.5	3.1
	60	770	2.45	789	2.3	0.23	0.90	9.9	2.1
	70	853	5.2	884	4.0	0.22	0.60	3.4	0.4
	80	899	15.6	951	9.5	0.22	0.37	1.2	0.1
70	0	0	2.8	0	2.5	0.33	0.83	45.2	12.5
	10	40	2.7	44	2.6	0.31	0.91	45.2	12.8
	20	84	2.6	90	2.7	0.29	1.02	45.2	13.3
	30	135	2.7	139	2.9	0.26	1.16	45.2	13.7
	40	190	2.9	188	3.3	0.24	1.33	45.2	14.2
	50	248	3.4	238	4.3	0.21	1.52	33.6	10.8
	60	304	4.9	279	6.1	0.19	1.55	24.7	7.3
	70	349	9.0	315	10.8	0.17	1.45	17.9	4.5
	80	376	25.4	341	27.0	0.16	1.13	13.1	2.4

Примечание. Здесь и в табл. 2 и 3 n_C рассчитаны по формуле (6), $k_{i\,2}$ – по формуле (8). Величины $k_{i\,1}$ приведены по данным работы [3].

варьируемой природе мономера, на рис. 2 – те же данные во временных координатах, необходимые при расчетах по формуле (6).

Прежде чем переходить к расчету зависимостей $k_{i2} = f(C)$, рассмотрим полученные результаты на качественном уровне.

На рис. 1 видно, что в случае стирола и ВА скорость инициирования (пропорциональная в стационарных условиях $(w/[M])^2$) на глубоких стадиях превращения выше для ДАК, а в случае ММА, наоборот, для пероксида бензоила.

Сопоставление с временными кривыми (рис. 2) указывает на то, что эта ситуация не связана с опережающим расходом одного из инициаторов (в нашем случае более быстро расходующимся является ДАК) и следовательно свидетельствует о неидентичности зависимостей $k_{i1} = f(C)$ и $k_{i2} = f(C)$ на глубоких стадиях полимеризации. Соответственно для последующих расчетов необходимо пользоваться формулой (8) и для каждого из выбранных значений C определять оба сомножителя: m_C и n_C.

Вероятными причинами неидентичности конверсионных зависимостей для ДАК и пероксида бензоила могут служить следующие. Известно, что гомолитический распад ДАК сопровождается выделением N_2 в количестве, эквимольном числу распавшихся молекул. Квантово-химические расчеты показывают, что синхронный разрыв двух связей ≡C–N=N–C≡ в молекулах ДАК является маловероятным по сравнению с последовательным:

$$NCC(CH_3)_2\text{–}N{=}N\text{–}C(CH_3)_2CN \longrightarrow \longrightarrow NCC^{\bullet}(CH_3)_2(I) + N^{\bullet}{=}NC(CH_3)_2CN \quad (9)$$

$$NCC(CH_3)_2\text{–}N{=}N^{\bullet} \longrightarrow N_2 + NCC^{\bullet}(CH_3)_2(II) \quad (10)$$

Таблица 2. Расчет конверсионной зависимости констант скорости инициирования пероксида бензоила при полимеризации ММА

T, °C	C, %	$(t_C)_1$, мин	$w_{ДАК} \times 10^3$, мин$^{-1}$	$(t_C)_2$, мин	$w_{БП} \times 10^3$, мин$^{-1}$	n_C	m_C	$k_{i1} \times 10^6$, с$^{-1}$	$k_{i2} \times 10^6$, с$^{-1}$
50	0	0	2.5	0	2.7	0.33	1.17	5.3	2.1
	10	43	2.4	38	2.8	0.33	1.34	5.0	2.2
	20	90	2.8	79	3.3	0.33	1.38	4.6	2.1
	30	125	5.9	109	6.4	0.33	1.20	4.2	1.6
	40	141	15.7	124	18.6	0.33	1.41	3.9	1.8
	50	149	38.2	130	56.3	0.33	2.17	3.4	2.4
	60	153	79.0	132	145.8	0.33	3.40	2.2	2.5
	70	156	141.0	133	216.9	0.33	2.37	1.5	1.1
	80	159	111.7	136	126.1	0.33	1.27	0.9	0.4
60	0	0	4.2	0	4.2	0.33	0.99	8.0	2.7
	10	26	3.9	24	4.4	0.33	1.25	7.0	2.9
	20	55	4.4	50	5.0	0.32	1.34	6.1	2.6
	30	80	7.1	72	8.1	0.32	1.29	5.2	2.1
	40	94	18.2	84	21.2	0.32	1.34	4.6	1.9
	50	101	48.5	89	70.0	0.32	2.08	3.9	2.6
	60	104	112.0	91	213	0.32	3.62	2.9	3.3
	70	106	215.3	92	289	0.32	1.80	1.9	1.11
	80	195	107.3	94	213	0.30	3.94	1.3	1.5
70	0	0	2.9	0	3.1	0.33	1.11	53.4	19.8
	10	35	3.1	33	3.3	0.31	1.19	53.3	19.8
	20	71	3.8	65	4.1	0.29	1.18	52.3	18.0
	30	97	7.8	89	8.2	0.28	1.09	52.1	15.8
	40	110	18.2	102	20.6	0.27	1.28	52.3	18.2
	50	117	38.9	107	50.5	0.27	1.79	51.1	23.1
	60	121	71.5	110	112.3	0.27	2.47	51.0	33.4
	70	124	123.9	112	198	0.26	2.56	21.8	14.7
	80	127	160.4	114	220	0.26	1.88	7.8	3.9

В маловязких средах из-за высокой скорости диффузии из клетки Франка–Рабиновича выходят оба свободных радикала, и I, и II (характерное время реакции (10) t_x превышает характерное время диффузии $t_ф$, т.е. $t_x > t_ф$, где индексы "х" и "ф" относятся к химическому и физическому процессам). Поэтому эффективность инициирования ДАК в маловязких средах практически такая же, как у любого другого инициатора. В сильно вязких средах (глубокие стадии полимеризации) $t_ф$ резко увеличивается, и если увеличение приводит к ситуации $t_ф > t_x$, то выделение N_2 успевает проходить в клетке. При этом радикалы I и II оказываются отделенными друг от друга молекулой N_2, что препятствует их внутриклеточной гибели. В результате зависимость $k_{i1} = f(C)$ для ДАК окажется менее резкой, чем $k_{i2} = f(C)$ для пероксида бензоила (неидентичность).

Однако известно [4], что в случае метакрилатов в сильно вязких средах за счет очень высокой реакционной способности радикалов пероксида бензоила R_i по отношению к метакрильным двойным связям реализуется дополнительный, химический, процесс выхода R_i из клетки – путем присоединения R_i к мономерным молекулам, содержащимся в стенках клетки. Поэтому экспериментально измеренная авторами работы [4] эффективность инициирования в сильно вязких средах оказалась для пероксида бензоила более чем в 10 раз выше, чем для ДАК. По-видимому, с этим связано преимущество пероксида бензоила по сравнению с ДАК, наблюдающееся при полимеризации ММА (рис. 1в).

В табл. 1–3 представлены результаты расчета $k_{i2} = f(C)$ по данным рис. 1 и 2 с учетом зависимостей $k_{i1} = f(C)$, приведенных в сообщении [3]. Для всех текущих значений C и соответствующих им

Таблица 3. Расчет конверсионной зависимости констант скорости инициирования пероксида бензоила при полимеризации ВА

T, °C	C, %	$(t_C)_1$, мин	$w_{ДАК} \times 10^3$, мин$^{-1}$	$(t_C)_2$, мин	$w_{БП} \times 10^3$, мин$^{-1}$	n_C	m_C	$k_{i\,1} \times 10^6$, с$^{-1}$	$k_{i\,2} \times 10^6$, с$^{-1}$
50	0	0	0.16	0	0.17	0.33	1.18	4.8	1.9
	10	124	4.1	95	4.6	0.33	1.29	4.6	1.9
	20	140	11.1	113	8.1	0.33	0.53	4.3	0.74
	30	150	16.1	128	9.3	0.33	0.33	4.1	0.44
	40	158	22.0	144	10.7	0.33	0.24	3.9	0.30
	50	165	29.3	159	12.7	0.33	0.19	3.7	0.23
	60	172	37.7	175	15.6	0.33	0.17	3.0	0.17
	70	179	43.2	192	18.7	0.33	0.19	1.7	0.10
	80	189	39.3	214	17.4	0.33	0.20	0.9	0.06
60	0	0	0.13	0	0.13	0.34	1.02	12.7	4.3
	10	251	1.80	230	2.1	0.30	1.33	11.1	4.4
	20	289	4.75	264	5.2	0.29	1.20	9.7	3.4
	30	311	7.1	285	7.3	0.29	1.04	8.5	2.5
	40	329	10.0	303	9.6	0.28	0.92	7.4	2.0
	50	344	13.8	320	12.4	0.28	0.80	6.5	1.5
	60	358	18.4	336	15.3	0.28	0.69	5.7	1.1
	70	372	22.8	354	17.5	0.28	0.59	3.3	0.54
	80	389	24.2	377	16.7	0.28	0.48	1.9	0.25
70	0	0	0.19	0	0.14	0.34	0.57	46.0	8.8
	10	83	4.7	80	5.5	0.29	1.36	43.8	17.1
	20	98	12.0	93	12.7	0.28	1.13	41.0	13.0
	30	106	17.0	102	17.8	0.28	1.09	39.0	11.8
	40	114	24.5	109	23.4	0.27	0.92	36.5	9.1
	50	120	34.0	116	30.2	0.27	0.79	34.7	7.4
	60	126	44.6	123	35.9	0.27	0.65	31.4	5.4
	70	132	49.9	130	36.9	0.26	0.55	19.2	2.8
	80	141	37.3	143	27.4	0.26	0.54	11.9	1.7

значений $(t_C)_1$ и $(t_C)_2$, с шагом $\Delta C = 10\%$ в интервале 0–80% рассчитаны оба сомножителя n_C и $m_C = (w_C)_2^2/(w_C)_1^2 \cong (w_C)_{БП}^2/(w_C)_{ДАК}^2$. Затем текущие величины $(k_{i2})_C$ определяли умножением текущих $(k_{i1})_C$ на оба сомножителя n_C и m_C.

Сопоставление рассчитанных таким образом зависимостей $k_{i2} = f(C)$ с экспериментально измеренными [3] зависимостями $k_{i1} = f(C)$ позволяет количественно оценить масштабы неидентичности инициаторов ДАК и пероксида бензоила.

В случае стирола до глубин полимеризации $C \cong 50\%$ при всех температурах (50, 60 и 70°C) конверсионные зависимости k_i полностью идентичны (с учетом разницы в ~3 раза численных значений k_i из-за соответствующей разницы в величинах k_d). При $C > 50\%$ темп падения k_{i2} с ростом C выше, чем k_{i1}, по-видимому, вследствие особенностей выхода радикалов R_i из клетки, обсуждавшихся выше. Так при 50°C на стадии $C = 70\%$ величина $(k_{i2})_{C=0}/(k_{i2})_{C=70\%} \equiv a_2$, являющаяся в данном случае мерилом конверсионной зависимости k_i, равна $1.5 \times 10^{-6}/1.3 \times 10^{-7} = 11.5$, в то время как $(k_{i1})_{C=0}/(k_{i1})_{C=70\%} \equiv a_1 = 5.3 \times 10^{-6}/2.2 \times \times 10^{-6} = 2.4$. С повышением температуры эта неидентичность нивелируется: при 60°C $a_2 = 7.3$, $a_1 = 3.5$, а при 70°C $a_2 = 2.7$, $a_1 = 2.6$, т.е. $a_1 \cong a_2$, и конверсионные зависимости становятся практически идентичными.

В случае ВА ситуация почти такая же, как и для стирола: при 50°C $a_1 = 2.8$, $a_2 = 19$, т.е. наблюдается явная неидентичность ДАК и пероксида бензоила; при 60°C $a_1 = 3.8$, $a_2 = 8$ – степень неидентичности уменьшается; и наконец, при

70°C $a_1 = 2.4$, $a_2 = 3.1$ – неидентичность практически нивелируется. Следовательно, можно полагать, что как для стирола, так и для ВА на глубоких стадиях полимеризации ($C \cong 70\%$) имеют место одинаковые механизмы выхода радикалов инициатора R_i из клетки: вероятность выхода $R_i = (CH_3)_2C^{\bullet}C{\equiv}N$ (ДАК) выше, чем $R_i = C_6H_5C(O)O^{\bullet}$ (пероксида бензоила) из-за образования N_2 в клетке в случае ДАК.

Совсем иная ситуация для ММА: значения a_2 оказались, наоборот, меньше, чем a_1. Так, при 50°C $a_1 = 3.7$, $a_2 = 1.9$; при 60°C $a_1 = 4.2$, $a_2 = 2.3$; при 70°C $a_1 = 2.4$, $a_2 = 1.3$. Видно, что величины a_1 в случае всех трех мономеров достаточно близки с учетом погрешности эксперимента и лежат в интервале 2.5–4.0.

Поскольку выбранные нами параметры $a = (k_i)_{C=0}/(k_i)_{C=70\%}$ характеризуют темп падения k_i с ростом C, показывая во сколько раз уменьшилось исходное значение k_i по достижении стадии полимеризационного превращения $C = 70\%$, близость величин a_1 для всех трех мономеров свидетельствует о независимости от природы мономера механизма выхода R_i из клетки в случае ДАК. Наблюдающееся резкое падение величины a_2 при переходе от стирола и ВА к ММА следует рассматривать как существенное изменение механизма выхода R_i. Наиболее вероятная причина этого изменения – высокая реакционная способность радикалов $C_6H_5C(O)O^{\bullet}$ по отношению к метакрильным двойным связям, обеспечивающим дополнительный механизм выхода из клетки "химическим" путем, обсуждавшийся выше. Это подтверждается и сравнением численных значений k_i при $C = 70\%$ для ММА и двух других мономеров (табл. 1–3): в случае ММА они в 3–8 раз выше в исследуемом интервале температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zetterlund P.B., Yamauchi S., Yamada B.* // Macromol. Chem. Phys. 2004. V. 205. № 6. P. 778.

2. *Zetterlund P.B., Yamazoe H., Yamada B.* // Macromol. Theory Simul. 2003. V. 12. № 6. P. 379.

3. *Королев Г.В., Березин М.П., Грачев В.П.* // Высокомолек. соед. 2007. Т. 49. № 6. С. 949.

4. *Королев Г.В., Смирнов Б.Р., Башкирова С.Г., Берлин А.А.* // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 7. С. 1256.

Rate Constants of Substantial Initiation in Free-Radical Polymerization: A New Method for Determination of Conversion Dependences

G. V. Korolev, M. P. Berezin, and V. P. Grachev

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

e-mail: berezin@icp.ac.ru

Abstract—A new method for determination of the conversion dependence of substantial initiation rate constants $k_i = f(C)$ in free-radical polymerization processes has been developed. On the basis of the known data on $k_{i1} = f(C)$ dependences for initiator I and the kinetic analysis of a single trivial and simple experiment, this method allows one to calculate $k_{i1} = f(C)$ function for any other initiator I_2 under the same conditions (monomer, temperature). The reference experiment includes measurements of polymerization rates in the presence of initiator I_1 in a wide conversion range from 0 to 100% and in the presence of I_2, on the condition that the rates of initiation are equal $w_{i1} = w_{i2}$, thus ensuring equal initial rates of polymerization. The above-described approach has been approved for the polymerization of styrene, methyl methacrylate, and vinyl acetate initiated with AIBN and benzoyl peroxide.

Высокомолекулярные соединения
Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 7, с. 1157–1169

СИНТЕЗ, ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+24+13)

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И АССОЦИАТИВНЫЕ СВОЙСТВА СЛАБОЗАРЯЖЕННЫХ ГИДРОФОБНО МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАКРИЛАМИДОВ[1]

© 2007 г. И. В. Благодатских*, О. В. Васильева*, Т. А. Пряхина*, Н. А. Чурочкина*, А. И. Барабанова*, В. Г. Васильев*, Л. З. Роговина*, А. В. Смирнов, О. Е. Филиппова***, А. Р. Хохлов*****

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

***Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук*
119333 Москва, ул. Вавилова, 38

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

Поступила в редакцию 22.11.2006 г.
Принята в печать 15.02.2007 г.

Исследовано изменение композиционной неоднородности и ММР в ходе синтеза слабозаряженных гидрофобно модифицированных полиакриламидов методом мицеллярной полимеризации. Изучена взаимосвязь молекулярных характеристик с ассоциативными и реологическими свойствами водных растворов и гелей данных сополимеров. С ростом конверсии происходит расширение ММР вследствие накопления низкомолекулярной фракции, обедненной гидрофобным мономером. Изменение ММР существенно влияет на вязкоупругие свойства полимеров. Свойства сополимеров зависят также от pH реакционной массы: в щелочной среде формируются сополимеры с более выраженной способностью к гидрофобной агрегации, чем в кислой среде. Водные растворы и гели этих полимеров характеризуются более высокими значениями вязкостей и динамических модулей. Значения реологических характеристик гидрофобно модифицированных полиакриламидов повышаются как с ростом ММ, так и с увеличением длины гидрофобных последовательностей при постоянной ММ.

ВВЕДЕНИЕ

Гидрофобно модифицированные полимеры и сополимеры – это водорастворимые полимеры, содержащие небольшую долю (от нескольких десятых мольного процента до нескольких процентов) гидрофобных звеньев в цепи. Интерес к гидрофобно модифицированным полимерам связан с их способностью к гидрофобной самоассоциации в водных растворах (возникновению мицелл или доменов, образованных гидрофобными звеньями) [1–3]. Следствием этого являются уникальные реологические свойства их растворов: резкий рост вязкости, начиная с весьма низкой концентрации полимера, и способность образовывать физические гели, характеризующиеся высокими значениями модуля упругости и обладающие тиксотропными свойствами [4–6]. Гидрофобно модифициро-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 03-03-32683а и 06-03-32127а).

E-mail: blago@ineos.ac.ru (Благодатских Инэса Васильевна).

ванные полиакриламиды (**ПАА**) всесторонне исследуются в связи с широким их применением при решении проблемы повышения нефтеотдачи месторождений.

Один из наиболее перспективных методов синтеза гидрофобно модифицированных ПАА – метод мицеллярной полимеризации, впервые описанный в патентах [7–10]. Мицеллярная сополимеризация протекает в микрогетерогенной среде, где сомономеры находятся в разных фазах: гидрофильные мономеры в непрерывной водной фазе, гидрофобные – в мицеллярной фазе (обычно в мицеллах додецилсульфата натрия (**ДСН**)). Прямое доказательство блочной структуры гидрофобно модифицированных ПАА было дано фотофизическим методом с использованием гидрофобного мономера, содержащего флуоресцирующие группы [11–14]. Чем меньше отношение [ПАВ] : [гидрофобный мономер], тем больше молекул последнего солюбилизируется в каждой мицелле ПАВ и тем больше средняя длина гидрофобного блока в цепи образующегося сополимера. В данной работе для оценки блочности использовано отношение [ПАВ] : [гидрофобный мономер].

В работах [2, 4] показано, что резкий рост вязкости в растворах гидрофобно модифицированных ПАА, связанный с агрегацией гидрофобных групп, начинается при весьма низкой концентрации, соответствующей переходу от преимущественно внутримолекулярной к преимущественно межмолекулярной агрегации гидрофобных групп, образующих домены. Основными факторами, определяющими ассоциативные и реологические свойства гидрофобно модифицированных ПАА, являются природа гидрофобного мономера, его мольная доля в гидрофобно модифицированном полимере и блочность гидрофобно модифицированного полимера.

Характерным свойством гидрофобно модифицированных ПАА, состоящих из двух компонентов (акриламида и гидрофобного мономера), является их ограниченная растворимость в воде (имеются в виду не только молекулярно дисперсные растворы) при достаточно низком содержании гидрофобных звеньев. С увеличением длины алкильного радикала растворимость гидрофобно модифицированных ПАА существенно снижается, так что водорастворимые бинарные гидрофобно модифицированные ПАА можно получить при содержании, например, N-додецилакриламида не выше 0.5 мол. % [15] и додецилметакрилата (**ДМА**) – 0.2–0.25 мол. %. Введение в цепь гидрофобно модифицированных ПАА сравнительно небольшого количества ионизирующихся звеньев позволяет значительно увеличить содержание гидрофобных групп в сополимере без потери растворимости. Образующиеся при этом тройные слабозаряженные гидрофобно модифицированные ПАА формируют обратимые тиксотропные гели с высокими модулями упругости при весьма низком содержании полимера в водных средах [5]. Как было показано ранее [16], акриловая кислота представляет собой наиболее эффективный ионогенный сомономер для получения ассоциирующих заряженных гидрофобно модифицированных ПАА. В частности, тройные сополимеры (терполимеры), содержащие в качестве гидрофобного мономера ДМА, образуют гели, модуль упругости которых на три порядка превышает соответствующие величины, характерные для растворов бинарных сополимеров.

В связи с изложенным выше настоящая работа посвящена исследованию взаимосвязи между молекулярными характеристиками и реологическими свойствами тройных слабозаряженных гидрофобно модифицированных ПАА. Модельной системой служили терполимеры, содержащие N-нонилакриламид (**НАА**) и акриловую кислоту (**АК**).

Вопрос о молекулярной неоднородности и ее изменении в ходе мицеллярной полимеризации, а также о влиянии различных видов молекулярной неоднородности на свойства гидрофобно модифицированных ПАА рассматривался ранее лишь по отношению к композиционной неоднородности сополимеров акриламида и замещенных акриламидов [4, 17, 18]. Изменение ММР гидрофобно модифицированных ПАА в ходе синтеза ранее не рассматривалось, по-видимому, вследствие их высокой склонности к ассоциации в водных растворах, а также весьма ограниченного круга растворителей для гидрофобно модифицированных ПАА и связанных с этим трудностями исследования ММР указанных объектов. Применение в качестве сорастворителя ацетонитрила, предложенное в работах [19, 20], позволило провести ис-

Таблица 1. Молекулярные характеристики сополимеров 1.5НАА-13АК в зависимости от времени синтеза

Образец, №	pH	Время синтеза, мин	Выход полимера, %	$M_w \times 10^{-6}$	M_w/M_n
1	9.5	10	7	1.23	1.9
2	9.5	20	45	1.25	3.6
3	9.5	30	60	1.21	3.7
4	9.5	60	73	1.11	3.8
5	9.5	180	81	1.05	4.0
6	9.5	300	87	1.00	4.2
7	3.5	10	20	1.79	3.1
8	3.5	20	45	1.66	4.0
9	3.5	30	54	1.62	4.4
10	3.5	60	64	1.57	4.6
11	3.5	300	87	1.22	5.8

Примечание. Суммарная концентрация мономеров в реакционной смеси $c_{мон}$ = 3 мас. %, [ДСН] = 2 мас. %, [ПСА] = 4.4×10^{-3} моль/л.

Таблица 2. Характеристика сополимеров 1.5НАА-13АК с различной средней длиной гидрофобного блока

Образец	$c_{мон}$, мас. %	[ДСН], мас. %	[ДСН] : [НАА]	Выход полимера, %	$M_w \times 10^{-6}$	$M_n \times 10^{-6}$
3а	3	2	30.4	84	1.2	0.26
3б	3	1	15.2	87	1.3	0.35
6а	6	4	30.4	84	2.3	0.64
6б	6	2	15.2	87	1.8	0.59

Примечание. Концентрация инициатора 4.4×10^{-3} мол. %, продолжительность синтеза 2 ч.

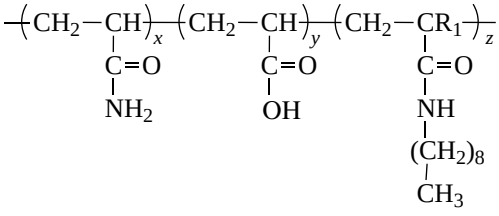
следование ММ и ММР рассматриваемых полимеров.

Цель настоящей работы – исследование изменения ММ и ММР тройных слабозаряженных гидрофобно модифицированных ПАА одновременно с изменением их состава и композиционной неоднородности в ходе мицеллярной сополимеризации и установлении взаимосвязи этих характеристик с ассоциативными и реологическими свойствами их водных растворов и гелей. Исследовали также влияние pH реакционного раствора, концентрации мономеров и ПАВ на молекулярные характеристики и реологические свойства растворов и гелей полученных полимеров. В качестве гидрофобного мономера использован НАА, а в качестве ионогенного компонента – АК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез гидрофобно модифицированных ПАА

Структурная формула гидрофобно модифицированных ПАА приведена ниже.



где *x*, *y*, *z* – мол. % компонентов сополимера: акриламида, АК и НАА соответственно. Далее используется следующий порядок обозначения сополимеров: *z*НАА – *y*АК. Запись 1.5НАА-13АК

означает, что гидрофобно модифицированный ПАА содержит 1.5 мол. % НАА и 13 мол. % АК. Состав и основные характеристики исследуемых полимеров приведены в табл. 1 и 2.

Терполимеры получали методом радикальной полимеризации в водной мицеллярной среде по известной методике [19, 20]. В качестве ПАВ использовали ДСН, в качестве инициатора – персульфат аммония (**ПСА**). Полимеризацию проводили при 50°С. Время синтеза варьировали от 10 мин до 5 ч. Выход полимера определяли гравиметрически. Терполимеры синтезировали либо в кислой (pH 3.5), либо в щелочной (pH 9.5) среде. pH реакционной массы в случае щелочной среды доводили до 9.5 добавлением 0.5 N раствора NaOH. Полимеры, полученные в кислой среде, перед высаждением переводили в солевую форму добавлением NaOH (pH 9.5). Гомополимеризацию акриламида осуществляли в условиях, аналогичных мицеллярной сополимеризации, при концентрации мономера и ДСН 3 мас. % и концентрации ПСА 4.4×10^{-3} моль/л.

Состав гидрофобно модифицированных ПАА определяли методом ЯМР ^{1}H на приборе "Bruker DRX-500" с рабочей частотой 500.13 МГц. Растворителем служила смесь D_2O и CD_3CN. Количество гидрофобных групп в гидрофобно модифицированных ПАА устанавливали путем сравнения интенсивности сигнала группы $–CH_2–$, связанной с атомом азота (3.2 м.д.), и концевой группы $–CH_3$ в алкильном радикале (0.9 м.д.) с интенсивностью сигнала групп –CH– в основной цепи полимера (2.1–2.2 м.д.). Содержание карбоксильных групп измеряли методом потенциометрического титрования со стеклянным и каломельным электродами.

При высокой степени конверсии средний состав гидрофобно модифицированных ПАА близок к составу реакционной смеси. Обнаруженные изменения в составе гидрофобно модифицированных ПАА с уменьшением конверсии обсуждаются при рассмотрении результатов исследований.

Определение ММ и ММР

ММР гидрофобно модифицированных ПАА определяли методом ГПХ на приборе фирмы "Waters". Элюентом служила смесь 0.1 М $NaNO_3$–ацетонитрил состава 8 : 2 или 7 : 3. Использовали колонки Ultrahydrogel 1000 и 2000 ("Waters") при скорости потока 1 мл/мин и температуре 30°С. Калибровку осуществляли по образцам гидрофобно модифицированных ПАА с измеренной методом светорассеяния M_w ($0.46–3 \times 10^6$) и стандартным образцам ПЭО ("Polymer Standard Service") и сульфированного полистирола ("Polymer Laboratories"), $M_w = 4.6 \times 10^3–4 \times 10^5$, как описано ранее [19, 20]. Оценка погрешности измерения полидисперсности, обусловленной хроматографическим размыванием, проведенная по методу Хамилека и Рэя [21] с использованием ПЭО-стандартов, составляет 7–20%.

Эксперименты по рассеянию света выполняли на приборе "PhotoCor Complex" (фирма "PhotoCor", США), снабженном автоматическим гониометром, одноплатным мультивременным коррелятором реального времени PhotoCor-FC и гелий-неоновым лазером Uniphase 1135P мощностью 20 мВт (λ = 633 нм) в качестве источника света. ММ калибровочных образцов находили по методу Зимма в формамиде (dn/dc = 0.108 [17]) или в смесях вода–ацетонитрил–нитрат натрия, как описано ранее [19, 20].

Определение параметра полярности

Параметр полярности пирена I_1/I_3 в растворах гидрофобно модифицированных ПАА определяли методом флуоресцентной спектроскопии на приборе "Hitachi MPF-3" по методике [20], используя пирен в качестве флуоресцентного зонда. Пирен фирмы "Fluka" трижды перекристаллизовывали из абсолютного этанола. Длина волны возбуждения 338 нм.

Фракционирование

Фракционирование осуществляли методом дробного осаждения из 0.3%-ного водного раствора гидрофобно модифицированного ПАА концентрированным (10 мас. %) раствором

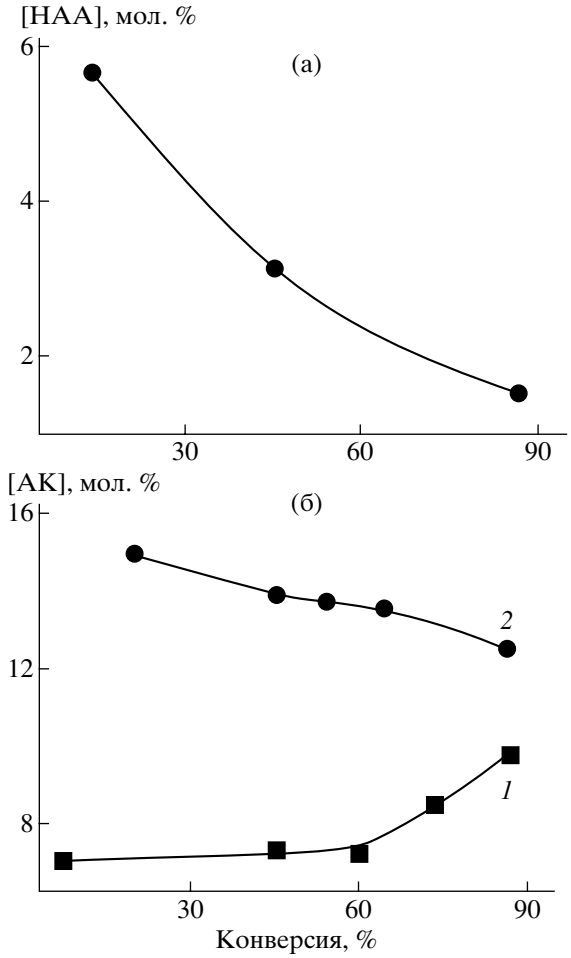


Рис. 1. Изменение содержания звеньев НАА (а) и АК (б) при синтезе терполимера 1.5НАА-13АК в зависимости от общей конверсии мономеров. б: pH 9.5 (*1*) и 3.5 (*2*).

$NaNO_3$ с последующим переосаждением полимера в ацетон и сушкой до постоянной массы в вакууме при 50°C. Высокомолекулярные фракции в разных образцах гидрофобно модифицированных ПАА составляли 75–82 мас. %. Молекулярные характеристики выделенных фракций измеряли методом ГПХ.

Реологические исследования

Вязкоупругие свойства растворов и гелей гидрофобно модифицированных ПАА определяли на ротационном приборе “Haake RS 150L”. Измерения проводили на термостатируемом измерительном узле конус–плоскость при температуре 20 ± 0.5°C с использованием гидрозатвора. Угол

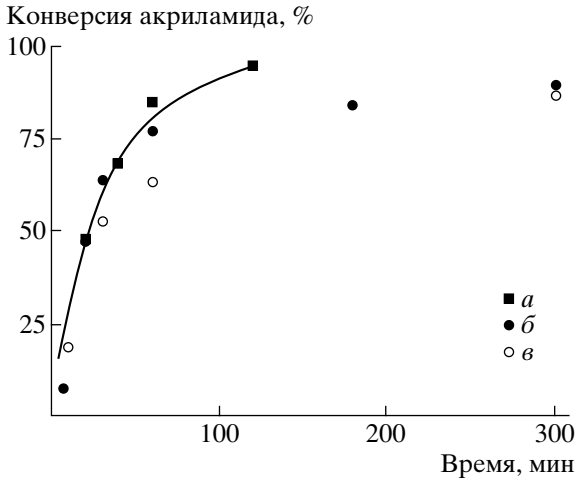


Рис. 2. Расчетная зависимость (кривая) конверсии акриламида от времени по уравнению (1) и экспериментальные данные для гомополимеризации (*а*), а также для мицеллярной сополимеризации при pH 9.5 (*б*) и 3.5 (*в*).

конуса 2°, радиус конуса 17.5 мм. Частотные зависимости модуля упругости G', модуля потерь G'' и комплексной динамической вязкости η^* определяли в диапазоне частот (7×10^{-3})–30 Гц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты, представленные на рис. 1, свидетельствуют об изменении состава терполимера 1.5НАА-13АК с конверсией. В ходе реакции меняется содержание как гидрофобных (рис. 1а), так и ионогенных звеньев (рис. 1б).

Из рис. 1а следует, что при тройной сополимеризации, как и при бинарной сополимеризации, наблюдается более быстрое расходование монозамещенного алкилакриламида по отношению к акриламиду. Изменение состава сополимеров акриламида с моно- и дизамещенными акриламидами в ходе мицеллярной полимеризации исследовано ранее в работах [4, 17, 18]. Было показано, что содержание монозамещенного акриламида уменьшается, достигая теоретического значения при высокой конверсии. Уменьшение содержания ДСН по отношению к гидрофобному мономеру, способствующее формированию более протяженных гидрофобных последовательностей, приводило к наиболее выраженным изменениям состава. При гомогенной полимеризации в смеси

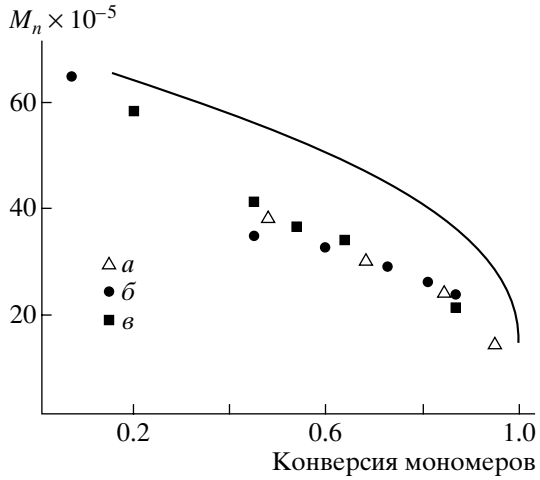


Рис. 3. Изменение M_n в ходе полимеризации акриламида (*а*) и тройной сополимеризации НАА и АК при pH 9.5 (*б*) и 3.5 (*в*). Кривая – прогноз для полимеризации акриламида по уравнению (3).

вода–формамид содержание монозамещенного акриламида не изменялось с конверсией.

Наблюдаемое при тройной сополимеризации обогащение сополимера звеньями гидрофобного сомономера можно объяснить так же, как и в случае бинарной сополимеризации, так называемым мицеллярным катализом, т.е. увеличением скорости конверсии гидрофобного мономера вследствие повышения его концентрации в мицеллах ПАВ.

Относительная скорость расходования АК зависит от кислотности реакционной среды (рис. 1б). Более быстрое расходование этого мономера по сравнению с акриламидом в кислой среде и более медленное в щелочной соответствует известной закономерности изменения констант сополимеризации [22]. Отсюда следует, что терполимеры, полученные в среде с разной кислотностью и выделенные при разных степенях конверсии, различаются по составу. Кроме того, чем более выражен дрейф состава, тем выше должна быть композиционная неоднородность сополимеров. Учитывая большое различие в скорости конверсии акриламида и НАА, можно предположить, что на поздних стадиях полимеризации (>50% конверсии) формируются в основном фракции, не содержащие гидрофобных звеньев.

На рис. 2 дана зависимость конверсии акриламида от времени в процессе терполимеризации при pH 9.5 и 3.5. Для сравнения представлены данные для гомополимеризации акриламида, проведенной в аналогичных условиях. Ранее в работе Shawki и Hamielec [23] было показано, что полимеризация акриламида в воде с использованием в качестве инициатора $K_2S_2O_8$ описывается до глубоких конверсий эмпирическим уравнением [24]

$$R_p = k_{1.25}[\mathrm{I}]^{0.5}[\mathrm{M}]^{1.25},$$

где $k_{1.25}$ (л$^{0.75}$/моль$^{0.75}$ мин) – эмпирическая константа, определенная как $k_{1.25} = 1.7 \times 10^{11}\exp(-16900/1.99T)$ (R_p – мгновенная скорость реакции, T – абсолютная температура). Интегрирование этого уравнения дает следующее выражение для зависимости конверсии от времени:

$$X = 1 - \left(\frac{k_{1.25}[\mathrm{I}_0]^{0.5}[\mathrm{M}_0]^{0.25}t}{4} + 1\right)^{-4} \qquad (1)$$

Здесь $[\mathrm{I}_0]$ и $[\mathrm{M}_0]$ – исходные концентрации инициатора и мономера.

В работе [17] для случая бинарной мицеллярной сополимеризации акриламида с N-(4-этилфенил)акриламидом было показано, что конверсия акриламида удовлетворительно описывается уравнением (1), т.е. присутствие в системе гидрофобного мономера в количестве нескольких мольных процентов существенно не изменяет скорость полимеризации основного мономера. В связи с этим наши экспериментальные данные по конверсии акриламида в гомополимеризации и терполимеризации были сопоставлены со значениями, полученными по уравнению (1) (рис. 2). В случае сополимеризации конверсия акриламида, как и в работе [17], определена из общего выхода полимера и состава, представленного на рис. 1. Видно, что полимеризация акриламида удовлетворительно описывается расчетной кривой. При терполимеризации акриламида с НАА и АК в области не слишком высоких конверсий в присутствии сомономеров не наблюдается значительного изменения скорости расходования акриламида. Заметные отклонения от расчета появляются при

высоких конверсиях (>70% при pH 9.5 и >50% при pH 3.5).

Результаты исследования средних ММ и ММР в ходе терполимеризации приведены в табл. 1 и на рис. 3. Как видно, средние ММ значительно снижаются с увеличением конверсии как при гомополимеризации, так и при терполимеризации. Для прогнозирования изменения M_n в ходе полимеризации акриламида использовали описанную выше кинетическую модель [23], учитывающую реакции передачи цепи на мономер и инициатор, где обратная мгновенная среднечисленная степень полимеризации

$$\frac{1}{\bar{r}_n} = \frac{k_t}{k_p^2}k_{1.25}\frac{[\mathrm{I}_0]^{0.5}}{[\mathrm{M}_0]^{0.75}}\frac{1}{(1-X)^{0.75}} + \frac{k_{fm}}{k_p} + \frac{k_{fi}}{k_p}\frac{[\mathrm{I}_0]}{[\mathrm{M}_0]}\frac{1}{(1-X)} \quad (2)$$

и обратная среднечисленная кумулятивная степень полимеризации

$$\left[\frac{1}{\bar{r}_n}\right]_{\mathrm{cum}} = \frac{4k_t}{k_p^2}k_{1.25}\frac{[\mathrm{I}_0]^{0.5}}{[\mathrm{M}_0]^{0.75}}\frac{1-(1-X)^{0.25}}{X} + \frac{k_{fm}}{k_p} + \frac{k_{fi}}{k_p}\frac{[\mathrm{I}_0]}{[\mathrm{M}_0]}\frac{\ln[1/(1-X)]}{X}, \quad (3)$$

соотношение констант роста и обрыва цепи (л/моль с)$^{1/2}$

$$\frac{k_p}{k_t^{1/2}} = 57\exp(-1500/2T),$$

отношение константы передачи на мономер к константе роста цепи k_{fm}/k_p и отношение константы передачи на инициатор к константе роста цепи k_{fi}/k_p взяты из работы [23] для 50°C.

Экспериментальные значения M_n для гомополимера оказались ниже ожидаемых на величину, равную в среднем 46%, характер их изменения аналогичен прогнозируемому. Заниженные значения M_n отчасти можно объяснить погрешностями использованного метода их определения, которые складываются из погрешности вследствие хроматографического размывания, неточности

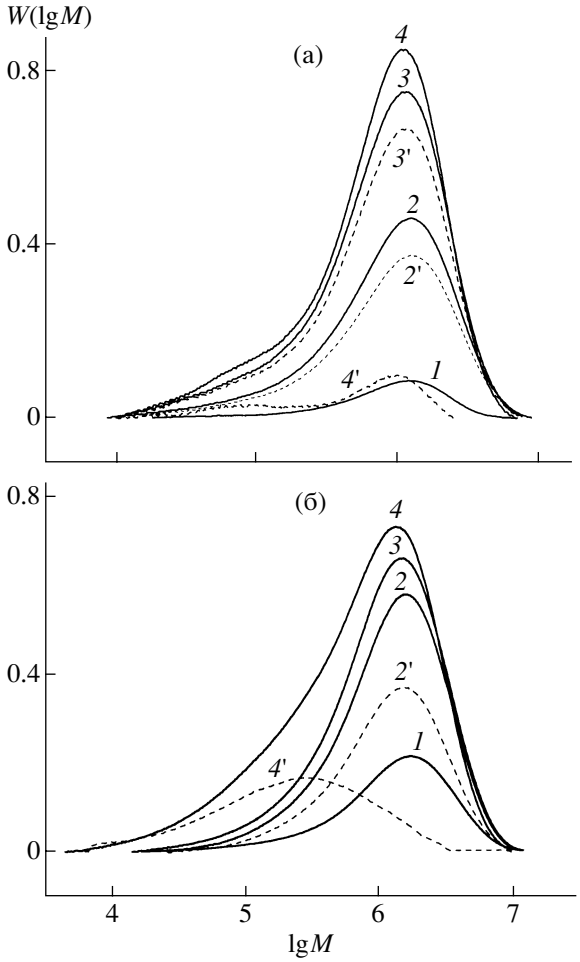


Рис. 4. Изменение ММР в ходе синтеза терполимеров 1.5HAA-13AK при pH 9.5 (а) и 3.5 (б). Кривые ММР нормированы на общий процент конверсии. Кривые *2'*, *3'*, *4'* – псевдомгновенные ММР (пояснения в тексте). а – время синтеза 10 (*1*), 20 (*2*), 60 (*3*) и 180 мин (*4*); б – 10 (*1*), 30 (*2*), 60 (*3*) и 300 мин (*4*).

калибровки и возможного дрейфа базовой линии. Известно [21], что хроматографическое размывание при хроматографии широкодисперсных образцов сказывается в большей степени на M_n, чем на M_w (оценка вклада размывания в величину полидисперсности, проведенная с использованием ПЭО-стандартов, составила до 20%). Кроме того, точность определения M_n из широких хроматограмм несколько ниже, чем точность определения M_w вследствие возможных дрейфов базовой линии. Полученные экспериментально более низкие ММ по сравнению с прогнозируемыми свидетельствуют также о наличии неучтенных реакций передачи цепи на примесях. Обычно сни-

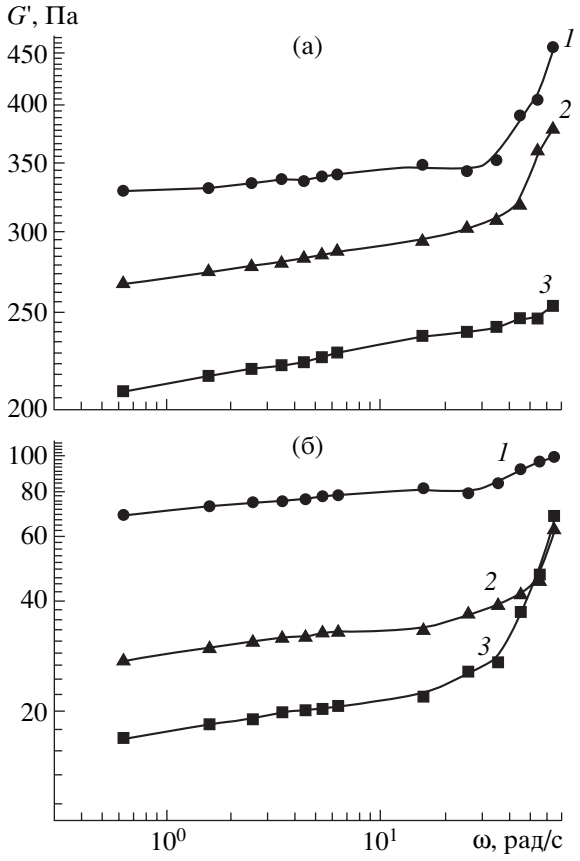


Рис. 5. Частотные зависимости G' 1%-ных водных растворов терполимеров 1.5НАА-13АК, полученных при pH 9.5 (а) и 3.5 (б). Время синтеза 20 (*1*), 60 (*2*) и 300 мин (*3*).

жение ММ при мицеллярной полимеризации связывают с наличием примесей в ДСН.

Закономерности тройной сополимеризации много сложнее, чем гомополимеризации, и не могут быть описаны кинетической моделью гомополимеризации. Однако сравнение зависимости M_n от общей конверсии мономеров при терполимеризации с данными для гомополимеризации акриламида свидетельствует о том, что как абсолютные значения, так и характер их изменения подобны гомополимеризации акриламида. Следствием резкого снижения мгновенных ММ (см. уравнение (2)) и уменьшения кумулятивных ММ с ростом конверсии оказывается наблюдаемое экспериментально расширение ММР полимеров при высоких конверсиях. На рис. 4 представлено изменение ММР в ходе терполимеризации в щелочной и кислой средах – кривые ММР, нормированные на общую конверсию мономеров, а также псевдомгновенные ММР, определенные как разность между нормированными ММР с последовательно увеличивающейся конверсией. Видно, что с ростом конверсии происходит накопление относительно низкомолекулярных фракций.

Учитывая изменение среднего состава сополимера и ММР, можно сделать вывод, что образовавшиеся на поздних стадиях фракции, не содержащие гидрофобных звеньев, отличаются более низкой ММ. Таким образом, изученные терполимеры различаются по фракционному составу в зависимости от степени конверсии и pH реакционной среды. Во всех случаях низкомолекулярные фракции обеднены гидрофобными звеньями, в кислой среде низкомолекулярные фракции, формирующиеся на поздних стадиях, обеднены ионогенными звеньями, тогда как в щелочной среде они несколько обогащены этими звеньями.

Изменение среднего состава и молекулярной неоднородности с увеличением конверсии должно привести к изменению ассоциативных и реологических свойств полученных терполимеров.

Частотная зависимость G' водных растворов полимеров 1.5НАА-13АК, полученных в щелочной и кислой средах, при различных степенях конверсии показана на рис. 5. Концентрация полимера соответствует области полуразбавленных растворов. Характеристики терполимеров представлены в табл. 1. Как видно из рис. 5, в обоих случаях при данной концентрации полимера во всем диапазоне задаваемых частот для этих растворов характерно гелеподобное поведение. Такое поведение свидетельствует о наличии физической сетки в растворе. Снижение вязкоупругих характеристик растворов с ростом конверсии носит общий характер и наблюдается при синтезе терполимеров при любых pH реакционной смеси. Это явление можно объяснить изменением среднего состава терполимеров, а также их фракционного состава. “Разбавление” гидрофобного терполимера, образовавшегося на начальных этапах синтеза, низкомолекулярными фракциями ПАА или сополимера акриламида с АК закономерно должно привести к уменьшению числа узлов сетки в растворе полимера, сформированной как зацеплениями, так и гидрофобными доменами.

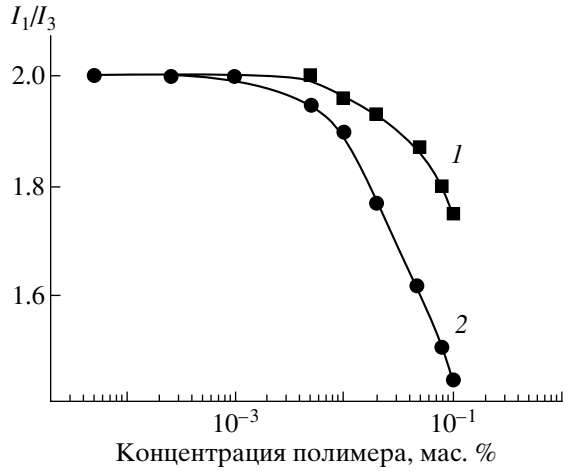


Рис. 6. Концентрационные зависимости параметра полярности пирена I_1/I_3 растворов терполимеров 1.5НАА-13АК, полученных при pH 3.5 (*1*) и 9.5 (*2*) при общей конверсии мономеров 45%.

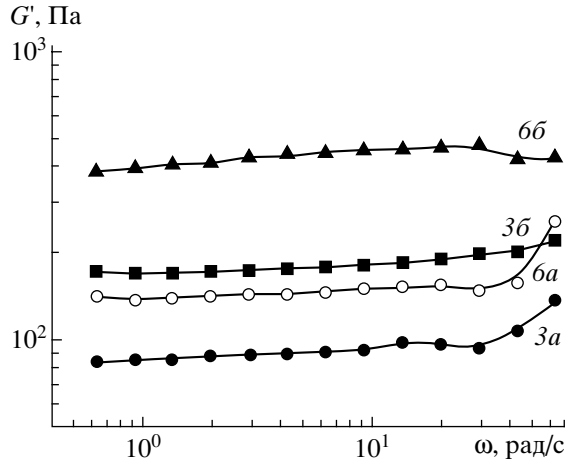


Рис. 7. Влияние концентрации мономеров и ДСН на частотные зависимости модуля упругости *G'* 1%-ных водных растворов терполимеров 1.5НАА-13АК. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2. Концентрация мономера 3 (*3а*, *3б*) и 6 мас. % (*6а*, *6б*); [ДСН] = 1 (*3б*), 2 (*3а*, *6б*) и 4 мас. % (*6а*).

Аналогичное изменение реологических свойств было отмечено ранее в работе [18] при изучении бинарных гидрофобно модифицированных ПАА на примере мицеллярной сополимеризации акриламида с диалкилакриламидом, которая характеризуется неизменным составом сополимера при изменении конверсии [25]. В цитируемой работе не рассматривали изменение ММР в ходе полимеризации и поэтому не учитывали его как фактор, влияющий на свойства продуктов реакции. Различия в реологических свойствах образцов, выделенных при разной конверсии, объясняли увеличением неоднородности по длине гидрофобного блока. Однако снижение ММ и увеличение молекулярно-массовой неоднородности также являются факторами, снижающими способность к межмолекулярной ассоциации в растворах гидрофобно модифицированных ПАА и тем самым влияющими на реологические свойства. Влияние ММ и ММР на реологические свойства слабозаряженных гидрофобно модифицированных ПАА будет рассмотрено ниже на примере фракционированных образцов, а также на примере изменения концентрации мономеров при синтезе.

Анализируя влияние pH среды синтеза на реологические характеристики растворов, следует отметить, что значения *G'* полимеров, синтезированных в щелочной среде (рис. 5а), выше значений *G'* полимеров, полученных в кислой среде (рис. 5б) при всех значениях конверсии, несмотря на более высокие значения ММ этих терполимеров (табл. 1). Таким образом, сопоставление приведенных данных позволяет предположить, что при синтезе в кислой среде при прочих равных условиях формируются либо более слабые узлы физической сетки, либо их количество значительно меньше. Различие в свойствах терполимеров, полученных при разных pH, скорее всего, обусловлено разным содержанием ионогенного мономера в наиболее высокомолекулярных и наиболее гидрофобных фракциях. Ранее в работе [6] было показано, что для исследуемых терполимеров гидрофобно модифицированных ПАА характерна экстремальная зависимость реологических характеристик от содержания АК. При содержании звеньев АК около 5–10 мол. % наблюдали максимум вязкости и модуля упругости, дальнейшее увеличение содержания ионогенного мономера приводило к резкому снижению этих характеристик. Учитывая характер изменения содержания АК с конверсией, можно предположить, что на начальных стадиях синтеза в щелочной среде образуются фракции, состав которых соответствует максимальным значени-

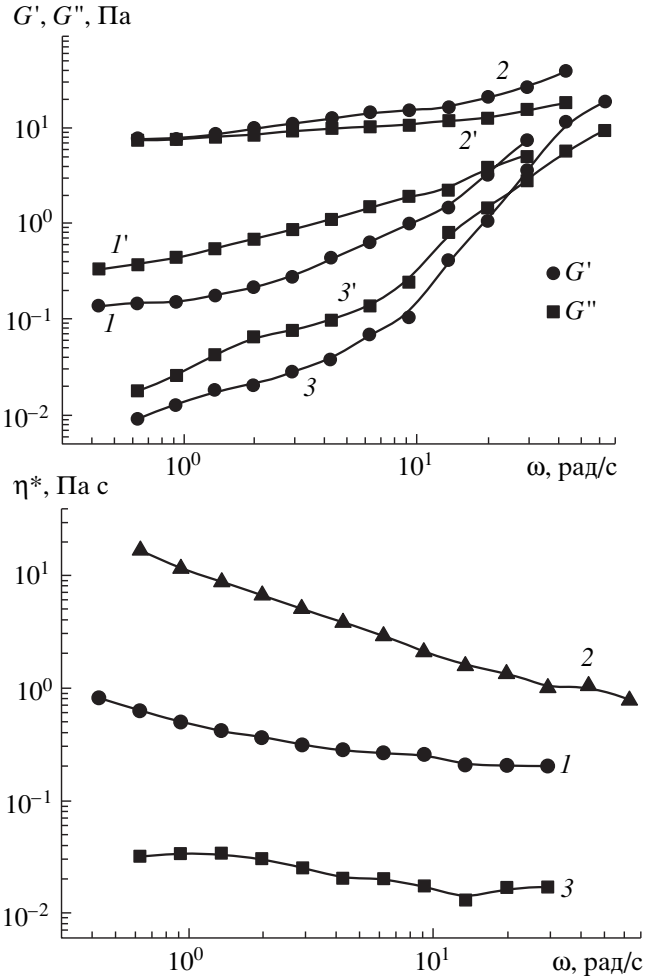


Рис. 8. Частотные зависимости G' и G'' (а) и динамической вязкости η^* (б) 0.15%-ных водных растворов исходного терполимера 1НАА-10АК (*1*, *1'*), а также фракций 1НАА-10АК-1 (*2*, *2'*), и 1НАА-10АК-2 (*3*, *3'*).

ям модуля упругости и вязкости, тогда как в кислой среде содержание АК превышает значения, соответствующие максимуму реологических свойств.

На рис. 6 представлена концентрационная зависимость I_1/I_3 пирена в водных растворах терполимеров 1.5НАА-13АК, полученных в кислой и щелочной средах, при конверсии 45%. Как видно, образование гидрофобных доменов в рассматриваемых терполимерах начинается в разбавленных растворах (критическая концентрация агрегирования $c_a < c^* \approx 1/[\eta]$ соответствующего полиакриламида). Однако в терполимере, полученном в кислой среде, уменьшение I_1/I_3 с увеличением концентрации начинается позже и происходит медленнее. По-видимому, такое различие может быть связано с разным содержанием звеньев АК в двух терполимерах (при конверсии 45% содержание звеньев АК составляет 13.9 мол. % в кислой и 7.3 мол. % в щелочной средах). Очевидно, что два процесса – гидрофобное взаимодействие боковых цепей и полиэлектролитное разбухание макроцепей, препятствующее сближению гидрофобных участков цепи, действуют в противоположных направлениях, и конечное состояние ассоциирующего полиэлектролита является результатом баланса этих процессов.

Размер гидрофобных доменов кроме общего содержания гидрофобных звеньев зависит от их распределения по цепи. Блочное распределение этих звеньев приводит к большему эффективному гидрофобному взаимодействию. Различия в свойствах растворов терполимеров, синтезированных при разных pH, могут быть обусловлены и увеличением длины гидрофобных блоков при синтезе в щелочной среде вследствие образования более крупных мицелл ДСН в присутствии NaOH [26].

Рассмотрим влияние на реологические свойства длины гидрофобного блока и ММ терполимеров 1.5НАА-13АК при сохранении одного из этих параметров постоянным. Изменением условий синтеза, а именно, суммарной концентрации мономеров и концентрации ДСН, можно варьировать среднюю длину гидрофобного блока, сохраняя приблизительно одинаковые ММ (табл. 2, попарно образцы 3а–3б и 6а–6б), и наоборот, изменить ММ, сохранив приблизительно постоянной среднюю длину блока (попарно образцы 3а–6а и 3б–6б). В табл. 2 приведены средние ММ и отношения [ПАВ] : [гидрофобный мономер], приблизительно обратно пропорциональные средней длине гидрофобного блока.

Частотные зависимости модуля упругости G' 1%-ных водных растворов этих терполимеров представлены на рис. 7. Все исследованные системы проявляют гелеподобное поведение. Видно, что как возрастание ММ терполимера, так и увеличение его блочности приводят к повышению G'. Сопоставление кривых *3а* и *6б* показывает

суммарный эффект влияния увеличения ММ и блочности при повышении суммарной концентрации мономеров и сохранении постоянной концентрации ДСН. При этом оказалось, что полимер с приблизительно удвоенной длиной полимерной цепи, но с относительно коротким (в ~2 раза) гидрофобным блоком ведет себя примерно так же, как полимер с длинным гидрофобным блоком, но меньшей длиной полимерной цепи (кривые *3б* и *6а*). Из приведенных данных следует, что в изменение реологических свойств водных растворов и гелей слабозаряженных гидрофобно модифицированных ПАА вносят сопоставимый вклад изменение как размера гидрофобного блока, так и длины полимерной цепи.

Удаление из терполимеров с высокой степенью конверсии низкомолекулярной фракции должно приводить к результатам, аналогичным проведению полимеризации до более низкой конверсии. Это предположение было подтверждено при сравнении реологического поведения исходных терполимеров и выделенных из них дробным осаждением фракций. В качестве примера на рис. 8 представлены частотные зависимости G' и G'' и динамической вязкости η^* 0.15 мас. % водных растворов фракций и исходного терполимера 1НАА-10АК ($M_w = 0.6 \times 10^6$, $M_w/M_n = 7.0$). Для фракции 1НАА-10АК-1 ($M_w = 0.7 \times 10^6$, $M_w/M_n = 4.96$), содержание которой составляет в исходном сополимере 75 мас. %, в исследованном диапазоне частот наблюдается плато высокоэластичности ($G' > G''$, кривые *2* и *2'*), что характерно для гелеподобной системы, а частотная зависимость η^* характеризуется выраженной аномалией вязкости (кривая *2*). При этом значения динамических модулей в растворе фракции 1НАА-10АК-1 (кривые *2*, *2'*) более чем на порядок выше соответствующих значений для исходного полимера (кривые *1*, *1'*) и на 2–3 порядка выше по сравнению с низкомолекулярной фракцией 1НАА-10АК-2 ($M_w = 0.35 \times 10^6$, $M_w/M_n = 6.9$) (кривые *3*, *3'*), содержание которой составляет в исходном сополимере 25 мас. %. Аномалия вязкости исходного полимера выражена значительно слабее (кривая *1*), чем фракции 1НАА-10АК-1, а для низкомолекулярной фракции 1НАА-10АК-2 характерно поведение, близкое ньютоновскому

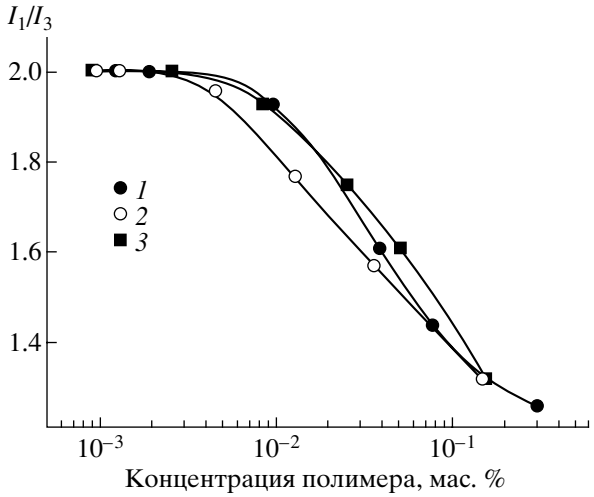


Рис. 9. Концентрационные зависимости параметра полярности пирена I_1/I_3 в водных растворах терполимера 1НАА-10АК (*1*), а также его фракций 1НАА-10АК-1 (*2*) и 1НАА-10АК-2 (*3*).

(кривая *3*). Аналогичные результаты получены при сравнении исходных гидрофобно модифицированных ПАА другого состава и их фракций. Концентрационные зависимости параметра полярности пирена в водных растворах исходного полимера и его фракций (рис. 9) свидетельствуют о более высокой концентрации гидрофобных доменов в разбавленных растворах фракции 1НАА-10АК-1 по сравнению с исходным полимером и его низкомолекулярной фракцией 1НАА-10АК-2. Снижение параметра полярности пирена в растворе фракции 1НАА-10АК-1 начинается раньше и происходит быстрее. Фракция 1НАА-10АК-1 обогащена гидрофобным сомономером, и столь существенное различие в реологическом поведении исходного сополимера и его фракций обусловлено прежде всего разным содержанием гидрофобных доменов, являющихся узлами физической сетки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены данные об изменении состава и ММР терполимеров в ходе мицеллярной полимеризации, а также об изменении их ассоциативных и реологических свойств с конверсией. Удаление из терполимеров низкомолекулярной фракции существенно повышает эти свойства, что обусловлено прежде всего различиями в составе

фракций. При одном и том же среднем составе полимеров увеличение размера гидрофобного блока и длины полимерной цепи вносит сопоставимый вклад в изменение реологических свойств водных растворов и гелей исследуемых гидрофобно модифицированных ПАА.

Для получения гидрофобно модифицированных ПАА с наиболее высокими значениями реологических характеристик (вязкости и модуля упругости) целесообразно проводить синтез в щелочной среде до конверсий не более 50–70%, что обеспечивает не слишком высокий уровень молекулярной неоднородости, или удалять низкомолекулярную фракцию, например, путем диализа через крупнопористые мембраны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polymers in Aqueous Media. Advances in Chemistry Series / Ed. by Glass J.E. Washington: Am. Chem. Soc., 1989.
2. *McCormick C.L.* // Water Soluble Polymers. Synthesis, Solution Properties and Application / Ed. by Shalaby W., McCormick C.L., Butler G.B. Washington: Am. Chem. Soc., 1991. P. 2.
3. *Хохлов А.Р., Дормидонтова Е.Е.* // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. № 2. С. 113.
4. *Candau F., Selb J.* // Adv. Colloid Interface Sci. 1999. V. 79. № 1. P. 149.
5. *Роговина Л.З., Васильев В.Г., Чурочкина Н.А., Пряхина Т.А.* // Инж.-физ. журн. 2003. Т. 76. № 3. С. 48.
6. *Роговина Л.З., Васильев В.Г., Чурочкина Н.А., Пряхина Т.А., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 644.
7. *Evani S.* Eur. pat. 57875. 1982.
8. *Evani S.* Eur. pat. 4432881. 1984.
9. *Turner S.R., Siano D.B., Bock J.* Pat. 4520182 USA. 1985.
10. *Turner S.R., Siano D.B., Bock J.* Pat. 4528348 USA. 1985.
11. *Ezzel S.A., McCormick C.L.* // Water Soluble Polymers. Synthesis, Solution Properties and Application / Ed. by Shalaby W., McCormick C.L., Butler G.B. Washington: Am. Chem. Soc., 1991. P. 130.
12. *Ezzel S.A., McCormick C.L.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 7. P. 1881.
13. *Ezzel S.A., Hoyle C.E., Creed D., McCormick C.L.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 7. P. 1887.
14. *Brankham K.D., Middleton J.C., McCormick C.L.* // Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Polym. Chem. 1991. V. 32. P. 106.
15. *McCormick C.L., Nonaka T., Johnson B.* // Polymer. 1988. V. 29. № 4. P. 731.
16. *McCormick C.L., Middleton J.C., Cummins D.F.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 4. P. 1200.
17. *Biggs S., Hill A., Selb J., Candau F.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 1505.
18. *Volpert E., Selb J., Candau F.* // Polymer. 1998. V. 39. № 5. P. 1025.
19. *Благодатских И.В., Васильева О.В., Пряхина Т.А., Чурочкина Н.А., Смирнов В.А., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 1. С. 125.
20. *Blagodatskikh I.V., Vasil'eva O.V., Ivanova E.M., Bykov S.V., Churochkina N.A., Pryakhina T.A., Smirnov V.A., Philippova O.E., Khokhlov A.R.* // Polymer. 2004. V. 45. № 17. P. 5897.
21. *Беленький Б.Г., Виленчик Л.З.* Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978.
22. Polymer Handbook / Ed. by Brandrup J., Immergut E.H. New York: Wiley, 1966.
23. *Shawki S.M., Hamielec A.E.* // J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 23. № 11. P. 3341.
24. *Riggs J.P., Rodriguez F.* // J. Polym. Sci. A-1. 1967. V. 5. P. 3151.
25. *Volpert E., Selb J., Candau F.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 5. P. 1452.
26. *Evans D.F., Wennerström H.* // The Colloidal Domain. Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet. New York: VCN Publ., Inc, 1994.

Molecular-Mass Characteristics and Associative Properties of Weakly Charged Hydrophobically Modified Poly(acrylamides)

I. V. Blagodatskikh[a], O. V. Vasil'eva[a], T. A. Pryakhina[a], N. A. Churochkina[a], A. I. Barabanova[a], V. G. Vasil'ev[a], L. Z. Rogovina[a], A. V. Smirnov[b], O. E. Filippova[c], and A. R. Khokhlov[c]

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

[b] *Prokhorov Institute of General Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Vavilova 38, Moscow, 119333 Russia*

[c] *Faculty of Physics, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

e-mail: blago@ineos.ac.ru

Abstract—The evolution of compositional heterogeneity and molecular-mass distribution in the course of micellar polymerization of weakly charged hydrophobically modified poly(acrylamides) has been studied. The relationship between the molecular characteristics and associative and rheological properties of aqueous solutions and gels of these copolymers has been examined. The molecular-mass distribution broadens with conversion owing to accumulation of a low-molecular-mass fraction depleted of the hydrophobic monomer. A change in the molecular-mass distribution has a strong effect on the viscoelastic behavior of the polymers. The properties of the copolymers are also dependent on the pH of the reaction mixture: the copolymers prepared in the alkaline medium show a more pronounced ability to experience hydrophobic aggregation than the copolymers prepared in the acidic medium. The aqueous solutions and the gels of these polymers are characterized by higher viscosities and dynamic moduli. The rheological characteristics of the hydrophobically modified poly(acrylamides) are improved with an increase in both the molecular mass and the length of hydrophobic sequences with their molecular mass being constant.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 7, с. 1170–1180

УДК 541.64:535.3

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА С БОКОВЫМИ ХРОМОФОРНЫМИ ГРУППАМИ

© 2007 г. М. Я. Гойхман*, Л. И. Субботина*, К. А. Ромашкова*, Н. Н. Смирнов*, А. Ю. Ершов*, И. В. Гофман*, В. А. Лукошкин, А. В. Якиманский*, В. В. Кудрявцев***

**Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук*
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31
***Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук*
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Поступила в редакцию 08.08.2006 г.
Принята в печать 12.01.2007 г.

Взаимодействием 2-метилцинхониновой кислоты с ароматическими альдегидами различного химического строения получена серия хромофоров стирилхинолинового ряда с карбоксильной группой. Синтезирован сополимер глицидилметакрилата с метилметакрилатом с боковыми эпоксидными группами и проведена химическая модификация сополимера указанными хромофорами. Исследованы термические, спектральные и нелинейные оптические свойства хромофоров и модифицированных полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Полимеры, обладающие нелинейными оптическими свойствами, находят все более широкое применение в системах записи и хранения информации, а поиск новых хромофоров для таких систем представляет научный и практический интерес [1, 2]. В настоящее время существует два различных подхода к получению полимеров с нелинейными оптическими свойствами. Во-первых, это получение композиционных материалов – так называемый метод твердых растворов, в которых полимеры допированы различными органическими кристаллами, придающими материалу нелинейные оптические свойства [3, 4]; во-вторых – синтез полностью функционализированных полимеров [5–8]. Полимеры с ковалентно присоединенными хромофорами имеют ряд преимуществ по сравнению с системами "гость–хозяин". Прежде всего необходимо подчеркнуть, что в указанных полимерных системах отсутствует фазовое разделение, вследствие чего полимеры обладают стабильными механическими и оптическими свойствами. Что касается полимеризации и поликонденсации хромофорсодержащих мономеров, то эти процессы, как правило, сопряжены со сложностями: разложением инициирующих систем в случае радикальной полимеризации и трудностью очистки мономеров в случае поликонденсации.

В связи с особенностями протекания химических реакций в полимерных цепях, обусловленными высокой вязкостью растворов полимеров, а также конформационными эффектами, приводящими в конечном итоге к понижению числа функциональных групп, участвующих в реакции, добиться высоких степеней замещения в полимерах очень трудно. Поэтому для химической модификации полимеров, как правило, используют процессы, протекающие в присутствии традиционных катализаторов и с высоким выходом [9–11]. В основе предлагаемого в настоящей работе метода химической модификации лежит взаимодействие между эпоксидными и карбоксильными группами. Исходя из сказанного, нами были получены новые хромофоры хинолинового ряда с активной карбоксильной группой, которая легко взаимодействует с эпоксидными группами поли[(метилметакрилат)-со-(глицидилметакрилат)]а с образованием полимеров с ковалентно присоединенными хромофорными группами.

E-mail: goikhman@hq.macro.ru (Гойхман Михаил Яковлевич).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители ДМФА, ДМАА, N-метил-2-пирролидон (**МП**) сушили гидридом кальция и перегоняли в вакууме. Глицидилметакрилат (**ГМА**), метилметакрилат (**ММА**), диметилбензиламин (**ДМБА**), бензальдегид, анисовый альдегид очищали вакуумной перегонкой. Коричный альдегид, дициклогексилпероксидикарбонат (**ЦПК**), 4-нитробензальдегид, 4-N,N-диметиламинобензальдегид использовали без дополнительной очистки.

2-Метилцинхониновую кислоту получали из изатина и ацетона в соответствии с методикой [12]. Строение 2-метилцинхониновой кислоты было подтверждено методом ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, δ, м.д., *J*, Гц): 2.69 (с, 1H, H(9)); 7.59 (т, 1H, H(6), *J* = 7.7); 7.73 (т, 1H, H(7), *J* = 7.7); 7.80 (с, 1H, H(3)); 7.99 (д, 1H, H(8), *J* = 7.5); 8.64 (д, 1H, H(5), *J* = 7.5).

2-Стирилхинолин-4-карбоновую кислоту синтезировали в соответствии с методикой [13] (выход 31%. $T_{пл}$ = 310°C). Строение 2-стирилхинолин-4-карбоновой кислоты было подтверждено методом ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, δ, м.д., *J*, Гц): 7.36 (м, H, H(14)); 7.44 (м, 2H, H(13), H(15)); 7.56 (д, 1H, H(9), *J* = 15.7); 7.65 (т, 1H, H(6), *J* = 7.7); 7.77 (д, 2H, H(12), H(16), *J* = 7.5); 7.81 (т, 1H, H(7), *J* = 7.7); 7.91 (д, 1H, H(10), *J* = 15.7); 8.08 (д, 1H, H(8), *J* = 7.5); 8.26 (с, 1H, H(3)); 8.63 (д, 1H, H(5), *J* = 7.7).

Аналогично получали другие стирилхинолиновые кислоты: 2-(4-метоксистирил)хинолин-4-карбоновую кислоту синтезировали с выходом 57%. $T_{пл}$ = 290–292°C. ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, δ, м.д., *J*, Гц): 3.80 (с, 3H, H(17)); 7.0 (д, 2H, H(13), H(15), *J* = 7.5); 7.4 (д, 1H, H(9), *J* = 15.7); 7.63 (т, 1H, H(6), *J* = 7.7); 7.71 (д, 2H, H(12), H(16), *J* = 7.5); 7.79 (т, 1H, H(7), *J* = 7.7); 7.85 (д, 1H, H(10), *J* = 15.7); 8.05 (д, 1H, H(8), *J* = 7.5); 8.21 (с, 1H, H(3)); 8.62 (д, 1H, H(5));

2-(4-N,N-Диметиламиностирил)хинолин-4-карбоновую кислоту получали с выходом 53%. $T_{пл}$ = 275–277°C. ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, δ, м.д., *J*, Гц): 3.0 (с, 6H, H(17)); 6.71 (д, 2H, H(13), H(15), *J* = 7.5); 7.21 (д, 1H, H(9), *J* = 15.7); 7.55 (д, 2H, H(12), H(16), *J* = 7.5); 7.60 (т, 1H, H(6), *J* = 7.7); 7.78 (т, 1H, H(7), *J* = 7.7); 7.82 (д, 1H, H(10), *J* = 15.7); 8.02 (д, 1H, H(8), *J* = 7.5); 8.18 (с, 1H, H(3)); 8.58 (д, 1H, H(5), *J* = 7.5);

Выход 2-[1-(4-фенилбутадиенилен)]хинолин-4-карбоновой кислоты составил 54%. $T_{пл}$ = 257–260°C. ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, δ, м.д., *J*, Гц): 7.0 (д, 2H, H(15), H(17), *J* = 7.5); 7.18–7.31 (м, 2H, H(9), H(11)); 7.37 (м, 2H, H(6), H(16)); 7.56 (д, 2H, H(14), H(18), *J* = 7.5); 7.62 (т, 1H, H(7), *J* = 7.7); 7.65–7.81 (м, 2H, H(10), H(12)); 8.03 (д, 1H, H(8), *J* = 7.5); 8.14 (с, 1H, H(3)); 8.60 (д, 1H, H(5), *J* = 7.5);

2-(4-Бромстирил)хинолин-4-карбоновую кислоту получали с выходом 42%. $T_{пл}$ = 296–297°C. ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, δ, м.д., *J*, Гц): 7.57 (д, 1H, H(9), *J* = 15.7); 7.60 (д, 2H, H(13), H(15), *J* = 7.5); 7.64 (т, 1H, H(6), *J* = 7.7); 7.71 (д, 2H, H(12), H(16), *J* = 7.5); 7.79 (т, 1H, H(7), *J* = 7.7); 7.86 (д, 1H, H(10), *J* = 15.7); 8.06 (д, 1H, H(8), *J* = 7.5); 8.23 (с, 1H, H(3)); 8.66 (д, 1H, H(5), *J* = 7.5).

Синтез 2-(4-нитростирил)хинолин-4-карбоновой кислоты

В одногорлую колбу, снабженную обратным холодильником, помещали 2.59 г (0.013 моля) 2-метилцинхониновой кислоты и 1.96 г (0.013 моля) 4-нитробензальдегида. К содержимому колбы приливали 5 мл пиридина и кипятили раствор в течение 3 ч. Сразу после закипания прибавляли 2 капли пиперидина. Раствор после охлаждения выливали в воду, осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили, очищали перекристаллизацией из смеси ДМАА и воды. Получили кристаллы оранжевого цвета с выходом 1.76 г (41%); $T_{пл}$ = 340–342°C.

Строение синтезированной 2-(4-нитростирил)хинолин-4-карбоновой кислоты было подтверждено методом ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, δ, м.д., *J*, Гц): 7.67 (т, 1H, H(6), *J* = 7.7); 7.78 (д, 1H, H(10), *J* = 15.7); 7.82 (т, 1H, H(7), *J* = 7.7); 8.02 (д, 1H, H(9), *J* = 15.7); 8.03 (м, 2H, H(12), H(16)); 8.09 (д, 1H, H(8), *J* = 7.5); 8.27 (д, 2H, H(13), H(15), *J* = 7.5); 8.30 (с, 1H, H(3)); 8.68 (д, 1H, H(5), *J* = 7.5).

Синтез поли[(метилметакрилат)-со-(глицидилметакрилат)]а (сополимер I)

В ампулу помещали 0.18 мл (0.0015 моля) ГМА, 0.36 мл (0.0035 моля) ММА и 0.002 г ЦПК. Затем добавляли ДМАА, ампулу вакуумировали и запаивали. Полимеризацию вели при 40°C в течение 7 ч. Сополимер высаждали в смесь метанол : вода = 40 : 60 (по объему), промывали во-

дой и метанолом. Сополимер очищали двукратным переосаждением и сушили в вакууме без нагревания; выход 25%.

Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, δ, м.д.): 0.65–1.02 (м, 6H, H(4), H(9)); 1.73–1.99 (м, 4H, H(3), H(8)); 2.62–2.80 (м, 2H, H(12)); 3.45–3.80 (м, 5H, H(5), H(10)); 4.32 (с, 1H, H(11)).

Модификация поли[(метилметакрилат)-со-(глицидилметакрилат)]а

В двугорлую колбу с мешалкой загружали 0.29 г (0.0025 моля) сополимера и 1.5 мл ДМАА. После полного растворения сополимера в колбу приливали раствор 2-стирилхинолин-4-карбоновой кислоты, который готовили отдельно. Для этого 0.22 г (0.0008 моля) кислоты смешивали с 0.5 мл МП и 0.66 мл 1%-ного раствора ДМБА в МП. После смешения всех компонентов колбу помещали на водяную баню с T = 40°C и реакцию вели при постоянном перемешивании в течение 10 ч. Затем раствор выливали в воду, выпавший полимер отфильтровывали и сушили. Модифицированный сополимер II очищали двукратным переосаждением раствора в смеси циклогексанон–ДМАА (60 : 40) в метанол. Сушили в вакууме без нагревания; выход 50%.

Строение сополимера II с ковалентно присоединенной 2-стирилхинолин-4-карбоновой кислотой было подтверждено методом ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, δ, м. д, J, Гц): 0.55–1.03 (м, 9H, H(4), H(9), H(16)); 1.62–1.99 (м, 6H, H(3), H(8), H(15)); 2.60–2.88 (м, 4H, H(12), H(19)); 3.50–3.91 (м, 7H, H(5), H(10), H(17)); 4.32 (с, 2H, H(11), H(18)); 7.36 (м, H, H(14')); 7.44 (м, 2H, H(13'), H(15')); 7.56 (д, 1H, H(9'), J = 15.7); 7.65 (т, 1H, H(6'), J = 7.7); 7.77 (д, 2H, H(12'), H(16'), J = 7.5); 7.81 (т, 1H, H(7'), J = 7.7); 7.91 (д, 1H, H(10'), J = 15.7); 8.08 (д, 1H, H(8'), J = 7.5); 8.26 (с, 1H, H(3')), 8.63 (д, 1H, H(5'), J = 7.7). Содержание звеньев в сополимере: m = 0.65, n = 0, k = 0.35.

Спектр ЯМР ^{1}H сополимера III с ковалентно присоединенной 2-[1-(4-фенилбутадиенилен)]хинолин-4-карбоновой кислотой (ДМСО-d_6, δ, м.д., J, Гц): 0.55–1.03 (м, 9H, H(4), H(9), H(16)); 1.62–1.99 (м, 6H, H(3), H(8), H(15)); 2.60–3.62 (м, 11H, H(5), H(10), H(12), H(17), H(19)); 4.32 (с, 2H, H(11), H(18)); 7.0 (м, 2H, H(15'), H(17')); 7.18–7.31 (м, 2H, H(9'), H(11')); 7.37 (т, 2H, H(6'), H(16'), J = 7.7); 7.56 (д, 2H, H(14'), H(18'), J = 7.5); 7.62 (т, 1H, H(7'), J = 7.7); 7.65–7.81 (м, 2H, H(10'), H(12')); 8.03 (д, 1H, H(8'), J = 7.5); 8.14 (с, 1H, H(3')); 8.60 (д, 1H, H(5'), J = 7.5). Содержание звеньев в сополимере: m = 0.65, n = 0.17, k = 0.18.

Строение сополимера IV, включающего ковалентно присоединенную 2-(4-метоксистирил)хинолин-4-карбоновую кислоту, было подтверждено методом ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, δ, м.д., J, Гц): 0.45–1.03 (м, 9H, H(4), H(9), H(16)); 1.72–1.99 (м, 6H, H(3), H(8), H(15)); 2.60–2.88 (м, 4H, H(12), H(19)); 3.58–3.87 (м, 7H, H(5), H(10), H(17)); 3.80 (с, 3H, H(17')); 4.32 (с, 2H, H(11), H(18)); 7.0 (д, 2H, H(13'), H(15'), J = 7.5); 7.4 (д, 1H, H(9'), J = 15.7); 7.63 (т, 1H, H(6'), J = 7.7); 7.71 (д, 2H, H(12'), H(16'), J = 7.5); 7.79 (т, 1H, H(7'), J = 7.7); 7.85 (д, 1H, H(10'), J = 15.7); 8.05 (д, 1H, H(8'), J = 7.5); 8.21 (с, 1H, H(3')); 8.62 (д, 1H, H(5')). Содержание звеньев в сополимере: m = 0.65, n = 0, k = 0.35.

Спектр ЯМР ^{1}H сополимера V с ковалентно присоединенной 2-(4-бромстирил)хинолин-4-карбоновой кислотой (ДМСО-d_6, δ, м.д., J, Гц): 0.45–1.03 (м, 9H, H(4), H(9), H(16)); 1.62–2.09 (м, 6H, H(3), H(8), H(15)); 2.53–3.62 (м, 11H, H(5), H(10), H(12), H(17), H(19)); 4.32 (с, 2H, H(11), H(18)); 7.57 (д, 1H, H(9'), J = 15.7); 7.60 (д, 2H, H(13'), H(15'), J = 7.5); 7.64 (т, 1H, H(6'), J = 7.7); 7.71 (д, 2H, H(12'), H(16'), J = 7.5); 7.79 (т, 1H, H(7'), J = 7.7); 7.86 (д, 1H, H(10'), J = 15.7); 8.06 (д, 1H, H(8'), J = 7.5); 8.23 (с, 1H, H(3')); 8.66 (д, 1H, H(5'), J = 7.5). Содержание звеньев в сополимере: m = 0.65, n = = 0.13, k = 0.22.

Строение сополимера VI, включающего ковалентно присоединенную 2-(4-нитростирил)хинолин-4-карбоновую кислоту, было подтверждено методом ЯМР ^{1}H: (ДМСО-d_6, δ, м.д., J, Гц): 0.6–1.03 (м, 9H, H(4), H(9), H(16)); 1.62–1.99 (м, 6H, H(3), H(8), H(15)); 2.60–3.62 (м, 11H, H(5), H(10), H(12), H(17), H(19)); 4.32 (с, 2H, H(11), H(18)); 7.67 (т, 1H, H(6'), J = 7.7); 7.78 (д, 1H, H(10'), J = 15.7); 7.82 (т, 1H, H(7'), J = 7.7); 8.02 (д, 1H, H(9'), J = = 15.7); 8.03 (м, 2H, H(12'), H(16')); 8.09 (д, 1H, H(8'), J = 7.5); 8.27 (д, 2H, H(13'), H(15'), J = 7.5); 8.30 (с, 1H, H(3')); 8.68 (д, 1H, H(5'), J = 7.5). Содержание звеньев в сополимере: m = 0.65, n = 0.29, k = 0.06.

Характеристическую вязкость определяли с помощью вискозиметра Уббелоде.

Спектры ЯМР ^{1}H для 1%-ных растворов снимали на спектрометре "Bruker AC-200" с рабочей частотой 200 МГц, внутренний стандарт Me_4Si.

Электронные спектры растворов хромофоров в уксусной кислоте (10^{-5} моль/л) и полимерных покрытий на стеклянных подложках снимали на приборе "Specord UV-VIS" в интервале 200–600 нм с мощностью источника излучения 350 Вт.

ТГА полимеров проводили на лабораторных термовесах, в самогенерируемой атмосфере при скорости подъема температуры 5 град/мин. По результатам испытаний определяли значения температур, при достижении которых потери массы образца в процессе нагревания достигали 5% (T_5).

Температуру стеклования модифицированных сополимеров определяли методом ДСК с помощью сканирующего калориметра "Mettler TA-20", скорость сканирования 8 град/мин.

Квантово-химические расчеты гиперполяризуемости хромофоров выполняли методом PM-3 [14].

Для изучения нелинейных оптических свойств использовали полимерные покрытия толщиной 0.5–1.5 мкм, полученные методом центрифугирования на подложках из покровного стекла толщиной 180 мкм. Образцы подвергали сушке в вакууме при 20°C в течение 24 ч. Поляризацию образцов осуществляли на лабораторной установке в поле коронного разряда постоянного тока, напряжение на игле составляло 6.5 кВ, напряжение на сетке 400 В. Время поляризации варьировали от 40 до 60 мин, температура поляризации 120–130°C. Образец предварительно нагревали до заданной температуры, после действия коронного разряда нагревание прекращали, и образец под действием поля остывал до комнатной температуры.

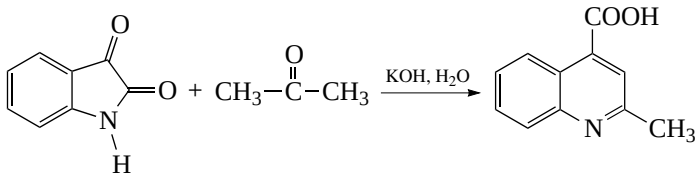
Нелинейные оптические свойства образцов изучали методом регистрации интенсивности сигнала генерации второй гармоники (**ГВГ**) при облучении их импульсным лазером (YAG-Nd^{3+}). Длина волны падающего излучения составляла 1.06 мкм, длительность импульса 15 нс. Эффективность сигнала ГВГ характеризовали нелинейным оптическим коэффициентом пленки d_{33} и нелинейной восприимчивостью второго порядка $\chi^{(2)}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При выборе полимерной матрицы мы остановились на сополимере ММА с ГМА, который содержит боковые эпоксидные группы и имеет линейное строение, т.е. он растворим, и образует качественные покрытия для испытания нелинейных оптических свойств.

В качестве хромофоров наше внимание привлекли соединения, являющиеся производными 2-метилцинхониновой кислоты и содержащие карбоксильную группу в положении 4, что дает возможность присоединить хромофор к полимерной цепи путем проведения реакции этерификации между указанной карбоксильной группой и эпоксидными циклами поли[(метилметакрилат)-со-(глицидилметакрилат)]а.

2-Метилцинхониновую кислоту синтезировали по схеме



Метильная группа в положении 2 в этом соединении очень активна и способна участвовать во многих химический реакциях, в том числе с ароматическими альдегидами по реакции Кневенагеля [13].

При синтезе хромофоров мы использовали бензальдегид, 4-N,N-диметиламинобензальдегид, 4-бромбензальдегид, 4-метоксибензальдегид (анисовый), 3-фенилпропеновый (коричный) альдегид, 4-нитробензальдегид. В результате взаи-

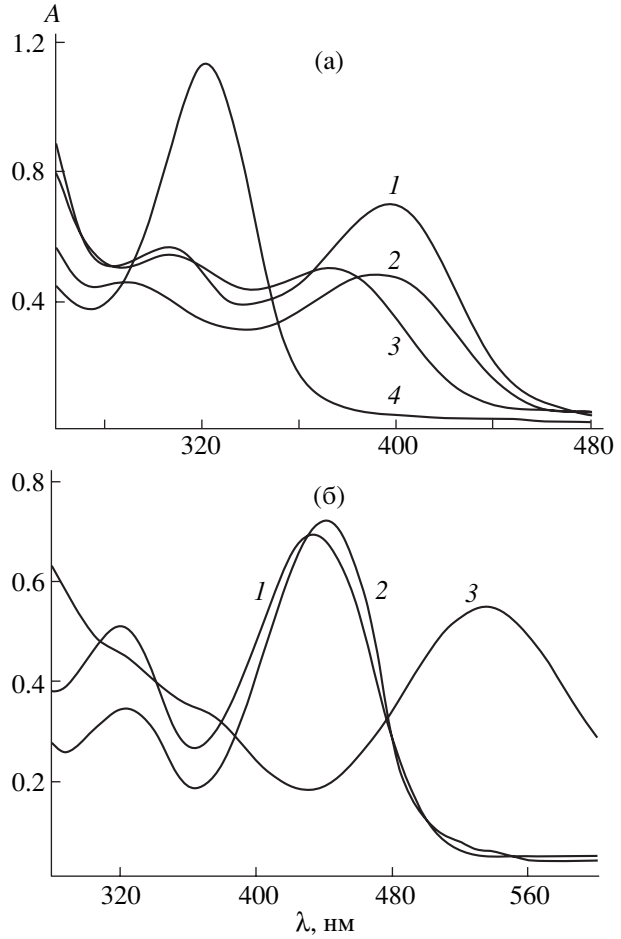
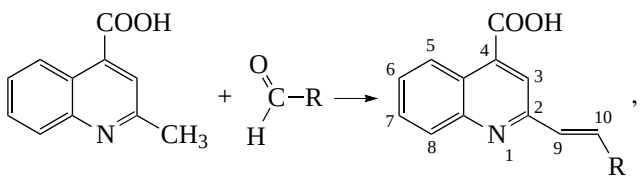


Рис. 1. Электронные спектры (в ледяной уксусной кислоте) хромофоров стирилхинолинового ряда. а: *1* – 2-стирилхинолин-4-карбоновая кислота, *2* – 2-(4-бромстирил)хинолин-4-карбоновая кислота, *3* – 2-(4-нитростирил)хинолин-4-карбоновая кислота, *4* – 2-метилцинхониновая кислота; б: *1* – 2-[1-(4-фенилбутадиенилен)]хинолин-4-карбоновая кислота, *2* – 2-(4-метокистирил)хинолин-4-карбоновая кислота, *3* – 2-(4-N,N-диметиламиностирил)хинолин-4-карбоновая кислота.

модействия указанных альдегидов с 2-метилцинхониновой кислотой мы получили производные хинолина, содержащие (помимо карбоксильной группы в положении 4) достаточно протяженную систему сопряженных связей в заместителях в положении 2, что необходимо для проявления этими производными нелинейных оптических свойств:

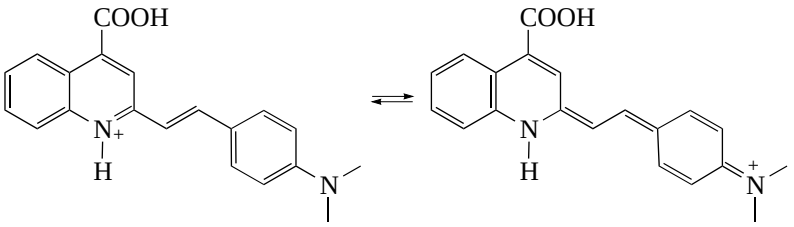


где R – остаток соответствующего ароматического альдегида.

Взаимодействие 2-метилцинхониновой кислоты с бензальдегидом проходит при температуре 120°C в течение 3 ч, причем в качестве реакционной среды используется сам бензальдегид, взятый в пятикратном избытке [13]. Данная методика применима для альдегидов, температура плавления которых не превышает 80°C. В случае 4-нитробензальдегида ($T_{пл}$ = 106°C) мы проводили синтез в пиридине в присутствии катализатора пиперидина (0.1 мол. % от 2-метилцинхониновой кислоты). Выход замещенных 2-стирилхинолин-4-карбоновых кислот составил (после очистки) 31–57%.

Электронные спектры синтезированных нами стирилхинолиновых кислот (рис. 1) снимали в ледяной уксусной кислоте. Это позволило сравнить спектры всех исследованных соединений, поскольку некоторые из них не растворяются в спиртах или углеводородах. На рис. 1 видно, что коротковолновое поглощение хинолина в области 275 нм [15] в спектрах не проявляется, но длинноволновое поглощение хинолина ($\lambda_{макс\,1}$ в области 310–320 нм) наблюдается во всех исследуемых спектрах.

По сравнению с электронным спектром 2-метилцинхониновой кислоты (рис. 1а, кривая *4*) в спектре 2-стирилхинолин-4-карбоновой кислоты (рис. 1а, кривая *1*) проявляется новая (вторая) полоса поглощения в длинноволновой области спектра с $\lambda_{макс\,2}$ = 380 нм. В случае 2-(4-бромстирил)хинолин-4-карбоновой кислоты и 2-(4-нитростирил)хинолин-4-карбоновой кислоты (рис. 1а) второй максимум поглощения $\lambda_{макс\,2}$ проявляется при 385 нм. Сильный сдвиг $\lambda_{макс\,2}$ имеет место в случае 2-[1-(4-фенилбутадиенилен)]хинолин-4-карбоновой кислоты (рис. 1б, кривая *1*): $\lambda_{max\,2}$ = = 415 нм. Наибольший батохромный сдвиг наблюдается в случае 2-(N,N-диметиламиностирил)хинолин-4-карбоновой кислоты (рис. 1б, кривая *3*) – $\lambda_{макс\,2}$ = 525 нм, поскольку здесь возможно образование соответствующих резонансно стабилизированных структур, в которых заместитель $=N^+=$ проявляет сильные акцепторные свойства, например:



Известно, что макроскопическая квадратичная нелинейность полимерных пленок, кроме всего прочего, определяется молекулярной гиперполяризуемостью β распределенных в них хромофоров [16]. Поэтому представлялось целесообразным рассчитать величины β для синтезированных нами хромофоров. Расчет молекулярной гиперполяризуемости β хромофоров (в электростатических единицах (э.с.е.)) выполняли с помощью квантово-химического метода PM-3. Результаты приведены в таблице.

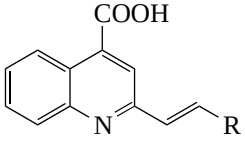
Максимальное значение β соответствует 2-(4-N,N-диметиламиностирил)хинолин-4-карбоновой кислоте. Это связано с наибольшим изменением дипольного момента молекулы при электронном возбуждении вследствие наличия в ней сильного донора (N,N-диметиламиногруппа) и акцептора (цинхониновый фрагмент). Более слабые электронодонорные заместители, например, метоксигруппа в стирильном фрагменте хромофора, незначительно влияют на величину β.

В целом проведенные расчеты показали, что все синтезированные хромофоры могут обладать нелинейными оптическими свойствами и являются перспективными для дальнейших исследований. Однако достижимые значения $\chi^{(2)}$ в полимерных пленках определяются помимо величины β надмолекулярной организацией хромофорных молекул, а именно их нецентросимметричной ориентацией. В связи с этим представлялось интересным определить склонность синтезированных нами кристаллов хромофоров к генерации второй гармоники. Для этого были измерены величины $\chi^{(2)}$ для кристаллических порошков стирилхинолиновых хромофоров, которые приведены в таблице.

Из таблицы видно, что большая часть синтезированных хромофоров кристаллизуются нецентросимметрично, поскольку величины $\chi^{(2)}$ отличны от нуля. Это позволило нам рассчитывать на достижение нецентросиметричной ориентации хромофоров в полимерных пленках под действием электрического поля.

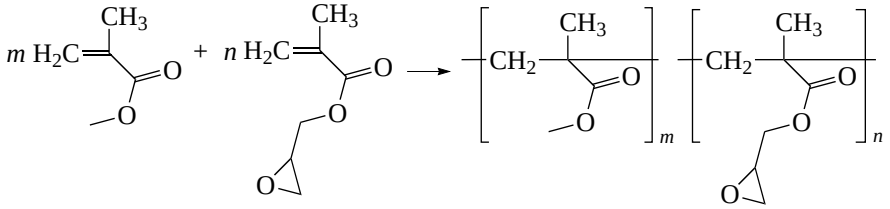
В качестве исходного полимера для проведения химической модификации был получен поли[(метилметакрилат)-со-(глицидилметакрилат)], содержащий 65 мол. % звеньев ММА и 35 мол. % звеньев ГМА. Значение характеристической вязкости полимера составило $[\eta] = 0.3$ дл/г.

Нелинейная восприимчивость $\chi^{(2)}$ кристаллических порошков хромофоров стирилхинолинового ряда, определенная экспериментально, и молекулярная гиперполяризуемость β отдельных молекул, рассчитанная теоретически



Значение R в формуле хромофора	$\chi^{(2)}$, э.с.е.	β, э.с.е.
C_6H_5	2.8×10^{-9}	1.4×10^{-30}
$C_6H_4OCH_3$	1.04×10^{-9}	5.7×10^{-30}
$C_6H_4N(CH_3)_2$	7.0×10^{-10}	27.8×10^{-30}
$C_6H_5CH{=}CH$	5.6×10^{-9}	3.5×10^{-30}
C_6H_5Br	0	-4.9×10^{-30}
$C_6H_5NO_2$	0	8.4×10^{-30}

Примечание. э.с.е. – электростатические единицы.

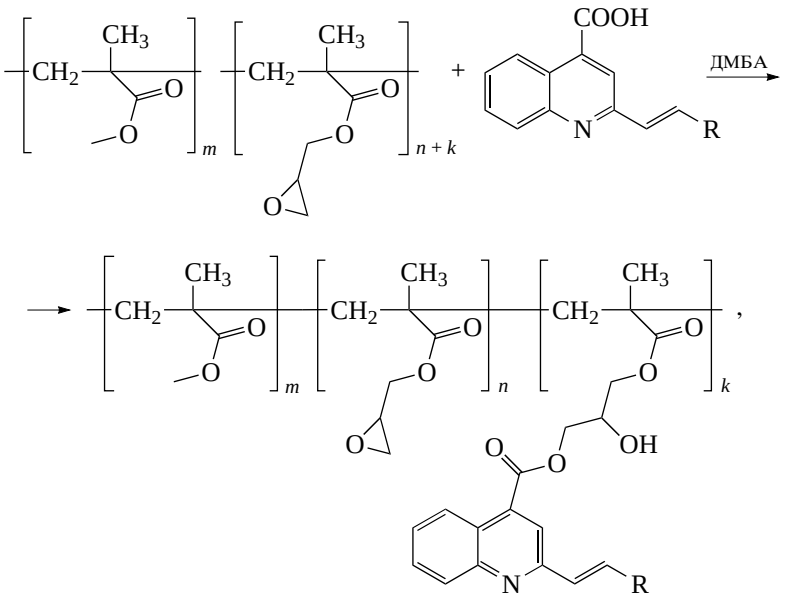


I

Реакцию в цепях проводили в растворе в ДМАА, который был выбран в связи с тем, что он растворяет одинаково хорошо как исходный сополимер, так и хромофоры стирилхинолинового ряда. Кроме того, амидные растворители способны катализировать взаимодействие эпоксидных и карбоксильных групп [17].

Ввиду высокой реакционной способности эпоксидных групп реакцию этерификации проводили при 40°C в течение 6–7 ч. Повышение температуры, как и увеличение продолжительности реакции, приводило к активизации процессов структурирования с участием эпоксидных циклов и, как следствие, гелеобразованию. В качестве катализатора реакции был использован ДМБА в количестве 3% от массы хромофора. При выборе состава реакционного раствора исходили из эквимольного соотношения эпоксидных и карбоксильных групп в реагирующих веществах.

Реакцию модификации сополимера I хромофорами стирилхинолинового ряда можно представить следующим образом:



где R = C_6H_5 (сополимер II), $C_6H_5CH{=}CH$ (сополимер III), $C_6H_4OCH_3$ (сополимер IV), C_6H_4Br (сополимер V), $C_6H_4NO_2$ (сополимер VI), m = 65, n = = 35 – k, k = 6–35. Степень замещения полимеров хромофорами составила k = 6–35 мол. %; она менялась в зависимости от выбранного хромофора. Состав полученных сополимеров по звеньям определяли методом спектроскопии ЯМР ^{1}H.

В ходе химических превращений ММ сополимеров изменялась незначительно: величина характеристической вязкости образцов модифицированных сополимеров составляла 0.4–0.5 дл/г.

Реакция между карбоксильными группами хромофоров и эпоксидными группами сополимера протекала гладко с достаточно высокой степенью замещения. Исключением является вариант

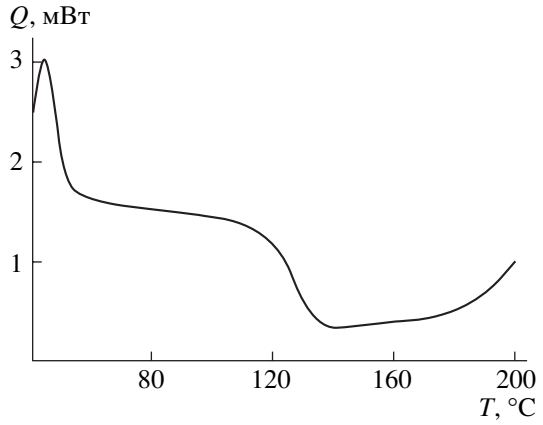


Рис. 2. Кривая ДСК (второе сканирование) образца сополимера IV.

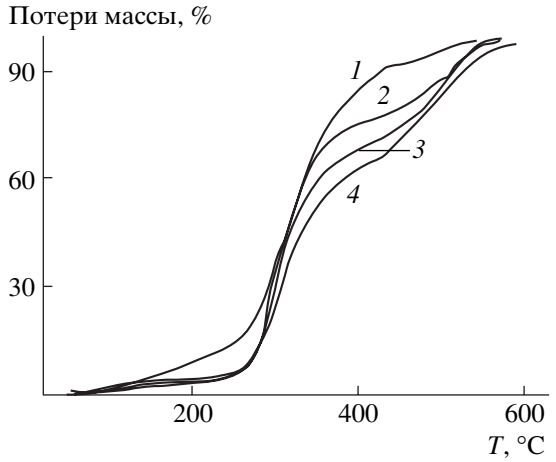
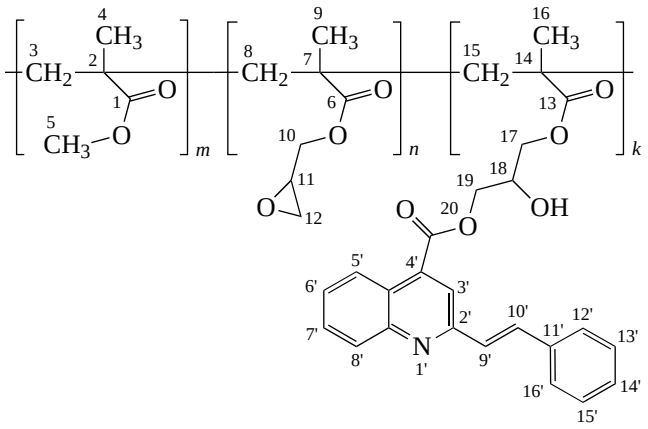


Рис. 3. Кривые ТГА сополимеров I–IV при скорости нагревания в самогенерирующейся атмосфере 5 град/мин. *1* – сополимер I, *2* – сополимер III ($m : n : k$ = 65 : 17 : 18), *3* – сополимер II ($m : n : k$ = 65 : 0 : 35), *4* – сополимер IV ($m : n : k$ = = 65 : 0 : 35).

с 2-(4-N,N-диметиламиностирил)хинолин-4-карбоновой кислотой. В данном случае мы обнаружили, что реакция взаимодействия эпоксидных и карбоксильных групп не прошла; это, вероятно, связано с тем, что N,N-диметиламиногруппа хромофора участвует в раскрытии эпоксидного цикла по ионному механизму [18], причем скорость процесса в указанных условиях существенно превышает скорость реакции этерификации.

В результате модификации исходного сополимера I в общем случае образуются тройные сополимеры, содержащие звенья 3-[4'-оксикарбонил–2'-стирилхинолин]-2-окси-1-пропилметакрилата, непрореагировавшие звенья ГМА и звенья ММА. Ниже в качестве примера приведена формула сополимера II:



Строение и состав синтезированных полимеров были подтверждены методом спектроскопии ЯМР ^{1}H.

Температура стеклования полученных сополимеров II–VI оценена методом ДСК. На рис. 2 приведена типичная кривая ДСК для сополимера IV, содержащего в качестве хромофора остаток 2-(4-метоксистирил)хинолин-4-карбоновой кислоты. Наблюдается четкий переход в области 110–140°C, из которого можно определить T_g модифицированного сополимера, равную 129°C. Аналогичная картина наблюдалась и для других сополимеров. При этом величина T_g изменялась незначительно – от 126 до 130°C.

На рис. 3 представлены кривые потери массы некоторых из синтезированных нами образцов. Как видно, индексу термостойкости T_5 исходного сополимера соответствует температура 160°C. В области температур до 250–260°C масса сополимера I продолжает интенсивно снижаться (к 260°C масса этого образца падает на 16.9%), в то время как в указанной температурной области масса модифицированных полимеров II–IV практически не изменяется. Значения T_5 модифицированных образцов близки и составляют 260–270°C. Температурная область выше 350°C относится к процессам разрушения стирилхинолиновых хромофоров. Таким образом, значения T_5 синтезированных хромофорсодержащих сополимеров на ~130°C выше их T_g.

Все модифицированные сополимеры являются окрашенными. Электронные спектры синтези-

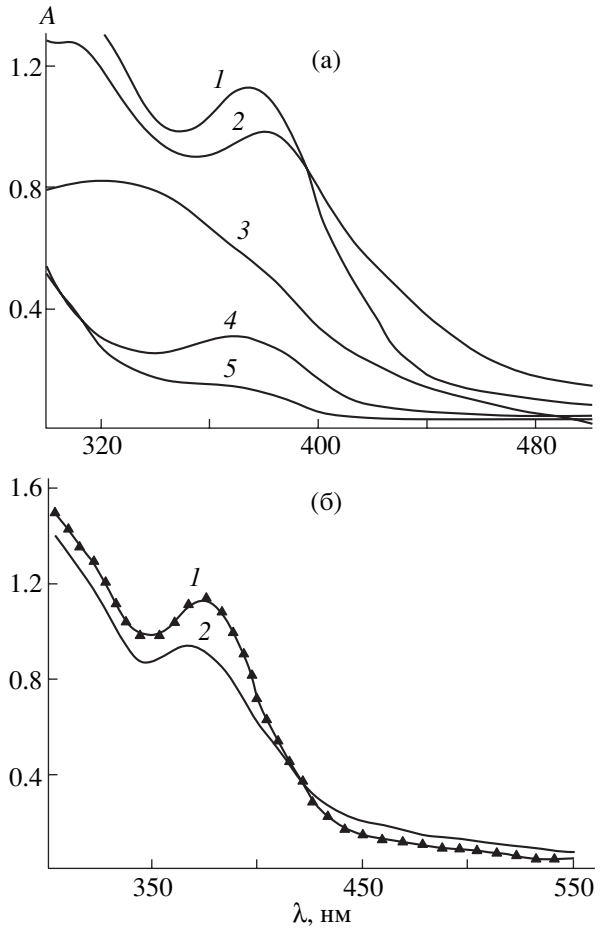


Рис. 4. Электронные спектры образцов сополимеров. а: *1* – сополимер IV ($m : n : k$ = 65 : 0 : 35), *2* – сополимер III ($m : n : k$ = 65 : 17 : 18), *3* – сополимер II ($m : n : k$ = 65 : 0 : 35), *4* – сополимер VI ($m : n : k$ = 65 : 29 : 6), 5 – сополимер V ($m : n : k$ = = 65 : 13 : 22); б: сополимер IV ($m : n : k$ = = 65 : 0 : 35) до (*1*) и после полинга (*2*).

рованных сополимеров II–VI приведены на рис. 4. Видно, что абсорбционные максимумы, обусловленные π-π*-переходами в хромофорах, проявляются в области 325–380 нм в зависимости от химического строения хромофора.

Исследованию нелинейных оптических свойств модифицированных сополимеров предшествует процедура полинга, т.е. процесс ориентации диполей в электрическом поле, в результате чего в тонком полимерном покрытии происходит ориентация боковых хромофорных групп вдоль напряженности поля поляризации. Оценку дипольной ориентации хромофоров проводили путем сравнения электронных спектров до и после полинга [19, 20].

На рис. 4б приведены электронные спектры сополимера IV до и после полинга. После полинга максимум характеристической полосы поглощения λ = 375 нм несколько смещается в область более коротких длин волн. Дипольную ориентацию хромофоров в результате полинга характеризуют параметром упорядоченности Ф, который может быть вычислен из изменений в поглощении в соответствии с уравнением [21]

$$\Phi = 1 - A_1/A_0,$$

где A_0 и A_1 – абсорбция до и после полинга. В нашем случае величина Ф = 0.16.

Исследования нелинейных оптических свойств синтезированных нами полимеров, содержащих ковалентно присоединенные хромофоры хинолинового ряда, показали, что способностью к генерации второй гармоники обладают поли[(метилметакрилат-со-(глицидилметакрилат)-со-(2-окси-3-[4'-оксикарбонил-2'-(4''-метоксистирил)хинолин]-1-пропилметакрилат)] (IV), поли[(метилметакрилат-со-(глицидилметакрилат)-со-(2-окси-3-[4'-оксикарбонил-2'-(4''-бромстирил)хинолин]-1-пропилметакрилат)] (V) и поли[(метилметакрилат-со-(глицидилметакрилат)-со-(2-окси-3-[4'-оксикарбонил-2'-(4''-нитростирил)хинолин]-1-пропилметакрилат)] (VI). Оценку интенсивности сигнала ГВГ в подвергнутых полингу покрытиях проводили путем построения кривых биений Мейкера [22]. На рис. 5 приведены типичные кривые биений Мейкера для сополимера IV. Величина коэффициента d_{33}, рассчитанная из приведенных данных, составила 2.0 пм/В. В случае образцов сополимеров V и VI, полученных и измеренных в близких условиях, величины d_{33} = 0.3 и 0.45 пм/В соответственно.

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что введение в поли[(метилметакрилат)-со-(глицидилметакрилат)] 2-(4-метоксистирил)хинолин-4-карбоновой кислоты приводит к 100%-ному замещению эпоксидных групп хромофорными, а также к максимальному нелинейному отклику в поляризованных образцах сополимеров IV–VI. Одной из причин меньшего нелинейного оптического отклика образцов с бром- и нитросодержащими хромофорами является меньшая степень загруженности полимеров этими хромофорами. Другая возможная причина состоит в склонности бром- и нитросодержащих хро-

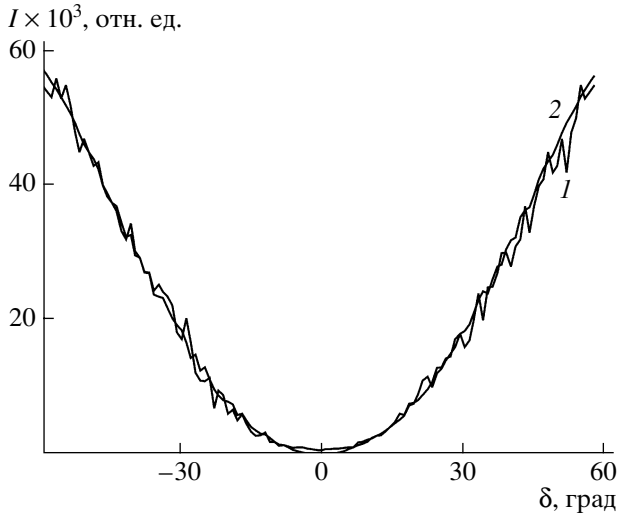


Рис. 5. Угловая зависимость интенсивности сигнала ГВГ для поляризованного образца сополимера IV (*1*) и теоретически построенная кривая для расчета d_{33} (*2*). Состав сополимера $m : n : k = 65 : 0 : 35$.

мофоров к образованию центросимметричных ассоциатов, например димеров с антипараллельной ориентацией дипольных моментов хромофорных фрагментов, о чем косвенно свидетельствует нулевое значение нелинейного оптического отклика кристаллических порошков бром- и нитрозамещенных стирилхинолиновых кислот (таблица). В результате эффективность процедуры полинга покрытий из сополимеров, содержащих фрагменты этих кислот, может значительно понижаться. На основе полученных результатов можно сделать вывод о перспективности использования сополимера IV в качестве нелинейного оптического материала в оптоэлектронных приложениях, поскольку значение d_{33} для этой системы находится на уровне нелинейных оптических полимеров, описанных в литературе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Prasad P., Williams D.* // Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers. New York: Wiley, 1991.
2. *Корнеева Л.Г.* Молекулярные кристаллы в нелинейной оптике. М.: Наука, 1975.
3. *Wu X., Wu J., Liu Y., Jen A.K.-Y.* // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 472.
4. *Stähelin M., Burland D.M., Ebert M., Miller R.D., Smith B.A., Twieg R.J., Volksen W., Walsh C.A.* // J. Appl. Phys. Lett. 1992. V. 61. № 4. P. 1626.
5. *Davey M.H., Lee V.Y., Wu L.-M., Moylan C.R., Volksen W., Knoesen A., Miller R.D., Marks T.J.* // J. Chem. Mater. 2000. V. 12. № 6. P. 1679.
6. *Lee R.-H., Hsiue G.-H., Hsu C.-K., Hwang J.-C., Jeng R.-J.* // Polymer. 1998. V. 39. № 26. P. 6911.
7. *Kim Y.-W., Jin J.-II, Jin M.Y., Choi K.-Y., Kim J.-J., Zyung T.* // Polymer. 1997. V. 38 № 9. P. 2269.
8. *Miller R.D., Burland D.M., Jurich M., Lee V.Y., Moylan C.R., Thackara J., Twieg R.J., Verbiest T.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 14. P. 4970.
9. *Chen T.-A., Jen A.K.-Y., Cai Y.* // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 27. P. 7295.
10. *Van den Broeck K., Verbiest T., Van Beylen M., Persoons A., Samyn C.* // Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 200. № 12. P. 2629.
11. *Sun S.-S., Zhang C., Yang Z., Dalton L. R., Garner S. M., Chen A., Steier W.H.* // Polymer. 1998. V. 39. № 20. P. 4977.
12. *Ujiie T.* // Chem. Pharm. Bull. 1966. V. 14. P. 461.
13. *Брасюнас В.Б., Андреянова Т.А., Сафонова Т.С., Соловьева Н.П., Турчин К.Ф., Шейнкер Ю.Н.* // Химия гетероцикл. соед. 1988. № 6. С. 819.
14. *Stewart J.J.P.* // Comput. Chem. 1989. V. 10. № 2. P. 209.
15. *Свердлова О.В.* Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1973.
16. *Lindsay G.* // Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 601. 1995. P. 1.
17. *Lee H.-R., Lee Y.-D.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1989. V. 27. № 5. P. 1481.
18. *Николаев А.Ф.* Технология пластических масс. Л.: Химия, 1977.
19. *Nemoto N., Miyata F., Kamiyama T., Nagase Y., Abe J., Shirai Y.* // Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 200. № 10. P. 2309.
20. *Sui Y., Wang D., Yin J., Tan G.-Z., Zhu Z.-K., Wang Z.-G.* // Mater. Lett. 2002. V. 52. P. 53.
21. *Saadeh H., Gharavi A., Yu D., Yu L.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 18. P. 5403.
22. *Tsutsumi N., Morishima M., Sakai W.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 22. P. 7764.

Synthesis and Properties of Glycidyl Methacrylate Copolymers with Side Chromophore Groups

M. Ya. Goikhman[a], L. I. Subbotina[a], K. A. Romashkova[a], N. N. Smirnov[a], A. Yu. Ershov[a], I. V. Gofman[a], V. A. Lukoshkin[b], A. V. Yakimanskii[a], and V. V. Kudryavtsev[a]

[a] Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

[b] Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia

e-mail: goikhman@hq.macro.ru

Abstract—A number of styrylquinoline chromophores with the carboxyl groups has been prepared through the interaction of 2-methylcinchonic acid with aromatic aldehydes of various chemical structures. The copolymer of glycidyl methacrylate and methyl methacrylate carrying side epoxide groups has been synthesized, and the chemical modification of the copolymer with the above chromophores has been performed. The thermal, spectral, and nonlinear optical properties of the chromophores and modified polymers have been studied.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 7, с. 1181–1197

УДК 541.64:547.556.3

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ АЗОБЕНЗОЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ[1]

© 2007 г. С. В. Шулындин*, Т. А. Вахонина*, Г. А. Эстрина, Б. А. Розенберг**, М. Б. Зуев***

**Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук*
420088 Казань, ул. Ак. Арбузова, 8
***Институт проблем химической физики Российской академии наук*
142432 Черноголовка, Московская обл., пр. Ак. Семенова, 1

Поступила в редакцию 19.07.2006 г.
Принята в печать 25.01.2007 г.

Разработан препаративный метод синтеза новых бифункциональных азомономеров с различным соотношением метакрилоильных и гидроксильных групп. Полученные мономеры содержат в своем составе нелинейно-оптическую 4'-амино-4-нитроазобензольную группу и способны вступать в реакции полимеризации, поликонденсации и полимераналогичных превращений с образованием линейных и сетчатых полимеров. Исследована радикальная сополимеризация 4'-[N-метил-N-(3-метакрилоилокси-2-гидроксипропил)]амино-4-нитроазобензола с метилметакрилатом с целью получения азобензольных [1 + 0] форполимеров с висячими хромофорными группами, определены константы сополимеризации и факторы реакционной способности мономеров. Синтезированные гидроксилсодержащие сополимеры имеют достаточно высокую молекулярную массу, удовлетворительную тепло- и термостойкость и хорошие пленкообразующие свойства. Они могут отверждаться диизоцианатами с образованием тонких оптически-однородных пленок красного цвета.

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные полимерные материалы с азобензольными хромофорными группами привлекают внимание исследователей в двух аспектах [1]. Во-первых, азобензольные группы способны к фотоиндуцированной дипольной ориентации в полимерной матрице, что может быть использовано для создания перезаписываемой оптической памяти [2]. Во-вторых, азобензольные группы являются дипольными нелинейно-оптическими хромофорами, которые используют в синтезе электрооптических полимерных материалов для широкополосных модуляторов света и интегральных оптоэлектронных схем на их основе [3–8]. Азохромофоры обладают высокой термической и химической стойкостью и могут быть введены в полимерную матрицу методом поликонденсации, радикальной (со)полимеризации, полимераналогичных превращений и т.д.

Электрооптические структуры подразделяются на топологические классы, которые обозначаются ниже дескрипторами [m + n]. Числа m и n указывают число связей или спейсеров, соединяющих каждый из концов хромофорной группы с цепями матрицы [8].

В нашей предыдущей статье [8] описан препаративный метод синтеза азобензольных [2 + 0] эфириполиолов и изучена реакция их отверждения в пленках диизоцианатами. Настоящее сообщение посвящено разработке методов синтеза реакционноспособных [1 + 0] полиметакрилатов с висячими азобензольными группами.

Радикальная (со)полимеризация метакрилатов с нелинейными оптическими свойствами является перспективным и широко используемым спосо-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32897а) и Отделения химии и наук о материалах РАН (проект 04-125-135).

E-mail: Mikhail@iopc.knc.ru (Зуев Михаил Борисович).

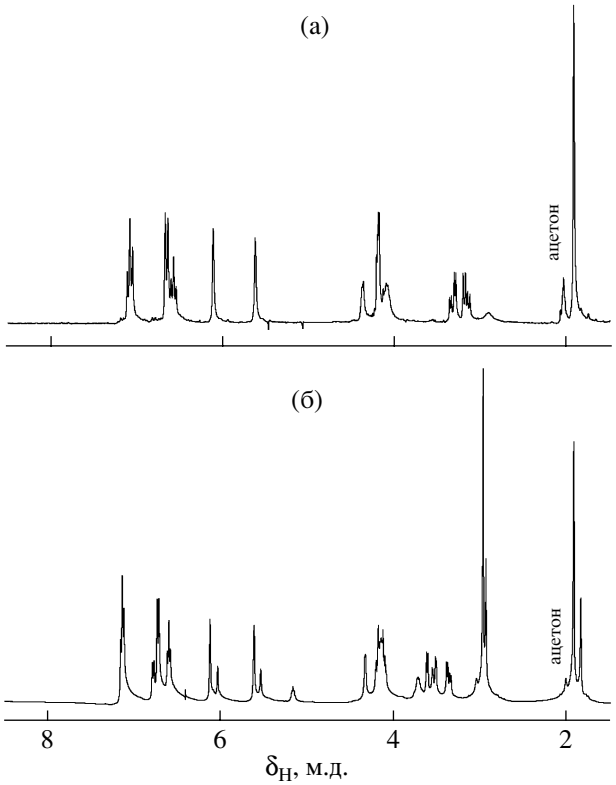


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{1}H продуктов взаимодействия ГМА с анилином (АМ) (а) и N-метиланилином (МАМ) (б) в дейтероацетоне.

бом введения хромофорной группы в боковую цепь макромолекулы. Хорошо исследована радикальная (со)полимеризация азофенилметакрилатов [9–22] как наиболее доступных с препаративной точки зрения хромофоров. Рассмотрена также сополимеризация производных стильбена [23–26] и азометина [27, 28].

Метакрилоильные хромофоры получают в основном взаимодействием метакрилоилхлорида с соответствующим спиртом в среде органического растворителя. Существенными недостатками данного метода является необходимость утилизации выделяющегося при реакции хлористого водорода и трудность очистки хромофора от ионных примесей, которые приводят к повышению проводимости пленки и понижению эффективности ее дипольной поляризации в электрическом поле.

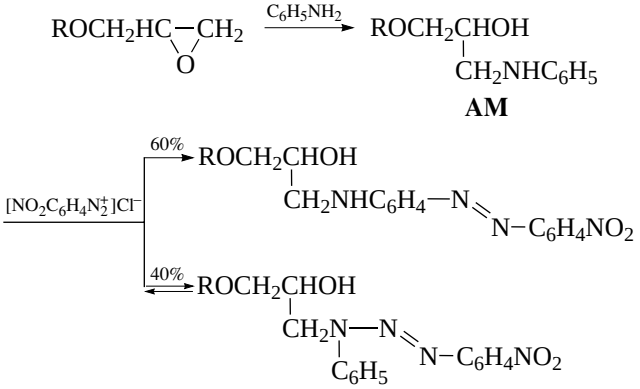
Вторая проблема связана с наличием у этих мономеров только одной полимеробразующей группы, так что для получения сетчатой матрицы приходится вводить дополнительный сомономер, содержащий функциональные группы поликонденсационного типа: гидроксильные [9, 10, 23, 28–31], оксирановые [24, 25, 32, 33] и другие [9].

С целью преодоления указанных трудностей мы разработали доступный препаративный метод синтеза новых бифункциональных производных 4'-амино-4-нитроазобензола с различным соотношением метакрилоильных и гидроксильных групп и изучили радикальную сополимеризацию одного из полученных азомономеров – 4'-[N-метил, N-(3-метакрилоилокси-2-гидроксипропил)]амино-4-нитроазобензола с ММА. Синтезированные азобензольные [1 + 0] полиметакрилаты содержат гидроксильную группу в боковой цепи и могут быть отверждены в пленках диизоцианатами с образованием сетчатых структур с короткими спейсерами между нелинейно-оптическими диполями и межузловыми цепями матрицы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез, структура и характеристики мономеров

Метод синтеза бифункциональных азохромофоров по безхлорангидридной технологии базируется на реакции глицидилметакрилата (**ГМА**) с анилином или N-метиланилином. Вначале нами была исследована реакция с анилином:



(R = $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}C(CH_3)=CH_2$).

Первую стадию проводили по методике [34] в растворе метанола при температуре кипения растворителя. Раскрытие эпоксидного цикла протека-

ет региоселективно; атом азота присоединяется только к концевой метиленовой группе оксиранового цикла с образованием искомого продукта – анилино-2-гидроксипропилметакрилата (**АМ**).

В спектре ЯМР ^{1}H полученного АМ (рис. 1) в низкопольной области наблюдаются сигналы ароматических протонов в виде триплета 7.09, дублета 6.66 и триплета 6.58 м.д., относящиеся к *мета*-, *орто*- и *пара*-протонам анилина соответственно; синглеты *транс*- и *цис*-протонов винильной группы. В высокопольной области находятся резонансы гидроксильной группы в виде дублета, а также групп –CH–, $-OCH_2-$, $-N-CH_2-$ в виде ABX-системы, –NH–, $-C-CH_3$, интегральная интенсивность которых полностью подтверждает структуру продукта.

Анилинометакрилат использовали на второй стадии в качестве азосоставляющей в реакции азосочетания с *п*-нитробензолдиазоний хлоридом. Оказалось, что реакция азосочетания протекает неоднозначно. Помимо искомого продукта присоединения соли диазония в *пара*-положение ароматического кольца, протекает также реакция сочетания по атому азота вторичного амина.

В результате были выделены и идентифицированы 4'-[(3-метакрилоилокси-2-гидроксипропил)]амино-4-нитроазобензол, который, согласно топологической классификации [8], – бифункциональный [1 + 0] мономер с винильной и гидроксильной группами, и второй продукт – 3-фенил-3-[(3'-метакрилоилокси)-2'-гидроксипропил]-1-(4-нитрофенил)триазен; оба соединения являются структурными изомерами. По данным адсорбционной хроматографии, соотношение изомеров в реакционной смеси было равным 3 : 2. Строение выделенных продуктов доказано методами ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием, спектроскопии ЯМР ^{1}H и элементным анализом.

В частности, после реакции сочетания в спектре ЯМР ^{1}H первого продукта сигнал 6.58 м.д. исчезает вследствие электрофильного замещения *пара*-положения анилиновой группы. Кроме того, хим. сдвиги *мета*- и *орто*-протонов анилина сдвигаются в область низкого поля 7.86 и 6.88 м.д. соответственно в результате введения электроноакцепторной нитроазобензольной группы и увеличения цепи сопряжения. Появляются два дополнительных дублета 8.39 и 7.99 м.д., относящихся к ароматическим протонам в *орто*- и *мета*-положениях относительно нитрогруппы. Резонансы олефиновых и алифатических протонов полностью совпадают с соответствующими хим. сдвигами АМ, а интегральные интенсивности всех протонов полностью подтверждают структуру хромофора.

Второй продукт интереса для нелинейной оптики не представляет вследствие отсутствия цепи сопряжения между электронодонорной и акцепторной группами, но может быть полезен при установлении влияния триазенового фрагмента на реакционную способность метакрилатов в реакциях (со)полимеризации. Эти данные в литературе отсутствуют.

Наличие в азохромофоре вторичной связи N–H с подвижным атомом водорода затрудняет его применение в синтезе полимеров с нелинейной активностью второго порядка. Так, например, диизоцианатное отверждение, которое наиболее естественно для систем такого типа, переводит вторичную аминогруппу в карбамидную, не обладающую сколько-нибудь заметной π-электронодонорной активностью [35]. Исходя из этих соображений, мы изучили реакцию глицидилметакрилата с N-метиланилином, которая неожиданно оказалась намного сложнее описанной выше.

Синтез азосоставляющей проводили по методике [34] в массе при 95°C. В связи с тем, что авторы указанной работы в качестве единственного доказательства получения искомого продукта реакции привели только элементный анализ, мы со своей стороны выполнили также спектральный анализ полученного нами продукта. В ИК-спектре продукта наблюдаются полосы поглощения винильной группы (3096, 1635, 945 $см^{-1}$); монозамещенного бензольного кольца (1600, 1507, 750, 694 $см^{-1}$); карбонильной группы (1718 $см^{-1}$); эфирной группы (1241, 1169 $см^{-1}$); алифатических метиленовых групп (2928 и 2823 $см^{-1}$); широкая интенсивная полоса валентных колебаний гид-

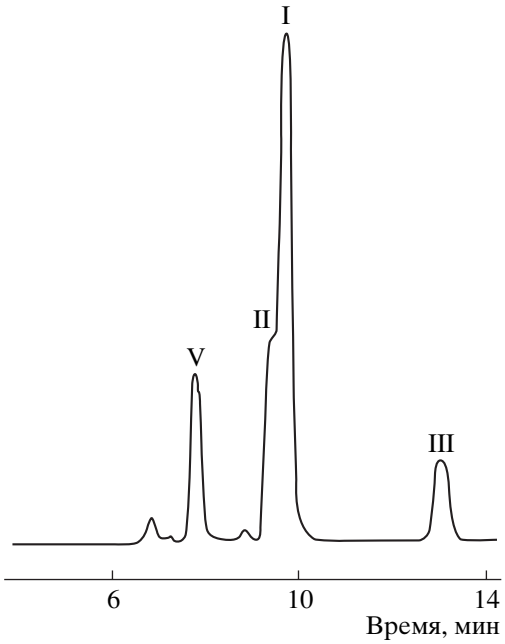


Рис. 2. Хроматограмма продуктов реакции азосочетания ГМА с N-метиланилином в адсорбционном режиме.

роксильной группы в области 3600–3200 $см^{-1}$. В спектре отсутствуют полосы поглощения, соответствующие оксирановому кольцу (3070, 913 и 840 $см^{-1}$), наблюдающиеся в спектре ГМА, а также полоса валентных колебаний NH-групп N-метиланилина в области 3320 $см^{-1}$. Эти данные свидетельствуют об образовании искомого продукта реакции.

Однако наиболее неожиданные результаты следуют из анализа спектра ЯМР ^1H продукта взаимодействия. На рис. 1 представлены спектры соединений, полученных при реакции ГМА с анилином и N-метиланилином. Сравнение спектров четко указывает на наличие во втором случае двух веществ: сигналы почти всех протонов расщепляются, сопоставление интенсивностей пиков свидетельствует о том, что смесь содержит продукты в соотношении ~3 : 1, причем спектр большего по содержанию соединения в основном соответствует продукту реакции ГМА с анилином (АМ), за исключением появления вместо слабого пика N–H интенсивного сигнала группы $N–CH_3$ метиланилиногидроксипропилметакрилата (**МАМ**). Пики второго соединения не могут быть полностью идентифицированы вследствие их низкой интенсивности и частичного совпадения с пиками первого. В то же время для разъединенных пиков протонов (CH_2=C, CH_3) наблюдается тенденция смещения сигналов второго соединения в сторону сильного поля по сравнению с первым.

Учитывая полученные результаты и выводы авторов [36], мы полагаем, что в данном случае раскрытие эпоксидного кольца не является региоселективным. Наряду с “нормальным” путем [36] раскрытия цикла с присоединением атома азота к концевой метиленовой группе с образованием α-изомера – N-метил,N-фениламино-2-гидроксипропилметакрилата происходит также “аномальное” присоединение к метиновой группе с образованием β-изомера – N-метил,N-фениламино-1-гидроксиметилэтилметакрилата (см. ниже схему взаимодействия ГМА с N-метиланилином). Эти вещества являются структурными изомерами, что подтверждается хорошим соответствием суммарных площадей пиков ПМР обеим представленным структурам. Таким же фактором обусловлено хорошее совпадение расчетного и найденного элементного состава, представленного авторами работы [34]. При добавлении к продукту взаимодействия ГМА с N-метиланилином двух капель уксусного ангидрида в спектре исчезают дублет гидроксильных групп α-изомера и мультиплет β-изомера, которые в исходном спектре также находились в соотношении 3 : 1, что является дополнительным подтверждением представленных на схеме структур изомеров. Взаимодействие ГМА с N-метиланилином проводили в массе при более высокой температуре по сравнению с анилином, чем, возможно, и обусловлен “аномальный” путь присоединения N-метиланилина.

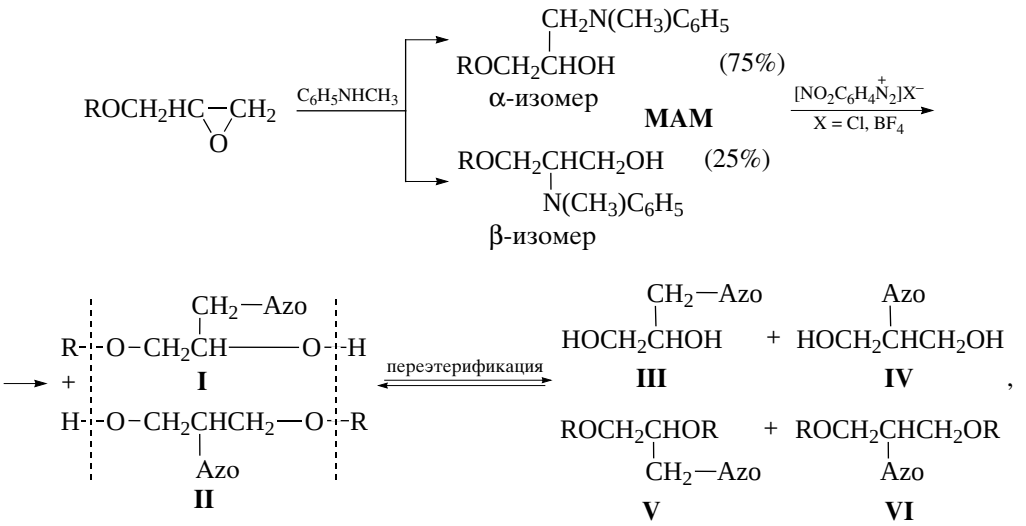
Полученные в результате реакции два изомера при азосочетании с солью диазония должны давать два изомерных бифункциональных азохромофора с винильной и гидроксильной концевыми группами (соединения I и II на схеме), связанных между собой различной по структуре несущей цепью. В первом хромофор присоединен к цепи через метиленовый мостик (как и в продук-

те реакции с анилином), а второй связан с ней непосредственно.

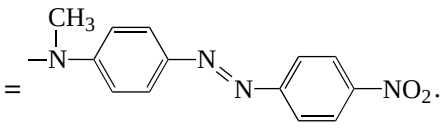
Однако реакция с *n*-нитробензолдиазоний хлоридом в условиях, аналогичных сочетанию анилина, дает реакционную смесь, в которой методом адсорбционной хроматографии обнаружено наличие шести компонентов (рис. 2), причем наибольший процент (75%) приходится на долю двух неразделяющихся компонентов и соответствует, по-видимому, изомерам I и II (см. схему реакции). Предварительная идентификация остальных продуктов реакции азосочетания привела нас к предположению о том, что в условиях данной реакции возможен гидролиз соединений I и II, поскольку гидроксильная группа ускоряет гидролиз сложноэфирных связей за счет образования внутримолекулярных водородных связей с карбонильной группой [37]. Это должно привести, с одной стороны, к образованию диолов, которые, в свою очередь, могут вступать в реакцию этерификации с выделяющейся при гидролизе метакриловой кислотой.

Для проверки данного предположения мы провели реакцию азосочетания в безводной среде. В качестве диазосоставляющей использовали *n*-нитробензолдиазоний тетрафторборат, хорошо растворимый в полярных органических растворителях. Реакцию азосочетания осуществляли при комнатной температуре в растворе в абсолютном ДМФА. Однако и в этом случае мы получили хроматограмму, практически идентичную предыдущей, т.е. отвечающую смеси тех же компонентов в аналогичной пропорции. На основании приведенных данных мы пришли к выводу, что наиболее вероятным механизмом образования продуктов реакции является обменная реакция переэтерификации азохромофоров I и II, которая, как известно [38], сопровождается перераспределением молекул по длине и перераспределением функциональных концевых групп по молекулам.

Таким образом, окончательную схему взаимодействия ГМА с N-метиланилином и последующие превращения можно представить следующим образом:



где R = $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}C(CH_3)=CH_2$, Azo =



Как следует из схемы, реакционная смесь должна содержать шесть предполагаемых продуктов, что соответствует данным адсорбционной хроматографии (рис. 2). Из шести компонентов методом колоночной хроматографии удалось

Таблица 1. Характеристики азохромофоров

Хромофор*	Содержание, мас. %		$T_{пл}$, °C	$\lambda_{макс}$, нм	lgε	M^+ эксперимент
	хромофора в элюате	азофрагмента в хромофоре				
R–OCH_2CH(–CH_2–Azo)–O–R (V)	9.1	54.7	85–86	460	4.54	466
R–OCH_2CH(Azo)CH_2–OH (II)	15.7	64.1	122–123	470	4.26	398
R–OCH_2CH(CH_2–Azo)–OH (I)	60.0	64.1	148–149	472	4.53	398
HO–CH_2CH(CH_2–Azo)–OH (III)	12.6	77.3	172–173	485	4.11	330

* R = –$COC(CH_3) = CH_2$, Azo = –$(H_3C)N–C_6H_4–N=N–C_6H_4–NO_2$.

выделить и идентифицировать хромофоры I, II, III и V.

Состав продуктов реакции определяли методом адсорбционной хроматографии. По данным хроматографического анализа, доля продуктов "нормального" раскрытия оксиранового кольца (I + III + V) составляет ~80%, а "аномального" (II) – 15%, т.е. на долю компонентов IV и VI приходится меньше 5%, чем и обусловлена невозможность их выделения колоночной хроматографией.

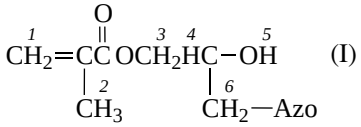
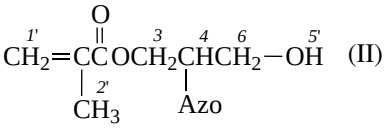
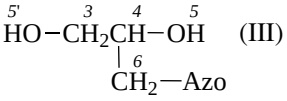
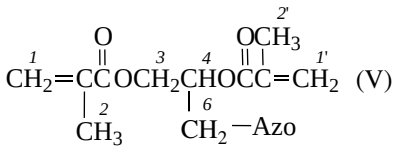
Согласно классификации [8], все полученные вещества относятся к бифункциональным [1 + 0] мономерам, которые различаются числом метиленовых групп между хромофором и основной цепью мономера (0 или 1), а также природой функциональных концевых групп. Выделенные хромофоры представляют собой мелкокристаллические порошки с четко выраженной температурой плавления. Их цвет варьируется от красного до фиолетового. Содержание хромофоров в элюате и некоторые их свойства представлены в табл. 1. Строение выделенных азомономеров было доказано методами спектроскопии УФ, ИК, ЯМР ^1H, масс-спектрометрией и элементным анализом.

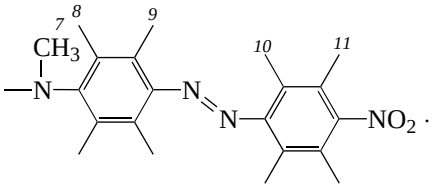
В УФ-спектрах азохромофоров в растворе ТГФ наблюдаются две полосы поглощения: в коротковолновой области при 280 нм, соответствующая электронным π-π*-переходам ароматического кольца, и более интенсивная симметричная полоса в длинноволновой области 460–485 нм (табл. 1), обусловленная накладывающимися *n*-π*- и π-π*-переходами азобензольных хромофорных групп [17, 19]. Из табл. 1 следует, что увеличение массовой доли азобензольного фрагмента в мономере приводит к батохромному сдвигу полосы поглощения хромофора. Аналогичный эффект отмечался авторами работ [15, 16, 39]. Интересно отметить, что в той же последовательности возрастают и температуры плавления азомономеров.

Масс-спектры электронного удара выделенных азомономеров показали полное совпадение масс молекулярных ионов с вычисленными молекулярными массами соединений (табл. 1). Во всех случаях основным осколочным ионом с $m/z = 269$ и относительной интенсивностью 100% является катион $CH_2=\overset{+}{N}(CH_3)C_6H_4–N=N–C_6H_4NO_2$.

В ИК-спектрах имеются общие для всех азомономеров полосы поглощения, соответствующие симметричным (1339 $см^{-1}$) и антисимметричным (1517 $см^{-1}$) валентным колебаниям нитрогруппы, фениленовым группам (1604 ,1590, 1517 и 820 $см^{-1}$), причем на *пара*-замещение бензольных колец указывает небольшое смещение в сторону более высоких частот полос поглощения 1600 и

Таблица 2. Параметры спектров ЯМР ^{1}H хромофоров в $(CD_3)_2CO$

Хромофор*	ЯМР ^{1}H (δ, м.д./*I*, Гц)
 (I)	H_{11}, д, 2H (8.44/9.15); H_{10}, д, 2H (8.05/8.70); H_9, д, 2H (7.95/9.15); H_8, д, 2H (7.01/9.15); H_7, с, 3H (3.28); H_6, д.д, 1H (3.86/4.29; 14.87); H_6, д.д, 1H (3.66/7.43; 14.87); H_5, д, 1H (4.65/5.20); H_4, м, 1H (4.35); H_3, м, 2H (4.25); H_2, с, 3H (2.00); H_1, с, 1H (6.21); H_1, т, 1H (5.73/1.50).
 (II)	H_{11}, д, 2H (8.41/9.30); H_{10}, д, 2H (8.03/9.30); H_9, д, 2H (7.93/9.00); H_8, д, 2H (7.04/9.30); H_7, с, 3H (3.23); H_6, м, 2H (3.88); $H_{5'}$, т, 1H (4.35/5.90); H_4, м, 1H (5.32); H_3, д.д, 1H (3.94/7.17; 14.86); H_3, д.д, 1H (3.86/7.43; 14.86); $H_{2'}$, с, 3H (1.90); $H_{1'}$, с, 1H (6.10); $H_{1'}$, т, 1H (5.63/1.63).
 (III)	H_{11}, д, 2H (8.43/8.98); H_{10}, д, 2H (8.04/8.95); H_9, д, 2H (7.94/9.37); H_8, д, 2H (6.99/9.15); H_7, с, 3H (3.27); H_6, д.д, 1H (3.84/4.39; 14.85); H_6, д.д, 1H (3.53/7.63; 14.85); H_5, д, 1H (4.23/5.07); $H_{5'}$, м, 1H (3.96); H_4, м, 1H (4.05); H_3, м, 2H (3.65).
 (V)	H_{11}, д, 2H (8.43/8.93); H_{10}, д, 2H (8.04/9.30); H_9, д, 2H (7.95/8.93); H_8, д, 2H (7.06/9.30); H_7, с, 3H (3.25); H_6, д.д, 1H (4.09/8.18; 15.25); H_6, д.д, 1H (3.92/4.85; 15.25); H_4, м, 1H (5.60); H_3, д.д, 1H (4.59/3.54; 12.10); H_3, д.д, 1H (4.40/5.60; 12.10); H_2, с, 3H (1.99); $H_{2'}$, с, 3H (1.89); H_1, с, 1H (6.18); H_1, т, 1H (5.74/1.61); $H_{1'}$, с, 1H (6.09); $H_{1'}$, т, 1H (5.65/1.63).

* Azo =  .

1500 см$^{-1}$, наличие плеча 1590 и полосы 820 см$^{-1}$ [40]. В спектрах присутствует достаточно интенсивная полоса поглощения 1386 см$^{-1}$, приписываемая азогруппе –N=N– [19, 20]. В ИК-спектрах наблюдаются также полосы, соответствующие карбонильной (1720 см$^{-1}$) и эфирной группам (1258, 1190 см$^{-1}$), а также симметричным и антисимметричным колебаниям метиленового спейсера (2923 и 2855 см$^{-1}$). Различие спектров заключается в следующем: в спектрах хромофоров I, II и V присутствуют полосы валентных колебаний винильной группы (3100, 1636 и 950 см$^{-1}$), которые полностью отсутствуют у соединения III. С другой стороны, у хромофоров I, II и III имеется широкая интенсивная полоса поглощения гидроксильной группы в области 3600–3200 см$^{-1}$, которая наиболее резко выражена у соединения III и которой нет у соединения V. В спектрах не проявляются полосы поглощения, соответствующие оксирановой группе (3070, 913 и 840 см$^{-1}$) глицидилметакрилата. Приведенные спектральные данные полностью подтверждают строение полученных соединений.

Окончательную идентификацию продуктов реакции позволяет сделать анализ спектров ЯМР ^{1}H. Параметры спектров ЯМР ^{1}H хромофоров представлены в табл. 2. В спектрах всех хромофоров в ароматической части присутствуют четыре хорошо разрешенных дублета от азобензольного фрагмента, которые отвечают *орто*-протонам по отношению к NO_2 (8.44 м.д.); *мета*-протонам по отношению к NO_2 (8.05 м.д.); *мета*-протонам по отношению к $N(CH_3)$ (7.95 м.д.) и *орто*-протонам по отношению к $N(CH_3)$ (7.01 м.д.). В алифатической части имеется синглет от группы $N–CH_3$; кроме того, у хромофоров I, II и III наблюдается одна ABX-система, состоящая из двух дублет-дублетов, причем для соединений I и III параметры одинаковы и соответствуют структу-

Таблица 3. Сополимеризация МАЗ (M_1) с ММА (M_2) и свойства полимеров

МАЗ, мол. %			Выход сополимера, мас. %	$\lambda_{макс}$, нм	$M_n \times 10^{-3}$ (ГПХ)	M_w/M_n	T_c, °C (ТМА/ДСК)	T_0, °C (ДСК)
в мономерной смеси	в сополимере							
	анализ на N	ЯМР ^{1}H						
5.0	5.6	5.0	56.2					
10.0	10.8	10.0	71.3	473	17.0	1.66	115/116	270
10.0	10.4	–	67.5					
20.0	22.6	22.0	61.8	473	10.9	2.75	113/116	250
20.0	22.2	–	66.4					
40.0	38.0	40.0	80.8	476	9.2	2.16	–/113	260

ре $–OCH_2–CH(OH)–CH_2–N=$, а для хромофора II – структуре $–O–CH_2–CH(CH_2OH)N=$.

В спектре соединения V присутствуют две ABX-структуры, представляющие собой четыре хорошо разрешаемых дублет-дублетов, причем сигналы группы $–OCH_2–$ проявляются, как обычно [12, 16, 20, 23, 32, 39, 41], в более низком поле по сравнению с группой $–CH_2N–$. Метакрилоильной части хромофоров I и II отвечают сигналы метильных групп в сильном поле, винильных – в низком, причем резонанс *цис*-протонов по отношению к метильной группе находится в более высоком поле и расщеплен в триплет по сравнению с *транс*-протонами; разность хим. сдвигов этих протонов для соединений I и II составляет 0.1 м.д. В отличие от хромофоров I и II винильная часть соединения V предстает в виде двух пиков одинаковой интенсивности, точно соответствующих сигналам I и II, указывающих на равноценность двух метакрилатных групп и полностью согласуется со строением хромофора. Как и следовало ожидать, в спектре хромофора III полностью отсутствует часть спектра, относящаяся к метакрилоильной группе.

В спектрах четко проявляются сигналы, соответствующие гидроксильным группам. В частности, в спектре I – в виде дублета, у II – триплета, у III – дублета и триплета одновременно, что согласуется со структурами хромофоров. Эти сигналы полностью исчезают при добавлении в ампулы тяжелой воды или уксусного ангидрида, что соответствует их отнесению. В спектре соединения V гидроксильных групп нет. Кривые интегральных интенсивностей всех протонов полностью совпадают со структурными формулами, что наряду с данными ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементным анализом (см. Экспериментальную часть) подтверждает строение хромофоров.

Таким образом, разработанный метод синтеза позволяет получать бифункциональные [1 + 0] азомономеры, которые можно использовать для введения азобензольной группы в линейные или сетчатые полимерные матрицы методом поликонденсации (мономер III) или радикальной (со)полимеризации (I, II, V). Азомономеры на основе N-метиланилина описаны нами впервые.

Для получения олигомерных прекурсоров сетчатых электрооптических стекол [1 + 0] типа наибольший интерес представляет хромофор I – 4'-[N-метил-(3-метакрилоилокси-2-гидроксипропил)]-4-нитроазобензол (**МАЗ**), который образуется с выходом 60%. В азобензольных [1 + 0] полиметакрилатах на основе МАЗ хромофорная группа подвешена к основной цепи макромолекулы на длинном и гибком спейсере, обеспечивающем высокую ориентационную подвижность нелинейно-оптического диполя на начальном этапе дипольной поляризации пленки в электрическом поле. Существенно, что этот спейсер содержит реакционноспособную гидроксильную группу, которая может быть введена в реакцию отверждения полимерной матрицы, например, диизоцианатом. Поэтому в отличие от традиционных подходов к синтезу сетчатых [1 + 0] систем появляется возможность регулировать ориентационную подвижность хромофорных групп в процессе формирования сетчатой структуры не только за

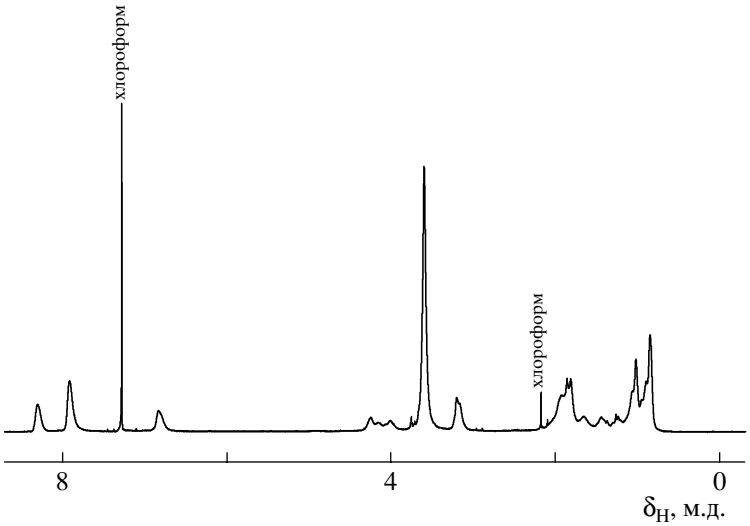


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{1}H сополимера МАЗ (23 мол. %) с ММА в дейтерохлороформе.

счет нарастания плотности сшивки, но и за счет изменения длины спейсера между диполем и матрицей. В замороженном электрооптическом состоянии азобензольные группы соединены с межузловыми цепями сетки жесткими метиленовыми мостиками, ограничивающими конформационную подвижность хромофора локальными мелкомасштабными движениями, которые не должны приводить к существенной дезориентации диполей после выключения внешнего поля.

Сополимеризация

С целью изучения реакционной способности МАЗ в реакции радикальной сополимеризации с метакрилатами мы синтезировали серию сополимеров МАЗ с ММА при различных составах мономерной смеси. Сополимеризацию проводили в растворе в ДМФА в присутствии ДАК при 70°C. Реакцию осуществляли в присутствии довольно большого количества инициатора (5 мас. %), что обусловлено известной низкой реакционной способностью ненасыщенных мономеров, содержащих азоароматическую группу [11, 18]. В этих условиях и при достаточно большом времени полимеризации сополимеры получены с хорошим выходом. Результаты сополимеризации и некоторые свойства сополимеров представлены в табл. 3.

При введении хромофора МАЗ в состав полимера наблюдается небольшой батохромный сдвиг максимума полосы поглощения π-π^*-перехода в УФ-спектрах, причем смещение увеличивается с повышением содержания хромофора в составе сополимера (табл. 3). Это согласуется с результатами работ [16, 27, 41] и указывает на некоторое влияние полимерной матрицы на электронную структуру хромофорной группы. Отметим, что введение данного хромофора в основную цепь макромолекулы приводит к значительно большему батохромному сдвигу π-π^*-перехода [8].

Строение полученных [1 + 0] полиметакрилатов подтверждено анализом пленок сополимеров методом ИК-спектроскопии и спектрами ЯМР ^{1}H. В ИК-спектрах сополимеров наблюдаются полосы поглощения, соответствующие группам OH (3423 см$^{-1}$); CH_2 (2991, 2951, 2870 см$^{-1}$); C=O (1731 см$^{-1}$); Ph (1602, 1588, 1519, 826 см$^{-1}$); NO_2 (1519, 1339 см$^{-1}$); –N=N– (1376 см$^{-1}$); COC (1245, 1140 см$^{-1}$). В спектрах полностью отсутствуют полосы поглощения, характерные для винильной группы, что указывает на образование сополимеров.

Сравнение ЯМР ^{1}H-спектров сополимера (рис. 3) и МАЗ (табл. 2) свидетельствует о полном исчезновении двойных связей мономера, сигнал группы CH_3 претерпевает существенное

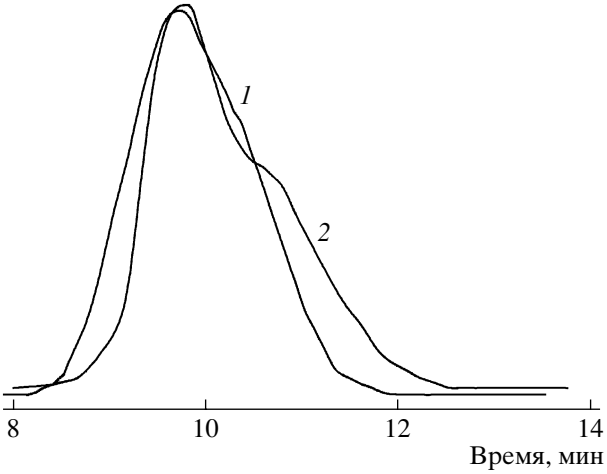


Рис. 4. Гель-хроматограммы сополимеров МАЗ с ММА. Содержание МАЗ 11 (*1*) и 38 мол. % (*2*).

(~1.0 м.д.) высокопольное смещение, что обусловлено переходом метакрилоильных фрагментов сомономеров в насыщенное изомасляное звено полимера. Эти данные однозначно указывают на протекание реакции сополимеризации. Появляются новые сигналы от OCH_3-группы ММА и метиленовой группы $–CH_2–C–$ при одинарной связи. В ароматической части спектра сополимеров вместо четырех дублетов МАЗ наблюдаются три уширенных синглета (8.30, 7.91 и 6.83 м.д.), соответствующих *орто*-протонам по отношению к группам NO_2, –N=N– и $N(CH_3)$ с соотношением интенсивностей 2 : 4 : 2, причем имеет место сильнопольное смещение этих сигналов по сравнению с мономером.

Состав сополимеров определен по содержанию азота (элементный анализ) и по спектрам ЯМР ^1H; в последнем случае сравнивали суммарные площади пиков фениленовых протонов по отношению к метильным ММА и МАЗ. Наблюдается хорошее совпадение между данными обоих подходов (табл. 3).

На основании зависимости состава сополимеров от состава исходной мономерной смеси определены константы сополимеризации мономеров по уравнению Келена–Тюдеша [42], которое рекомендуют [43] и используют [14] для расчета констант при глубоких степенях превращения. Полученные значения констант сополимеризации $r_1 = 0.87$ (МАЗ) и $r_2 = 0.85$ (ММА) указывают как на равную реакционную способность мономеров по отношению к обоим растущим радикалам, так и на протекание "азеотропной" сополимеризации ($r_1 = r_2 \approx 1$), когда состав сополимеров при всех соотношениях близок составу исходной мономерной смеси (табл. 3), а распределение мономерных звеньев вдоль цепи сополимера носит случайный статистический характер. Одинаковая реакционная способность метакрилатных хромофоров с ММА наблюдалась в работах [9, 14, 21, 22, 32].

На основании полученных констант сополимеризации определены факторы реакционной способности Алфрея–Прайса (для мономера МАЗ $e_1 = 0.93$, $Q_1 = 1.09$), свидетельствующие и о повышении фактора сопряжения, и о существовании электронного взаимодействия между растущим радикалом и азобензольной группой, которая существенно увеличивает электроноакцепторные свойства МАЗ по сравнению с ММА ($e_2 = 0.38$; $Q_2 = 0.75$).

Свойства сополимеров

Сополимеры представляют собой порошки красного цвета, хорошо растворимые в полярных органических растворителях (таких как ДМФА, ТГФ, ДМСО и другие), обладают хорошими пленкообразующими свойствами. Сополимеры аморфные, на что указывает отсутствие пиков плавления кристаллической фазы на кривых ДСК.

Как следует из табл. 3, с увеличением содержания хромофора в мономерной смеси M_n сополимеров уменьшается. Это обусловлено известной реакцией передачи цепи на хромофор, наиболее вероятно, с участием нитрогруппы [14, 18, 26, 44, 45].

Кривые ГПХ (рис. 4) сополимеров тождественны: на них явно виден бимодальный характер ММР, который более четко выражен для второго сополимера с большим содержанием хромофора. Соответственно суммарное ММР второго полимера заметно шире, чем у первого, за счет большей доли относительно более низкомолекулярной фракции, что также обусловлено реакци-

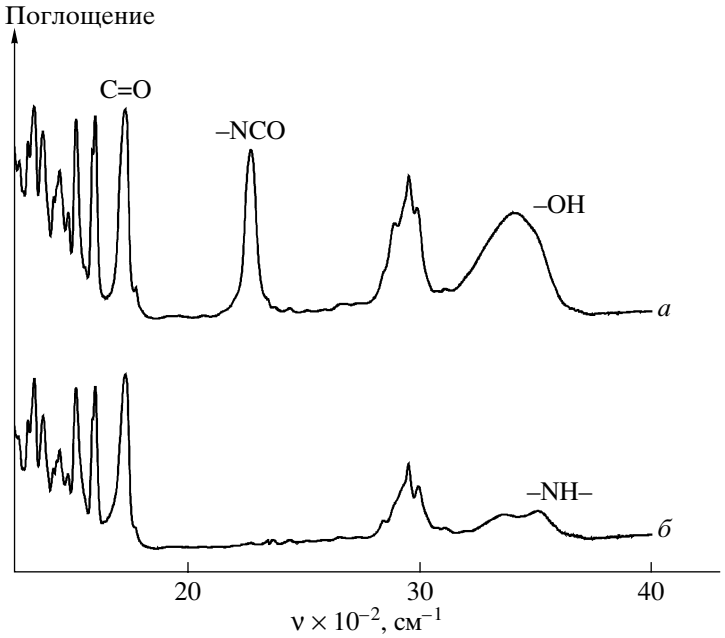


Рис. 5. Фрагмент ИК-спектра сополимера МАЗ (23 мол. %) с ММА и диизоцианатом: *а* – исходная пленка, *б* – пленка после прогревания при 130°С в течение 0.5 ч.

ей передачи цепи. Полидисперсность сополимеров типична для свободнорадикальных процессов полимеризации.

Значения температуры стеклования T_c сополимеров (табл. 3), определенные двумя различными методами (ТМА и ДСК), хорошо совпадают между собой. Теплостойкость сополимеров, несмотря на различия в ММ, одинакова, что, по-видимому, связано со следующим: при большем содержании азохромофора в составе сополимера T_c зависит не только от ММ, но и от наличия сильного межмолекулярного взаимодействия за счет водородных связей между нитро- и азогруппами с одной стороны и гидроксильными группами – с другой. Этим же обстоятельством обусловлена и более высокая T_c сополимеров по сравнению с ПММА (105°С). Аналогичная закономерность наблюдается при сополимеризации ММА с азометакрилатом, аналогичным по структуре МАЗ [44].

Как следует из табл. 3, температура начала разложения T_0 лежит в пределах 250–270°С. Примерно такие же величины температуры разложения характерны и для других полимеров, содержащих одну и ту же хромофорную группу, как в основной [8, 39, 46], так и в боковой [31, 32, 47, 48] цепи макромолекулы. Полагают [32, 47, 48], что это обусловлено разложением хромофора. Так, температура разложения хромофора дисперсного красного DR1 – 4'-[(2-гидроксиэтил)этиламино]-4-нитроазобензола, который является ближайшим аналогом МАЗ, равна 264°С [48].

Отверждение сополимеров

С целью оценки реакционной способности азобензольных [1 + 0] полиметакрилатов в реакциях с электрофильными отвердителями мы изучили взаимодействие полученных сополимеров с 4,4'-дифенилметандиизоцианатом, ведущее к образованию сетчатых полимерных структур. Отверждение сополимеров проводили в пленках при 130°С.

Реакцию отверждения контролировали методом ИК-спектроскопии (рис. 5). В исходной пленке наблюдаются острая интенсивная полоса поглощения при 2272 $см^{-1}$, характерная для валентных колебаний изоцианатной группы, и широкая интенсивная полоса поглощения валентных колебаний гидроксильных групп в области 3600–3200 $см^{-1}$. Однако уже через 30 мин полоса изоцианатной группы полностью исчезает, а интенсив-

ность поглощения гидроксильных групп при 3500 $см^{-1}$ становится очень малой. В спектрах появляется полоса поглощения 3358 $см^{-1}$, которая соответствует колебаниям связи N–H в уретановой группе –NHC(O)O–. Из приведенных данных следует, что в условиях отверждения протекает реакция между изоцианатными группами и гидроксильными группами сополимеров с образованием поперечных уретановых связей.

В отвержденных пленках отсутствует поглощение амидных (1650 $см^{-1}$), карбодиимидных (2140 $см^{-1}$) и мочевинных (1570 $см^{-1}$) групп [40], формирование которых возможно в присутствии влаги воздуха.

Как и следовало ожидать, отверждение азосополимера, содержащего 23 мол. % МАЗ, с образованием сетчатой структуры сопровождается существенным возрастанием температуры стеклования материала, которая, по данным ТМА, повышается со 113 до 145°C. Важно подчеркнуть, что сетчатые полимерные стекла типа [2 + 0], содержащие эту же хромофорную группу в межузловой цепи сетки, имеют близкую температуру стеклования, равную 148°C [8]. Это указывает, по-видимому, на то, что короткие метиленовые мостики между висячим нелинейно-оптическим диполем и цепями сетчатой матрицы существенно не влияют на плотность молекулярной упаковки и релаксационные свойства образующихся сетчатых структур. Поэтому можно надеяться, что предложенный в настоящей работе принцип проектирования электрооптических [1 + 0] систем с изменяющейся длиной спейсера имеет под собой рациональную основу и заслуживает дальнейшего исследования.

Полученный сетчатый полимер образует тонкую оптически-однородную пленку красного цвета. Экстрагирование пленки ТГФ показало почти количественный выход гель-фракции (96.4%), что согласуется с данными ИК-спектроскопии отвержденных образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители, используемые в работе, очищали по стандартным методикам. Анилин, N-метиланилин (“Merck”), ГМА (“Merck”), ММА очищали перегонкой в вакууме, их чистоту контролировали с помощью адсорбционной хроматографии. 4,4'-Дифенилметандиизоцианат перекристаллизовывали из *н*-гексана, $T_{пл}$ = 40°C, ДАК – из метанола, $T_{пл}$ = 102°C. Синтез 4-нитробензолдиазонийтетрафторбората проводили по методике [8].

Реакция глицидилметакрилата с анилином

В колбу, снабженную мешалкой, холодильником и термометром, помещали 29.15 г ГМА (20.5 ммоля), 19.09 г анилина (20.5 ммоля) и небольшое количество гидрохинона в 25 мл метанола и кипятили 4 ч. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры, добавляли 40 мл серного эфира, полученную смесь выдерживали около 2 ч при −50°C. Выделившиеся кристаллы отфильтровывали, сушили на воздухе. Перекристаллизация из раствора эфир–гексан (4 : 1) дает белые кристаллы АМ с $T_{пл}$ = 43°C. По лит. данным [34] $T_{пл}$ = 42°C. Выход продукта 23.5 г (48.8%).

ЯМР ^1H (ацетон-d_6); δ, м.д.: 7.09 (т, 2H, $PhH^м$); 6.66 (д, 2H, $PhH^о$); 6.58 (т, 1H, $PhH^п$); 6.12 (с, 1H, CH_2=); 5.63 (т, 1H, CH_2=); 4.38 (д, 1H, OH); 4.20 (м, 2H, OCH_2); 4.11 (м, 1H, CH); 3.33 (д.д, 1H, CH_2N); 3.18 (д.д, 1H, CH_2N); 2.92 ($с_{ушир}$, 1H, NH); 1.93 (с, 3H, CH_3).

Реакция азосочетания АМ с 4-нитробензолдиазоний хлоридом

На первой стадии получали 4-нитробензолдиазоний хлорид: горячий раствор 1.44 г (10.4 ммоля) 4-нитроанилина в 2.68 мл концентрированной HCl и 3.5 мл воды выливали в стакан на 16 г измельченного льда, перемешивали и в один прием добавляли раствор 0.75 г (10.85 ммоля) $NaNO_2$ в 2 мл воды. Содержимое стакана перемешивали при 0–2°C в течение 30 мин, фильтровали и держали в охлаждающей бане. На второй стадии в охлажденный до 5°C раствор 2.44 г АМ (10.4 ммоля) в 10.4 мл метанола и 0.42 мл концентрированной HCl при перемешивании прикапывали полученный ранее раствор диазоний хлорида. При этом температура реакционной смеси не превышала 5–8°C, pH среды поддерживали в пределах

3–5 добавлением ацетата натрия. После введения всего количества соли диазония реакционную смесь перемешивали еще 40 мин, затем нейтрализовали ацетатом натрия до pH 7. Полученный в результате реакции продукт отфильтровывали, промывали большим количеством воды, потом сушили сначала на воздухе, затем в вакууме при 50°C. После трехкратной экстракции серным эфиром при комнатной температуре получили 4'-[[3-(метакрилоилокси)-2-гидроксипропил]амино]-4-нитроазобензол, представляющий собой кристаллы красного цвета, $T_{пл}$ = 160–162°C. По лит. данным [34] $T_{пл}$ = 157–158°C.

ИК-спектр, $см^{-1}$: 3500 (OH), 3380 (NH), 1715 (C=O), 3110, 1640, 950 (C=C), 1605, 1590, 1515, 830 (Ph), 1515, 1338 (NO_2), 1378 (N=N).

ЯМР ^1H (ацетон-d_6); δ, м.д.: 8.39 (д, 2H, Ph); 7.99 (д, 2H, Ph); 7.86 (д, 2H, Ph); 6.88 (д, 2H, Ph); 6.15 (с, 1H, CH_2=); 5.67 (т, 1H, CH_2=); 4.38 (д, 1H, OH); 4.20 (м, 2H, OCH_2); 4.11 (м, 1H, CH); 3.33 (д.д, 1H, CH_2N); 3.18 (д.д, 1H, CH_2N); 2.91 ($с_{ушир}$, 1H, NH); 1.95 (с, 3H, CH_3). УФ: $\lambda_{макс}$ = 460 нм, ε = 28180. Масс-спектр *m/z* = 384 (M^+).

Найдено, %:	C 59.10;	H 5.27;	N 14.72.
Для $C_{19}H_{20}N_4O_5$			
вычислено, %:	C 59.37;	H 5.20;	N 14.58.

Эфирный раствор, полученный после экстракции продукта реакции, сконцентрировали, добавляли небольшое количество низкокипящего петролейного эфира и оставляли на ночь. На следующий день в стакане выпали кристаллы, которые отфильтровывали и сушили на воздухе. В результате выделили 3-фенил-3-[(3'-метакрилоилокси)-2'-гидроксипропил]-1-(4-нитрофенил)триазен, представляющий собой кристаллы желто-оранжевого цвета, $T_{пл}$ = 77–79°C.

ИК-спектр, $см^{-1}$: 3490 (OH), 1705 (C=O), 1640, 960 (C=C), 1590, 1500 (Ph), 1510, 1335 (NO_2).

ЯМР ^1H (ацетон-d_6); δ, м.д.: 8.26 (д, 2H, Ph); 7.76 (с, 2H, Ph); 7.72 (м, 2H, $PhH^м$); 7.44 (м, 2H, $PhH^о$); 7.23 (т, 1H, $PhH^п$); 6.16 (с, 1H, CH_2=); 5.66 (т, 1H, CH_2=); 4.79 (м, 2H, OCH_2); 4.56 (м, 1H, CH); 4.34 (с, 1H, OH); 4.28 (м, 2H, CH_2N); 1.94 (с, 3H, CH_3). УФ: $\lambda_{макс}$ = 390 нм, ε = 24570. Масс-спектр *m/z* = 384 (M^+).

Найдено, %:	C 58.82;	H 5.12;	N 14.41.
Для $C_{19}H_{20}N_4O_5$			
вычислено, %:	C 59.37;	H 5.20;	N 14.58.

Взаимодействие ГМА с N-метиланилином

В колбу, снабженную мешалкой, холодильником и термометром, помещали 21.3 г ГМА (150.2 ммоля), 13.4 г N-метиланилина (125.2 ммоля), небольшое количество гидрохинона и перемешивали при температуре 95°C в течение 14 ч. Двукратная перегонка реакционной смеси при пониженном давлении дает вязкую бесцветную жидкость – МАМ. $T_{кип}$ = 149–150°C/13.3 Па, n_D^{21} = = 1.5465. Выход продукта составляет 18.65 г (60%). По лит. данным [34] $T_{кип}$ = 162–165°C/266 Па, n_D^{25} = = 1.5473. Однако анализ его методом ЯМР ^1H показал наличие в продукте реакции двух веществ с соотношением 3 : 1. Эти соединения нам не удалось разделить ни высоковакуумной перегонкой, ни хроматографическими методами (адсорбционной хроматографией, ТСХ), а следовательно, и колоночной хроматографией, что обусловлено близкими временами удерживания. В связи с этим в последующей реакции азосочетания мы использовали непосредственно полученную смесь продуктов (МАМ).

Азосочетание МАМ с 4-нитробензолдиазоний хлоридом

В стакане растворяли 4 г (16 ммолей) МАМ в 40 мл метанола, 20 мл воды и 2 мл концентрированной HCl. Раствор охлаждали до 0–3°C, затем в течение 10 мин прикапывали охлажденный раствор диазоний хлорида (16 ммолей) при интенсивном перемешивании до получения вязкой массы. После добавления всего количества диазосоставляющей перемешивание продолжали еще в течение 1 ч при 0–5°C. Затем раствор нейтрализовали насыщенным раствором ацетата натрия до pH 5–6 и перемешивали еще 30 мин, после чего полученную твердую массу отфильтровывали, про-

мывали водой и сушили на воздухе. В результате получили 5 г твердого продукта темно-бордового цвета (выход 78%). Анализ продукта методом адсорбционной хроматографии (элюент метанол : вода = 9 : 1 по объему) показал наличие шести компонентов (рис. 2).

Сочетание МАМ с 4-нитробензолдиазоний тетрафторборатом

Реакцию проводили в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и термометром. К раствору 5.68 г (23 ммоля) МАМ в 45 мл ДМФА прикапывали при перемешивании раствор 7.02 г (27.5 ммоля) 4-нитробензолдиазоний тетрафторбората в ДМФА при 13°C. Через 10 мин после добавления всего количества соли диазония в реакционную смесь всыпали 3.74 г (45 ммолей) ацетата натрия (вносили двумя порциями с 10-минутным перерывом), после чего перемешивание продолжали еще 2 ч. Затем реакционную смесь выливали в воду, при этом выпадал продукт в виде красного творожистого осадка, который отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции (pH 6), затем сушили на воздухе. Выход продукта 8.3 г (91.4%).

Хроматограмма полученного продукта была полностью аналогична предыдущей. Для разделения и выделения компонентов смеси мы использовали метод колоночной хроматографии. Адсорбентом служил силикагель марки L 40/100, элюентом – смесь этилацетат : гексан = 1 : 1 (по объему). Подбор элюента проводили методом ТСХ. Как и следовало ожидать, первым из колонки выходит не содержащий полярных гидроксильных групп хромофор V, затем II, I и последним – полярный хромофор III (см. схему реакции), причем для его вымывания содержание этилацетата увеличивали до соотношения 2 : 1. Хромофоры дополнительно очищали перекристаллизацией; степень чистоты контролировали адсорбционной хроматографией. В результате выделили и охарактеризовали (табл. 1 и 2) следующие хромофоры.

I – МАЗ

Найдено, %:	C 60.49;	H 5.74;	N 14.25.
Для $C_{20}H_{22}N_4O_5$			
вычислено, %:	C 60.30;	H 5.53;	N 14.07.

II – 4'-[[2-(метакрилоилокси)-1-гидроксиметилэтил]метиламино]-4-нитроазобензол.

Найдено, %:	C 60.19;	H 6.04;	N 14.13.
Для $C_{20}H_{22}N_4O_5$			
вычислено, %:	C 60.30;	H 5.53;	N 14.07.

III – 4'-[[3,2-(дигидрокси)пропил]метиламино]-4-нитроазобензол.

Найдено, %:	C 57.93;	H 6.31;	N 15.86.
Для $C_{16}H_{18}N_4O_4$			
вычислено, %:	C 58.18;	H 5.45;	N 16.97.

V – 4'-[[3,2-(диметакрилоилокси)пропил]метиламино]-4-нитроазобензол.

Найдено, %:	C 62.30;	H 5.64;	N 11.79.
Для $C_{24}H_{26}N_4O_6$			
вычислено, %:	C 61.80;	H 5.58;	N 12.02.

Сополимеризация и отверждение сополимеров

Реакцию сополимеризации азохромофора I (МАЗ) с ММА при различном соотношении мономеров проводили в растворе ДМФА в присутствии 5% ДАК от массы мономеров при 70°C в течение 43 ч в эвакуированных запаянных стеклянных ампулах. Мономеры и инициатор взвешивали непосредственно в полимеризационных ампулах, которые затем многократно вакуумировали (1.33 Па), проводя поочередно замораживание и оттаивание реакционной смеси. По окончании реакции сополимеры выделяли осаждением в метанол, очищали трехкратным переосаждением из ТГФ в гексан до исчезновения окраски растворителя и сушили до постоянной массы в вакууме при 70°C. Сополимеры представляют собой порошкообразные вещества красного цвета.

Отверждение сополимеров 4,4'-дифенилметандиизоцианатом осуществляли в пленках при 130°C. Пленки отливали из растворов эквимоль-

ных количеств соответствующего полимера (с учетом содержания гидроксильных групп) и диизоцианата в ТГФ. Растворы сливали, быстро фильтровали через мелкопористый стеклянный фильтр и выливали на силанизированное силикатное стекло и пластинку NaCl. Растворитель удаляли в вакууме, отверждение пленок также проводили в вакуумной среде при остаточном давлении 13.3 Па. Скорость и глубину превращения контролировали методом ИК-спектроскопии. В результате отверждения получили сетчатые полимеры в виде тонких прозрачных пленок красного цвета. Содержание гель-фракции в пленках определяли экстракцией кипящим ТГФ в аппарате Сокслета до исчезновения окраски растворителя.

Методы исследования

Степень чистоты исходных соединений и хромофоров контролировали методом адсорбционной хроматографии с помощью жидкостных хроматографов "Laboratorni pristroje Praha" с УФ-детектором (λ = 254 нм, набор из трех колонок, сорбент Separon SGX C18, 3.3 × 150 мм) и на хроматографе "Waters", снабженном рефрактометрическим и спектрофотометрическим детекторами (обращенно-фазная колонка, сорбент Диасфер-110С18, 4 × 250 мм). В качестве элюента использовали смесь метанола (о.ч.) с водой (90 : 10); скорость элюирования 0.3 мл/мин, температура колонок 25°C.

Анализ сополимеров методом ГПХ выполняли на хроматографе фирмы "Waters", применяли последовательно соединенные колонки Separon C18 и Nucleosil 300 C18 (250 × 4 мм), обеспечивающие линейную калибровку по ПС-стандартам в интервале M = 200–10^5. Элюентом служил абсолютный ТГФ, скорость элюирования 0.3 мл/мин, температура колонок 25°C. Количественные расчеты хроматограмм проводили с помощью программы Millenium 32.

Температуру стеклования сополимеров определяли методами ТМА и ДСК. Термомеханические кривые записывали на автоматической регистрирующей установке [49] с постоянной нагрузкой на образец 0.09 МПа, скорость нагревания 2 град/мин. Температуру начала разложения T_0 полимеров находили методом ДСК по началу появления экзотермического пика на калориметрических кривых.

Калориметрические измерения образцов сополимеров выполняли на дифференциально-сканирующем калориметре "Metler Toledo DSC-822" со скоростью сканирования 5 град/мин. Взвешивание навесок образцов проводили на высокоточных весах "Metler Toledo AX-105" с точностью 0.00001 г.

ИК-спектры хромофоров в виде таблеток с KBr и сополимеров в виде пленок на пластинке NaCl снимали на ИК-Фурье спектрометре "Vector 22" фирмы "Bruker", спектры ЯМР ^{1}H в виде 5%-ных растворов в $(CD_3)_2CO$ или $CDCl_3$ регистрировали на приборах "Bruker" (250 и 600 МГц, 25°C), УФ- и видимые спектры – на спектрометре "Specord UV-VIS", масс-спектры электронного удара – на приборе "Finnigan MAT-212" (прямой ввод образца в ионный источник).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанный метод получения бифункциональных [1 + 0] азомономеров позволяет исключить при синтезе сетчатых электрооптических стекол использование хлорангидридов акриловых кислот, приводящих к образованию нежелательных ионных примесей. Полученные мономеры вступают в реакции полимеризации, поликонденсации и полимераналогичных превращений с образованием линейных и сетчатых полимеров.

Впервые получен 4'-[N-метил-N-(3-метакрилоилокси-2-гидроксипропил)]амино-4-нитроазобензол – азобензольный [1 + 0] мономер с метакрилоильной и гидроксильной концевыми группами. Этот мономер характеризуется близкой реакционной способностью с ММА, что обеспечивает протекание "азеотропной" сополимеризации и образование сополимеров со статистическим распределением мономерных звеньев. Азобензольные [1 + 0] полиметакрилаты на основе МАЗ имеют достаточно высокую ММ, удовлетворительную тепло- и термостойкость и хорошие пленкообразующие свойства. Они содержат

гидроксильную группу в составе спейсера, которая позволяет регулировать ориентационную подвижность нелинейно-оптических диполей в электрическом поле. Отверждение сополимеров диизоцианатами протекает с высоким выходом гель-фракции, образующиеся сетчатые пленки оптически однородны и обладают достаточно высокой теплостойкостью.

Физико-химические свойства азобензольных [1 + 0] полиметакрилатов наряду с высокой активностью в реакции с диизоцианатами позволяют рекомендовать полученные модельные системы для оптимизации режимов синтеза сетчатых электрооптических стекол во внешнем электрическом поле и изучения соотношений между топологической структурой сетки и долговременной стабильностью электрооптического отклика.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Delaire J.A., Nakatani K.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 5. P. 1817.
2. *Natansohn A., Rochon P.* // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 11. P. 4139.
3. *Burland D.M., Miller R.D., Waish C.A.* // Chem. Rev. 1994. V. 94. № 1. P. 31.
4. *Ванников А.В., Гришина А.Д., Рихвальский Р.В., Пономаренко А.Т.* // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 6. С. 507.
5. *Dalton L.R., Steier W.H., Robinson B.H., Chang Zhang, Ren A., Garner S., Chen A., Londergan T., Irwin L., Carlson B., Fifield L., Phelan G., Kincaid C., Amend J., Jen A.* // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. № 6. P. 1905.
6. *Минкин В.И.* // Рос. хим. журн. 2000. Т. 44. № 6. С. 3.
7. *Ванников А.В., Гришина А.Д.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 6. С. 531.
8. *Шулындин С.В., Вахонина Т.А., Иванова Н.В., Губанов Э.Ф., Устюгов А.Н., Фоминых О.Д., Эстрина Г.А., Розенберг Б.А., Зуев М.Б.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 8. С. 1438.
9. *Takase H., Natansohn A., Rochon P.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2001. V. 39. № 14. P. 1686.
10. *Li M., Hu Z., Chen G., Chen X.* // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 88. № 9. P. 2275.
11. *Xie S., Natansohn A., Rochon P.* // Chem. Mater. 1993. V. 5. № 4. P. 403.
12. *Natansohn A., Rochon P., Gosselin J., Xie S.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 8. P. 2268.
13. *Cojoariu C., Rochon P.* // Pure Appl. Chem. 2004. V. 76. № 7–8. P. 1479.
14. *Ho M.S., Natansohn A., Rochon P.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 1. P. 44.
15. *Meng X., Natansohn A., Barrett C., Rochon P.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 3. P. 946.
16. *Xu Z.S., Natansohn A., Rochon P.* // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 2001. V. A38. № 12. P. 1305.
17. *Angiolini L., Caretti D., Giorgini L., Salatelli E.* // Synth. Met. 2000. V. 115. № 1–3. P. 235.
18. *Angiolini L., Caretti D., Giorgini L., Salatelli E., Altomare A., Carlini C., Solaro R.* // Polymer. 2000. V. 41. № 13. P. 4767.
19. *Buffeteau T., Labarthet F.L., Pezolet M., Sourisseau C.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 21. P. 7312.
20. *Poncin-Epaillard F., Beunet J., Bulou A., Bardeau J.F.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2001. V. 39. № 18. P. 3052.
21. *Морозова Е.М., Зуйков А.В., Шапохина О.П.* // Материаловедение. 2002. № 3. С. 39.
22. *Wu Y., Zhang Q., Kanazawa A., Shiono T., Ikeda T., Nagase Y.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 12. P. 3951.
23. *Choi D.H., Song S., Lee T.S., Park S.Y.* // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 59. № 1. P. 9.
24. *Lee T.S., Lee J., Choi D.H., Park S.Y., Kim N.* // Eur. Polym. J. 1999. V. 35. № 7. P. 1197.
25. *Park K.H., Kwak M.G., Jahng W.S., Lee C.J., Kim N.* // Reactive and Functional Polym. 1999. V. 40. № 1. P. 41.
26. *Heylen M., Van Den Broeck K., Boutton C., Van Beylen M., Persoons A., Samyn C.* // Eur. Polym. J. 1998. V. 34. № 10. P. 1453.
27. *Albu A.-M., Marculescu B., Boborodea A.G., Vasilescu D.S.* // Eur. Polym. J. 1999. V. 35. № 12. P. 2197.
28. *Лебедева Г.К., Соколова И.М., Иванова В.Н., Лукошин В.А., Лорецян Н.Л., Кудрявцев В.В.* // Физика твердого тела. 2001. Т. 43. № 4. С. 750.
29. *Зубарев Е.Р., Тальрозе Р.В., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 1031.
30. *Xie H.Q., Liu Z.H., Guo J.S.* // Polymer. 1998. V. 39. № 12. P. 2393.
31. *Xu C., Wu B., Todorova O., Dalton L.R., Shi Y., Ranon P.M., Steier W.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 26. № 20. P. 5303.

32. *Bosc D., Foll F., Boutevin B., Rousseau A.* // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. № 4. P. 974.

33. *Subramanian K., Reddy A.V.R.* // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 86. № 13. P. 3264.

34. *Uno K., Iwakura Y., Makita M., Ninomiya T.* // J. Polym. Sci. A-1. 1967. V. 5. № 9. P. 2311.

35. *Zuev M.B., Nefediev S.E., Bredas J.-L.* // Polish J. Chem. 2002. V. 76. P. 1211.

36. *Комарова Л.И., Салазкин С.Н., Выгодский Я.С., Виноградова С.В.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 8. С. 1571.

37. *Брюс Т., Бенкович С.* Механизмы биоорганических реакций. М.: Мир, 1970.

38. *Розенберг Б.А., Иржак В.И., Ениколопян Н.С.* Межцепной обмен в полимерах. М.: Химия, 1975.

39. *Chen M., Yu L., Dalton L.R., Shi Y., Steier W.H.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 19. P. 5421.

40. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965.

41. *Park K.H., Lim J.T., Song S., Kwak V.G., Lee C.J., Kim N.* // Reactive and Functional Polym. 1999. V. 40. № 1. P. 169.

42. *Kelen T., Tudos F.* // J. Macromol. Sci., Chem. 1975. V. 9. № 1. P. 1.

43. *Rao S.P., Ponratnam S., Kapur S.L.* // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1976. V. 14. № 9. P. 513.

44. *Nahata A., Shan J., Yardley J.T., Wu C.* // J. Opt. Soc. Am. B. 1993. V. 10. № 9. P. 1553.

45. *Hayashi A., Goto Y., Nakayama M., Kaluzynski K., Sato H., Kato K., Kondo K., Watanabe T., Miyata S.* // Chem. Mater. 1992. V. 4. № 3. P. 555.

46. *Jeng R.J., Chen Y.M., Kumar J., Tripathy S.K.* // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 1992. V. 29. № 12. P. 1115.

47. *Tirelli N., Altomare A., Solaro R., Ciardelli F., Follonier S., Bosshard Ch., Gunter P.* // Polymer. 2000. V. 41. № 2. P. 415.

48. *Yu D., Gharavi A., Yu L.* // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 47. P. 11680.

49. *Тейтельбаум Б.Я.* Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1979. С. 225.

Synthesis, Structure, and Properties of Bifunctional Azobenzene Monomers and Polymers on Their Basis

S. V. Shulyndin[a], T. A. Vakhonina[a], G. A. Estrina[b], B. A. Rozenberg[b], and M. B. Zuev[a]

[a] *Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Research Center, Russian Academy of Sciences, ul. Akademika Arbuzova 8, Kazan, 420088 Tatarstan, Russia*

[b] *Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

e-mail: Mikhail@iopc.knc.ru

Abstract—A new preparative procedure for the synthesis of new bifunctional azo monomers with different ratios of methacryloyl and hydroxyl groups has been developed. The monomers thus prepared contain a nonlinear optical 4'-amino-4-nitroazobenzene group and can be involved in polymerization, polycondensation, and polymer-analogous transformation reactions to afford linear and network polymers. The free-radical copolymerization of 4'-[N-methyl-N-(3-methacryloyloxy-2-hydroxypropyl)]amino-4-nitroazobenzene with methyl methacrylate has been studied with the aim of preparing azobenzene [1+0] prepolymers with pendant chromophore groups, and the reactivity ratios and reactivity factors of the comonomers have been calculated. The hydroxyl-containing copolymers are characterized by rather high molecular mass, satisfactory heat resistance and thermal stability, and good film-forming behavior. These copolymers may be crosslinked with the use of diisocyanates and thus may form thin optically homogeneous red films.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 7, с. 1198–1206

УДК 541.64:542.954

НОВЫЕ СУЛЬФОНАТСОДЕРЖАЩИЕ СЕТЧАТЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ *цис*-МЕТАЦИКЛОФАН-3,5,10,12,17,19,24,26-ОКТОЛОВ[1]

© 2007 г. О. Г. Альтшулер, Л. А. Сапожникова, Г. Н. Альтшулер

Кемеровский филиал Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук
650099 Кемерово, пр. Советский, 18

Поступила в редакцию 07.06.2006 г.
Принята в печать 06.03.2007 г.

Выполнен синтез и исследованы ионообменные свойства полимерных сульфокислот на основе метациклофаноктолов. Сульфированием сетчатых полимеров на основе иммобилизованных *цис*-метациклофан-3,5,10,12,17,19,24,26-октолов получены новые полимерные сульфокислоты. Структура полимеров исследована с использованием ИК-спектроскопии, потенциометрического титрования и элементного анализа. Полученные полимеры имеют высокую ионообменную емкость по катионам Na^+, Cu^{2+}, $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$, In^{3+} в широком диапазоне pH. Определены коэффициенты селективности ионного обмена Na^+–H^+, Cu^{2+}–H^+, In^{3+}–H^+.

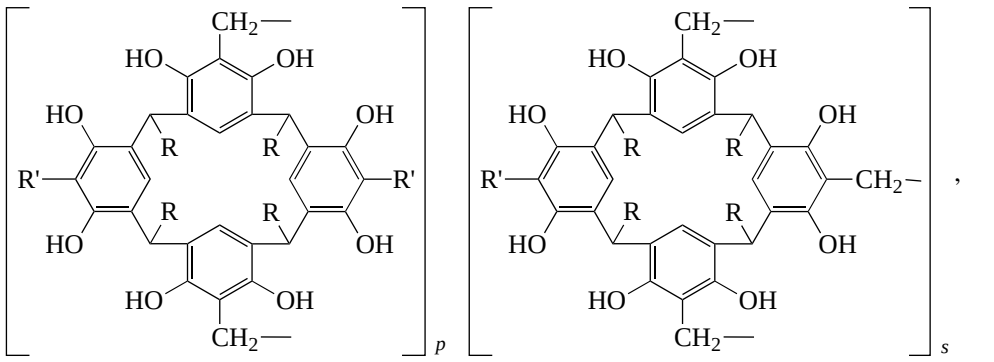
Цис-метациклофаноктолы благодаря уникальному строению являются объектом пристального внимания химии высокомолекулярных соединений. Наличие в *цис*-метациклофаноктолах обширной внутренней полости, верхнего гидрофильного обода, включающего восемь гидроксильных групп, делает их удобной матрицей для дизайна молекулярных ансамблей, реализующих комплементарные стереоэлектронные взаимодействия типа "хозяин–гость" [1].

Ранее нами синтезированы новые сетчатые полимеры, содержащие иммобилизованные *цис*-метациклофаноктолы [2–8]. Показано, что эти полимеры являются биомиметиками, позволяющими на молекулярном уровне рассматривать процессы, протекающие в биологических полимерных системах [4, 5], нанореакторами для каталитических процессов гидрирования [7, 8], твердыми полиэлектролитами [9], слабокислотными катионитами [2, 3, 6]. Функционализация иммобилизованных *цис*-метациклофаноктолов за счет введения в структуру элементарного звена полимеров ионогенных карбоксильных [10], фосфонатных [11], фурилгидроксиметильных [3] групп расширяет биомиметические характеристики полимеров, улучшает их ионообменные и ионофорные свойства, моделирующие супрамолекулярные взаимодействия рецептор–субстрат в биологических мембранах, когда в качестве субстрата выступают как нейтральные молекулы, так и катионы и анионы.

В настоящей работе впервые показано, что сульфирование сетчатых полимеров на основе иммобилизованных *цис*-метациклофаноктолов приводит к новым функциональным высокомолекулярным соединениям – сульфокатионитам I и II. Элементарное звено полимера I содержит 1,8,15,22-тетраметил-11,25-диметано-4,18-дисульфонато[1_4]метациклофан-3,5,10,12,17,19,24,26-октол; элементарное звено полимера II – 1,8,15,22-тетрасульфонатофенил-11,25-диметано[1_4]метациклофан-3,5,10,12,17,19,24,26-октол.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-96030).

E-mail: sorbent@kemnet.ru (Альтшулер Ольга Генриховна).



где R = CH_3, R' = SO_3H (**I**) и R = Ph–SO_3H, R' = H (**II**).

Элементарное звено полимеров состоит из двух макроциклов. К одному из макроциклов присоединены две мостиковые группы CH_2, к другому – три мостиковые группы CH_2, обеспечивающие сетчатую структуру полимеров. В полимерах I и II находятся сильнокислотные группы SO_3H, диссоциирующие с образованием свободных протонов в широком диапазоне pH (0–14), и слабокислотные фенольные группы OH.

Цель работы – синтез и определение основных ионообменных характеристик (катионообменной емкости, селективности) полимеров I и II.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метациклофаноктолы, иммобилизованные в фазе сетчатых полимеров (политетраметил[1_4]метациклофаноктол или политетрафенил[1_4]метациклофаноктол), синтезировали резольной поликонденсацией 1,8,15,22-тетраметил[1_4]метациклофан-3,5,10,12,17,19,24,26-октола или 1,8,15,22-тетрафенил[1_4]метациклофан-3,5,10,12,17,19,24,26-октола с формальдегидом по методике [3].

Полимер I получали двукратным сульфированием сетчатого полимера – политетраметил[1_4]метациклофаноктола. 4 г политетраметил[1_4]метациклофаноктола (5 ммоль) на 24 ч заливали 20 мл дихлорэтана, добавляли 25 мл концентрированной серной кислоты (98%) и выдерживали 5 ч при 98°C, отгоняя выделяющуюся воду. Затем проводили повторное сульфирование смесью 3 об. частей 98%-ной серной кислоты и 2 об. частей олеума (25% свободного SO_3 в 98%-ной серной кислоте) при 98°C. Выход целевого продукта составил 3.4 г сухого полимера I в виде темно-коричневых гранул неправильной формы. По данным элементного анализа (найдено, %: C 55.6; H 5.1; для $C_{34}H_{34}O_{14}S_2$ вычислено, %: C 55.9; H 4.7) и потенциометрического титрования в 1 г полимера I содержится 1.16 ммолей 1,8,15,22-тетраметил-11,25-диметано-4,18-дисульфонато[1_4]метациклофан-3,5,10,12,17,19,24,26-октола.

Полимер II получали двукратным сульфированием полимера – политетрафенил[1_4]метациклофаноктола. 6 г политетрафенил[1_4]метациклофаноктола (5 ммоль) в виде сферических гранул диаметром 0.05–0.5 мм на 24 ч заливали 30 мл дихлорэтана, добавляли 30 мл 90%-ной серной кислоты и выдерживали 5 ч при 90°C, отгоняя выделяющуюся воду. Затем проводили повторное сульфирование смесью концентрированной серной кислоты и олеума при 90°C. Выход целевого продукта – 3.8 г сухого полимера II в виде сферических гранул диаметром 0.05–0.5 мм. По данным элементного анализа (найдено, % : C 57.4; H 4.1; для $C_{54}H_{42}O_{20}S_4$ вычислено, %: C 56.9; H 3.7) и потенциометрического титрования в 1 г полимера II содержится 0.8 ммолей 1,8,15,22-тетрасульфонатофенил-11,25-диметано[1_4]метациклофан-3,5,10,12,17,19,24,26-октола. Полимеры I и II кондиционировали по общепринятой методике [12] подготовки ионитов.

Спектры образцов в ИК-диапазоне снимали на Фурье спектрометре “TENSOR-27” фирмы “Bruker Optics”. Образцы полимеров готовили в виде прессованных таблеток с KBr.

Потенциометрическое титрование полимеров и определение динамической ионообменной емкости выполняли по методикам [4–6].

Для получения кривых потенциометрического титрования навески полимеров (0.2500 ± 0.0005 г) в H-форме выдерживали 30 суток в 25 мл растворов гидроксида калия различной концентрации в воде или в 0.1 M водном растворе KCl. Достижение равновесия в системе полимер–раствор электролита контролировали иономером И-130 с точностью 0.005 единицы pH. Количество катионов калия, поглощенных полимером, вычисляли по разности их концентраций в исходном и равновесном растворах. Дополнительно проводили анализ противоионного состава полимерной фазы элюированием катионов 0.1 M раствором HCl. Данные по сорбции и десорбции катионов совпадали.

Определение полной динамической катионообменной емкости полимеров I и II осуществляли в ионообменной колонке, пропуская 0.1 N раствор NaOH через слой полимера в H-форме до установления равновесия полимера с раствором (до совпадения концентраций ионов в растворе на входе и выходе из колонки). Во всех опытах количество катионов натрия, сорбированное полимером, совпадало с количеством десорбированных протонов. Затем проводили полную десорбцию катионов натрия 0.1 M раствором HCl. Данные по сорбции и десорбции катионов совпадали.

Динамическую катионообменную емкость полимеров I и II по группам SO_3H определяли, пропуская 0.01 N растворы NaCl, $CuCl_2$, $InCl_3$ или $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ через слой полимера в H-форме до установления равновесия полимера с раствором. Во всех опытах количество катионов, сорбированное полимером, совпадало с количеством десорбированных протонов. Затем проводили десорбцию катионов 0.1 M раствором HCl.

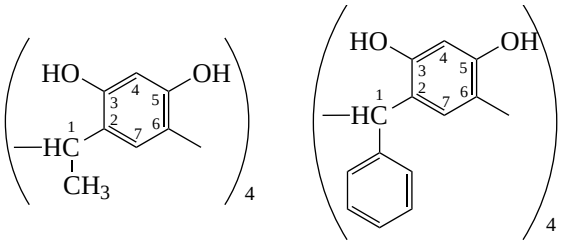
Величину обменной емкости относили к 1 г полимера в H-форме, высушенного при 105°C до постоянной массы. Содержание серы в полимерах определяли по методике [13].

Селективность ионного обмена исследовали динамическим методом [4]. Полимер помещали в колонку, через которую пропускали водные растворы, содержащие два электролита (HCl и NaCl, HCl и $CuCl_2$, HCl и $InCl_3$), до достижения равновесия при 293 K. Равновесие считали достигнутым, когда концентрации электролитов в исходном растворе и в нескольких последовательных пробах фильтрата совпадали. Затем определяли равновесный состав полимера и раствора. Равновесный состав не зависел от исходной ионной формы полимера. Ионная сила равновесных растворов составляла 0.1 моль/дм^3.

Квантово-химические расчеты выполняли полуэмпирическим методом MNDO с PM3 параметризацией гамильтониана с использованием программы MOPAC 2000 в рамках пакета программ Chem3D Ultra 9.0 CambridgeSoft Corporation.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим термодинамическую вероятность (и место) электрофильной атаки (сульфирующим агентом) *цис*-тетраметил[I_4]метациклофаноктола (III) и *цис*-тетрафенил[I_4]метациклофаноктола (IV), моделирующих элементарные звенья исходных полимеров – политетраметил[1_4]метациклофаноктола и политетрафенил[1_4]мета-циклофаноктола соответственно.



III **IV**

В связи с тем что реакция сульфирования ароматических соединений обратима [14], вероятность ее протекания и выход целевых продуктов сульфирования III и IV по реакции

$$LH_4 + nH_2SO_4 \rightleftharpoons LH_{4-n}(SO_3H)_n + nH_2O \qquad (1)$$

(LH_4 – соединение III или IV) зависят от состава реакционной смеси и термодинамического потенциала процесса (1), причем последний определяется изменением энтальпии (ΔH_n^0). В целом для реакции (1) чем меньше ΔH_n^0, тем выше ее термодинамическая вероятность. Минимальные рас-

Таблица 1. Энтальпии образования ($\Delta_f H^0_{298}$), изменения энтальпий (ΔH^0_n) процесса (1), изменения энтальпий ($\Delta\Delta H^0_n = \Delta H^0_n - \Delta H^0_{n-1}$) отдельных стадий процесса (1), вычисленные методом MNDO/PM3

Соединение	n	$\Delta_f H^0_{298}$	ΔH^0_n	$\Delta\Delta H^0_n$
		кДж/моль		
Сульфирование ароматических колец верхнего (тетрарезорцинового) пояса метациклофаноктола III				
LH_4		–1207.9		
$LH_3 \cdot SO_3H$	1	–1666.7	104.8	104.8
$LH_2 \cdot (SO_3H)_2$	2	–2133.6	201.5	96.7
Сульфирование ароматических колец верхнего (тетрарезорцинового) пояса метациклофаноктола IV				
LH_4		–629.7		
$LH_3 \cdot SO_3H$	1	–1087.8	105.4	105.4
$LH_2 \cdot (SO_3H)_2$	2	–1556.5	200.3	94.9
Сульфирование фенильных заместителей атома C(1) метациклофаноктола IV				
LH_4		–629.7		
$LH_3 \cdot SO_3H$	1	–1130.2	63.1	63.1
$LH_2 \cdot (SO_3H)_2$	2	–1640.5	116.3	53.2
$LH \cdot (SO_3H)_3$	3	–2151.3	169.1	52.8
$L \cdot (SO_3H)_4$	4	–2665.9	218.1	49.0

Примечание. $\Delta_f H^0_{298}$ (H_2SO_4) = –787.1 кДж/моль, $\Delta_f H^0_{298}$ (H_2O) = –223.6 кДж/моль.

четные энтальпии образования $\Delta_f H^0_{298}$ соединений III и IV, продуктов реакции сульфирования и изменения энтальпии ΔH^0_n процесса (1) приведены в табл. 1. Видно, что процесс сульфирования (1) должен протекать эндотермически. При сульфировании метациклофаноктолов по тетрарезорциновому поясу поглощается 95–105 кДж теплоты на каждый моль SO_3H. При сульфировании фенильных заместителей у атома C(1) в соединении IV поглощается 49–63 кДж на моль SO_3H.

Квантово-химический расчет показал, что наиболее вероятное (протекающее при меньшем изменении энтальпии ΔH^0_n) присоединение сульфогруппы к соединению III осуществляется в положение 4 – по одной группе SO_3H на каждое ароматическое кольцо тетрарезорцинового (верхнего) пояса метациклофаноктола.

По данным квантово-химических расчетов, сульфокислоты IV могут содержать сульфогруппу в *пара*-положении каждого фенильного заместителя у атома C(1). Положение сульфогрупп в тетрарезорциновом поясе сульфокислот IV энергетически менее выгодно, так как сопровождается большим положительным изменением энтальпии ΔH^0_n (табл. 1).

Термодинамическая вероятность процесса (1) уменьшается по мере увеличения числа групп SO_3H в продуктах реакции. Естественно, что для увеличения глубины протекания эндотермической реакции (1) требуется повышение температуры. Исходя из структуры элементарных звеньев I и II, при сульфировании исходных полимеров по тетрарезорциновому поясу можно ввести не более одной или двух сульфогрупп на каждый макроцикл, так как остальные места для электрофильной атаки (положения 4 в соединениях III и IV) уже заняты мостиковыми группами CH_2 полимерных цепей. В эксперименте удается ввести не более двух сульфогрупп в расчете на один макроцикл соединения I.

Выполненный анализ модельной реакции (1) взят за основу получения полимеров. В экспериментальной части предусмотрено повышение температуры процесса, применение двукратного сульфирования с использованием избытка суль-

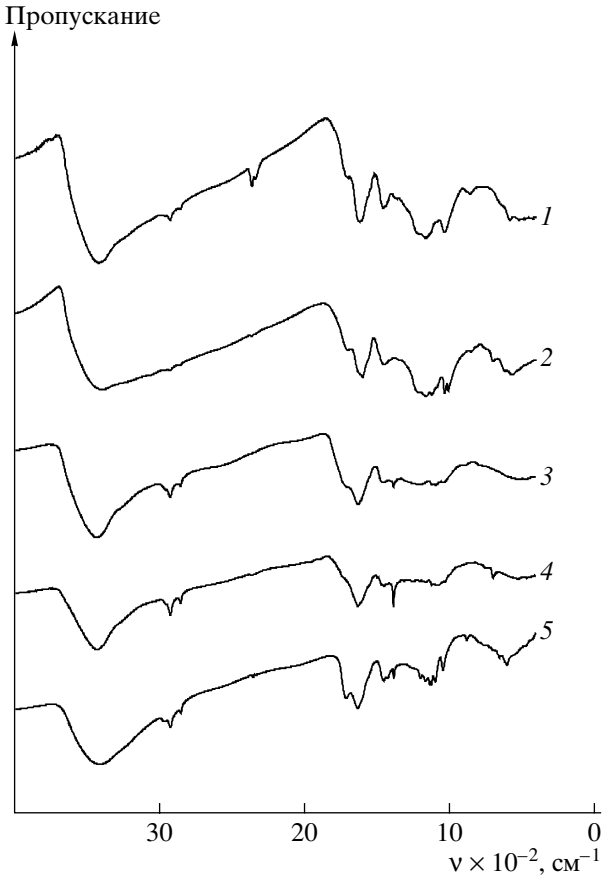


Рис. 1. ИК-спектры с Фурье преобразованием полимеров I (*1*) и II (*2*), политетраметил[1_4]метациклофаноктола (*3*), политетрафенил[1_4]метациклофаноктола (*4*), сульфированной фенолформальдегидной смолы – катионита КУ-1 (*5*).

фирующего агента, удаление воды из реакционной среды. Для получения полимера I применяется более высокая концентрация сульфирующего агента (98%- и 90%-ная H_2SO_4 для получения соединений I и II соответственно).

ИК-спектры полимеров представлены на рис. 1. В спектрах наблюдаются широкие полосы в области 3400 $см^{-1}$, отвечающие внутримолекулярным водородным связям в диолах. Полоса 2850, дублет 2940, 2920 $см^{-1}$ относятся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям связи C–H метильных и метиленовых групп, присоединенных к бензольному кольцу. Интенсивная полоса 1600 $см^{-1}$ соответствует валентным колебаниям связей C=C в бензольном кольце. Отмечается полоса 1430 $см^{-1}$, вероятно, обусловленная валентными колебаниями связей C=C бензольного кольца и деформационными колебаниями C–H группы CH_2. В спектрах соединений I (842 $см^{-1}$), II (831 $см^{-1}$), катионита КУ-1 (867 $см^{-1}$) присутствует слабая полоса, отвечающая за внеплоскостные деформационные колебания C–H замещенного бензольного кольца. ИК-спектр *цис*-1,8,15,22-тетраметил[1_4]метациклофан-3,5,10,12,17,19,24,26-октола (мономерного аналога политетраметил[1_4]метациклофаноктола) содержит аналогичные полосы поглощения: широкую полосу 3400–3500 $см^{-1}$, дублет 2970, 2920 $см^{-1}$, полосы 2860, 1600, 830 $см^{-1}$ [2].

В сульфированных полимерах I и II появляются полосы 1196, 1145, 1000 $см^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям сульфогруппы, а также коротковолновые полосы: 570 $см^{-1}$ – у сульфированного полимера I, 590, 540 $см^{-1}$ – у сульфированного полимера II, относящиеся к валентным колебаниям связи C–S сульфогруппы, связанной с бензольным кольцом [15]. ИК-спектр модельного соединения – катионита КУ-1, полученного поликонденсацией *п*-фенолсульфокислоты и формальдегида (рис. 1, кривая *5*), аналогичен ИК-спектрам I и II (содержит полосы 1194, 1155, 1037 $см^{-1}$, отвечающие валентным колебаниям сульфогруппы, и полосу 594 $см^{-1}$, соответствующую валентным колебаниям связи C–S сульфогруппы, связанной с бензольным кольцом). Таким образом, сравнительный анализ ИК-спектров полимеров и *цис*-1,8,15,22-тетраметил[1_4]метациклофан-3,5,10,12,17,19,24,26-октола показывает, что при сульфировании политетраметил[1_4]метациклофаноктола и политетрафенил[1_4]метациклофаноктола образуются полимерные сульфокислоты, содержащие элементы бензолсульфокислоты, при этом, по-видимому, сохраняются основные фрагменты макроциклической структуры исходных полимеров.

В полимере I группы SO_3H находятся, вероятно, в положении 4 (между двумя группами OH резорцинового фрагмента), так как полоса 570 $см^{-1}$ в ИК-спектре соединения I, согласно работе [15], соответствует *орто*-замещению при сульфировании ароматических колец.

Кривые потенциометрического титрования полимеров I и II (рис. 2) имеют ступенчатую форму, обусловленную присутствием в структуре элементарного звена сильнокислотных сульфо-

групп, полностью диссоциирующих в области pH < 7, и фенольных групп OH, диссоциирующих при pH > 7. Таким образом, соединения I и II являются сульфокислотными катионитами.

Анализ материального баланса показывает, что в реакции ионного обмена из водных растворов участвуют протоны всех сульфогрупп и четыре протона из восьми резорциновых групп OH (по одному на каждый резорциновый фрагмент) элементарных звеньев I и II. Последнее связано с большим различием констант ионизации резорцина (pK_{a1} = 9.15, pK_{a2} = 11.33 [16]). Характеристики сульфированных полимеров на основе иммобилизованных *цис*-метациклофаноктолов приведены в табл. 2. Видно, что при сульфировании сетчатых полимеров на основе метациклофаноктолов образуются полимеры, содержащие сильнокислотные группы SO_3H. Как следует из табл. 2, полная ионообменная емкость полимеров I и II (по 0.1 N NaOH) составляет 6.47 и 5.65 мг-экв на грамм сухого полимера в H-форме соответственно. Это значительно превышает катионообменную емкость исходных полимеров (5.0 и 3.8 мг-экв/г [3]). Полная катионообменная емкость промышленных сульфокатионитов [17] составляет 4–5 мг-экв/г (для сульфированной фенолформальдегидной смолы – катионита КУ-1: 4 мг-экв/г, для сульфированного ПС, сшитого 8% дивинилбензола – катионитов КУ – 2 × 8, Дауэкс-50: 4.7–5.2 мг-экв/г). Приведенные в табл. 2 величины емкостей полимеров I и II при сорбции хлоридов щелочных, редких, цветных металлов, тетрааммиаката палладия из нейтральных и кислых растворов соответствуют содержанию сульфогрупп в полимерах.

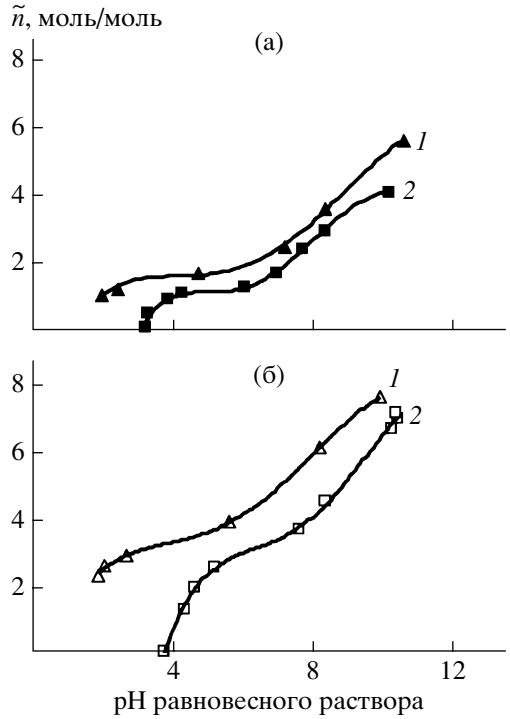


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования полимеров I (а) и II (б) водными растворами KOH в присутствии (*1*) и в отсутствие солевых добавок (*2*). $\tilde{n}$ – количество катионов, поглощенных полимером в расчете на один макроцикл элементарного звена полимера, моль/моль.

В этих условиях сорбционная способность несульфированных полимеров политетраметил[1_4]метациклофаноктола и политетрафенил[1_4]метациклофаноктола [4, 5] равна нулю. Рабочий сорбционный режим соединений I и II находится в области pH 0–14.

Таблица 2. Характеристики сульфонатсодержащих полимеров на основе иммобилизованных *цис*-метациклофаноктолов

Полимер	Содержание серы в полимере, %		Динамическая катионообменная емкость, мг-экв/г H-формы полимера						
			полная емкость		емкость по группам SO_3H				
						найдено по сорбции			
	по данным элементного анализа	находится в группах SO_3H	вычислено по данным потенциометрического титрования	найдено по сорбции 0.1 N NaOH	вычислено по данным потенциометрического титрования	0.01 N NaCl	0.01 N $CuCl_2$	0.01 N $InCl_3$	0.01 N $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$
I	8.1 ± 0.2	5.9 ± 0.2	6.5	6.47 ± 0.10	1.86	1.85 ± 0.05	1.86 ± 0.05	1.85 ± 0.05	–
II	7.7 ± 0.2	7.8 ± 0.2	5.6	5.65 ± 0.10	2.44	2.45 ± 0.05	2.45 ± 0.05	2.45 ± 0.05	2.45 ± 0.05

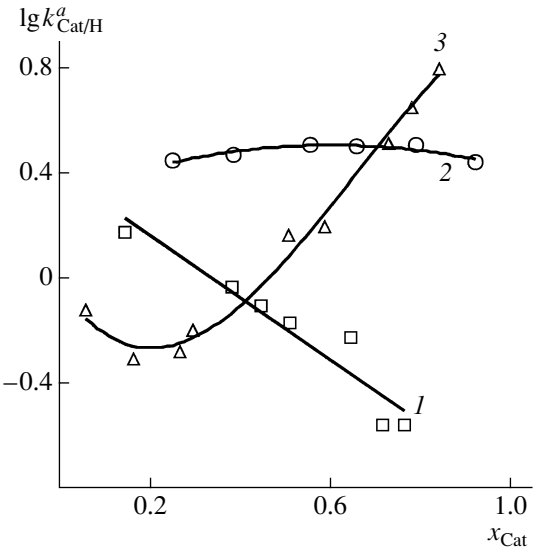


Рис. 3. Зависимость исправленных коэффициентов селективности ионного обмена Na^+–H^+ (*1*), Cu^{2+}–H^+ (*2*), In^{3+}–H^+ (*3*) от эквивалентной доли катионов металла в сульфированном полимере на основе *цис*-1,8,15,22-тетрасульфонатофенил[1_4]метациклофан-3,5,10,12,17,19,24,26-октола при 293 K.

Поскольку при получении полимера I сульфирование протекает в жестком режиме, кроме целевых продуктов возможно образование сульфонов, окисление и другие побочные реакции [14, 18]. Для соединения I содержание серы, по данным элементного анализа, превышает расчетную величину, соответствующую содержанию групп SO_3H в полимере. Динамическая ионообменная емкость полимера I показывает, что в нем содержится не более двух групп SO_3H на один макроцикл; по данным потенциометрического титрования (рис. 2а) – 1.6 групп SO_3H на один макроцикл.

Как видно из табл. 2, в полимере II содержание серы, по данным элементного анализа (7.7%), соответствует количеству групп SO_3H и емкости II по сильнокислотным группам (2.44 мг-экв/г). Это свидетельствует о том, что в соединении II вся сера находится в виде сульфогрупп, расположенных в тетрафенильных заместителях макроцикла. Возможно, эти сульфогруппы (с учетом термодинамических расчетов, выполненных на модельном соединении IV) расположены в *пара*-положении фенильных заместителей $Ph–SO_3H$.

Вероятно, функциональные группы (OH, SO_3H), принадлежащие одному макроциклу элементарного звена полимеров I и II, сохраняют известную способность метациклофаноктолов [1] вступать в комплементарные стереоэлектронные взаимодействия с молекулами субстрата, в качестве которого здесь выступают катионы металлов. В этой связи мы предположили, что сульфокатиониты I и II могут проявлять высокую селективность за счет образования ансамблей многозарядных катионов и ионогенных групп, принадлежащих одному макроциклу.

Исправленные коэффициенты селективности $k^a_{Cat/H}$ [19] катионного обмена Cat^{z+}–H^+ рассчитаны по экспериментальным данным о равновесных составах раствора и полимерной фазы:

$$k^a_{Cat/H} = \frac{x_{Cat}}{x_H^z}\frac{m_H^z}{m_{Cat}}\frac{\gamma_{\pm HCl}^{2z}}{\gamma_{\pm CatCl_z}^{(z+1)}} \qquad (2)$$

Здесь x_i – эквивалентная доля катиона в полимере, m_i – моляльность катиона в растворе, $\gamma_\pm$ – средний ионный моляльный коэффициент активности электролита в водном растворе, z – заряд катиона.

В исследуемых системах значение исправленного коэффициента селективности ионного обмена существенно зависит от противоионного состава полимерной фазы. Зависимости $\lg k^a_{Cat/H}$ от эквивалентной доли катионов в полимере II приведены на рис. 3.

Для однозарядных катионов взаимодействия в полимерной фазе определяются кулоновским притяжением разноименных зарядов катионов и анионов сульфогруппы и энергией гидратации. Каноническое распределение центров взаимодействия в полимерной фазе приводит к линейной зависимости $\lg k^a_{Cat/H}$ от x_{Cat} [20]. Действительно, экспериментальная зависимость (рис. 3) $\lg k^a_{Cat/H}$ от x_{Cat} для однозарядных катионов Na^+ описывается уравнением прямой $\lg k^a_{Na/H} = -1.18x_{Na} + 0.04$ (коэффициент линейной корреляции 0.95).

Для двухзарядных катионов Cu^{2+} зависимость $\lg k^a_{Cat/H}(x_{Cat})$ имеет максимум и аппроксимируется

уравнением $\lg k^a_{Cu/H} = -0.537x^2_{Cu} + 0.645x_{Cu} + 0.313$ (величина достоверности аппроксимации 0.86). Возможно, в полимерной фазе катионы меди участвуют в образовании ансамблей, в которых один атом меди координируется с двумя сульфогруппами.

Для трехзарядных катионов In^{3+} функция $\lg k^a_{Cat/H}(x_{Cat})$ аппроксимируется полиномом $\lg k^a_{In/H} = -4.75x^3_{In} + 8.31x^2_{In} - 2.77x_{In} - 0.015$ (величина достоверности аппроксимации 0.99). По-видимому, с увеличением доли трехзарядных катионов In^{3+} в полимерной фазе растет вероятность взаимодействия катиона с анионами соседних полимерных цепей, приводящего, как известно [21], к увеличению коэффициента селективности ионного обмена.

Для полимера II исправленные коэффициенты селективности ионного обмена $k^a_{Cat/H}$ при степени заполнения $x_{Cat} = 0.8$ изменяются от 0.25 (обмен Na^+–H^+) до 3.2 (обмен Cu^{2+}–H^+), 6.3 (обмен In^{3+}–H^+). Для известных сульфокатионитов $k^a_{Cat/H}$ (при $x_{Cat} = 0.8$) находятся в узком интервале от 1.6 (обмен Na^+–H^+ на КУ – 2×8 [21] и Дауэкс – 50×8 [22]) до 2.3 (обмен Cu^{2+} – H^+ Дауэкс – 50×8 [23]).

Высокая ионообменная емкость сульфированных полимеров на основе иммобилизованных *цис*-метациклофаноктолов по катионам щелочных, цветных и редких металлов, более широкий диапазон значений коэффициентов селективности ионного обмена Cat – H по сравнению с известными катионитами создают возможность их применения для разделения смесей электролитов. Представляет теоретический и прикладной интерес изучение термодинамики, кинетики и механизма самоорганизации супрамолекулярных ансамблей, образованных макроциклами элементарных звеньев полимеров I и II, катионами и атомами металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cram D.J., Hye-Eyn Kim S.K., Knoler C.B., Maverick E.F., Ericson J.L., Helgeson R.C.* // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 2229.
2. *Альтшулер Г.Н., Федяева О.Н., Сапожникова Л.А., Остапова Е.В.* // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 4. С. 755.
3. *Altshuler H., Ostapova E., Fedyaeva O., Sapozhnikova L., Altshuler O.* // Macromol. Symp. 2002. V. 181. P. 1.
4. *Альтшулер Г.Н., Сапожникова Л.А., Абрамова Л.П.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 11. С. 2214.
5. *Альтшулер Г.Н., Федяева О.Н., Остапова Е.В.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2000. № 8. С. 1475.
6. *Остапова Е.В., Альтшулер О.Г., Сапожникова Л.А., Альтшулер Г.Н.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 909.
7. *Альтшулер Г.Н., Сапожникова Л.А.* // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. № 11. С. 1914.
8. *Альтшулер Г.Н., Сапожникова Л.А.* // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45. Приложение. С. 178.
9. *Альтшулер Г.Н., Остапова Е.В., Евдошенко А.А.* // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 1. С. 82.
10. *Shinohara T., Wakisaka S., Ohto K., Inouc K.* // Chem. Lett. 2000. № 6. P. 640.
11. *Alexandratos S.D., Natesan S.* // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 206.
12. *Мархол М.* Ионообменники в аналитической химии. М.: Мир, 1985. Т. 1.
13. *Лебедева А.И., Новожилов И.В.* // Журн. аналит. химии. 1961. Т. 16. С. 223.
14. *Сьютер Ч.* Химия органических соединений серы / Под ред. Мельникова Н.Н. М.: Изд-во иностр. лит., 1951. Ч. II.
15. *Семушин А.М., Яковлев В.А., Иванова Е.В.* Инфракрасные спектры поглощения ионообменных материалов. Л.: Химия, 1980.
16. Химическая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия, 1994. Т. 4.
17. *Лурье А.А.* Сорбенты и хроматографические носители. М.: Химия, 1972.
18. *Андерсен К.К.* // Общая органическая химия / Под ред. Бартона Д., Оллиса У.Д. М.: Химия, 1983. Т. 5. С. 508.
19. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. М.: ВИНИТИ, 1979. Т. 1. Полутом 2. С. 575.

20. *Al'tshuler O.H., Al'tshuler H.N.* // Comput. Mat. Sci. 2006. V. 36. P. 207.

21. *Солдатов В.С., Бычкова В.А.* Ионообменные равновесия в многокомпонентных системах. Минск: Наука и техника, 1988.

22. *Bonner O.D., Smith L.L.* // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. № 3. P. 326.

23. *Bonner O.D., Livingston F.L.* // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. № 5. P. 530.

New Sulfonate-Containing Network Polymers Based on Immobilized *cis*-Metacyclophan-3,5,10,12,17,19,24,26-octols

O. G. Al'tshuler, L. A. Sapozhnikova, and G. N. Al'tshuler

Kemerovo Branch, Institute of Solid-State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences, pr. Sovetskii 18, Kemerovo, 650099 Russia

e-mail: sorbent@kemnet.ru

Abstract—Polymeric metacyclophaneoctol-based sulfonic acids have been synthesized, and their ion-exchange properties have been studied. New polymeric sulfonic acids have been obtained through the sulfonation of network polymers based on immobilized *cis*-metacyclophan-3,5,10,12,17,19,24,26-octols. The structure of the polymers has been investigated by means of IR spectroscopy, potentiometric titration, and elemental analysis. The polymers thus obtained possess high ion-exchange capacity with respect to Na^+, Cu^{2+}, $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$, and In^{3+} cations in a wide pH range. Selectivity coefficients of Na^+–H^+, Cu^{2+}–H^+, and In^{3+}–H^+ ion exchange have been estimated.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 7, с. 1207–1214

УДК 541.64:542.952:546.77

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТРИХЛОРМЕТИЛСОДЕРЖАЩЕГО ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ, ИНИЦИИРУЕМАЯ КАРБОНИЛОМ МОЛИБДЕНА

© 2007 г. В. В. Киреев*, Б. М. Прудсков*, С. Н. Филатов*, M. A. Tlencopatchev**

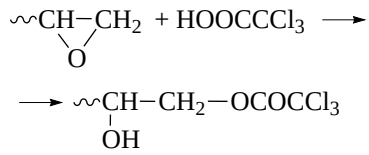
**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева 125047 Москва, Миусская пл., 9*

***Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM, Circuito Exterior Aportado Postal, 70-360, Mexico D.F, 04510, Mexico*

Поступила в редакцию 23.11.2006 г.
Принята в печать 27.02.2007 г.

Сополимеризацией модифицированного трихлоруксусной кислотой эпоксидного олигомера с ММА в присутствии карбонила молибдена получены сополимеры с содержанием эпоксидных групп до 1.4% и M_n до 11000.

Инициирование радикальной полимеризации виниловых мономеров системами карбонил переходного металла–галогенорганическое соединение [1] открывает возможность в широких пределах регулировать скорость процесса и молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров. При использовании в качестве компонента инициирующей системы хлорсодержащих полимеров, в частности олигохлорметилсилоксанов, удалось синтезировать высокомолекулярные полиблочные и привитые сополимеры [2–5]. В работах [6, 7] установлена возможность инициирования полимеризации стирола, метилметакрилата и винилацетата карбонилами Mn, Cr и Mo в комбинации с гидрокси- и эпоксисодержащими трихлорметильными соединениями. При этом наличие указанных функциональных групп не только существенно не сказывается на параметрах процесса, но и позволяет вводить эти группы в состав образующихся полимеров. Так, при полимеризации ММА в присутствии системы карбонил Mn–1,2-эпокси-4,4,4-трихлорбутан был получен высокомолекулярный ПММА, содержащий эпоксидные группы как на концах макромолекул, так и в качестве боковых заместителей. Однако 1,2-эпокси-4,4,4-трихлорбутан – малодоступное, дорогое соединение, поэтому представляется целесообразным использовать вместо него другие трихлорсодержащие оксирановые производные, в частности продукт взаимодействия эпоксидного олигомера с трихлоруксусной кислотой (**ТХУК**):



(1)

Изменяя соотношение эпоксидный олигомер : ТХУК, можно в широких пределах менять содержание трихлорметильных групп в модифицированном олигомере и тем самым регулировать количество потенциальных центров роста полимерной цепи и содержание эпоксидных групп в образующемся сополимере.

В настоящей работе исследована инициируемая карбонилом молибдена сополимеризация метилметакрилата с эпоксидным олигомером, содержащим трихлорметильные группы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ММА, очищенный от стабилизаторов и высушенный прокаленным сульфатом натрия, применяли в свежеперегнанном виде. Его константы

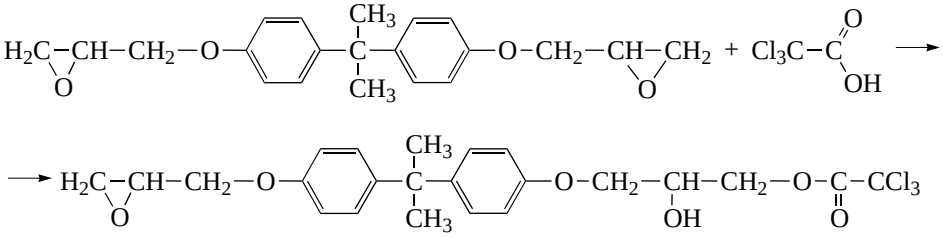
E-mail: Filatovsn@list.ru (Филатов Сергей Николаевич).

соответствовали литературным [8]. Чистоту мономера контролировали методом ГЖХ.

Растворители, высушенные по стандартным методикам, использовали в свежеперегнанном виде. Константы растворителей отвечали данным, приведенным в работе [9].

Карбонил молибдена очищали возгонкой в вакууме.

Синтез эпоксидного олигомера с трихлорметильными группами осуществляли взаимодействием олигомера марки ЭД-20 (эпоксидный эквивалентный вес 187 г/экв) с трихлоруксусной кислотой (продукт фирмы "Merck", использовали без очистки) по реакции (схема реакции приведена для диглицидилового эфира дифенилолпропана; содержание этого соединения в олигомере ЭД-20 превышает 90%)



(2)

Реакцию проводили при различном массовом соотношении ЭД-20 : ТХУК согласно заданной конверсии эпоксидных групп (10, 20, 25, 30, 40, 50 и 100%) в 50%-ном растворе в толуоле в стеклянном реакторе, снабженным водяной рубашкой, обратным холодильником и магнитной мешалкой, при 70°C в токе азота в течение 10 ч. Затем реакционную смесь промывали 5%-ным раствором $Na_2(CO)_3$, сушили $CaCl_2$ и отгоняли растворитель на роторном испарителе.

Полученные модифицированные трихлоруксусной кислотой эпоксидные олигомеры (**МЭД**) с выходом ~96% (на сумму ЭД-20 и ТХУК) характеризовали при помощи ГПХ, спектроскопии ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{13}C и по содержанию эпоксидных групп и хлора.

Сополимеризацию МЭД с метилметакрилатом проводили в 30%-ном (относительно массы ММА) растворе в толуоле в стеклянном реакторе, снабженным водяной рубашкой, обратным холодильником и магнитной мешалкой.

В реакционную смесь, полученную при синтезе МЭД, добавляли заданное количество ММА, 2.5% $Mo(CO)_6$ от массы ММА и толуол до концентрации в нем ММА 30 мас. %, после чего все тщательно перемешивали и вели реакцию при 80°C в течение 10 ч в токе инертного газа.

Полученные сополимеры высаждали в десятикратное количество изопропилового спирта и переосаждали из раствора в толуоле петролейным эфиром. Сополимеры промывали осадителем и сушили в вакууме при 70°C и остаточном давлении 1.3 кПа.

ГПХ-анализ выполняли на приборе "Waters 1500", снабженном колонкой "Ultrastyragel" с размером пор 10^3, 10^4 и 10^5 А и длиной 30 см, а также УФ- (λ = 264 нм) и рефрактометрическим детекторами. Элюент ТГФ, скорость элюирования 1 мл/мин.

Для определения ММ при помощи осмометрии использовали паровой осмометр фирмы "Knauer" (модель K-7000).

Спектры ЯМР ^{13}C и ЯМР ^{1}H снимали на спектрометре "Bruker CXP-200" при частоте 50.3 и 200 МГц соответственно.

Содержание эпоксидных групп находили меркуриметрическим методом [10]; хлор анализировали с помощью рентгенофлуоресцентного анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате реакции ЭД-20 с трихлоруксусной кислотой (табл. 1) образуются олигомеры с различным содержанием эпоксидных и трихлорметильных групп; последние под воздействием карбонила молибдена способны образовывать радикалы, инициирующие полимеризацию ме-

Таблица 1. Содержание хлора и эпоксидных групп в продуктах взаимодействия ТХУК с ЭД-20 (70°C, 10 ч)

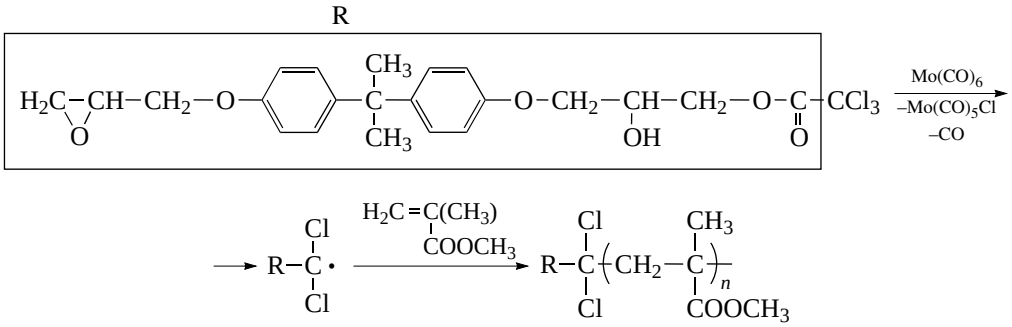
Модифицированный олигомер	Заданная конверсия эпоксидных групп (по количеству исходной ТХУК), %	Содержание*, %	
		эпоксигрупп	хлора
МЭД-10	10	20.7/18.4	5.23/2.32
МЭД-20	20	18.4/12.6	9.68/4.72
МЭД-25	25	17.3/10.7	11.67/6.19
МЭД-30	30	16.1/8.3	13.52/8.80
МЭД-40	40	13.8/5.4	16.86/–
МЭД-50	50	11.5/3.2	19.79/15.29
МЭД-100	100	0	30.36/25.80

* В числителе – вычислено, в знаменателе – найдено.

тилметакрилата. При увеличении количества трихлоруксусной кислоты, взятой для этерификации, повышается средняя ММ олигомера и уменьшается содержание эпоксидных групп (табл. 1).

В спектрах ЯМР ^{13}C и ЯМР ^{1}H продукта взаимодействия эпоксидного олигомера с ТХУК (рис. 1) можно выделить сигналы, соответствующие атомам углерода групп CCl_3 и C=O с хим. сдвигом δ_C = 90.05 и 163 м.д. соответственно, и сигналы протонов эпоксидных групп, не участвующих в реакции с ТХУК в области δ_H = 2.0–2.5 м.д.

Предполагаемая схема процесса образования сополимера метилметакрилата с модифицированным трихлорметильными группами эпоксидным олигомером может быть представлена следующим образом:



(3)

Сополимеризация метилметакрилата с эпоксидным олигомером, содержащим трихлорметильные группы, в присутствии карбонила молибдена приводит к образованию сополимеров с выходом 30–80% от суммы ММА и МЭД (табл. 2, 3). Пониженный выход сополимеров обусловлен как неполным вхождением в их состав МЭД, так и наличием в продукте реакции остаточных молекул исходного олигомера ЭД-20, не содержащих трихлорметильных групп. Эти олигомеры удаляются при высаждении продукта сополимеризации в изопропанол.

В отсутствие карбонила молибдена в системе МЭД–ММА полимеризация не идет, равно как

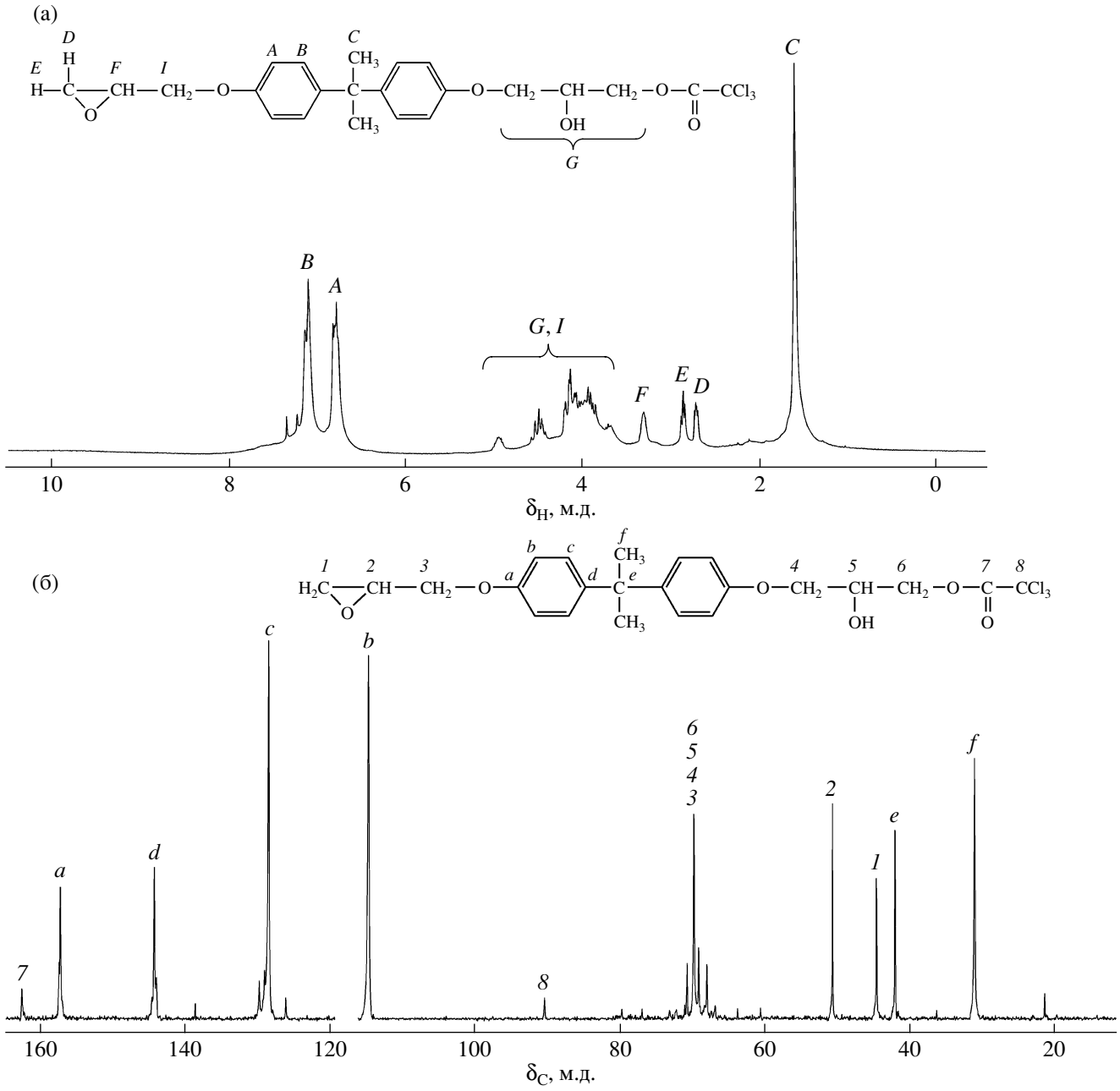


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{1}H (а) и ЯМР ^{13}C (б) модифицированного эпоксидного олигомера МЭД-50.

она практически не протекает и в системе ММА–карбонил, не содержащей трихлорметильного соединения; следовательно, в изучаемой системе МЭД–ММА–$Mo(CO)_6$ гомополимерного ПММА не образуется. Отсутствие гомо-ПММА в реакционной смеси подтверждает унимодальный характер кривых ГПХ (рис. 2), в то время как контрольная смесь ПММА + МЭД характеризуется бимодальной кривой ГПХ.

С ростом содержания трихлорметильных групп в МЭД M_w образующегося сополимера увеличивается. Согласно представленной выше схеме полимерообразования повышение содержания в МЭД трихлорметильных групп ведет к увеличению числа радикалов, инициирующих полимеризацию метилметакрилата, что в свою очередь должно вызывать уменьшение ММ; однако это не согласуется с данными табл. 2. Причиной роста ММ с

Таблица 2. Выход и некоторые характеристики сополимеров ММА с МЭД (80°C, 10 ч, количество $Mo(CO)_6$ 2.5% от массы ММА, массовое соотношение ММА : МЭД = 1 : 1)

Исходный МЭД (по табл. 1)	Выход*, % от суммы МЭД и ММА	Содержание, %		$M_n^{***} \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Среднее число звеньев ММА на один фрагмент МЭД
		эпоксидных групп	хлора**				
МЭД-10	66	1.4	0.484	8.6	25.8	3.0	14
МЭД-20	61	1.3	–	7.7	29.1	3.8	9
МЭД-30	65	0.4	0.750	11.9	37.0	3.1	9
МЭД-40	82	0.6	–	15.2	37.0	2.4	15
МЭД-50	77	0.3	–	7.4 (4.2)	92.3	12.5	5
МЭД-100	$\frac{49}{58}$	–	$\frac{6.045}{10.200}$	8.0 (9.7)	22.1	2.7	13

* В числителе – выход растворимой фракции, для которой приведены значения ММ, в знаменателе – общий выход сополимера.

** В числителе – содержание хлора в растворимой части, в знаменателе – в гель-фракции сополимера.

*** В скобках указаны значения M_n, найденные осмометрией.

Таблица 3. Выход и некоторые характеристики сополимеров ММА с МЭД-30 (2.5% $Mo(CO)_6$ от массы ММА, 80°C, 10 ч)

Опыт, №	Массовое соотношение ММА : МЭД	Выход, % от суммы МЭД и ММА	Содержание хлора, %	Содержание эпоксидных групп, %		$M_n^{***} \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Среднее число звеньев ММА на одну эпоксигруппу
				вычислено*	найдено**				
1	1 : 0.5	78	–	–	$\frac{0.2}{1.9}$	29.4 (11.0)	51.3	1.75	54
2	1 : 1.0	65	0.750	0.5	$\frac{0.4}{2.9}$	11.9 (5.8)	37.0	3.10	9
3	1 : 1.5	34	2.830	1.7	$\frac{0.9}{3.7}$	10.2	26.4	2.60	4
4	1 : 2.0	31	2.250	1.4	$\frac{1.4}{4.6}$	7.3 (3.6)	21.1	2.89	7

* Вычислено из условия, что одна эпоксидная группа приходится на два атома хлора.

** В числителе – после высаждения сополимера, в знаменателе – до высаждения.

*** В скобках указаны значения M_n, найденные осмометрией.

повышением содержания концевых трихлорметильных групп, по нашему мнению, является протекание реакций реинициирования с участием карбонила молибдена и атома хлора любой макромолекулы в реакционной системе. Реинициирование при полимеризации метилметакрилата под действием системы карбонил переходного металла–галогенсодержащее органическое соединение было неоднократно показано ранее [3, 6, 7].

С целью получения блок-сополимеров с разным содержанием эпоксидных групп проводили сополи-

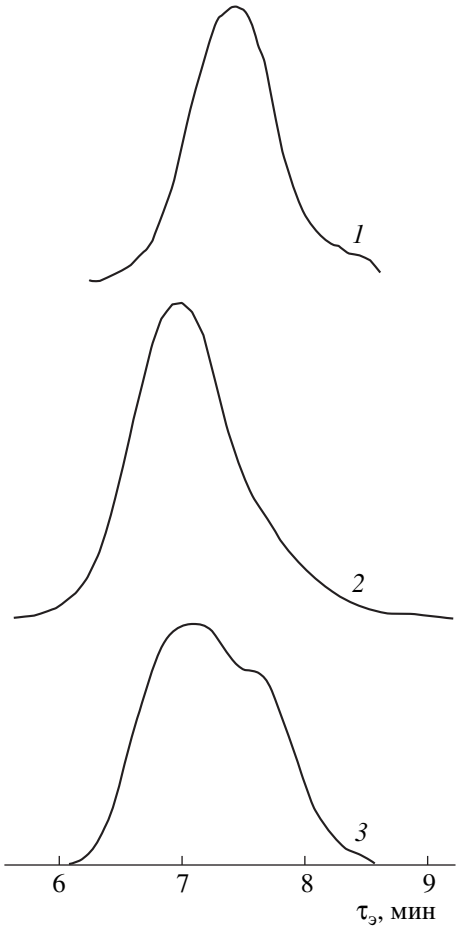


Рис. 2. Гель-хроматограммы сополимеров эпоксидного олигомера с ММА. Номера кривых соответствуют номерам сополимеров в табл. 3.

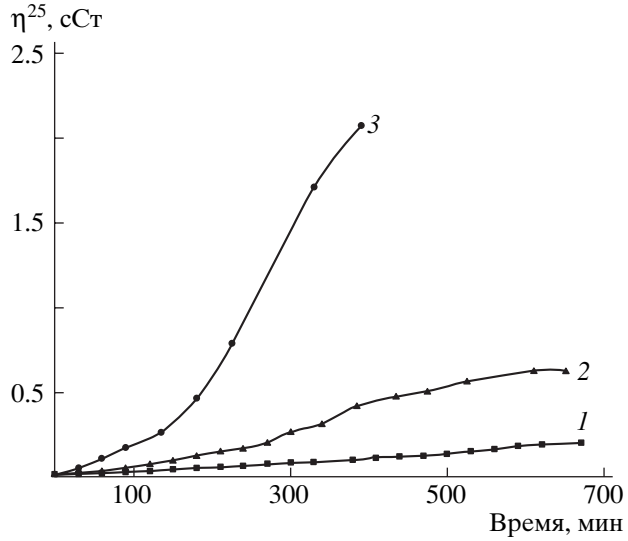


Рис. 3. Изменение во времени вязкости реакционной смеси ММА–МЭД-30 (табл. 3, опыт 2). Содержание ММА в растворе в толуоле 20 (*1*), 25 (*2*) и 30% (*3*).

меризацию модифицированных олигомеров при различном массовом соотношении МЭД : ММА (табл. 3).

На примере МЭД-30 показано, что с увеличением его количества в исходной смеси с мономером ММ образующихся сополимеров несколько уменьшается (табл. 3). Видимо, эффект реинициирования в данном случае перекрывается эффектом разбавления реакционной смеси возрастающим количеством инертной фракции МЭД-30, не содержащей трихлорметильных групп. Уменьшение при этом выхода сополимеров также обусловлено ростом относительной доли эпоксидного олигомера, не участвующего в сополимеризации, который удаляется при переосаждении.

Оптимальное содержание карбонила молибдена 2–5 мас. % относительно мономера; при содержании его меньше 2% выход сополимера невысок, а при его количестве свыше 5% образуются нерастворимые продукты.

Изменение вязкости реакционной смеси в процессе сополимеризации (рис. 3) показало, что оптимальная продолжительность процесса 10 ч. Дальнейшее ее увеличение приводит к образованию структурированного полимера.

Спектры ПМР получаемых сополимеров (рис. 4) содержат характерные группы сигналов для арильных протонов эпоксидного олигомера в области 6.5–7.3 м.д. и для протонов OCH_3-группы полиметилметакрилатной цепи – в области 3.3–3.8. м.д. С ростом относительного количества ММА уменьшается интенсивность сигналов протонов арильной группы (рис. 4). По интегральным интенсивностям сигналов протонов в спектрах ПМР было рассчитано соотношение метилметакрилатных и ароматических фрагментов в молекулах сополимеров, на основании чего найдено среднее количество метилметакрилатных групп, приходящихся на один фрагмент МЭД (табл. 2 и 3).

Низкие значения среднего числа звеньев ММА, приходящихся на один фрагмент МЭД, по сравнению с ММ образующихся сополимеров свидетельствуют о предпочтительном вхождении МЭД в цепь сополимера в виде боковых ответвлений в результате реакций реинициирования.

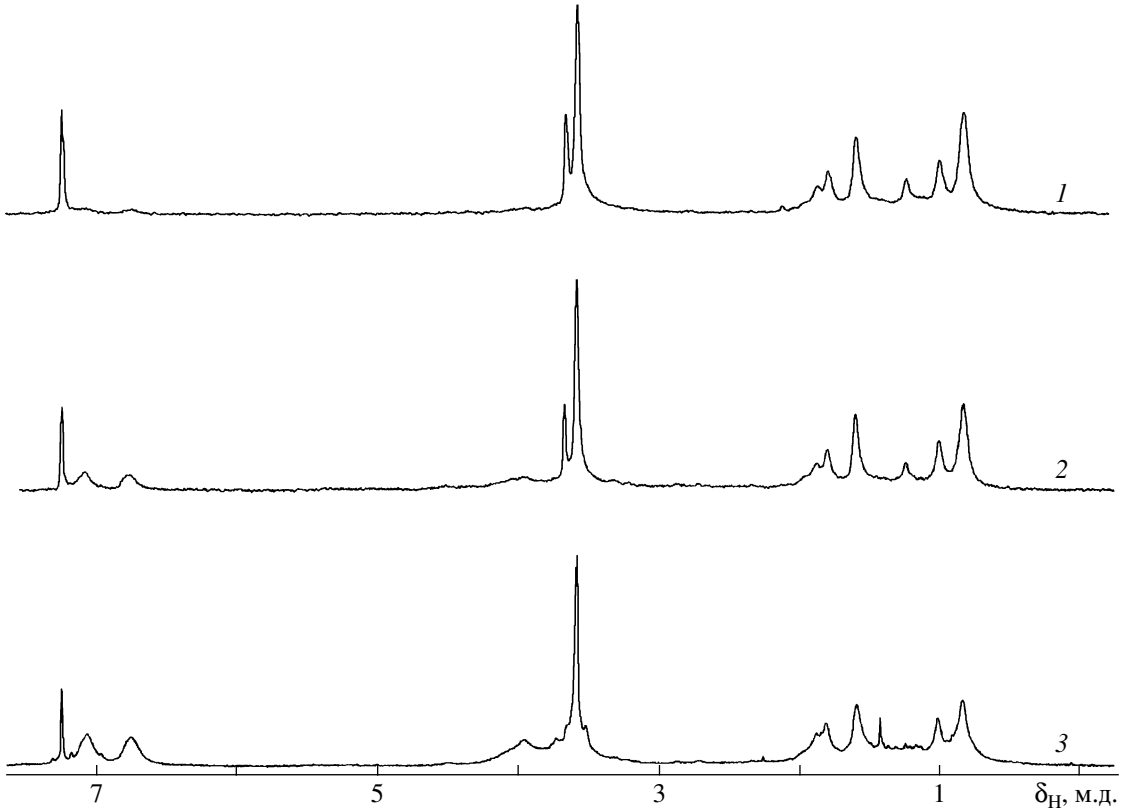


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{1}H сополимеров МЭД с метилметакрилатом. Номера спектров соответствуют номерам сополимеров в табл. 3.

Полученные сополимеры с различным содержанием эпоксидных групп представляют интерес в качестве модификаторов-компатибилизаторов эпоксидных олигомеров с целью регулирования свойств композиционных материалов на основе последних. С другой стороны, использование в качестве соинициаторов полимеризации виниловых мономеров трихлорметилсодержащих эпоксидных олигомеров позволяет вводить в образующиеся полимеры оксирановые циклы для последующей возможной иммобилизации молекул красителей или биологически активных веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bamford C.H.* // Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry / Ed. by Jenkins A.D., Zedwith A. New York: Wiley, 1976.

2. *Школьник О.В., Федотов А.Ф., Блохина Е.И., Магомедов Г.К.-И., Копылов В.М.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1759.

3. *Киреев В.В., Прудсков Б.М., Комарова М.Ю.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 5. С. 728.

4. *Jenkins D.W., Hudson S.M.* // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 3413.

5. *Shirai Y., Kawatsura K., Tsubokawa N.* // Progr. Organic Coatings. 1999. V. 36. P. 217.

6. *Киреев В.В., Прудсков Б.М., Поляков В.А., Березкина С.А., Филатов С.Н., Behzad Shirkavand Hadavand* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 12. С. 1989.

7. *Киреев В.В., Прудсков Б.М., Филатов С.Н., Липендина О.Л.* // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 6. С. 1024.

8. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический словарь. Л.: Химия, 1977.

9. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.

10. *Сорокин М.Ф., Лялюшко К.А.* Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ. М.: Химия, 1971.

Molybdenum Carbonyl–Initiated Copolymerization of Trichloromethyl-Containing Epoxy Oligomer with Methyl Methacrylate

V. V. Kireev[a], B. M. Prudskov[a], S. N. Filatov[a], and M. A. Tlencopatchev[b]

[a] *Mendeleev University of Chemical Technology, Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia*

[b] *Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM, Circuito Exterior Aportado Postal, 70-360, Mexico D. F, 04510, Mexico*

e-mail: Filatovsn@list.ru

Abstract—Copolymers with an epoxy group content of up to 1.4% and a number-average molecular mass M_n = 11 000 have been obtained through the copolymerization of a trichloroacetic acid-modified epoxy oligomer with methyl methacrylate in the presence of molybdenum carbonyl.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 7, с. 1215–1223

УДК 541.64:539.2:546.817

СТРУКТУРА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА СВИНЦА И ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕНА[1]

© 2007 г. С. А. Озерин*, Е. В. Киреева, Е. И. Григорьев**, Г. Н. Герасимов**, С. Н. Чвалун***

**Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук 117393 Москва, Профсоюзная ул., 70*

***Федеральное государственное унитарное предприятие "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова" 105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10*

Поступила в редакцию 13.07.2006 г.
Принята в печать 16.01.2007 г.

Методом газофазной полимеризации на поверхности активного мономера парациклофана, осажденного совместно с молекулами сульфида свинца, получены нанокомпозиты с регулируемой в процессе синтеза концентрацией наночастиц сульфида свинца, диспергированных в полимерную матрицу. Структурные исследования полученных нанокомпозитов методом рентгеновской дифракции в больших углах показали наличие кластеров сульфида свинца размером 4 нм, локализованных в аморфных областях поли-*n*-ксилилена. Приведены кривые распределения кристаллитов сульфида свинца по размерам, рассчитанные из Фурье анализа кристаллографических рефлексов, а также объемные распределения частиц по размерам, определенные методом малоуглового рентгеновского рассеяния. На основании формы кривых рассеяния предложен механизм образования наночастиц сульфида свинца в матрице поли-*n*-ксилилена.

Одним из интереснейших направлений в полимерной науке последних лет является получение полимерных нанокомпозитов. На основе полимерных композитов с металлическими и полупроводниковыми наночастицами могут быть созданы материалы с уникальными каталитическими, оптическими, магнитными и сенсорными свойствами. Такие материалы находят применение в различных областях науки и техники. Свойства полимерных нанокомпозитов определяются как индивидуальными свойствами металлических и полупроводниковых наночастиц, так и взаимодействием наночастиц друг с другом и с полимерной матрицей. Поэтому свойства данных материалов в значительной степени зависят от способа синтеза композитов.

Существуют различные способы синтеза нанокомпозитов [1–4]. В настоящей работе для получения нанокомпозитов полупроводник–полимер использован метод совместного осаждения паров металла и активного предшественника – парациклофана из газовой фазы с последующей полимеризацией *n*-ксилилена (метод полимеризации из газовой фазы на поверхности – **ГПП**) [5–12]. Такой способ получения нанокомпозитов весьма эффективен и имеет целый ряд преимуществ: возможность получения тонких пленок, содержащих частицы различных веществ, высокая чистота нанокомпозитов, а также возможность легко варьировать содержание различных компонентов. Установлено [12–17], что нанокомпозиты на основе различных металлов и(или) полупроводников и поли-*n*-ксилилена (**ППК**), синтезированные методом ГПП, действительно обладают необычными фотофизическими, магнитными, каталитическими и сенсорными свойствами.

В качестве неорганической составляющей полимерных нанокомпозитов в данной работе использован сульфид свинца, который в силу небольшой величины ширины запрещенной зоны (0.41 эВ) представляет интерес как с чисто науч-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32896 и 03-03-32665).

E-mail: sozerin@cc.nifhi.ac.ru (Озерин Сергей Александрович).

ной, так и с практической точки зрения. Изменяя размер наночастицы, можно регулировать ширину зоны [2], что делает сульфид свинца перспективным материалом для применения в различных электронно-оптических приборах, например в диодных лазерах, термо- и фотовольтаических устройствах [18]. Ранее было показано [11], что нанокомпозит, содержащий 4.7 об. % сульфида свинца, обладает значительным фотоэффектом. Структуру этого образца исследовали методом УФ-спектроскопии. Величина запрещенной зоны, найденная из спектра поглощения, составила 1.58 эВ. Размер частиц PbS, вычисленный из зависимости ширины запрещенной зоны наночастиц от их размера [19–22], составил 4 нм, что полностью соответствует рентгенографическим данным [11].

Очевидно, что свойства нанокомпозита во многом определяются не только средним размером наночастиц, входящих в его состав, но и формой распределения этих частиц по размерам. Более того, анализируя кривые распределения кристаллитов по размерам, можно получить информацию о механизме образования неорганических наночастиц в полимерной матрице. Цель настоящей работы – установление взаимосвязи между структурой нанокомпозитов на основе ППК и PbS и условиями их синтеза. На основании приведенных данных можно сформировать представление о механизме формирования неорганических наночастиц в полимерной матрице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом совместного осаждения PbS и паров *n*-ксилилена из газовой фазы, полученных в результате пиролиза парациклофана, с последующей полимеризацией в твердой фазе синтезировали серию пленок с различным содержанием наночастиц сульфида свинца. Схема установки и процесс синтеза более подробно описаны в работе [12]. Концентрацию PbS в нанокомпозитах варьировали изменением соотношения потоков *n*-ксилилена и сульфида свинца. Содержание сульфида свинца определяли по плотности нанокомпозита, которую измеряли флотационным методом (плотность PbS принимали равной 7.60 г/см^3, а полимерной матрицы – 1.13 г/см^3 [23]). Оно составило 4.7 (**pbs4**), 6.2 (**pbs6**), 8.5 (**pbs8**) и 10.9 об. % (**pbs10**).

Для исследования строения синтезированных нанокомпозитов использовали метод рентгеновской дифракции в больших углах. Рентгенографические измерения выполняли на дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α-излучение, изогнутый кварцевый монохроматор, схема съемки – на просвет, шаг сканирования 0.05°). Размеры кристаллитов рассчитывали из полуширины соответствующих кристаллографических рефлексов по формуле Селякова–Шерера с учетом инструментального уширения максимумов. Помимо эффективных размеров кристаллитов, методом Фурье анализа профиля соответствующего рефлекса определяли также функции распределения кристаллитов по размерам [24].

Структуру нанокомпозитов на более высоком иерархическом уровне изучали с помощью метода рентгеновской дифракции в малых углах. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния регистрировали на малоугловой камере КРМ-1 с щелевой схемой коллимации первичного пучка (CuK_α-излучение, Ni-фильтр, сцинтилляционный детектор). В качестве координаты рассеяния использовали значение модуля вектора рассеяния $s = 4\pi\sin\theta/\lambda$, где θ – угол дифракции, $\lambda = 1.54$ Å – длина волны используемого излучения. Интенсивность малоуглового рассеяния измеряли в диапазоне $s = 0.007$–0.426 Å^{-1}.

Предварительную обработку данных (просмотр, нормализация, учет буферного рассеяния) выполняли с помощью программы PRIMUS [25]. Кривой буферного рассеяния служила кривая рассеяния чистого полимера ППК. Внесение поправки на коллимационные искажения, а также расчет функции парных корреляций расстояний в частице $p(R)$ (для монодисперсной системы) или функции распределения по размерам частиц $D(R)$ (для полидисперсных систем) проводили с помощью программного комплекса GNOM [26, 27]. Определение положения интерференционного максимума (величины большого периода) на кри-

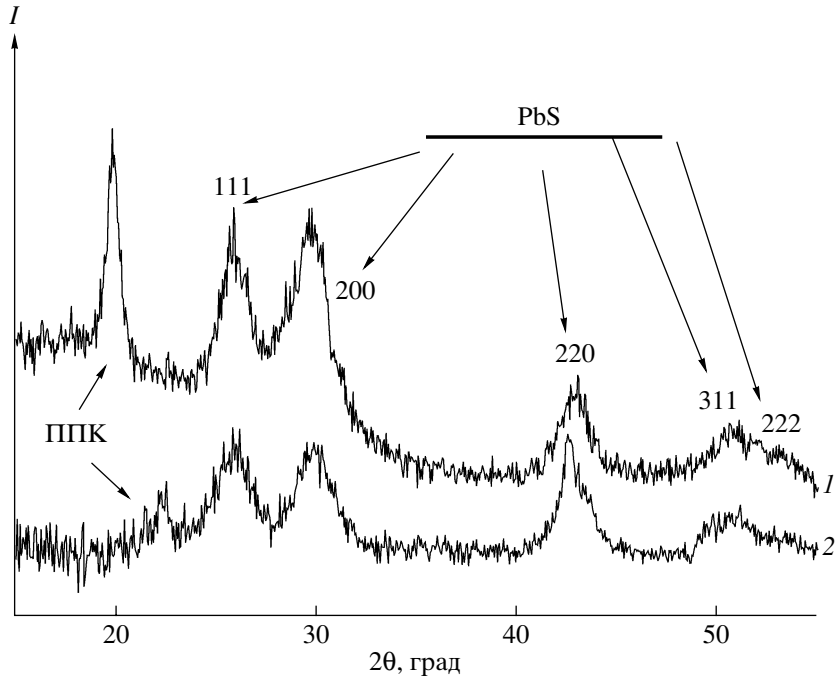


Рис. 1. Дифрактограммы нанокомпозитов PbS–ППК с содержанием неорганического компонента 4.7 (*1*) и 8.5 об. % (*2*).

вых малоуглового рассеяния и расчет соответствующих структурных характеристик осуществляли с помощью программы PEAK [26]. Для интерференционных максимумов рассчитывали следующие параметры: β_s – полную полуширину (в радианах) на половине высоты максимума и θ_{max} – угол рассеяния, соответствующий положению максимума s_{max}, d – большой период ($d = 2\pi/s_{max}$) и степень разупорядочения $\Delta/d = (1/\pi)(\beta_s d/\lambda)^{1/2}$ по Вайнштейну [28].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные нанокомпозиты PbS–ППК с различным содержанием PbS представляют собой хрупкие окрашенные пленки толщиной ~5 мкм. Цвет пленок меняется по мере увеличения концентрации: от светло-коричневого для образцов с малым содержанием PbS до иссиня-черного для систем с большим содержанием неорганического компонента.

Большеугловые рентгеновские дифрактограммы нанокомпозитов с разным содержанием PbS представлены на рис. 1. На дифрактограммах наблюдаются четыре широких максимума с межплоскостными расстояниями 3.42, 2.96, 2.09 и 1.79 Å, а также плечо на четвертом пике с $d \sim 1.71$ Å, удовлетворительно соответствующие рефлексам 111, 200, 220, 311 и 222 кубической решетки PbS ($a = 5.91$ Å) [29]. Кроме того, на дифрактограмме образца с 4.7 об. % PbS имеется интенсивный пик с межплоскостным расстоянием 4.48 Å, отвечающий наиболее интенсивному рефлексу 400 β-формы ППК [30]. При увеличении содержания PbS рефлекс β-формы исчезает, а вместо него появляется рефлекс 110 с $d \sim 3.93$ Å, характерный для α-формы ППК [23]. По нашему мнению, это связано с тем, что в данном случае температура реакционного слоя увеличивается вследствие воздействия горячих молекул PbS, и ППК кристаллизуется в высокотемпературной α-форме. Средний размер кристаллита PbS, рассчитанный из полуширины наиболее удобного для оценки неперекрывающегося рефлекса 220 с межплоскостным расстоянием 2.09 Å, равен ~45 Å.

Помимо среднего размера кристаллита важно распределение кристаллитов по размерам, которое во многом зависит от механизма роста наночастиц в матрице. Кривые распределения кристаллитов по размерам, рассчитанные методом Фурье анализа из профиля рефлекса 220, представлены на рис. 2.

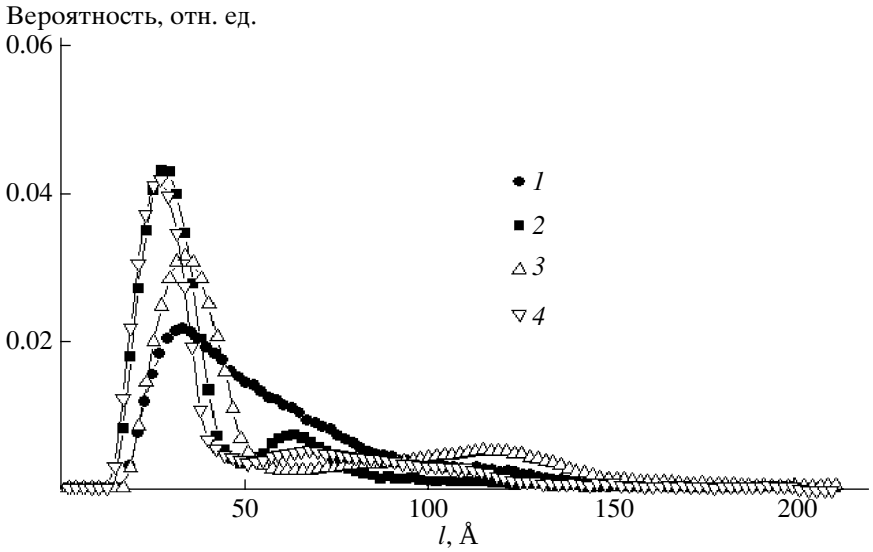


Рис. 2. Кривые распределения кристаллитов по размерам для образцов PbS–ППК с содержанием сульфида свинца 4.7 (*1*), 10.9 (*2*), 8.5 (*3*) и 6.2 об. % (*4*).

Как видно, распределения кристаллитов не очень широкие – от 20 до 150 Å с максимумом порядка 40 Å. Основная часть кристаллитов PbS имеет размер 20–50 Å. По мере повышения концентрации PbS на кривой распределения появляется вторая мода со средним размером, достигающим 100 Å.

Распределение наночастиц по размерам в нанокомпозите pbs4 аппроксимируется логарифмически нормальным распределением $f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\exp\left(-\frac{(\ln d - \ln d_0)^2}{2\sigma^2}\right)$, где d_0 и σ – средняя по распределению величина размера и дисперсия распределения [31].

Для других концентраций PbS распределение по размерам бимодальное, и каждая мода неплохо описывается нормальным распределением. Особенно ярко бимодальность распределения выражена в образце pbs10 с высокой концентрацией PbS.

Характеристики распределения наночастиц по размерам для различных концентраций PbS приведены в таблице.

Средняя по распределению величина размера наночастиц моды 1 уменьшается с повышением концентрации PbS и стабилизируется при высоких концентрациях. Для моды 2 эта величина монотонно уменьшается с увеличением концентрации PbS. Аналогичные закономерности наблюдаются для дисперсии распределения. Следует отметить небольшой разброс по размерам для моды 1. Соотношение между модами меняется несущественно.

Характеристики распределения наночастиц сульфида свинца по размерам

Концентрация наночастиц, об. %	Мода	Доля	Средняя величина размера наночастицы, Å	Среднеквадратичное отклонение, Å
10.9	1	0.77	29	14
	2	0.23	64	24
6.2	1	0.65	34	16
	2	0.35	107	63
8.5	1	0.67	27	13
	2	0.33	74	56
4.7	1	1.0	39	24

Как известно [32–35], логарифмически нормальному распределению частиц по размерам соответствует механизм образования вследствие броуновской коагуляции на стадии "жидкого композита". Нормальное распределение отвечает формированию путем диффузии частиц в процессе полимеризации и кристаллизации полимерной матрицы [36].

На рис. 3 представлены кривые малоуглового рентгеновского рассеяния исследуемых образцов. Более высокая интенсивность рассеяния от нанокомпозитов по сравнению с рассеянием от чистого ППК свидетельствует об их гетерогенном строении и значительном фазовом контрасте (разности плотностей двух компонентов). Из рис. 3 видно, что увеличение содержания неорганического компонента PbS в композите сопровождается немонотонным изменением кривых рассеяния.

Для образца pbs4 рассеяние носит преимущественно диффузный характер, с незначительным по интенсивности интерференционным максимумом в области $s_{max} = 0.023$ Å^{-1}. По мере роста содержания PbS (образец pbs6) интерференционный максимум становится более выраженным, а его положение смещается к $s_{max} = 0.047$ Å^{-1}. При дальнейшем увеличении содержания PbS (образец pbs10) характер рассеяния вновь становится преимущественно диффузным.

Для изучаемых объектов органическая полимерная матрица является доминирующим по объемному содержанию компонентом. Поэтому наблюдаемый вид малоугловых кривых рассеяния для исследуемых двухкомпонентных органо-неорганических систем можно интерпретировать следующим образом.

В образце pbs4 система рассеивающих частиц представляет собой в основной массе высокодисперсную систему индивидуальных частиц PbS, случайным образом распределенных в полимерной матрице и не взаимодействующих (неинтерферирующих) между собой. Кроме того, в рассеивающей системе pbs4 можно дополнительно выделить интерференционную составляющую, которая обусловлена рассеянием на системе частиц PbS, образующих взаимно упорядоченную структуру со средним расстоянием между рассеивающими частицами (большим периодом) $d = 2\pi/s_{max} = 290$ Å. Разделение рассеивающих элементов на упорядоченную и неупорядоченную части является скорее обоснованным предположением, чем доказанным выводом. В настоящее время проводится детальное исследование этого вопроса.

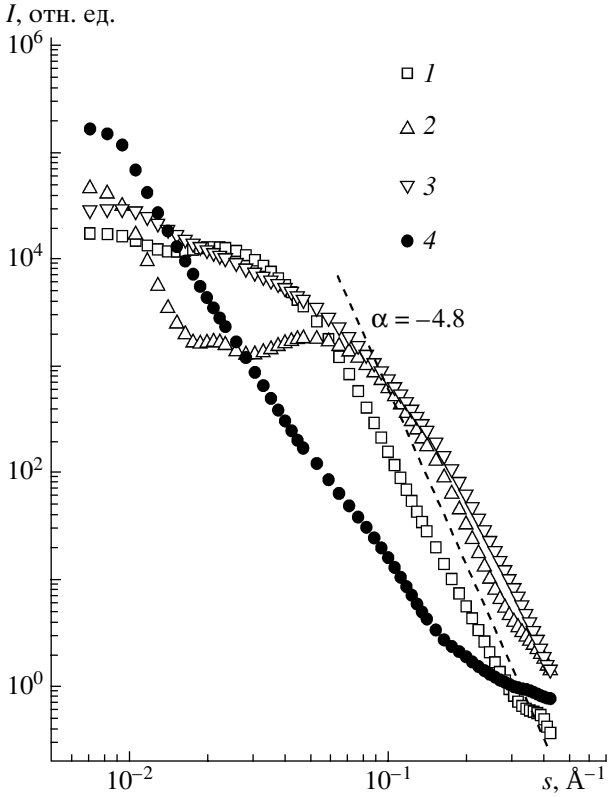


Рис. 3. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния образцов pbs4 (*1*), pds6 (*2*), pbs10 (*3*) и ППК (*4*). Штриховая прямая демонстрирует асимптотику хвостовой части кривых.

В образце pbs6 также присутствуют две системы частиц, причем в данном случае большой период d для системы частиц с взаимным пространственным упорядочением составляет 120 Å. Рассчитанные из интерференционных максимумов на кривых образцов pbs4 и pbs6 значения параметра разупорядочения $\Delta/d = 0.2$ характерны для упорядоченной системы рассеивающих частиц, находящихся в "конденсированном жидкоподобном" состоянии, в котором наблюдается только так называемый ближний порядок. По этой терминологии вторая система невзаимодействующих (неинтерферирующих) частиц соответствует "газовому" характеру упорядочения, в котором отсутствует даже ближний порядок [30].

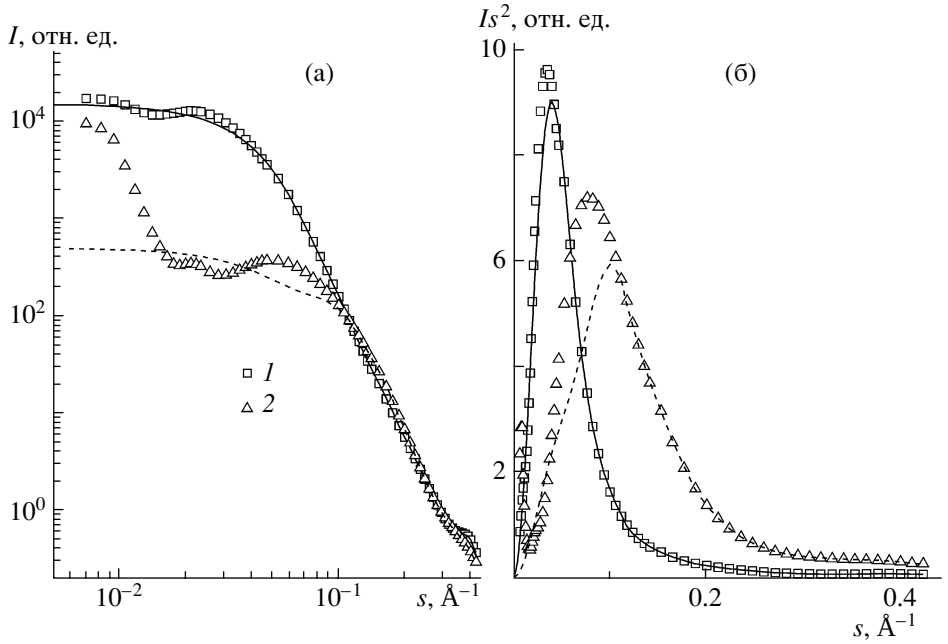


Рис. 4. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния образцов pbs4 (*1*) и pbs6 (*2*) (а) и тех же образцов в координатах Кратки (б). Точки – экспериментальные данные, кривые – восстановленные с помощью программы GNOM диффузные составляющие кривых рассеяния.

Асимптотика спада кривой рассеяния $\lg(I)$–$\lg(s)$ при больших значениях $I(s) \sim s^{\alpha}$ позволяет охарактеризовать рассеивающие частицы с точки зрения их компактности (фрактальности). Найденные для всех образцов из рис. 3 значения $\alpha = -4.8$ соответствуют рассеянию на компактных частицах, граница которых не резкая, а описывается в терминах переходного слоя (существование градиента плотности вблизи границы частицы) [37]. Фрактальная размерность наночастиц не зависит от концентрации PbS, что свидетельствует об одинаковом вкладе топологии наночастиц в формирование угловой зависимости интенсивности рассеяния, несмотря на изменение функции распределения по размерам наночастиц.

Следует отметить, что относительное содержание систем со взаимно упорядоченными частицами по отношению ко всем рассеивающим частицам невелико не только для образца pbs4, но и для образца pbs6 с существенно более высоким, чем для pbs4, содержанием неорганического компонента. Действительно, на рис. 4а представлены кривые малоуглового рассеяния образцов с выделенными составляющими диффузного рассеяния, а на рис. 4б – эти же кривые в координатах Кратки Is^2–s, которые позволяют выделить интегральный вклад каждой из двух рассеивающих систем в суммарную кривую рассеяния с помощью оценки мощности рассеяния Q из интегрального соотношения Порода [37]:

$$Q = \int (Is^2) ds$$

Проведение такой оценки основано на том, что вклад соответствующей рассеивающей системы (упорядоченной или неупорядоченной) в суммарную мощность рассеяния пропорционален ее относительной объемной доле и определяется как площадь под соответствующей составляющей кривой рассеяния, представленной в координатах Кратки. Согласно выполненным оценкам, вклад рассеяния от системы упорядоченных частиц в суммарную интенсивность рассеяния составляет не более 5% для pbs4 и не более 15% для pbs6. Таким образом, основная составляющая регистрируемой для этих образцов интенсивности рассеяния носит диффузный характер и обусловлена рассеянием на системе частиц, случайным образом диспергированных в полимерной матрице. Этот вывод в свою очередь дает возможность интерпретировать регистрируемую интенсивность как аддитивную сумму интенсивностей рас-

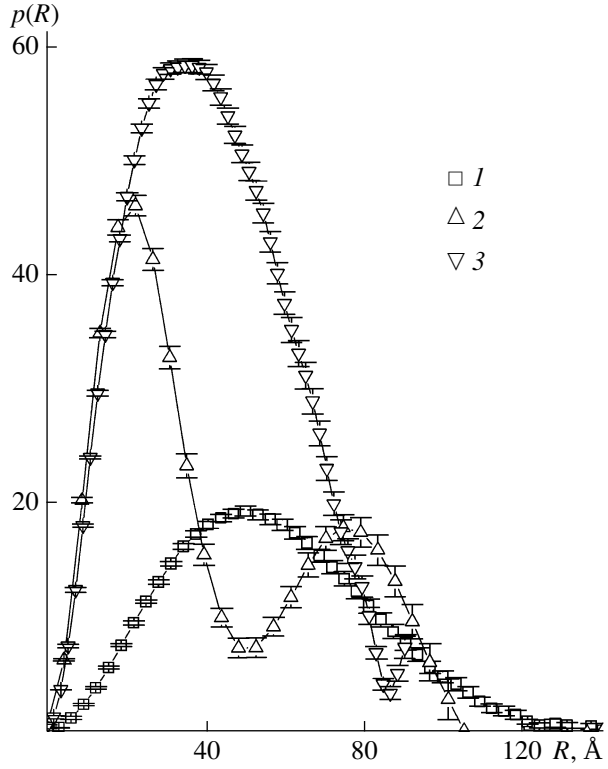


Рис. 5. Функции парной корреляции расстояний в рассеивающей частице $p(R)$, рассчитанные для образцов pbs4 (*1*), pds6 (*2*) и pbs10 (*3*) в предположении системы монодисперсных частиц.

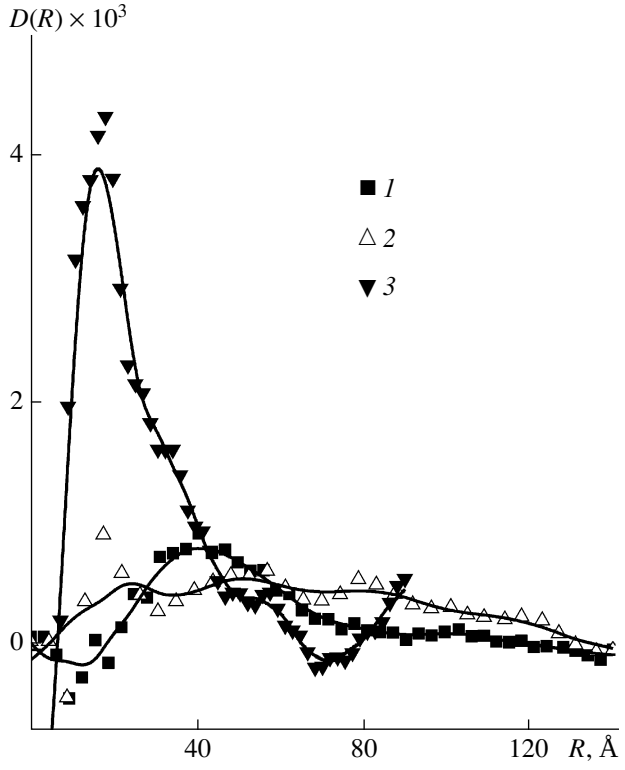


Рис. 6. Объемные распределения частиц по размерам $D(R)$, рассчитанные в предположении системы полидисперсных частиц для образцов pbs4 (*1*), pds6 (*2*) и pbs10 (*3*).

сеяния каждой индивидуальной частицей и использовать регистрируемые кривые рассеяния для получения информации о пространственной структуре индивидуальных частиц, составляющих рассеивающую систему. Отсутствие выраженных интерференционных эффектов для кривой рассеяния образца pbs10 позволяет, по крайней мере в качестве оценки, выполнить подобный расчет наряду с pbs4 и pbs6 и для этого образца, несмотря на относительно высокое содержание неорганического компонента в данном случае.

Если предположить, что рассеивающие частицы монодисперсные, то для них можно рассчитать функцию парных корреляций расстояний в частице $p(R)$. Результаты выполненных расчетов представлены на рис. 5. Вид функции $p(R)$ для pbs4 и pbs10 типичен [35] для компактных частиц с невысокой степенью анизометричности (глобулярных частиц). Максимальный размер частиц составляет 120–140 Å. Для образца pbs6 функция $p(R)$ имеет вид, характерный для агрегата из двух анизометричных субчастиц, каждая из которых представляет собой сплюснутый эллипсоид (тонкую призму). Наибольший размер субчастицы равен ~100 Å, а наименьший – 40 Å [37].

Очевидно, что приближение монодисперсных по размерам рассеивающих частиц не выполняется в полной мере для исследуемых систем. По этой причине сделанные оценки следует рассматривать лишь как качественные.

В нашем случае более информативно и обоснованно нахождение распределения рассеивающих частиц по размерам, существование которого для полидисперсной системы является ожидаемым результатом. На рис. 6 приведены результаты определения объемной функции распределения частиц по размерам $D(R)$, рассчитанные в предположении глобулярной формы частиц, обоснованность которого следует из данных рис. 5.

Распределение наночастиц по размерам нанокомпозита pbs4 (рис. 6), рассчитанное из малоуглового рентгеновского рассеяния, также характеризуется логарифмически нормальным распределением. Полученные данные хорошо совпадают с

характеристиками распределения по размерам для данной концентрации PbS, найденными по рентгеновскому рассеянию в больших углах. Распределение по размерам для нанокомпозита, содержащего 10.9 об. %, бимодальное и описывается нормальным законом, как и в случае распределения по размерам, вычисленным из большеуглового рассеяния. Средняя по распределению величина размера наночастицы первой моды, дисперсия, площадь под кривой моды слегка отличаются от распределения, определенного по большеугловому рассеянию (расчет второй моды не проводился, так как при обработке кривых малоуглового рентгеновского рассеяния анализировали лишь вклад частиц меньшего размера). Это может быть связано с эффектом межчастичной интерференции малоуглового рентгеновского рассеяния при высокой концентрации PbS. Кроме того, возможно, что мелкие частицы, наблюдаемые на кривой распределения частиц по размерам (рис. 6), в образце с содержанием сульфида свинца 10.9 об. % не являются кристаллическими и не вносят вклад в кривые распределения кристаллитов по размерам, определяемые методом рентгеновской дифракции в больших углах (рис. 2).

Таким образом, можно сделать следующие выводы. Предложенный метод синтеза позволяет получить нанокомпозиты на основе поли-*п*-ксилилена с регулируемой концентрацией наночастиц сульфида свинца размером 40–120 Å. Проведенные исследования методом рентгеновской дифракции показали, что при увеличении концентрации неорганического компонента изменяется механизм формирования наночастиц: в нанокомпозитах с низкой концентрацией PbS частицы формируются путем броуновской коагуляции, а при высоком содержании – вследствие диффузии частиц в процессе полимеризации и кристаллизации полимерной матрицы. Одна из вероятных причин изменения механизма формирования и роста частиц состоит в повышении температуры полимерной матрицы при большой плотности потока PbS, сопровождающемся увеличением ее подвижности и возможностью протекания полимеризации даже при низкой температуре подложки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
2. *Хайрутдинов Р.Ф.* // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 2. С. 125.
3. *Чвалун С.Н.* // Природа. 2000. № 7. С. 53.
4. *Сергеев Г.Б.* Нанохимия. М.: МГУ, 2003.
5. *Sergeev G.B., Gromchenko I.A., Petruhina M.A., Prusov A.M., Sergeev B.M., Zagorsky V.V.* // Macromol. Symp. 1996. V. 106. P. 311.
6. *Gerasimov G.N., Sochilin V.A., Chvalun S.N., Rozenberg V.I., Volkova L.V., Kardash I.Ye.* // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. P. 1387.
7. *Hopf H., Gerasimov G.N., Grigoriev E.I., Chvalun S.N., Rozenberg V.I., Popova E.L., Nikolaeva E.V., Zavjalov S.A., Trakhtenberg L.I.* // Adv. Mater. Chem. Vap. Deposition. 1997. V. 3. № 4. P. 197.
8. *Alexandrova L.N., Sochilin V.A., Gerasimov G.N., Kardash I.E.* // Polymer. 1997. V. 38. № 3. P. 721.
9. *Gerasimov G.N., Popova E.V., Chvalun S.N., Grigoriev E.I., Trakhtenberg L.I., Rozenberg V.I., Hopf H.* // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. P. 2179.
10. *Загорский В.В., Ивашко С.В., Сергеев Г.Б.* // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1998. Т. 39. № 5. С. 349.
11. *Nikolaeva E.V., Ozerin S.A., Grigoriev A.E., Grigoriev E.I., Chvalun S.N., Gerasimov G.N., Trakhtenberg L.I.* // Mater. Sci. & Eng. 1999. C. 8–9. P. 217.
12. *Озерин С.А., Завьялов С.А., Чвалун С.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 11. С. 1993.
13. *Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И., Григорьев А.Е., Воронцов П.С., Завьялов С.А., Трахтенберг Л.И.* // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 6. С. 168.
14. *Воронцов П.С., Герасимов Г.Н., Голубева Е.Н., Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Завьялова Л.М., Трахтенберг Л.И.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 10. С. 1912.
15. *Завьялов С.А., Воронцов П.С., Григорьев Е.И., Герасимов Г.Н., Голубева Е.Н., Загорская О.В., Завьялова Л.М., Трахтенберг Л.И.* // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 6. С. 905.
16. *Яблоков М.Ю., Завьялов С.А., Оболонкова Е.С.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 219.
17. *Бушуева Г.В., Загорский В.В., Зиненкова Г.М., Петрухина М.А., Ревокатова О.П., Сергеев Г.Б.* // Изв. РАН. Сер. физ. 1997. Т. 61. № 10. С. 1871.

18. *Knorr K., Ehm L., Hytha M., Winkler B., Depmeier W.* // Eur. Phys. J. B. 2003. V. 31. P. 297.

19. *Wang Y., Suna A., Mahler W., Kasovski R.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 84. № 12. P. 7315.

20. *Wang Y., Herron N.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 2. P. 525.

21. *Lippens P.E., Lannoo M.* // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 15. P. 10935.

22. *Wang Y., Herron N.* // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. № 11. P. 7253.

23. *Iwamoto R., Wunderlich B.* // J. Polym. Sci. 1973. V. 11. P. 2403.

24. *Озерин А.Н., Иванов С.А., Чвалун С.Н., Зубов Ю.А.* // Завод. лаб. 1986. Т. 52. № 1. С. 20.

25. *Konarev P.V., Volkov V.V., Sokolova A.V., Koch M.H.J., Svergun D.I.* // J. Appl. Cryst. 2003. V. 36. P. 1277.

26. *Svergun D.I.* // J. Appl. Cryst. 1991. V. 24. P. 485.

27. *Svergun D.I.* // J. Appl. Cryst. 1992. V. 25. P. 495.

28. *Вайнштейн Б.К.* Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. М.: Изд-во АН СССР, 1963.

29. *Ормонт Б.Ф.* Структуры неорганических веществ. М.; Л.: Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1950.

30. *Isoda S., Tsuji M., Ohara M., Kawaguchi A., Katayama K.* // Polymer. 1983. V. 24. № 9. P. 1155.

31. *Granqvist C.G., Buhrman R.A.* // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. P. 2200.

32. *Friedlander S.K., Wang C.S.* // J. Colloid Interface Sci. 1966. V. 22. P. 126.

33. *Otto E., Stratmann F., Fissan H., Vemury S., Pratsinis S.E.* // Part. Part. Syst. Charact. 1994. V. 11. P. 359.

34. *Lee K.W.* // J. Colloid Interface Sci. 1983. V. 92. P. 315.

35. *Lee K.W., Lee Y.J., Han D.S.* // J. Colloid Interface Sci. 1997. V. 188. P. 486.

36. *Лившиц И.М., Слезов В.В.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1958. Т. 35. № 2(8). С. 479.

37. *Glatter O., Kratky O.* Small Angle X-ray Scattering. London: Acad. Press, 1982.

Structure of Nanocomposites Based on Lead Sulfide and Poly-*p*-xylylene)

S. A. Ozerin[a], E. V. Kireeva[b], E. I. Grigor'ev[b], G. N. Gerasimov [b], and S. N. Chvalun[a]

[a] *Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia*

[b] *Karpov Institute of Physical Chemistry, ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 105064 Russia*

e-mail: sozerin@cc.nifhi.ac.ru

Abstract—Nanocomposites containing controlled (in the course of synthesis) concentrations of lead sulfide nanoparticles dispersed in the polymer matrix were prepared by the method of gas-phase polymerization on the surface of an active monomer, paracyclophane, which was codeposited with lead sulfide molecules. According to wide-angle X-ray diffraction measurements, the prepared nanocomposites contain lead sulfide clusters of 4 nm size, which are localized in the amorphous regions of poly-*p*-xylylene. Size distribution curves for lead sulfide particles as calculated on the basis of the Fourier analysis of crystallographic X-reflections and the volume distributions functions of particles as determined from small-angle X-ray scattering data are reported. A mechanism for the formation of lead sulfide nanoparticles in the poly-*p*-xylylene matrix is proposed on the basis of analysis of the X-ray scattering curves.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 7, с. 1224–1238

УДК 541.64.539(2+3)

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕСТРОЕК, СОПРОВОЖДАЮЩИХ ОТЖИГ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА, ПОДВЕРГНУТОГО КРЕЙЗИНГУ В ЖИДКОЙ СРЕДЕ[1]

© 2007 г. А. Л. Волынский, Т. Е. Гроховская, А. И. Кулебякина, А. В. Большакова, Н. Ф. Бакеев

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

Поступила в редакцию 13.09.2006 г.
Принята в печать 12.02.2007 г.

С помощью прямой микроскопической методики изучены структурные перестройки, сопровождающие отжиг ПЭТФ, подвергнутого крейзингу в жидких средах. Показано, что усадка крейзованного ПЭТФ, проявляющаяся практически от комнатной температуры, обусловлена процессами, происходящими в крейзах. Она наблюдается вплоть до температуры стеклования ПЭТФ и осуществляется путем сближения стенок отдельных крейзов. После достижения температуры стеклования в процессе отжига начинается спонтанное самоудлинение полимера. Предложен механизм наблюдаемых явлений. Низкотемпературная усадка крейзованного полимера связана с энтропийным сокращением высокодисперсного материала крейзов, имеющего пониженную по сравнению с блочным полимером температуру стеклования. Такая усадка не может быть полной из-за кристаллизации ориентированного полимера в объеме крейзов. В результате кристаллизации возникает ситуация, при которой ориентированный и закристаллизованный материал крейзов граничит с блоками неориентированного исходного ПЭТФ. Как только температура отжига достигает температуры стеклования блочного ПЭТФ, начинается его ориентационная кристаллизация. Вследствие этого блоки неориентированного полимера, расположенные между крейзами, удлиняются в направлении оси растяжения полимера, и происходит сжатие образца в нормальном направлении.

ВВЕДЕНИЕ

Установление механизма деформации аморфных стеклообразных полимеров является важнейшей задачей современного материаловедения. Ее решение во многом тормозится отсутствием прямых экспериментальных методов изучения структурных перестроек при деформации. В последние годы была разработана микроскопическая методика [1–4], позволяющая получать прямую информацию об указанных перестройках. С помощью указанной методики выявлены новые данные о механизме деформации аморфных полимеров как ниже [5], так и выше [6] их температуры стеклования. В частности, обнаружено [6, 7], что отжиг ПЭТФ, ориентированного выше температуры стеклования, сопровождается его удлинением в направлении оси предварительного растяжения – так называемым спонтанным самоудлинением (**ССУ**). Явление ССУ в цитированных работах маскировалось усадкой полимера, также происходящей в процессе отжига. При этом общая длина образца после отжига оказывается меньше исходной, и только использование микроскопической методики [1–4] позволило обнаружить и визуализировать самоудлинение.

Важно отметить, что достаточно давно [8, 9] было обнаружено явление ССУ при отжиге крейзованного ПЭТФ. В этом случае самоудлинение происходит столь интенсивно, что конечные размеры образца после отжига оказываются существенно большими, чем до него. Крейзованный полимер имеет достаточно сложную структуру, в которой области крейзованного материала, т.е. области, имеющие фибриллизованную пористую структуру, перемежаются с участками недеформированного полимера. Последнее обстоятель-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32538 и 06-03-08025-офи).

E-mail: volynskii@mail.ru (Волынский Александр Львович).

ство резко затрудняет интерпретацию термомеханического поведения материала, в связи с чем детальный механизм термостимулированого изменения размеров крейзованного ПЭТФ остается до сих пор во многом неясным.

Цель настоящей работы – попытка применения прямой микроскопической методики препарирования полимеров [1–4] для исследования структурных перестроек, происходящих при отжиге ПЭТФ, крейзованного в жидких средах.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали промышленные пленки аморфного ПЭТФ толщиной 100 мкм. Изменение геометрических размеров образцов в процессе их отжига изучали следующим образом. Образец подвешивали в узком зазоре между двумя стеклами в специальной термостатируемой ячейке и с помощью катетометра КМ-6 получали зависимость изменения линейных размеров образца от температуры. Деформацию полимера в процессе его отжига находили как $\varepsilon = \Delta l/\Delta l' \times 100\%$, где Δl – изменение линейных размеров в процессе нагревания, $\Delta l'$ – изменение линейных размеров в процессе растяжения. Ориентированные до состояния шейки образцы ПЭТФ получали при растяжении со скоростью 10 мм/мин при комнатной температуре. Другую часть образцов готовили при их деформации в среде этанола с помощью ручных подвижных зажимов. С целью визуализации структурных перестроек, сопровождающих отжиг крейзованных образцов ПЭТФ, на поверхность перед отжигом наносили тонкое (10 нм) платиновое покрытие методом ионно-плазменного напыления. Морфологию деформированных образцов исследовали в сканирующем электронном микроскопе "Hitachi S-520". Образцы для электронно-микроскопического исследования получали методом хрупких сколов, параллельных оси растяжения, при температуре жидкого азота. Оптико-микроскопические исследования проводили с помощью светового микроскопа "Opton-3".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлен внешний вид двух образцов ПЭТФ, вытянутых в среде этанола на 50%. В этих условиях полимер деформируется путем возникновения и развития микроскопических зон, содержащих ориентированный фибриллизованный материал (крейзов). После высушивания полученных образцов в зажимах растягивающего устройства и снятия механического напряжения они практически не изменяют свои размеры. Именно таким образом был получен образец, показанный на рис. 1а. Отжиг этого образца при 170°C вызывает значительные изменения, видимые даже невооруженным глазом (рис. 1б). Некрейзованная часть полимера становится молочно-белой и непрозрачной вследствие так называемой холодной кристаллизации. Кроме того, хорошо видно, что образец в результате отжига заметно удлинился в направлении оси растяжения и уменьшил свои размеры в перпендикулярном направлении. Данные рис. 1 наглядно иллюстрируют явление ССУ, имеющее место при отжиге крейзованного ПЭТФ.

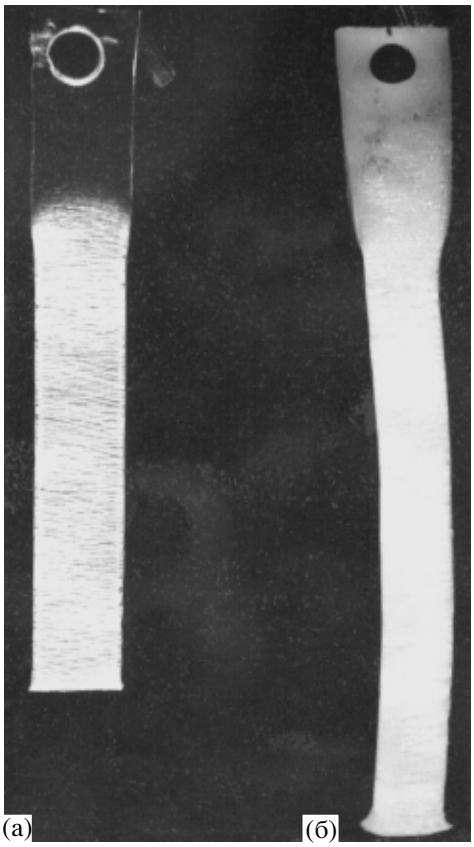


Рис. 1. Внешний вид крейзованного образца ПЭТФ до (а) и после отжига при 170°C (б).

Важно отметить, что термомеханическое поведение крейзованного ПЭТФ при отжиге имеет достаточно сложный характер. На рис. 2 представлены термомеханические кривые образцов

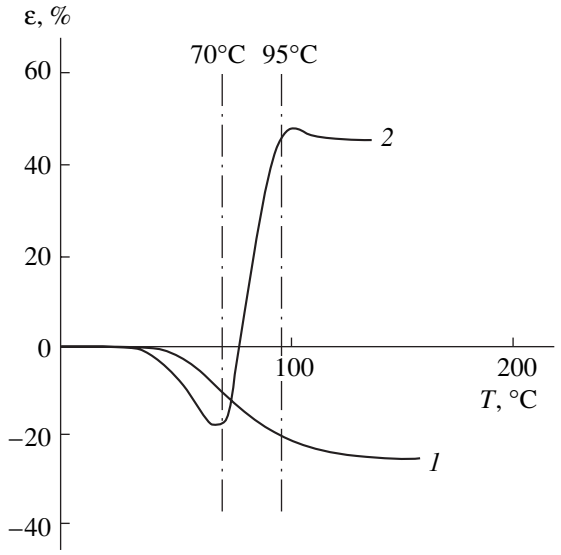


Рис. 2. Термомеханические кривые ПЭТФ, деформированного на воздухе с образованием шейки (*1*) и вытянутого в этаноле на 50% (*2*).

ПЭТФ, ориентированных в различных условиях. Один из образцов (кривая *1*) был вытянут на воздухе при комнатной температуре с образованием шейки. Как и следовало ожидать, такой образец при отжиге демонстрирует усадку, которая оказывается не полной из-за холодной кристаллизации. В то же время образец, деформированный в этаноле по механизму крейзинга, проявляет весьма необычное термомеханическое поведение (рис. 2, кривая *2*). После некоторой низкотемпературной усадки, начиная примерно с температуры стеклования ПЭТФ, наблюдается увеличение размеров полимера в направлении оси растяжения (явление ССУ). Важно отметить, что ССУ разыгрывается в достаточно узком температурном интервале от 65–70 до 95°C. Возникает вопрос о механизме явлений, сопровождающих термостимулируемые перестройки крейзованного ПЭТФ. Во-первых, чем вызвана усадка полимера при температуре ниже его температуры стеклования? Во-вторых, почему в области стеклования полимера эта усадка сменяется спонтанным самоудлинением полимера и чем определяются температурные рамки указанных явлений? И в-третьих, каковы движущие силы низкотемпературной усадки и самоудлинения?

Поскольку крейзованный полимер имеет сложное строение (неориентированные участки перемежаются с крейзами, имеющими фибриллярно-пористую структуру), важно установить, каким образом сложная структура крейзованного полимера обусловливает то или иное изменение его геометрических размеров.

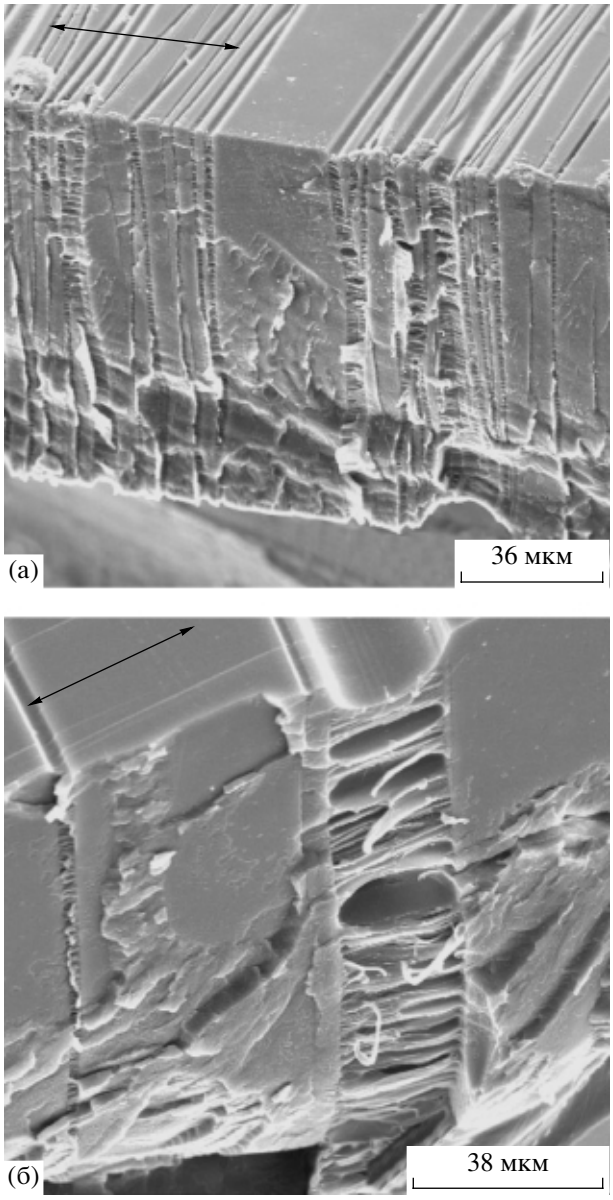


Рис. 3. Сканирующие электронные микрофотографии образца ПЭТФ, растянутого в этаноле на 50%. Здесь и далее стрелкой указано направление оси растяжения. Пояснения в тексте.

Электронная микрофотография пленки ПЭТФ, вытянутой на 50% в среде адсорбционно-активной жидкости (этанола), представлена на рис. 3. На снимках показана поверхность образца и его внутренняя структура со стороны хрупкого скола. Хорошо видно, что в условиях деформации

в полимере возникают крейзы, которые распространяются в направлении, нормальном оси приложенного напряжения, и пересекают все сечение образца (рис. 3а). На поверхности каждого крейза фибриллы, характерные для их структуры, слипаются и образуют монолитную пленку, изолирующую внутренность крейза от окружающего пространства (рис. 3б). Отметим, что в процессе удаления активной жидкости из объема крейзов возникающая на поверхности крейза тонкая пленка вогнута в направлении сердцевины образца. Тем не менее, в остальной части крейзов (кроме поверхности) фибриллы, образованные ориентированными макромолекулами, оказываются разобщенными и образуют фибриллярно-пористую структуру. Из рис. 3 также следует, что как поверхность тонких пленок, изолирующих внутренность крейзов, так и поверхность фрагментов исходного полимера между крейзами имеет ровный гладкий рельеф. Все эти морфологические особенности крейзованного ПЭТФ были выявлены и подробно описаны ранее [10, 11].

На рис. 4 представлены электронные микрофотографии образца ПЭТФ, структура которого показана на рис. 3, после его отжига при 170°C. Хорошо видно, что отжиг крейзованного полимера, сопровождающийся низкотемпературной усадкой и последующим ССУ (рис. 2), приводит также и к заметному изменению структуры образца. На поверхности крейзованной пленки достаточно острые края крейзов сглаживаются и становятся пологими и овальными. Внутренняя структура крейзов также претерпевает значительные изменения. В результате отжига фибриллярно-пористая структура крейзов выглядит менее регулярной. Фибриллы утолщаются, а структура крейзов содержит меньшую долю микропустот. Тем не менее, поверхность образца (как поверхность крейзов, так и поверхность промежутков между ними) остается ровной и гладкой.

Приведенные выше экспериментальные данные дают представление о структуре крейзованных образцов ПЭТФ до (рис. 3) и после (рис. 4) отжига. Однако они не позволяют охарактеризовать сложные структурные перестройки, происходящие при отжиге крейзованного ПЭТФ. Действительно, изменение геометрических размеров, его достаточно большая усадка и последующее удлинение должны сопровождаться существенным внутренним массопереносом под действием запасенных напряжений. Используя эти результаты, нельзя охарактеризовать указанный процесс и продемонстрировать, каким образом в процессе отжига структура полимера, представленная на рис. 3, преобразуется в структуру, показанную на рис. 4. Очевидно, что, не имея полной картины структурных перестроек, происходящих при отжиге крейзованного ПЭТФ, невозможно адекватно описать механизм наблюдаемых явлений.

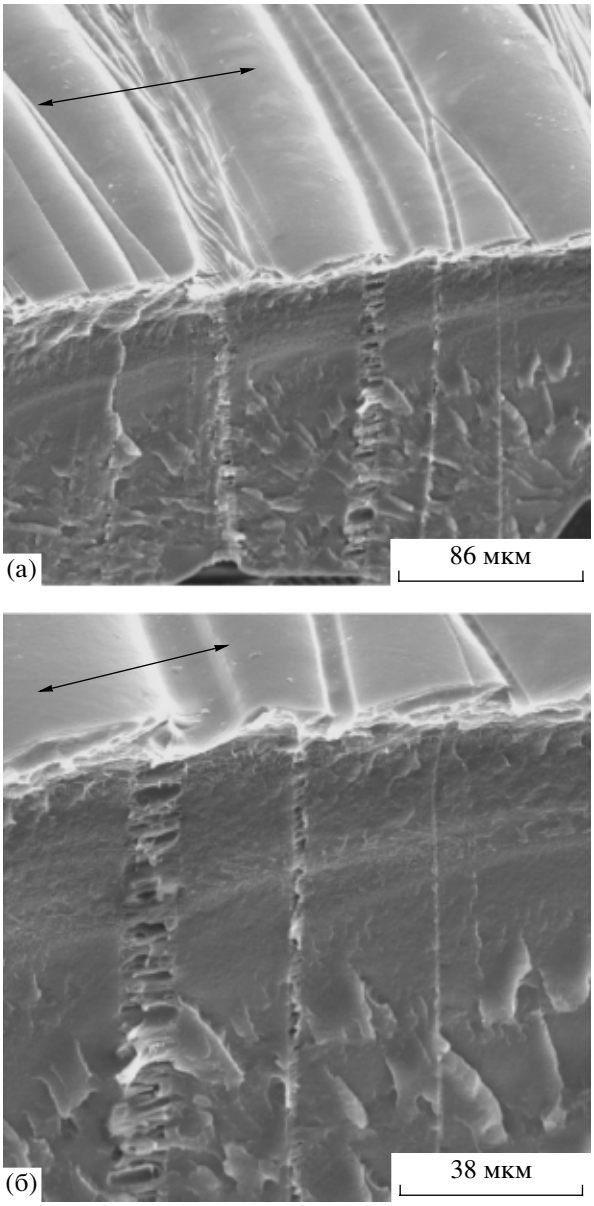


Рис. 4. Сканирующие электронные микрофотографии образца ПЭТФ, растянутого в этаноле на 50% и отожженного после этого при 170°C. Пояснения в тексте.

В недавних работах была обоснована новая универсальная микроскопическая методика выявления структурных особенностей деформации твердых полимеров [1–4]. Последовательность операций "приготовления" образцов для указанной методики достаточно проста и состоит в следующем. Перед растяжением полимера или перед его усадкой на поверхность наносят тонкое (10–15 нм) металлическое покрытие. В результате последующей деформации полимера-подложки нанесенное покрытие претерпевает структурные перестройки, однозначно связанные с процессами в полимере. С помощью электронного микроскопа легко выявить такие перестройки, которые содержат информацию о механизме деформации полимера-подложки.

Для использования описанной методики на поверхность ПЭТФ, структура которого представлена на рис. 3, наносили тонкое (10 нм) платиновое покрытие, после чего образец подвергали отжигу при 170°C. Структура полученного таким способом образца показана на рис. 5а. Нанесение тонкого металлического покрытия на поверхность крейзованного полимера перед его отжигом сильнейшим образом изменяет его морфологию (ср. рис. 3 и 5а). Во-первых, фрагменты недеформированного полимера, локализованные между крейзами, приобретают регулярный волнистый рельеф, складки которого ориентированы вдоль оси растяжения. Во-вторых, поверхность тонкой пленки, отделяющей внутреннюю структуру крейза от окружающего пространства, также оказывается покрытой регулярным волнистым микрорельефом (рис. 5б). При большем увеличении отчетливо видно (рис. 5в), что в этих областях сосуществуют складки, ориентированные как вдоль, так и нормально оси растяжения. Важно отметить, что покрывающий поверхность промежутков между крейзами регулярный микрорельеф имеет постоянный период, который составляет ~2 мкм. На рис. 5г заметно, как регулярный микрорельеф с относительно большим периодом преобразуется на границе крейза и неориентированной части полимера в регулярный микрорельеф существенно меньшего периода (~0.4 мкм).

Как было отмечено выше, изменение геометрических размеров крейзованного ПЭТФ в процессе отжига должно сопровождаться транспортом материала в объем и из объема при изменении площади поверхности. Как следует из сравнения рис. 3 и 4, указанный транспорт происходит путем диффузии полимера таким образом, что рельеф возникающей поверхности остается все время гладким. Предварительное нанесение покрытия на поверхность крейзованного полимера позволяет выявлять места и характер локализованных зон указанного массопереноса в процессе отжига, поскольку металлическое покрытие несовместимо с полимером и не может диффундировать в его объем. В результате в покрытии возникает некий рельеф, который содержит информацию о механизме структурных перестроек в полимере-подложке [12, 13].

Электронная микрофотография образца крейзованного ПЭТФ с нанесенным металлическим покрытием, подвергнутого отжигу при 48°C, представлена на рис. 5д и 5е. При этой температуре отжига в образце наблюдается только небольшая усадка (рис. 2) и на первый взгляд не происходит каких-либо морфологических изменений. Действительно, на поверхности полимера граница между крейзами и недеформированным полимером по-прежнему достаточно острая, а поверхность образца остается гладкой как на участках недеформированного полимера, так и на тонких пленках, изолирующих внутренность крейзов от окружающего пространства (рис. 5д). Однако при большом увеличении на пленках, покрывающих поверхность крейзов, удается выявить тонкие прямолинейные складки, проходящие через центральную часть крейзов (рис. 5е).

Повышение температуры отжига до 60°C делает указанные складки хорошо выраженными. В то же время поверхность фрагментов полимера, расположенных между крейзами, остается гладкой (рис. 5ж). Такие складки должны неизбежно возникать при сближении стенок крейзов, на поверхность которых нанесено тонкое покрытие. Важно отметить, что при низких температурах отжига (до 60°C) поверхность промежутков между крейзами остается гладкой и не изменяет своего рельефа. Это означает, что данная часть крейзованного полимера не участвует в общем изменении размеров образца и не является ответственной за наблюдаемую усадку. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что низкотемпературная усадка полимера связана исключительно с процессами, происходящими внутри развитых крейзов.

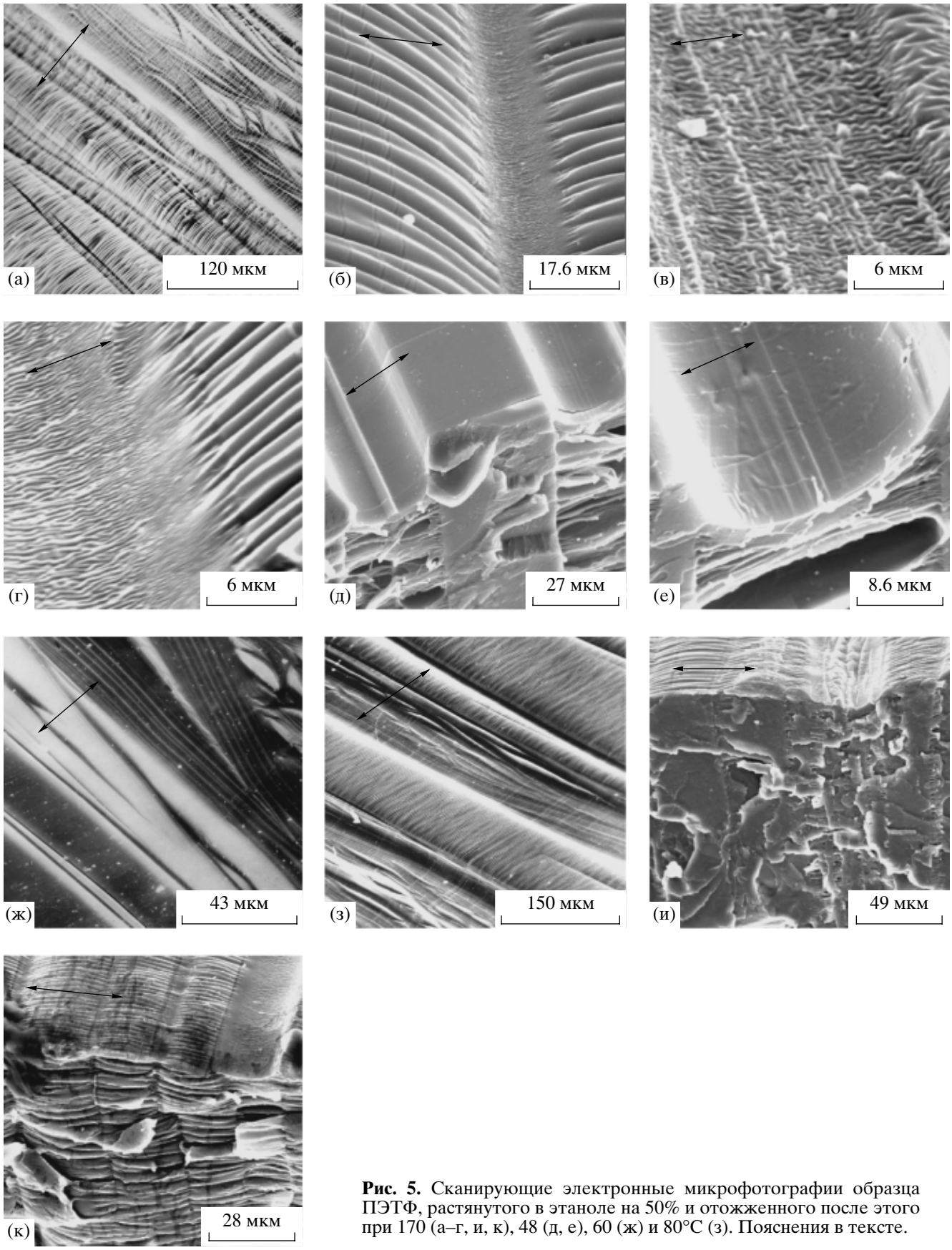


Рис. 5. Сканирующие электронные микрофотографии образца ПЭТФ, растянутого в этаноле на 50% и отожженного после этого при 170 (а–г, и, к), 48 (д, е), 60 (ж) и 80°C (з). Пояснения в тексте.

Отжиг при 80°C реализует на поверхности полимера те элементы структуры, которые наблюдаются при высокотемпературном отжиге (рис. 5з). Заметно, что появляется регулярный волнистый микрорельеф на участках полимера, локализованных между крейзами. Одновременно на поверхности крейзов также возникает регулярный микрорельеф с меньшим периодом, который сосуществует с длинными прямолинейными складками, ориентированными нормально оси растяжения.

Увеличение температуры отжига до 170°C не приводит к существенному изменению морфологических особенностей крейзованного ПЭТФ. На рис. 5и отчетливо видно, что регулярный волнистый микрорельеф покрывает всю поверхность фрагментов неориентированного полимера между крейзами. Этот экспериментальный факт свидетельствует о сжатии данных областей полимера в направлении, нормальном оси растяжения. Однако на сколе такого рельефа не наблюдается. Отсюда, тем не менее, не следует, что не происходит поперечной контракции указанных участков и в объеме полимера. Напомним, что образец, структура которого представлена на рис. 5и, был получен следующим образом. На поверхность крейзованного образца ПЭТФ наносили тонкое металлическое покрытие, после чего образец подвергали термообработке. Затем с него делали хрупкие сколы, которые исследовали в электронном микроскопе. Поскольку со стороны скола на поверхности образцов перед отжигом покрытие отсутствовало, массоперенос в этих областях не удается визуализировать. Однако если несколько изменить процедуру "приготовления" образцов, процессы, происходящие в объеме полимера, также удается визуализировать. На рис. 5к приведена микрофотография образца, имеющего температурно-силовую предысторию, полностью аналогичную предыстории образца, представленного на рис. 5и. Различие состоит в следующем. На полимер наносили покрытие не до, а после создания хрупкого скола, после чего его подвергали отжигу в том же режиме, что и образец, изображенный на рис. 5и. Хорошо видно, что в результате такой обработки регулярный рельеф возникает не только на поверхности образца, но и на его сколе, пересекающем все поперечное сечение. Это свидетельствует о том, что процесс ССУ осуществляется во всем объеме неориентированной части ПЭТФ, локализованной между крейзами.

Попытаемся с помощью полученных данных представить себе картину структурных перестроек, сопровождающих отжиг крейзованного ПЭТФ. Микроскопические данные, показанные на рис. 5д, 5е и 5ж, свидетельствуют о том, что усадка крейзованного ПЭТФ ниже его температуры стеклования обусловлена процессами, происходящими в объеме крейзов. Важно отметить, что усадка происходит в температурном интервале значительно ниже температуры стеклования блочного ПЭТФ (рис. 2). Необычное структурно-механическое и, в частности, термомеханическое поведение крейзованных полимеров неоднократно наблюдали и ранее.

Существует много указаний на то, что свойства крейзованных полимеров существенно отличаются от свойств обычных ориентированных полимеров [14]. Впервые на это обстоятельство обратили внимание авторы работы [15]. Они показали, что крейзованный ПК имеет весьма низкий модуль упругости, а также высокую обратимую деформацию по сравнению с исходным полимером. Они объяснили необычное механическое поведение крейзованного ПК на основе модели крейза как открытопористой структуры [16] и пришли к следующему выводу: молекулярная подвижность в крейзе значительно выше, чем в блоке, благодаря близости к поверхности. На высокую молекулярную подвижность полимера в структуре крейзов указывают и данные работы [17], в которой было показано, что при отжиге крейзованного ПС ниже его T_c наблюдается не просто смыкание стенок крейзов, но и монолитизация полимера, т.е. имеет место залечивание межфазных границ. Отсюда следует, что аномально высокая молекулярная подвижность действительно реализуется в фибриллах крейзов.

Наконец, можно привести данные работы [18], в которой инициировали крейзы в тонких пленках ПС, фиксировали их размеры и измеряли расстояние между фибриллами и диаметр фибрилл в трансмиссионном электронном микроскопе. Показано, что в таких условиях индивидуальные фибриллы слипаются в протяженные пучки, образуя толстые "вторичные" фибриллы, расстояние между которыми больше, чем между исходными фибриллами. Эти изменения сопровожда-

лись коалесценцией (слиянием) фибрилл, и через 750 ч отдельные фибриллы различать не удавалось. Ясно, что наблюдаемые структурные перестройки требуют высокой подвижности молекулярных цепей при значительно более низкой температуре, чем T_c блочного полимера.

Необычные термомеханические свойства крейзованных полимеров можно легко объяснить снижением T_c в высокодисперсном ориентированном материале крейзов в полном соответствии с экспериментальными данными, полученными в последнее десятилетие [19, 20]. В этих работах было показано, что в тонких пленках и тонких поверхностных слоях (десятки, сотни нанометров) блочных полимеров имеет место повышенное по сравнению с блоком крупномасштабное молекулярное движение, которое настолько интенсивно, что благодаря ему поверхностные слои блочных полимеров имеют существенно более низкую T_c по сравнению с блочным полимером. Более того, некоторые авторы [21, 22] полагают, что все стеклообразные полимеры при комнатной температуре покрыты тончайшим слоем "расстеклованного" каучукоподобного материала.

Оценки показывают [23], что при типичном диаметре фибриллы 10 нм эта фибрилла содержит не более 10 цепей. Отсюда следует, что все взаимно ориентированные макромолекулы в фибриллах крейзов находятся по сути в поверхностном слое и имеют пониженную температуру стеклования по сравнению с блочным полимером. Поскольку температура стеклования зависит от удаленности макромолекул от поверхности [24–26], фибриллизованный материал крейзов имеет пониженную и "размазанную" в область низких температур T_c. Итак, низкотемпературная усадка крейзованных стеклообразных полимеров обусловлена энтропийным сокращением фибрилл, соединяющих края крейзов, при достижении их локальной температуры стеклования. Как следует из рис. 5д, 5е и 5ж, примененная микроскопическая методика отчетливо регистрирует низкотемпературную усадку ПЭТФ, которая связана с процессами, происходящими в крейзах.

Рассмотрим теперь возможные причины ССУ крейзованного ПЭТФ. Важно отметить (рис. 2), что низкотемпературная усадка крейзованного ПЭТФ прекращается примерно в области его температуры стеклования и сменяется ССУ. Прекращение усадки во время отжига, видимо, объясняется началом кристаллизации ориентированного фибриллизованного материала в крейзах ПЭТФ. Аналогичным образом ведет себя и ПЭТФ, ориентированный на воздухе с образованием шейки (рис. 2, кривая *1*). Указанные явления обусловлены тем обстоятельством, что "холодная" кристаллизация ПЭТФ резко облегчается при его ориентации [27, 28].

Электронно-микроскопические данные, представленные на рис. 4 и 5з–5к, позволяют предположить, что ССУ крейзованного ПЭТФ связано с вовлечением в процесс общего изменения геометрических размеров полимера его участков, локализованных между крейзами. Действительно, начиная с температуры отжига ~70°C, т.е. практически с достижения T_c блочного ПЭТФ, возникает регулярный волнистый рельеф на участках полимера, расположенных между крейзами (рис. 5з). Появление такого рельефа свидетельствует о сжатии полимера-подложки в направлении, нормальном оси его растяжения. Одновременно с образованием рельефа на указанных участках полимера возникает аналогичный рельеф и на поверхности крейзов (рис. 5б, 5в). Однако период этого рельефа оказывается почти на порядок меньше. Последнее обстоятельство свидетельствует, в частности, о том, что модуль полимера, покрывающего поверхность крейзов, существенно выше, чем модуль неориентированного расстеклованного ПЭТФ, локализованного между крейзами. Последний вывод совершенно не очевиден и демонстрирует важные достоинства использованной микроскопической методики [1–4].

Тем не менее, вопрос о движущих силах ССУ остается открытым. Необходимо отметить, что само явление ССУ известно достаточно давно и было обнаружено при исследовании структурно-механического поведения ряда кристаллизующихся полимеров [29–31]. В частности, явление ССУ неоднократно наблюдали и для ПЭТФ, подвергаемого различным температурно-силовым воздействиям. Так, аномальное поведение при отжиге ориентированного волокна ПЭТФ было сообщено ранее [32]. Авторы нашли, что после 1 с выдерживания при 220°C образец усел на 41%, в то время как через 20 мин его усадка была только 34%. Это соответствует удлинению 14% с увели-

чением времени отжига. Наоборот, в работе [33] наблюдали удлинение ориентированного волокна ПЭТФ с возрастанием температуры отжига. Однако в обоих случаях общая длина после термообработки говорит скорее об усадке, чем об удлинении. В работе [34] исследовали деформационно-оптические свойства аморфного волокна ПЭТФ и отмечали условия отжига, при которых волокно показывало увеличение длины. Они наблюдали также и соответствующий рост ДЛП при удлинении. Заметное увеличение длины при отжиге ПЭТФ, ориентированного выше его T_c, обнаружено в работах [6, 7, 35].

В большинстве цитированных исследований явление ССУ описывается без предположений относительно его механизма. Наиболее обоснованной кажется точка зрения Bosley [36], который предполагает, что ССУ обусловлено ориентационной кристаллизацией полимера. Согласно его модели, перед тепловой обработкой полимер должен быть слегка ориентирован, вследствие чего в его объеме присутствует некоторое количество ориентированных зародышей кристаллизации. При отжиге такой системы кристаллизация, начинающаяся на этих зародышах, приводит к состоянию, при котором сегменты аморфных цепей испытывают осевое сжатие, в результате чего образец удлиняется.

Близкая по смыслу интерпретация явления ССУ в крейзованных полимерах предлагается в работах [37, 38]. Показано, что ССУ можно реализовать не только нагреванием крейзованного полимера, но и другими видами воздействия, инициирующими его кристаллизацию, например набуханием полимера в растворителе [37] или радиационным разогревом при облучении полимера электронами высоких энергий [38]. Сам эффект ССУ в указанных работах объясняли ориентированной кристаллизацией ПЭТФ в переходных слоях между крейзами и неориентированной частью полимера.

Используемая нами микроскопическая методика позволяет уточнить картину структурных перестроек, сопровождающих ССУ. Принципиальным является вывод настоящей работы о том, что ориентационная кристаллизация, начинаясь на ориентированных зародышах, локализованных на границе крейза и неориентированной части полимера, распространяется на весь его объем. Действительно, данные, представленные на рис. 5и, 5к, свидетельствуют о том, что происходит общая контракция неориентированной части полимера, а не только его граничных областей. Именно неориентированная часть полимера, точнее процессы ориентационной кристаллизации, имеющие место в этой части крейзованного образца, являются ответственными за наблюдаемое явление ССУ. Неудивительно поэтому, что, увеличивая степень вытяжки полимера в ААС, т.е. уменьшая долю неориентированной части полимера в крейзованном образце, можно сначала уменьшить эффект ССУ, а потом и вовсе его подавить [9].

Важную роль процессов, происходящих в неориентированных участках крейзованного ПЭТФ, подтверждают и данные световой микроскопии образцов, содержащих малое число крейзов. С этой целью пленку ПЭТФ растягивали в ААС на небольшую величину (3–5%) и высушивали с фиксированными размерами. Тогда в полимере возникает относительно небольшое число крейзов, что позволяет проследить за их эволюцией в процессе отжига. На рис. 6 представлены световые микрофотографии, полученные с одного участка крейзованного образца ПЭТФ в процессе отжига. Хорошо видно, что в таких условиях в полимере действительно возникает небольшое число крейзов, расположенных на больших расстояниях друг от друга (десятки–сотни микрон). Благодаря своей пористой структуре крейзы отчетливо выявляются в прозрачной пленке ПЭТФ (рис. 6а).

При нагревании образца до 70°C видно, что начинается уширение крейзов (рис. 6б). Толщина каждого из них увеличивается в 2–3 раза. Анализ микроскопических данных позволяет предположить, что наблюдаемое уширение связано с процессом ориентированной кристаллизации. Закристаллизованный ПЭТФ имеет непрозрачный молочно-белый цвет, что и создает впечатление об уширении каждого крейза. На самом деле такой оптический эффект связан с тем, что кристаллизация распространяется путем продвижения фронта кристаллизованного (непрозрачного) полимера вглубь образца от стенки каждого крейза, на границе с которым ориентированный материал крейза соприкасается с неориентированным блочным полимером. Отчетливо видно, что рост

происходит в направлении оси растяжения полимера (нормально оси каждого крейза).

Указанный процесс завершается при ~95°C. К этому моменту фронт ориентированной кристаллизации распространяется в блочный полимер на многие десятки микрон. Однако процесс кристаллизации прекращается, поскольку, видимо, начинается постепенная разориентация полимера во фронте на границе аморфный блочный полимер–полимер, закристаллизованный в ориентированном состоянии. Удалившись на столь большое расстояние от зародышей ориентированной кристаллизации, полимер о них "забывает", и кристаллизация прекращается. Это связано с хорошо установленным фактом, что кристаллизация аморфного ПЭТФ резко облегчается при его молекулярной ориентации [27, 28]. В то же время при 95°C кристаллизация неориентированного ПЭТФ практически не наблюдается, в связи с чем области ПЭТФ, закристаллизованного в ориентированном состоянии, отчетливо выявляются на фоне неориентированного аморфного ПЭТФ (рис. 6в).

Важно отметить, что в местах близкого расположения крейзов отдельные фронты ориентированной кристаллизации соприкасаются, и в этих областях полимер полностью переходит в ориентированное кристаллическое состояние (рис. 6в). Возвращаясь к структуре образцов ПЭТФ, демонстрирующих ССУ (рис. 3), отметим, что количество крейзов в них неизмеримо выше, чем в образце, представленном на рис. 6. Естественно, что при этом расстояния между индивидуальными крейзами малы (~5–50 мкм) и легко преодолеваются фронтом ориентированной кристаллизации. В результате весь материал блочного ПЭТФ, расположенный между крейзами, оказывается закристаллизованным в ориентированном состоянии. Именно ориентированная кристаллизация блочного ПЭТФ и является движущей силой ССУ.

Итак, общую картину структурных перестроек, сопутствующих отжигу крейзованного ПЭТФ, можно представить следующим образом. Как было отмечено выше, при отжиге крейзованного ПЭТФ вначале наблюдается его общая усадка, обусловленная процессами, происходящими в объеме крейзов. Ее отражением является возникновение складок вдоль оси каждого крейза. Однако такая усадка не может быть полной из-за кристаллизации ориентированного полимера в объеме крейзов. В результате кристаллизации возникает ситуация, при которой ориентированный и закристаллизованный материал крейзов граничит с блоками неориентированного исходного ПЭТФ. Другими словами, создается ситуация, при которой ориентированные зародыши кристаллизации во множестве мест соприкасаются с неориентированным полимером. Закристаллизованный материал крейзов ориентирован, очевидно, вдоль направления растяжения поли-

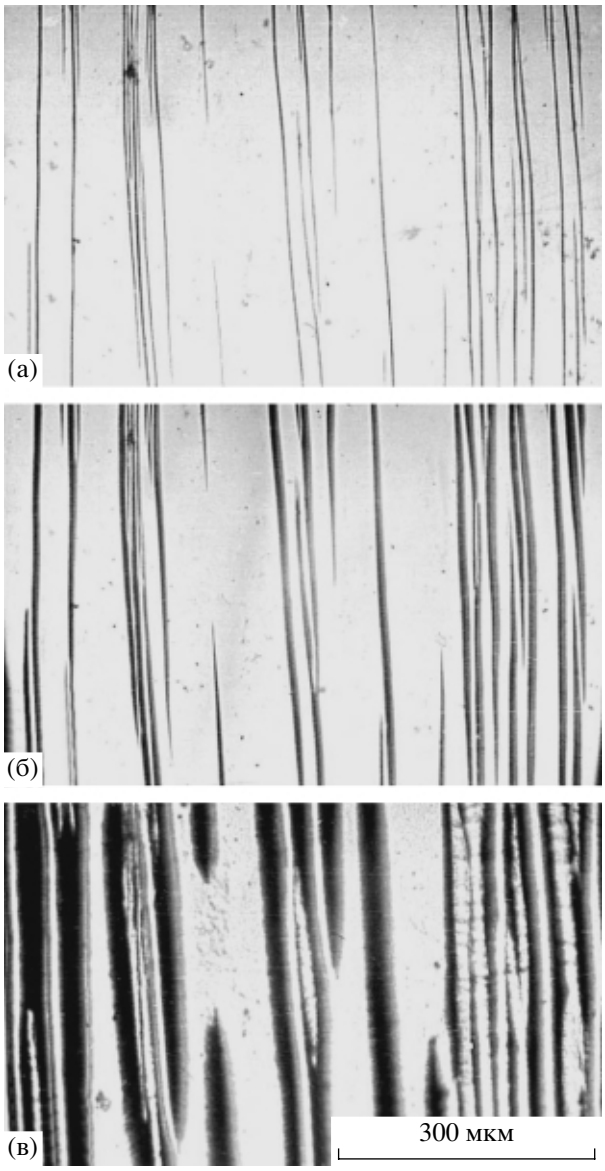


Рис. 6. Световые микрофотографии крейзованных образцов ПЭТФ до отжига (а), после отжига при 70 (б) и 95°C (в). Ось растяжения горизонтальна.

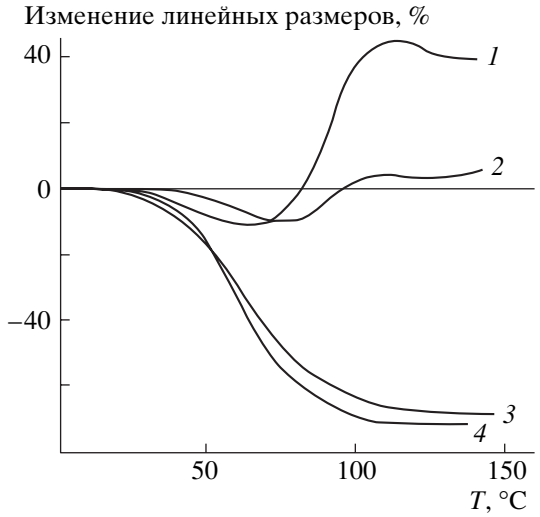


Рис. 7. Термомеханические кривые аморфного ПЭТФ, вытянутого в этаноле на 50% (*1*), а также предварительно отожженного при 100 (*2*), 110 (*3*) и 170°C (*4*) и после этого вытянутого в этаноле на 50%.

мера, что диктует направление последующей ориентированной кристаллизации в блоках ПЭТФ, расположенных между крейзами. Естественно, что, как только температура отжига достигает температуры стеклования блочного ПЭТФ, т.е. когда блочный полимер получает достаточную молекулярную подвижность, начинается его ориентационная кристаллизация. В результате этого блоки неориентированного полимера, расположенные между крейзами, удлиняются в направлении оси растяжения полимера, и, как следствие, происходит контракция образца в нормальном направлении. Общее сжатие образца при ССУ приводит также к контракции областей, занятых крейзами, в результате чего на их поверхности также возникает волнистый регулярный рельеф.

Согласно представленным данным и концепции Bosley, явление ССУ обусловлено процессами ориентационной кристаллизации в блоках исходного ПЭТФ. Если это так, то приведенное объяснение явления ССУ можно легко проверить экспериментально. Действительно, ПЭТФ легко кристаллизуется при отжиге выше его температуры стеклования, что неизбежно отражается на структуре и свойствах. Другими словами, возникает простая возможность проверки влияния процессов кристаллизации, происходящих в неориентированных фрагментах ПЭТФ между крейзами, на явление ССУ. С этой целью крейзингу подвергали образцы ПЭТФ, предварительно отожженного при различных температурах. После этого были изучены термомеханические свойства крейзованных образцов ПЭТФ. Полученные данные представлены на рис. 7. Хорошо видно, что отжиг сильнейшим образом влияет на термомеханическое поведение крейзованного ПЭТФ. В то время как неотожженный образец показывает значительное ССУ, отжиг при температуре 100°C уменьшает его величину в несколько раз. Дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к полному подавлению ССУ. Начиная с температуры предварительного отжига 110°C, крейзованные образцы ПЭТФ только претерпевают усадку.

Рассмотрим, каким образом предварительный отжиг ПЭТФ влияет на морфологию крейзованных образцов и какие структурные перестройки позволяет выявить микроскопическая методика [1–4] в процессе их отжига. Предварительный отжиг полимера при 100°C не приводит к существенным изменениям в морфологии крейзованных образцов. Как и ранее (ср. рис. 3а, 3б и рис. 8а), в полимере возникают крейзы, которые пронизывают все сечение полимера в направлении, нормальном оси разрывного напряжения. На поверхности каждого крейза возникает тонкая пленочка, изолирующая его внутренность от окружающего пространства. Поверхность этой пленки остается гладкой и вогнутой в объем полимера. Гладкой остается и поверхность недеформированных фрагментов полимера, локализованных между крейзами. В объеме крейза сохраняется фибриллярно-пористая структура.

Повышение температуры отжига до 110°C приводит к заметным изменениям в структуре крейзованных образцов ПЭТФ (рис. 8б). На поверхности и в объеме образца, как и ранее, отчетливо видны крейзы, пересекающие все его сечение. Однако при внимательном изучении можно заметить некоторые изменения в структуре крейзов. Пластически деформированный материал, характерный для их структуры, содержит значительно меньшее количество микропустот, выявляемых с помощью электронного микроскопа (ср. рис. 3 и 8б).

И, наконец, предварительный отжиг ПЭТФ при 140°C вызывает еще большие изменения в

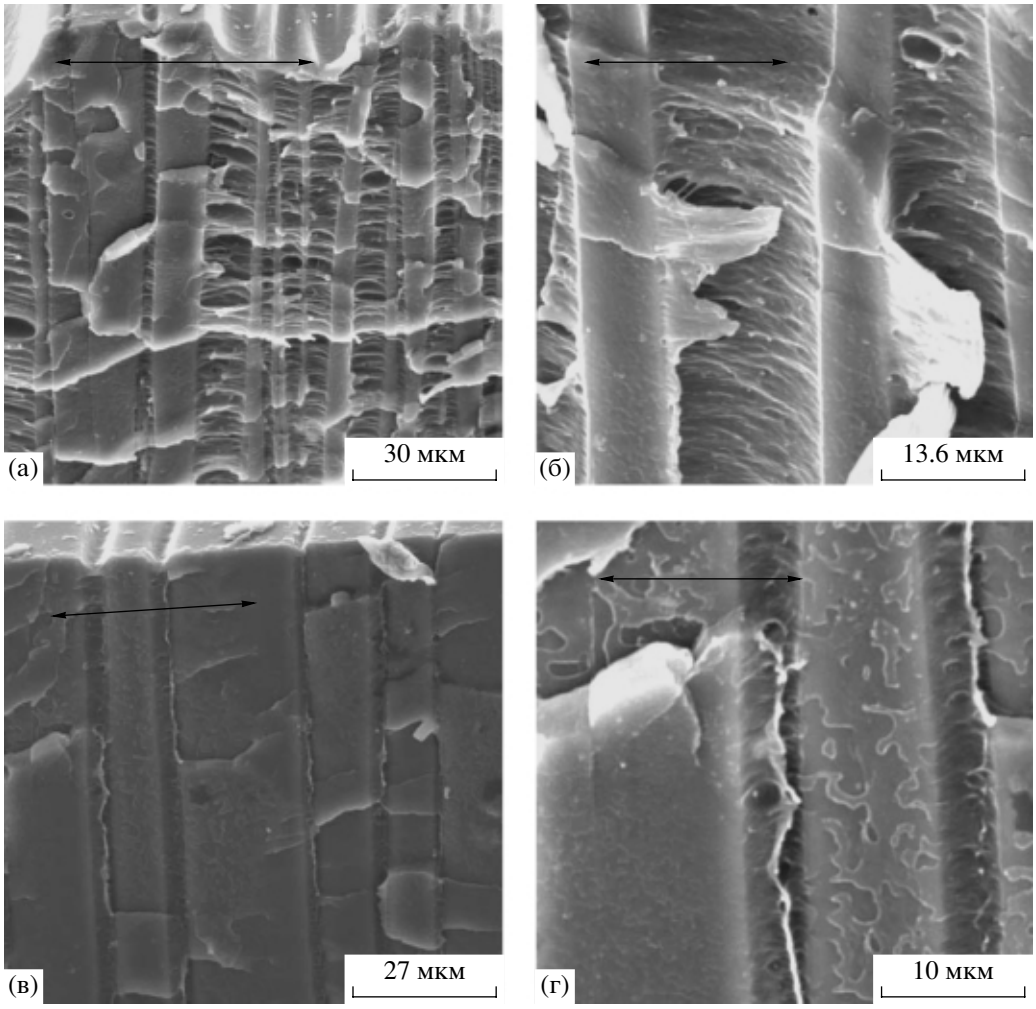


Рис. 8. Сканирующие электронные микрофотографии образцов ПЭТФ, растянутых в этаноле на 50%. Перед деформацией полимер отжигали при 100 (а), 110 (б) и 140°C (в, г).

структуре крейзованных образцов. Из рис. 8в следует, что в таких образцах все крейзы имеют примерно равную и небольшую ширину. При больших увеличениях видно, что в таких крейзах характерная фибриллярно-пористая структура (рис. 8г) не выявляется. Внутри крейзов наблюдаются области пластически деформированного полимера, содержащие хаотически расположенные микропустоты нерегулярной формы.

Рассмотрим теперь, какие изменения в структуру крейзованных образцов вносит их отжиг. Как и ранее, на поверхность образцов перед отжигом наносили тонкое (10 нм) металлическое покрытие. На рис. 9 представлена структура образцов после их отжига при 170°C. Крейзованный ПЭТФ, предварительно отожженный при 100°C, проявляет ССУ, хотя и значительно в меньшей степени, чем неотожженный полимер (рис. 7). Тем не менее, как следует из рис. 9а, отжиг при 170°C вызывает в полимере структурные перестройки, характерные для ПЭТФ, подвергнутого ССУ. Поверхность фрагментов блочного полимера между крейзами покрывается регулярным волнистым рельефом, поверхность пленок, закрывающих крейзы, покрывается и регулярным волнистым рельефом с малым периодом, и нормально расположенными к нему складками (рис. 9б).

Существенные изменения наблюдаются в структуре образцов, предварительно отожженных при 110°C (рис. 9в). В этом случае поверхность фрагментов блочного полимера между крейзами остается гладкой, что свидетельствует о подавлении ССУ и в полной мере соответствует

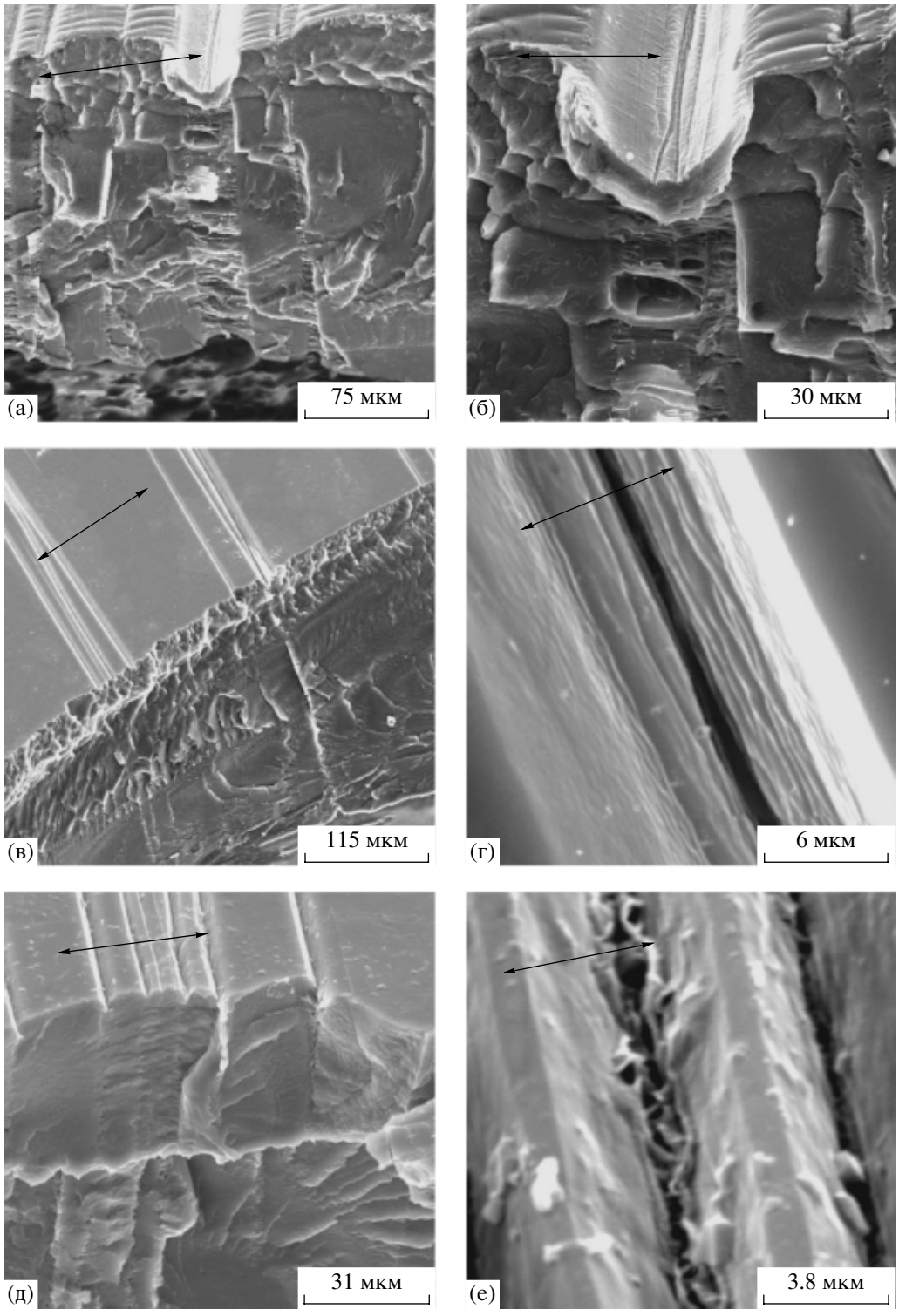


Рис. 9. Сканирующие электронные микрофотографии крейзованных образцов ПЭТФ, отожженных при 170°С. Перед деформацией полимер отжигали при 100 (а, б), 110 (в, г) и 140°С (д, е).

данным рис. 7. В то же время пленки на поверхности крейзов содержат хорошо выявляемые складки, которые возникают в покрытии в процессе усадки материала крейзов (рис. 9г).

Аналогичное поведение демонстрируют крейзованные образцы ПЭТФ, подвергнутого предварительному отжигу при 140°С. Как и в предыдущем случае, поверхность фрагментов блочного

полимера между крейзами остается гладкой (рис. 9д), а пленки на поверхности крейзов содержат хорошо выраженные складки, направленные вдоль оси крейзов (рис. 9е).

Таким образом, полученные данные полностью подтверждают сделанное выше предположение о механизме структурных перестроек, сопровождающих отжиг крейзованного ПЭТФ. Предварительная кристаллизация ПЭТФ полностью подавляет явление ССУ, что естественно, поскольку в его основе лежит ориентационная кристаллизация. Сделанные выводы о механизме структурных перестроек, сопровождающих отжиг крейзованного ПЭТФ, основаны на прямых микроскопических данных, что показывает эффективность разработанной ранее [1–4] методики препарирования образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф.* // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 5. С. 644.
2. *Волынский А.Л., Кечекьян А.С., Гроховская Т.Е., Люлевич В.В., Баженов С.Л., Озерин А.Н. , Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 615.
3. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 449.
4. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Люлевич В.В., Ярышева Л.М., Большакова А.В., Кечекьян А.С., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 247.
5. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кулебякина А.И., Большакова А.В., Ярышева Л.М., Панчук Д.А., Ефимов А.В., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 5. С. 823.
6. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Лебедева О.В., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 5. С. 834.
7. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Бакеев Н.Ф.* // Докл. РАН. 2005. Т. 400. № 4. С. 487.
8. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Герасимов В.И., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 1. С. 201.
9. *Волынский А.Л., Алескеров А.Г., Гроховская Т.Е., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 2114.
10. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984.
11. *Volynskii A.L., Bakeev N.F.* Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995. P. 410.
12. *Волынский А.Л., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф.* // Рос. хим. журн. (ЖВХО им. Д.И. Менделеева). 1998. Т. 42. № 3. С. 57.
13. *Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Bakeev N.F.* // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. P. 547.
14. *Passaglia E.* // J. Phys. Chem. Solids. 1987. V. 48. № 11. P. 1075.
15. *Kambour R.P., Kopp R.W.* // J. Polym. Sci. A-2. 1969. V. 7. P. 183.
16. *Gent A.N., Thomas A.G.* // J. Appl. Polym. Sci. 1959. V. 1. P. 10.
17. *Wool R.P., Oconnor K.M.* // Polym. Eng Sci. 1981. V. 21. № 14. P. 970.
18. *Yang A.S.M., Kramer E.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. P. 1353.
19. *Forrest J.A., Dalnoki-Veress K.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2001. V. 94. P. 167.
20. *Forrest J.A.* // Eur. Phys. J. E. 2002. V. 8. P. 261.
21. *Kajiyama T., Tanaka K., Satomi N., Takahara A.* // Sci. Technol. Adv. Mater. 2000. V. 1. P. 31.
22. *Boiko Y.M., Prudhomme R.E.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 19. P. 6620.
23. *Berger L.L., Sauer B.B.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 8. P. 2096.
24. *Kajiyama T., Tanaka K., Takahara A.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 9. P. 3482.
25. *Tanaka K., Takahara A., Kajiyama T.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 21. P. 6626.
26. *Hyun J., Aspens D.E., Cuomo J.J.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 8. P. 2396.
27. *Busiko V., Corradini P., Riva F.* // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1980. V. 1. P. 423.
28. *Годовский Ю.К.* Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
29. *Smith W.H., Sayior C.P.J.* // Res. Natl. Bur. Stand. 1938. V. 21. P. 257.
30. *Mandelkern L., Roberts D.E., Diorio A.F., Posner A.S.* // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 4148.

31. *Фоменко Б.А., Перепечкин Л.П., Васильев Б.В., Наймарк Н.И.* // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 9. С. 1971.

32. *Oswald H.J., Turi E.A., Harget P.J., Khanna Y.P.* // J. Macromol. Sci., Phys. 1977. V. 13. P. 231.

33. *Liska E.* // Kolloid-Z. Z. Polym. 1973. B. 251. S. 1028.

34. *Pinnock P., Ward I.M.* // Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. P. 308.

35. *Pereira J.R.C., Porter R.S.* // Polymer. 1984. V. 25. № 6. P. 877.

36. *Bosley D.E.J.* // J. Polym. Sci. C. 1967. V. 20. P. 77.

37. *Синевич Е.А., Праздничный А.М., Тихомиров В.С., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1697.

38. *Синевич Е.А., Праздничный А.М., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 293.

Visualization of Structural Rearrangements during Annealing of Solvent-Crazed Poly(ethylene terephthalate)

A. L. Volynskii, T. E. Grokhovskaya, A. I. Kulebyakina, A. V. Bol'shakova, and N. F. Bakeev

Faculty of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

e-mail: volynskii@mail.ru

Abstract—A direct microscopic procedure is used for studying structural rearrangements during the annealing of PET samples after solvent crazing. Solvent-crazed PET samples experience shrinkage even at room temperature, which is provided by processes taking place in crazes. This shrinkage is observed at temperatures up to the glass transition temperature of PET and proceeds via drawing together of crack walls. Once the glass transition temperature is attained during annealing, the spontaneous self-elongation of the polymer sample occurs. The mechanism of this phenomenon is proposed. The low-temperature shrinkage of the polymer sample is related to the entropy contraction of highly dispersed material in crazes that has a lower glass transition temperature as compared with that of the bulk polymer. This shrinkage cannot be complete due to crystallization of the oriented polymer in the volume of crazes. As a result of crystallization, the oriented and crystallized polymer in crazes coexists with the regions of the unoriented initial PET. As the annealing temperature approaches the glass transition temperature of the bulk PET, its strain-induced crystallization takes place. As a result, the regions of the unoriented polymer between crazes are elongated along the direction of tensile drawing, and the sample experiences contraction in the normal direction.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 7, с. 1239–1249

УДК 541.64:539.199

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

© 2007 г. А. В. Максимов*, Г. М. Павлов**

**Череповецкий государственный университет*
162600 Череповец, пр. Луначарского, 5

***Институт физики им. В.А. Фока*
Санкт-Петербургского государственного университета
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

Поступила в редакцию 07.09.2006 г.
Принята в печать 26.02.2007 г.

Для описания спонтанной упорядоченности фрагментов цепных молекул вблизи поверхности, наблюдаемой в пленках полимеров, используется многоцепочечная модель, в которой учитываются локальные внутри- и межцепные ориентационные взаимодействия сегментов цепей и поперечные флуктуации их ориентации вблизи состояния полного планарного ориентационного порядка в слоях. Упаковка цепей в плоскоупорядоченное состояние возможна лишь при значении параметра межцепных взаимодействий $b = 2K_2/k_БT > b_c$. Величина b_c уменьшается с ростом жесткости цепей (параметра $a = 2K_1/k_БT$). Теоретическая зависимость предельного значения параметра квадрупольного ориентационного порядка S_0 от длины статистического сегмента Куна $A = 2a$ достаточно хорошо описывает экспериментальные данные, полученные при исследовании пленок полимергомологов (полисахаридов) методом наклонного поляризованного луча, при значении параметра межцепных взаимодействий $b = 1.75$. Из соответствия теоретических и экспериментальных зависимостей параметра ориентационного порядка и коэффициента ДЛП от числа слоев рассчитано значение толщины одного монослоя ($d \cong 10$ нм) в пленках некоторых полисахаридов.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные пленки представляют большой научный и технологический интерес, связанный с их многочисленными применениями. В современных технологиях, например, они служат для защиты поверхностей, используются как адгезивы, мембраны, материалы для литографической промышленности и т.д. [1–3]. Полимерные пленки проявляют свойства, отличные от свойств полимеров в блоке, и поэтому находятся в фокусе многих экспериментальных и теоретических исследований [1–6]. Одна из центральных идей при изучении и интерпретации свойств полимерных пленок состоит в предположении о большей упорядоченности фрагментов полимерных молекул вблизи поверхности.

В физике полимеров пленками называют как слоистые структуры толщиной в сотни микрон, так и мономолекулярные пленки Ленгмюра–Блоджетт [1–3]. Промежуточное (по толщине) положение занимают трехмерные полислои, состоящие из нескольких мономолекулярных слоев (порядка 10), способных образовывать при определенных условиях, например, структуры смектического типа. Трехмерные упорядоченные слоевые структуры наблюдают также в биомембранах, *н*-парафинах, сегментированных полиуретанах [7–9]. Так, в концентрированных растворах и расплавах гребнеобразных полимеров, образующих надмолекулярные смектические ЖК-структуры [9], основные цепи располагаются в плоскости слоя, а линейные боковые фрагменты ориентированы перпендикулярно к ним. Подобные фрагменты в некоторых случаях способны входить в упорядоченную "квазирешетку" практически без искажений [10].

Существует большое число полимерных систем, представляемых в виде квазидвумерных (слоевых) структур, в которых взаимодействия элементов внутри слоя существенно более сильные, чем взаимодействия между элементами, принадлежащими разным слоям. К таким системам

E-mail: a_v_maximov@mail.ru (Максимов Андрей Владимирович).

относятся, например, полиимиды, обладающие высокой термостойкостью. Рентгенографические исследования некоторых типов полиимидов показывают, что в кристаллических областях основные цепи макромолекул уложены практически параллельно, а пиромеллитимидные и фениленовые циклы различных макромолекул образуют слои с паркетной или иной укладкой внутри слоя [11]. Конформационные расчеты приводят к выводу, что циклы, принадлежащие одному слою, слабо взаимодействуют с циклами соседних слоев, а структура слоя и заторможенное вращение циклов в основном определяются взаимодействиями циклических групп внутри одного слоя [12]. Другой пример – поликарбонаты в стеклообразном состоянии. Предполагается, что в этих полимерах существуют слоевые домены со сравнительно регулярной квазикристаллической упаковкой, в которых участки цепей расположены параллельно друг другу, а основные препятствия для вращения фенильных колец вокруг связей C–C обусловлены взаимодействиями друг с другом в плоскости, перпендикулярной оси ориентации молекулярных остовов [13]. Для таких систем характерна параллельная укладка длинных осей молекул, а короткие оси либо ориентированы хаотически в плоскости, перпендикулярной к длинной оси, либо образуют упорядоченную структуру, в которой возможен переход типа порядок–беспорядок. Поэтому структура и молекулярная динамика указанных систем могут быть описаны в рамках чисто двумерных моделей [14–16] или трехмерной модели планарных цепей [17–19].

Одним из информативных методов изучения упорядоченности фрагментов макромолекул в пленках и мембранах является метод наклонного поляризованного луча [20, 21], основанный на измерении спонтанного ДЛП, обнаруживаемого в полимерных пленках, полученных из растворов путем свободного испарения растворителя (без наложения дополнительных физических полей). Спонтанное ДЛП пленок может менять величину и знак в зависимости как от химического строения повторяющегося звена полимера, так и от характера ориентации анизодиаметрических фрагментов макромолекул вблизи поверхности в результате различных взаимодействий с подложкой системы полимер–растворитель. Феноменологическая теория Черкасова–Витовской–Бушина [20] позволяет разделить структурный и ориентационный вклады в величину спонтанного ДЛП. В дальнейшем была предложена слоевая модель пленки, объясняющая эффект насыщения спонтанного ДЛП с увеличением толщины пленки [22]. На примере рядов полисахаридов и сульфатированных фенилсодержащих полимеров было показано, что степень ориентационного порядка анизодиаметрических фрагментов макромолекул однозначно связана с такой структурно-конформационной характеристикой макромолекул, как длина их статистического сегмента (сегмента Куна) или персистентная длина. Экспериментальные значения параметра квадрупольного ориентационного порядка в поверхностных слоях для исследованных полимеров отрицательные [23–25]. Это свидетельствует о том, что фрагменты макромолекулярных цепей образуют в поверхностных слоях планарный ориентационный порядок, т.е. ориентируются преимущественно параллельно поверхности пленок.

Модель планарных цепей [17–19] можно использовать для описания ориентационно упорядоченного состояния только жесткоцепных полимеров, в которых цепи расположены практически в плоскости слоев. Вместе с тем в поверхностных слоях полимеров с проявляющейся равновесной гибкостью фрагменты молекулярных цепей могут находиться также вне этих плоскостей.

Цель настоящей работы – исследование теоретических зависимостей параметра ориентационного порядка от термодинамической жесткости полимерных цепей, а также коэффициента ДЛП от толщины пленки. Для этого будет рассмотрена модель, в которой сегменты цепей могут отклоняться от направления планарного ориентационного порядка.

МОДЕЛЬ

В модели планарных цепей [17–19] предполагается, что N_2N_3 полимерных цепей, каждая из которых состоит из N_1 жестких сегментов длиной l, меньших статистического сегмента, полностью расположены в плоскости слоев и образуют трехмерную упорядоченную "квазирешетку" (на рис. 1 N_2 и N_3 – число цепей вдоль каждого из направлений поперечного сечения системы цепей). Положение жесткого сегмента цепи в "квазирешетке" определяется набором трех чисел $(n_1, n_2, n_3) \equiv \mathbf{n}$.

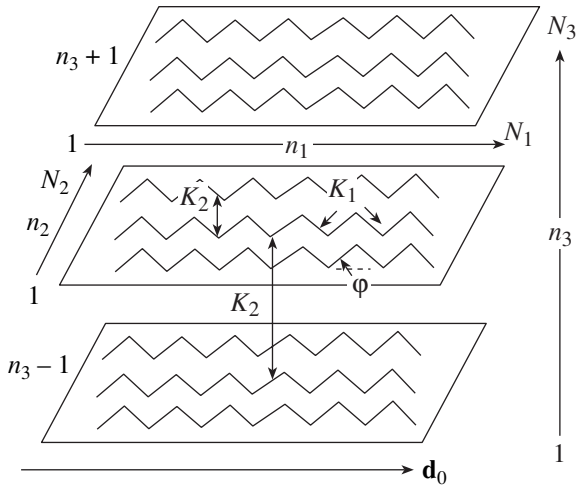


Рис. 1. Многоцепная модель трехмерной упорядоченной полимерной системы из N_3 слоев. Пояснения в тексте.

Индекс n_1 отсчитывается вдоль контурной длины выделенной цепи, равной $N_1 l$: $n_1 = 1, \ldots, N_1$, а индексы n_2 и n_3 нумеруют соседние сегменты разных цепей: $n_2 = 1, \ldots, N_2$; $n_3 = 1, \ldots, N_3$. Состояние полного планарного ориентационного порядка в слоях характеризуется единичным вектором $\mathbf{d}_0$ (соответствует направлению директора в жидком кристалле). Угол φ характеризует ориентацию сегментов цепей относительно направления $\mathbf{d}_0$. В модели планарных цепей [17–19] энергетическая константа K_1 описывает внутрицепные ориентационные взаимодействия и связана с термодинамической жесткостью цепи на изгиб, константа K_2 – межцепные ориентационные взаимодействия в слоях и между слоями (рис. 1).

Рассмотрим несколько иную модель, в которой ориентация сегментов цепей может отклоняться вблизи направления $\mathbf{d}_0$ (рис. 2). В этой модели предполагается, что потенциальная энергия взаимодействия $V^{(i)}_{\mathbf{n},\mathbf{m}}$ между двумя сегментами цепей, расположенными в узлах **n** и **m** "квазирешетки", зависит не от угла φ их взаимной ориентации в плоскости слоя (x, y), как в модели планарных цепей (рис. 1), а от угла $\Phi_{\mathbf{n},\mathbf{m}}$ между их осями в пространстве (x, y, z):

$$V^{(i)}_{\mathbf{n},\mathbf{m}} = -K_i \cos\Phi_{\mathbf{n},\mathbf{m}} \qquad (1)$$

В формуле (1) индекс $i = 1$ для сегментов, принадлежащих одной цепи, $i = 2$ – для сегментов разных цепей. Жесткость цепи на изгиб задается константой K_1, которая определяет число повторяющихся звеньев в статистическом сегменте Куна (или в персистентной длине) $A = 2a = 4K_1/k_Б T$ (таблица, вторая и третья колонки). Предлагаемая модель является осредненной моделью, в которой возможное нерегулярное расположение цепей по отношению к выделенной в реальных упорядоченных системах заменяется регулярным с эффективной константой межцепных взаимодействий K_2, характеризуемой безразмерным параметром $b = 2K_2/k_Б T$, симметричным параметру a. В общем случае предполагается, что $K_1 \gg K_2$, т.е. допускается наличие преимущественного действия ори-

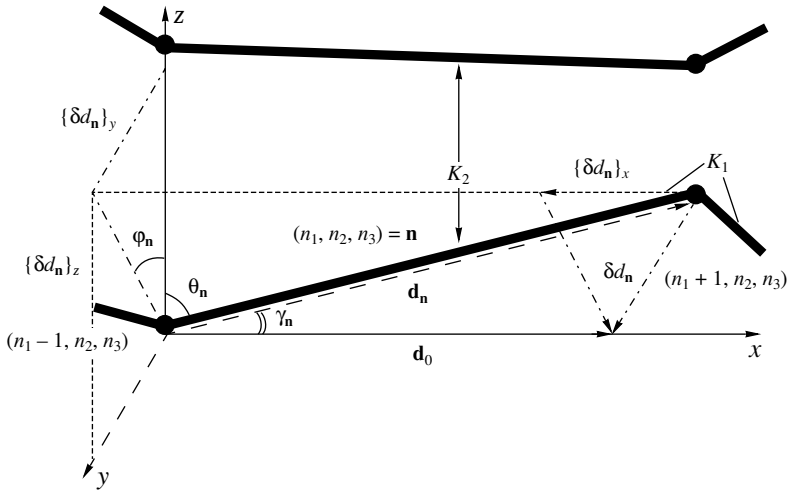


Рис. 2. Флуктуации вектора $\mathbf{d}_{\mathbf{n}}$ ориентации оси выделенного сегмента цепи в узле **n** относительно направления оси дальнего ориентационного планарного порядка (директора) $\mathbf{d}_0$ в декартовой (x, y, z) и сферической (γ, φ) системах координат.

Экспериментальные и теоретические значения параметров для некоторых полисахаридов

Полисахарид	Длина статистического сегмента Куна A, нм	Число звеньев в статистическом сегменте $2a = K_1/k_БT$	Предельное значение параметра ориентационного порядка S_0	Коэффициент поверхностного двойного лучепреломления B_0	Эффективная толщина пленки H_0, мкм	Параметр межцепных взаимодействий $b = 2K_2/k_БT$	Подгоночный коэффициент $c = B_0/(-S_0)$	Число слоев N_0	Критическое значение параметра межцепных взаимодействий b_c
	эксперимент [23, 24]					теория			
Декстран	1.3	2.3	–0.007	0.021	178	1.76	3.0	17800	1.573
Гидроксипропилметилцеллюлоза	16	31	–0.29	0.212	49	1.28	0.731	4900	0.240
Хитозан	21	41	–0.46	0.191	35	18.2	0.415	3500	0.158
Карбоксиметилхитин	24	47	–	0.083	119	1.75	0.237	11900	0.181

ентационных сил – вдоль осей макромолекул. Оценка констант K_1, K_2 для полярных и неполярных цепей проведена в работе [16].

Флуктуации локальной ориентации сегмента цепи в любом узле "квазирешетки" $\mathbf{n}$ (единичного вектора $\mathbf{d_n}$) относительно направления преимущественной ориентации сегментов цепей (оси x на рис. 2) можно описать с помощью трех компонент $\{\delta d_\mathbf{n}\}_x$, $\{\delta d_\mathbf{n}\}_y$, $\{\delta d_\mathbf{n}\}_z$ – проекций вектора $\delta\mathbf{d}_n = \mathbf{d}_0 - \mathbf{d}_n$. В этих координатах потенциальная энергия взаимодействия (1) между двумя сегментами, расположенными в узлах $\mathbf{n}$ и $\mathbf{m}$, будет иметь вид [26, 27]

$$V^{(i)}_{\mathbf{n},\mathbf{m}} = K_i[\{\delta d_\mathbf{n}\}_x + \{\delta d_\mathbf{m}\}_x - (\boldsymbol{\delta}\mathbf{d}_\mathbf{n}, \boldsymbol{\delta}\mathbf{d}_\mathbf{m})], \quad i = 1, 2 \tag{2}$$

Введем сферическую систему координат, в которой ось x параллельна вектору $\mathbf{d}_0$, т.е. $\mathbf{d}_0 = (1, 0, 0)$. В данной системе координат ориентация сегмента цепи характеризуется двумя угловыми переменными: $\varphi_\mathbf{n}$ и $\gamma_\mathbf{n}$ (рис. 2). Вблизи состояния полного ориентационного порядка в слоях ($\gamma_\mathbf{n} \ll \pi$) флуктуации проекций вектора $\boldsymbol{\delta}\mathbf{d}_\mathbf{n}$ на оси z, y для сегментов цепей $\{\delta d_\mathbf{n}\}_z = \cos\varphi_\mathbf{n}\sin\gamma_\mathbf{n} \sim \gamma_\mathbf{n}$ и $\{\delta d_\mathbf{n}\}_y \sim \sin\varphi_\mathbf{n}\sin\gamma_\mathbf{n} \sim \gamma_\mathbf{n}$, а отклонения проекций на ось x $\{\delta d_\mathbf{n}\}_x = 1 - \cos\gamma_\mathbf{n} \sim \gamma_\mathbf{n}^2$, т.е. являются величинами второго порядка малости по углу $\gamma_\mathbf{n}$. Таким образом, выполняется соотношение $\{\delta d_\mathbf{n}\}_x \ll \{\delta d_\mathbf{n}\}_z$, $\{\delta d_\mathbf{n}\}_y$. При малых углах $\gamma_\mathbf{n}$ в потенциале (2) два первых линейных слагаемых того же порядка малости, что и квадратичные члены (за исключением слагаемого $\{\delta d_\mathbf{n}\}_x\{\delta d_\mathbf{m}\}_x$ которое имеет следующий порядок малости). Между компонентами вектора $\boldsymbol{\delta}\mathbf{d}_\mathbf{n}$ существует соотношение

$$2\{\delta d_\mathbf{n}\}_x = \{\delta d_\mathbf{n}\}_y^2 + \{\delta d_\mathbf{n}\}_z^2 \tag{3}$$

Оно выводится из условия сохранения нормировки вектора ориентации сегмента $\mathbf{d}_\mathbf{n}$ при статистических "искажениях" [28] в данном приближении (в первом порядке малости по углу $\gamma_\mathbf{n}$): $(\mathbf{d}_0 - \boldsymbol{\delta}\mathbf{d}_\mathbf{n})^2 = (\mathbf{d}_\mathbf{n})^2 = 1$. Соотношение (3) позволяет исключить в выражении (2) продольные (относительно направления x) переменные $\{\delta d_\mathbf{n}\}_x$ и оставляет статистически независимыми только поперечные компоненты $\{\delta d_\mathbf{n}\}_z$ и $\{\delta d_\mathbf{n}\}_y$. Поэтому вблизи упорядоченного состояния эффективная потенциальная энергия взаимодействия ближайших сегментов цепей в переменных $\{\delta d_\mathbf{n}\}_\alpha$ ($\alpha = z, y$) имеет квадратичный вид

$$V_{эф}[\{\delta d_\mathbf{n}\}_\alpha] = \frac{1}{2}\sum_{\alpha = z, y}\left\{K_1 \sum_{|n_1 - m_1| = 1}[\{\delta d_\mathbf{n}\}_\alpha - \{\delta d_\mathbf{m}\}_\alpha]^2 + K_2 \sum_{|n_2 - m_2| = 1}\sum_{|n_3 - m_3| = 1}[\{\delta d_\mathbf{n}\}_\alpha - \{\delta d_\mathbf{m}\}_\alpha]^2\right\} \tag{4}$$

СТАТИСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕСКОНЕЧНО ПРОТЯЖЕННЫХ СИСТЕМ

Используя теорему о равнораспределении энергии по квадратичным степеням свободы [29],

можно рассчитать различные равновесные средние для величин $\langle\{\delta d_{\mathbf{n}}\}_\alpha\{\delta d_{\mathbf{m}}\}_\alpha\rangle$, характеризующих корреляцию между флуктуациями проекций сегментов, расположенных в двух различных узлах квазирешетки **n** и **m**. Вычисления этих средних с помощью метода нормальных координат [30] для компонент вектора $\boldsymbol{\delta}\mathbf{d}_{\mathbf{n}}$ приводят к формулам, сходным с результатами для флуктуаций ориентации в континуальной модели низкомолекулярных нематических монокристаллов, полученными De Gennes [31]. Так, для продольных компонент флуктуаций ориентации осей сегментов, отстоящих друг от друга на (r_1, r_2, r_3) сегментов вдоль соответствующих направлений "квазирешетки" **n** (рис. 1)

$$G^x_{\mathbf{r}} \equiv G^x_{\mathbf{n}+\mathbf{r},\,\mathbf{n}} = \langle\{\delta d_{\mathbf{n}}\}_x\{\delta d_{\mathbf{n}+\mathbf{r}}\}\rangle \cong 0 \qquad (5)$$

Здесь вектор $\mathbf{r} = (r_1, r_2, r_3)$. Соотношение (5) справедливо лишь в первом порядке малости данного приближения, в котором можно пренебречь квадратичными флуктуациями ориентации сегментов вдоль оси *x*.

Для бесконечно протяженной системы (N_1, N_2, $N_3 \gg 1$) корреляции поперечных флуктуаций $G^{(\alpha)}_{\mathbf{n},\,\mathbf{n}+\mathbf{r}} = \langle\{\delta d_{\mathbf{n}}\}_\alpha\{\delta d_{\mathbf{n}+\mathbf{r}}\}_\alpha\rangle$ ($\alpha = z, y$) в силу пространственной однородности не зависят от положения сегментов в цепях, а определяются лишь взаимным расположением сегментов в "квазирешетке" **n** (рис. 1), т.е. $G^{(\alpha)}_{\mathbf{n},\,\mathbf{n}+\mathbf{r}} \equiv G^{(\alpha)}_r$. С помощью стандартной процедуры вычислений в методе нормальных координат, используемой, например, для расчета функции Грина для кубической кристаллической решетки [30, с. 200–201] или флуктуаций ориентации в континуальной теории низкомолекулярных нематических монокристаллов [28, с. 122–124], корреляционная функция $G^{(\alpha)}_{\mathbf{r}} \equiv \equiv G^{(\alpha)}(r_1, r_2, r_3)$ приводится к виду

$$G^{(\alpha)}(r_1, r_2, r_3) = \\ = \frac{3}{2b\pi^2}\iiint_{0\,0\,0}^{\pi\,\pi\,\pi}\frac{\cos(r_1\psi_1)\cos(r_2\psi_2)\cos(r_3\psi_3)\,d\psi_1 d\psi_2 d\psi_3}{2+\beta-\cos\psi_2-\cos\psi_3-\beta\cos\psi_1} \qquad (6)$$

В формуле (6) параметр $\beta = a/b = K_1/K_2$ характеризует анизотропию внутри- и межцепных взаимодействий.

Корреляции между ориентациями сегментов цепей в плоскости слоев с ростом "расстояния" (в числах сегментов) $r = \sqrt{r_3^2 + r_2^2 + (r_1^2/\beta)}$ между ними убывают по закону [28, 30]

$$G^{(\alpha)}_{\mathbf{r}} \cong \gamma/2r, \qquad (7)$$

где величина $\gamma = k_\text{Б}T/2\pi\sqrt{K_1K_2} = (\pi\sqrt{ab})^{-1}$.

Уменьшение поперечных корреляций по закону $1/r$ установлено во всех физических системах, где силы взаимодействия короткодействующие [28], а упорядоченное состояние характеризуется выделенным направлением $\mathbf{d}_0$. Это направление в данном случае является произвольным в плоскости слоев (вырожденным).

Для сравнения следует отметить, что в трехмерной многоцепной модели из гауссовых субцепей без фиксации среднеквадратичной длины с ориентационно-деформационными взаимодействиями [32] соответствующая корреляционная функция имеет асимптотическое поведение $G(r) \sim (1/r)\exp(-r/r^*)$. Поэтому для нее соотношение (7) выполняется лишь для сравнительно малых расстояний $r < r^*$ между субцепями. Подобный результат может быть связан с тем, что на малых расстояниях в многоцепной модели гауссовых субцепей большую роль играют жесткость цепи на изгиб и локальные межцепные взаимодействия, как и в данной модели, а на больших расстояниях $r > r^*$ в силу более слабого гауссового потенциала происходит быстрый спад поперечных корреляций по экспоненциальному закону, как в отдельной цепи [33].

Выделенная цепь из *N* жестких сегментов длиной *l* имеет среднеквадратичные проекции вектора **h** на направления осей *z* и *y*

$$\langle h_z^2\rangle(N) = \langle h_y^2\rangle(N) \cong CN\ln N + DN, \qquad (8)$$

где коэффициенты $C = 1/2\pi b$, $D = 1 - C$.

Таким образом, сравнительно медленное убывание корреляций между флуктуациями поперечных проекций сегментов (7) в рассматриваемой модели приводит к тому, что зависимость (8) от числа сегментов *N* в цепи отличается от гауссовой зависимости $\langle h^2\rangle(N) \sim N$, характерной для отдельной цепи [33].

Среднеквадратичная величина проекции участка цепи, состоящего из достаточно большого числа сегментов N (с контурной длиной $L = Nl$), на направление оси x, определяемая соотношением $\langle h_x^2 \rangle (N) \equiv l^2 \sum_{n=1}^{N} \sum_{n'=1}^{N} \langle \cos\gamma_{\mathbf{n}} \cos\gamma_{\mathbf{n}'} \rangle$, вблизи состояния полного порядка в рассматриваемом приближении вычисляется по формуле

$$\langle h_x^2 \rangle \cong L^2 \left[1 - (2/N) \sum_{n=1}^{N} \{\delta d_{\mathbf{n}}\}_x \right] \cong \cong L^2 [1 - \langle \gamma_{\mathbf{n}}^2 \rangle] \cong (2/3)(1 - S_0) L^2 \quad (9)$$

В соотношении (9) флуктуации $\langle \gamma_{\mathbf{n}}^2 \rangle \cong 2\langle \{\delta d_{\mathbf{n}}\}_x \rangle$, а параметр квадрупольного ориентационного порядка сегментов цепей определяется формулой $S_0 \equiv \frac{1}{2} [3\langle \cos^2\theta_{\mathbf{n}} \rangle - 1] \cong \frac{1}{2} [3 \langle \gamma_{\mathbf{n}}^2 \rangle - 1]$ ($\theta_{\mathbf{n}}$ – угол между направлением оси сегмента и нормалью к поверхности пленки, рис. 2).

С помощью метода нормальных координат, используемого в динамической теории решетки Борна–Кармана [30] в гармоническом приближении, величина S_0 приводится к виду

$$S_0 = \frac{1}{2} \left[\frac{3}{b} I_0(\beta) - 1 \right], \quad (10)$$

где параметр $\beta = a/b$, а функция $I_0(\beta)$ – трехкратный интеграл, определяемый выражением

$$I_0(\beta) = \frac{1}{\pi^3} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \frac{d\psi_1 d\psi_2 d\psi_3}{2 + \beta - \cos\psi_3 - \cos\psi_2 - \beta\cos\psi_1} \quad (11)$$

Формула (10) может быть представлена в эквивалентной форме

$$S_0 = \frac{1}{2} [(b_c/b) - 1] \quad (12)$$

Здесь b_c – критическое значение параметра межцепных взаимодействий (b), при котором параметр квадрупольного ориентационного порядка $S_0 = 0$, т.е. происходит переход в изотропную фазу. Из сопоставления выражений (10)–(12) следует, что при заданной жесткости цепей на изгиб (параметре a) значение b_c определяется из решения трансцендентного уравнения

$$b_c = 3I_0(a/b_c) \quad (13)$$

Будем предполагать, что в процессе испарения растворителя при образовании полимерных пленок величина межцепных взаимодействий зависит в основном от концентрации цепей в системе. Такая ситуация наблюдается в атермических растворах жестких, взаимно непроницаемых макромолекул, т.е. в лиотропных жидких кристаллах [28]. Тогда условие критической точки (13) достигается при некоторой концентрации, при которой $b = b_c$, и в системе происходит фазовый переход второго рода из изотропного ($S_0 = 0$) в плоскоупорядоченное состояние ($-0.5 \le S_0 < 0$ при $b > b_c$). Значению $b = \infty$ в соотношении (12) соответствует идеальная планарная упаковка ($S_0 = -0.5$).

Возможность существования нематического или "осеупорядоченного" [34] состояния в данной модели не рассматривается, хотя формально при $b_c/3 \le b < b_c$ в выражении (12) величина $0 < S_0 \le 1$. В этой области значений параметра b модель становится несправедливой, поскольку поперечные флуктуации ориентации сегментов будут уже значительными. В этом случае следует использовать другую модель [35], в которой наблюдается термотропный переход в нематическое или смектическое стабильное состояние, в котором может быть сформирована упаковка цепей, ортогональная к поверхности слоя.

Для гибкоцепных полимеров, когда энергетические параметры в потенциале (4) являются величинами одного и того же порядка ($K_1 \cong K_2$) [16], для трехмерных полимерных систем с изотропными взаимодействиями сегментов цепей ($\beta = 1$) критическое значение параметра межцепных взаимодействий $b_{c0} = 3C \cong 1.518$ (точка A на рис. 4), где $C = I_0(1) = 0.506$ – значение интеграла Ватсона [36].

Для достаточно жестких цепей и при относительно малых межцепных взаимодействиях отношение $\beta \gg 1$, и для интеграла (11) характерно асимптотическое поведение: $I_0(\beta) \cong 0.643/\sqrt{\beta}$. В этом случае критическое значение для параметра

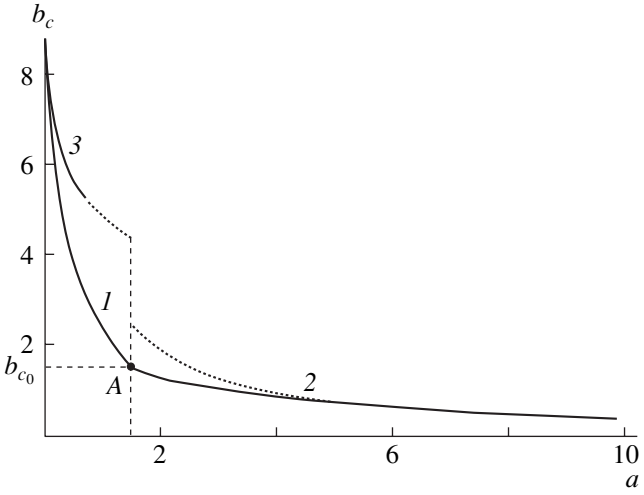


Рис. 3. Зависимости критического параметра межцепных взаимодействий b_c от жесткости цепей ($a = 2K_l/k_БT$). *1* – из численного решения точного уравнения (13) и в различных его приближениях, *2* – "жесткоцепное" ($\beta \gg 1$) и *3* – "гибкоцепное" ($\beta \ll 1$). Точка *A* соответствует критическому значению параметра межцепных взаимодействий $b_{c_0} \cong 1.52$ для систем с изотропными взаимодействиями ($\beta = 1$).

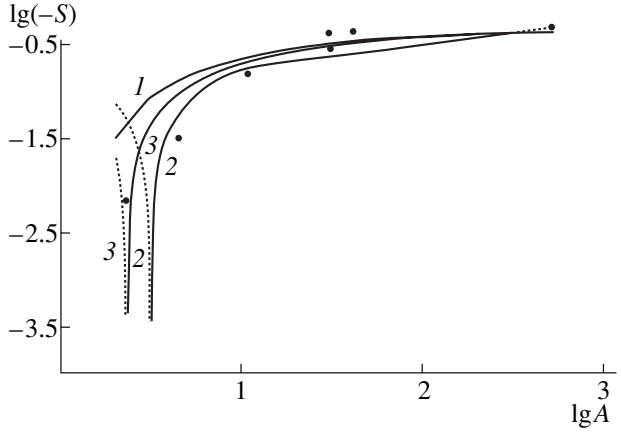


Рис. 4. Зависимость модуля параметра квадрупольного ориентационного порядка S_0 от нормированной (приведенной) длины $A = 4K_l/k_БT$ статистического сегмента Куна (в двойном логарифмическом масштабе). Точки – экспериментальные данные по спонтанному ДЛП [24] в пленках полисахаридов и теоретические расчеты при значениях параметра межцепных взаимодействий $b = 2K_2/k_БT = 2$ (*1*), 1.75 (*3*) и 1.5 (*2*). Штриховые части зависимостей *2* и *3* соответствуют области значений *A*, где предложенная модель становится несправедливой.

межцепных взаимодействий b_c определяется формулой

$$b_c \cong 3.721/a \qquad (14)$$

Большая асимптотическая точность "жесткоцепного" приближения (14) при сравнительно небольших значениях параметра $a \geq 4$ была подтверждена в данной работе численным решением уравнения (13) (ср. кривые *1* и *2* на рис. 3). Из выражения (14) следует, что с увеличением жесткости цепей (a) переход в плоскоупорядоченное состояние происходит при меньших значениях параметра межцепных взаимодействий b_c (таблица, последняя колонка).

Для гибкоцепных полимеров, при больших межцепных взаимодействиях отношение $\beta \ll 1$, и для интеграла (11) справедлива другая асимптотическая формула $I_0(\beta) \cong (1/\pi)\ln(32/\beta)$. В этом случае критическое значение (13) для параметра межцепных взаимодействий b_c определяется из решения трансцендентного уравнения

$$(\pi b_c/3) - \ln b_c = \ln(32/a), \qquad (15)$$

результаты численного решения которого также представлены на рис. 3 (кривая *3*). В предельном случае свободносочлененных цепей ($a = 0$) критическое значение $b_c = \infty$, т.е. фазовый переход в плоскоупорядоченное состояние не происходит (рис. 3).

При $a > a^* = 96/\pi e \cong 11.24$ уравнение (15) вообще не имеет решений, и критический параметр b_c определяется из соотношения (14), справедливого при $\beta \geq 1$, т.е. для жестких цепей. В области значений $a < a^*$ решение уравнения (15) представляется в виде $b_c = (3/\pi)|W(-1/96\pi a)|$, где $W(x)$ – функция Ламберта [35, 37], имеющая две ветви $W(1, x)$ и $W(2, x)$. В точке ветвления ($a = a^*$) решение уравнение (15) $b_c^* = 3/\pi = 0.96$.

При значениях $a < a^*$ уравнение (15) имеет два корня b_{c_1} и b_{c_2}, причем $b_{c_2} < b_{c_1}$. Решение b_{c_2} (на ветви $W(2, x)$) соответствует области значений $\beta = a/b \geq 1$, в которой "гибкоцепное" приближение (15) уже нельзя использовать. Кроме того, значение b_{c_2} монотонно увеличивается с повышением жесткости цепей (параметра a) и поэтому не имеет физического смысла.

Второе решение b_{c_1} (на ветви $W(1, x)$) уравнения (15) можно рассматривать как точку потери

устойчивости изотропной фазы для гибкоцепных полимеров только лишь при значениях параметра жесткости цепей $a < a^{**} = (3/\pi)\ln 32 \cong 3.31$, когда справедливо "гибкоцепное" приближение ($\beta = a/b \le 1$). Значение b_{c_1} монотонно уменьшается с ростом параметра a, как для других приближений (рис. 3).

Зависимость модуля параметра квадрупольного ориентационного порядка S_0 от нормированной (приведенной) длины статистического сегмента Куна $A = 4K_1/k_БT$ (в числах повторяющихся единиц цепи) показана на рис. 4 в двойном логарифмическом масштабе. Различные полисахариды в рассматриваемой модели описываются разными значениями параметра локальных межцепных взаимодействий $b = 2K_2/k_БT$, соответствующими значениям параметра жесткости цепи A и параметра порядка S_0 (таблица, вторая–четвертая и седьмая колонки). Однако, как видно из рис. 4, наиболее удовлетворительно описывает экспериментальные данные [23, 24] теоретическая зависимость $S_0(A)$, рассчитанная по формуле (10), при одинаковом значении параметра межцепных взаимодействий $b = 1.75$ для разных полисахаридных структур. Таким образом, с одной стороны, вариации в способе объединения моносахаридов в полимерную цепь и различные ориентации гидроксильных групп моносахаров приводят к образованию цепей с существенно различными равновесными характеристиками. С другой стороны, межцепные взаимодействия в рассматриваемом ряду полисахаридов можно описать в рамках данной модели одним и тем же значением параметра b.

Для цепей с большой жесткостью ($A \gg 1$) параметр квадрупольного порядка $S_0 \longrightarrow -0.50$ (рис. 4), что полностью соответствует плоским конформациям цепей, как и в модели планарных цепей [17–19].

КОНЕЧНЫЕ СЛОИ ПОЛИСАХАРИДОВ

При расчете параметра квадрупольного ориентационного порядка для системы (рис. 1), состоящей из конечного числа N_3 протяженных слоев (N_1, $N_2 \gg 1$) в методе нормальных координат [30] интегрирование в формуле (11) по компоненте ψ_3 в поперечном к слоям направлении *3* следует заменить суммированием

$$S = \frac{3}{2b\pi^2}\frac{1}{N_3}\times \times \sum_{\psi_{3,n}}\int_0^\pi\int_0^\pi \frac{d\psi_1 d\psi_2}{2+\beta-\cos\psi_{3,n}-\cos\psi_2-\beta\cos\psi_1} - \frac{1}{2} \quad (16)$$

Значения компонент $\psi_{3,n}$ волнового вектора в сумме (16) для конечной системы (где индекс $n = 1, 2, \ldots, N_3$) зависят от типа граничных условий, налагаемых для флуктуаций поперечных проекций $\{\delta d_{\mathbf{n}}\}_\alpha$ сегментов цепей ($\alpha = z, y$), находящихся в крайних плоскостях слоя ($n = 0$ и $n = N_3 + 1$).

1. Периодические условия ($\{\delta d_{n_1,n_2,0}\}_\alpha = \{\delta d_{n_1,n_2,N_3}\}_\alpha$): $\psi_{3,n} = 2\pi(n-1)/N_3$.

2. Свободные условия ($\{\delta d_{n_1,n_2,1}\}_\alpha = \{\delta d_{n_1,n_2,0}\}_\alpha$, $\{\delta d_{n_1,n_2,N_3+1}\}_\alpha = \{\delta d_{n_1,n_2,N_3}\}_\alpha$): $\psi_{3,n} = \pi(n-1)/N_3$.

3. Фиксированные условия ($\{\delta d_{n_1,n_2,0}\}_\alpha = \{\delta d_{n_1,n_2,N_3+1}\}_\alpha = 0$): $\psi_{3,n} = \pi n/(N_3+1)$.

4. Полусвободные условия ($\{\delta d_{n_1,n_2,0}\}_\alpha = 0$, $\{\delta d_{n_1,n_2,N_3+1}\}_\alpha = \{\delta d_{n_1,n_2,N_3}\}_\alpha$): $\psi_{3,n} = \pi(2n+1)/(2N_3+1)$.

Расчеты показали, что параметр квадрупольного ориентационного порядка S с ростом числа слоев N_3 увеличивается для фиксированных и полусвободных граничных условий и, наоборот, уменьшается для периодических или свободных граничных условий (рис. 5). Однако независимо от типа граничных условий при росте N_3 величина S стремится к одному и тому же предельному значению S_0, определяемому формулой (10).

В теории метода наклонного поляризованного луча, основанного на измерении ДЛП [20–25], коэффициент B поверхностного ДЛП задается соотношением

$$B = -(\pi N_A\rho/n^3\lambda)[(n^2+2)/3]^2 \times \times [(a_\parallel - a_\perp)/M_0]S_0H_0(1-e^{-H/H_0}), \quad (17)$$

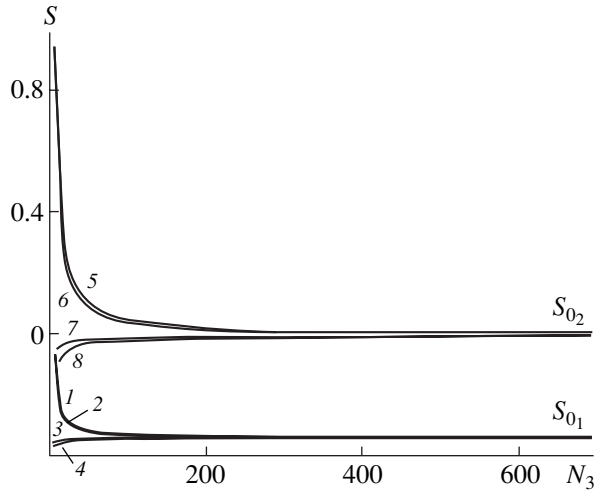


Рис. 5. Зависимости параметра квадрупольного ориентационного порядка S от числа слоев N_3 для хитозана (*1–4*) и декстрана (*5–8*) при свободных (*1*, *5*), периодических (*2*, *6*), фиксированных (*3*, *7*) и полусвободных (*4*, *8*) граничных условиях. S_{0_1} и S_{0_2} – соответствующие значения параметра порядка в области насыщения. Параметр межцепных взаимодействий $b = 2K_2/k_БT = 1.75$.

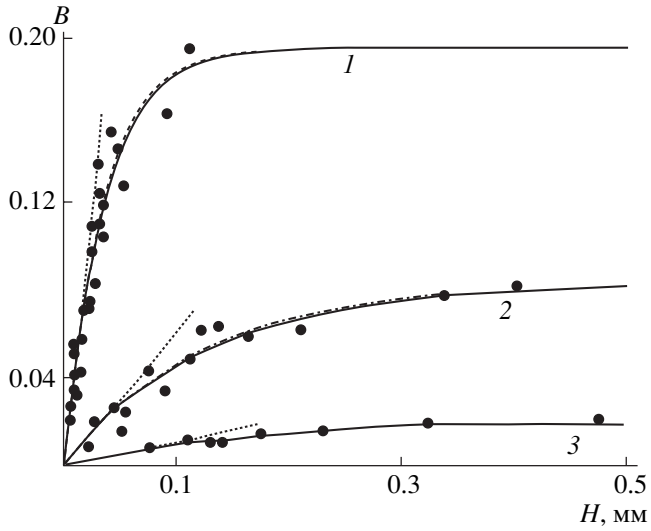


Рис. 6. Зависимости коэффициента поверхностного двойного лучепреломления B от толщины H для хитозановых (*1*), карбоксиметилхитиновых (*2*) и декстрановых (*3*) пленок. Сплошные линии – результаты теоретического расчета при d = 10 нм, штриховые – начальный наклон (dB/dH) зависимостей $B(H)$, штрихпунктирные – экстраполяция законом $B = B_0[1 - \exp(-H/H_0)]$ результатов экспериментов (точки) по измерению спонтанного ДЛП [24].

где N_A – число Авогадро, n – показатель преломления полимера, λ – длина волны света, $(a_\parallel - a_\perp)$ – разность главных оптических поляризуемостей мономерного звена, M_0 – его молекулярная масса, ρ – плотность полимера, H – толщина пленки, H_0 – суммарная эффективная толщина оптически анизотропных поверхностных слоев пленки, характеризующая расстояние от поверхности пленки, на котором параметр ориентационного порядка уменьшается в e раз по сравнению с S_0 (таблица, шестая колонка).

В экспериментах по исследованию спонтанного ДЛП методом наклонного поляризованного луча [23, 24] коэффициент двойного лучепреломления B с увеличением толщины пленки H вначале линейно возрастает, а затем стремится к предельному значению B_0 (рис. 6). Поэтому в соответствии с формулой (17) в работах [22–24] экспериментальные зависимости $B(H)$ экстраполировали соотношением

$$B(H) = B_0[1 - \exp(-H/H_0)] = -cS_0[1 - \exp(-H/H_0)] \quad (18)$$

Здесь $c = B_0/(-S_0)$ – подгоночный параметр, который определялся из экспериментальных данных (таблица, четвертая, пятая и восьмая колонки).

В связи с этим для количественного сопоставления с экспериментальными зависимостями $B(H)$ для расчета теоретических зависимостей коэффициента спонтанного ДЛП от числа слоев N_3 в предложенной в настоящей работе модели были выбраны свободные граничные условия и использована соответствующая формула

$$B(N_3) = -cS(N_3), \quad (19)$$

где подгоночный коэффициент $c = B_0/(-S_0)$ имеет тот же смысл, что и в полуэмпирической формуле (18). Зависимости $S(N_3)$ рассчитаны по формуле (16) при уже определенном выше значении параметра межцепного взаимодействия $b = 2K_2/k_БT = 1.75$ (рис. 4) при условии, что $N_3 = H/d$ (d – толщина одного монослоя). Как видно из рис. 6, теоретическая зависимость $B(H)$ наилучшим образом описывает экспериментальные данные для коэффициента спонтанного ДЛП для пленок хитозана, карбоксиметилхитина и декстрана при значении толщины одного монослоя d = 10 нм.

Это значение позволяет оценить число слоев $N_0 = H_0/d$, соответствующих эффективной толщине H_0 анизотропных поверхностных слоев (таблица, шестая и девятая колонки).

Определим границы использования модели для описания ориентационного порядка в гибкоцепных полимерах, в которых эффекты самоорганизации меньше выражены, чем в жесткоцепных полимерах. Так как в выражении (12) параметр ориентационного порядка $S_0 \le 1$, параметр межцепного взаимодействия $b \ge b_c$. В рамках обсуждаемой модели для самого гибкоцепного полимера из рассматриваемого ряда полисахаридов (декстрана) выполняется соотношение $b_c = 1.57 < b = 1.75$ (таблица, последняя колонка). Следовательно, использованная модель применима для всех сравниваемых структур. Если бы значение параметра межцепного взаимодействия оказалось несколько меньше (например, оказалось бы, что $b = 1.50$), то расчетная зависимость $S_0(A)$ уже не смогла бы объяснить экспериментальное значение S_0 для декстрана (ср. штриховые части кривых *2* и *3* на рис. 4).

Таким образом, предложенная в данной работе модель адекватно описывает экспериментальные данные, полученные из исследования спонтанного ДЛП методом наклонного поляризованного луча, и согласуется с предсказаниями феноменологической теории слоев, используемой для интерпретации величин спонтанного ДЛП [22–25].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Physics of Polymer Surfaces and Interfaces / Ed. by Sanchez I.C., Fitzpatrick L.E. Boston: Butterworth-Heinemann, 1992.
2. Polymer Surfaces, Interfaces and Thin Films / Ed. by Karim A., Kumar S. Singapore: Word Scientific, 2000.
3. *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999.
4. *Mischler C., Baschnagel J., Dasgupta S., Binder K.* // Polymer. 2002. V. 43. № 2. P. 467.
5. *Saulnier F., Raphael E., de Gennes P.-G.* // Phys. Rev. E. 2002. V. 66. P. 061607.
6. *Chen N., Maeda N., Tirrell M., Israelachvili J.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 8. P. 3491.
7. *Magonov S., Yerina N., Ungar G., Reneker D., Ivanov D.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 6. P. 5637.
8. Жидкокристаллический порядок в полимерах / Под ред. Блюмштейна А. М.: Мир, 1981.
9. *Платэ Н.А., Шибаев В.П.* Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
10. *Шалыганова Ю.Э., Кербер М.Л., Чалых А.Е.* // Тез. докл. IV Всерос. конф. "Структура и динамика молекулярных систем". Казань: Казанский гос. ун-т, 1997. Т. 1. С. 21.
11. *Баклагина Ю.Г., Милевская И.С., Ефанова Н.В., Сидорович А.В., Зубков В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 6. С. 1235.
12. *Зубков В.А., Милевская И.С., Баклагина Ю.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1543.
13. *Kolynsky A., Skolnick J., Yaris R.* // Macromolecules. 1986. V. 19. № 10. P. 2550.
14. *Luckhurst G., Simpson P., Zannoni C.* // Liq. Cryst. 1987. V. 2. № 3. P. 313.
15. *Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Люлин А.В., Неелов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 810.
16. *Максимов А.В., Максимова О.Г.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1476.
17. *Максимов А.В., Готлиб Ю.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1411.
18. *Готлиб Ю.Я., Максимов А.В.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2561.
19. *Готлиб Ю.Я., Максимов А.В.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1455.
20. *Черкасов А.Н., Витовская М.Г., Бушин С.В.* // Высокомолек. соед. 1976. Т. 18. № 7. С. 1628.
21. *Грищенко А.Е., Черкасов А.Н.* // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. № 3. С. 269.
22. *Грищенко А.Е., Павлов Г.М., Вихорева Г.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 8. С. 1347.
23. *Pavlov G.M., Grishchenko A.E.* // Biotechnology Genetic Eng. Rev. 1999. V. 16. P. 347.
24. *Павлов Г.М., Грищенко А.Е.* // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 10. С. 1882.
25. *Павлов Г.М., Грищенко А.Е., Рюмцев Е.И., Евлампиева Н.П., Иванищкий В.В.* // Биофизика. 1999. Т. 44. № 2. С. 251.
26. *Готлиб Ю.Я., Максимов А.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 11. С. 822.

27. *Готлиб Ю.Я., Баранов В.Г., Максимов А.В.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2620.

28. *Де Жен П.* Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977.

29. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* // Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Т. 5. Ч. 1.

30. *Марадудин А., Монтрол Э., Вейсс Д.* Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении. М.: Мир, 1965.

31. *De Gennes P.G.* // Polymer Liquid Crystals / Ed. by Ciferri A., Krigbaum W.R., Meyer R.B. New York: Acad. Press, 1982. P. 115.

32. *Готлиб Ю.Я., Баранов В.Г., Максимов А.В.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 312.

33. *Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.С.* Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.

34. *Медведев Г.А., Готлиб Ю.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 4. С. 715.

35. *Максимов А.В.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 5. С. 891.

36. *Займан Дж.* Модели беспорядка. М.: Мир, 1982.

37. *Jeffrey D.J., Knuth D.E.* // Adv. Computational Mathematics. 1996. V. 5. P. 329.

Molecular Orientation Ordering in Surface Layers of Polymer Films

A. V. Maksimov[a] and G. M. Pavlov[b]

[a] Cherepovets State University,
pr. Lunacharskogo 5, Cherepovets, Vologda oblast, 162600 Russia
[b] Fock Institute of Physics, St. Petersburg State University,
Ulyanovskaya ul.1, Petrodvorets, St. Petersburg, 198504 Russia
e-mail: a_v_maximov@mail.ru)@,

Abstract—The spontaneous ordering of fragments of chain molecules near the surface in polymer films is described in terms of the multichain model that allows for local intra- and interchain orientational interactions of chain segments and for transverse fluctuation of their orientation in the approximation of strong planar-orientation order in the layers. Chain packing in the plane-ordered state is impossible unless the interchain interaction parameter has a value of $b = 2K_2/k_{И}T > b_c$. The value of b_c decreases with a growth in chain rigidity (parameter $a = 2K_1/k_{И}T$). The calculated dependence of the limiting values of the quadrupole orientation order S_0 on the length of the Kuhn statistical segment $A = 2a$ describes reasonably well the experimental data obtained in a study of polymer-homologue (polysaccharide) films by means of grazing-incidence polarized-beam technique at an interchain interaction parameter of $b = 1.75$. The monolayer thickness ($d \cong 10$ nm) in films of some polysaccharides was calculated from the fit of the theoretical to the experimental dependences of the orientational order parameter and the birefringence on the number of layers.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 7, с. 1250–1256

УДК 541.64:539.3

КОЭФФИЦИЕНТ ПОПЕРЕЧНОЙ ДЕФОРМАЦИИ И АНГАРМОНИЗМ КОЛЕБАНИЙ РЕШЕТКИ КВАЗИИЗОТРОПНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ[1]

© 2007 г. Б. Д. Сандитов*, М. В. Дармаев*, Д. С. Сандитов*, **, В. В. Мантатов*

**Бурятский государственный университет*
670000 Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

***Отдел физических проблем Бурятского научного центра*
Сибирского отделения Российской академии наук
670047 Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

Поступила в редакцию 07.11.2006 г.
Принята в печать 18.01.2007 г.

Зависимость параметра Грюнайзена γ_D от ангармонизма колебаний решетки определяется величиной γ_3, которая оказывается однозначной функцией коэффициента Пуассона. По характеру зависимости γ_D от γ_3 твердые тела группируются по типу структуры. Внутри каждой группы указанная зависимость линейна. Обсуждена природа взаимосвязи между параметром Грюнайзена и коэффициентом Пуассона.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1, 2] была установлена количественная связь между двумя важными характеристиками твердых тел – параметром Грюнайзена γ и коэффициентом Пуассона μ в виде зависимости

$$\gamma = A\left(\frac{1+\mu}{1-2\mu}\right), \qquad (1)$$

где множитель A практически постоянен. В частности, для аморфных полимеров и стекол он определяется долей флуктуационного объема [3, 4] ($f_g \approx \text{const} \approx 0.025$) при температуре стеклования и составляет величину порядка единицы [2]:

$$A = \frac{2}{3}\ln\left(\frac{1}{f_g}\right) \approx \text{const} \approx 0.7$$

Недавно на основе представлений физики твердого тела и теории упругости получена аналогичная, но несколько иная форма взаимосвязи между этими величинами [5]

$$\gamma_2 = \frac{2}{3}\left(\frac{1+\mu}{2-3\mu}\right) \qquad (2)$$

Параметр γ_2 назван “упругим параметром Грюнайзена”. У неорганических стекол и ряда других веществ γ и γ_2 близки между собой ($\gamma \approx \gamma_2$) [6]. Примечательно то, что для многих металлов, ионных и молекулярных кристаллов γ_2 в первом приближении совпадает с термодинамическим параметром Грюнайзена γ_D, который считается сугубо экспериментальной величиной и выражается через коэффициент объемного теплового расширения β, изотермический модуль всестороннего сжатия B_T, мольный объем V и мольную теплоемкость при постоянном объеме C_V [7–9]

$$\gamma_D = \frac{\beta B_T V}{C_V} \qquad (3)$$

В связи с этим возникает вопрос, почему известный параметр линейной теории упругости – коэффициент Пуассона (коэффициент поперечной деформации) должен быть связан с характеристикой нелинейности сил межатомного взаимодействия $\gamma_2 \approx \gamma_D$.

В настоящей работе предлагается обоснование соотношения (1) с целью получения новых сведений о природе взаимосвязи между параметром Грюнайзена и коэффициентом Пуассона.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-01-00071а).

E-mail: sanditov@bsu.ru (Сандитов Дамба Сангадиевич).

ТЕОРИЯ

Известно, что параметр Грюнайзена характеризует изменение частоты колебаний решетки в зависимости от изменения объема системы. Поскольку частота колебаний различна (например, для продольных и поперечных волн), вводится среднеквадратичная скорость $\langle v \rangle$, которая не зависит от направления распространения акустических волн [10]:

$$\langle v \rangle = \left(\frac{v_l^2 + 2v_t^2}{3} \right)^{1/2},$$

где v_l и v_t – скорость продольных и поперечных волн соответственно. Термодинамический параметр Грюнайзена выражается через среднеквадратичную скорость, плотность ρ и адиабатический модуль объемной упругости B_A следующим образом [10]:

$$\gamma_D = \frac{3}{2} \frac{B_A}{\rho \langle v \rangle^2} \quad (4)$$

Если воспользоваться термодинамическим соотношением $B_A C_V = B_T C_P$ и выразить B_T через модуль сдвига G

$$\frac{G}{B_T} = \frac{3}{2}\left(\frac{1-2\mu}{1+\mu} \right),$$

то формула (4) приводится к виду

$$\gamma_D = \frac{G}{\rho \langle v \rangle^2} \left(\frac{C_P}{C_V} \right) \left(\frac{1+\mu}{1-2\mu} \right)$$

Для изотропных материалов модуль сдвига определяется плотностью и квадратом скорости поперечных звуковых волн $G = \rho v_t^2$. Кроме того, для подавляющего большинства твердых тел можно принять $C_P \approx C_V$. Поэтому данное выражение упростим

$$\gamma_D \cong \left(\frac{v_t^2}{\langle v \rangle^2} \right) \left(\frac{1+\mu}{1-2\mu} \right), \quad (5)$$

что совпадает с равенством (1). Отсюда видно, что коэффициент A для квазиизотропных систем

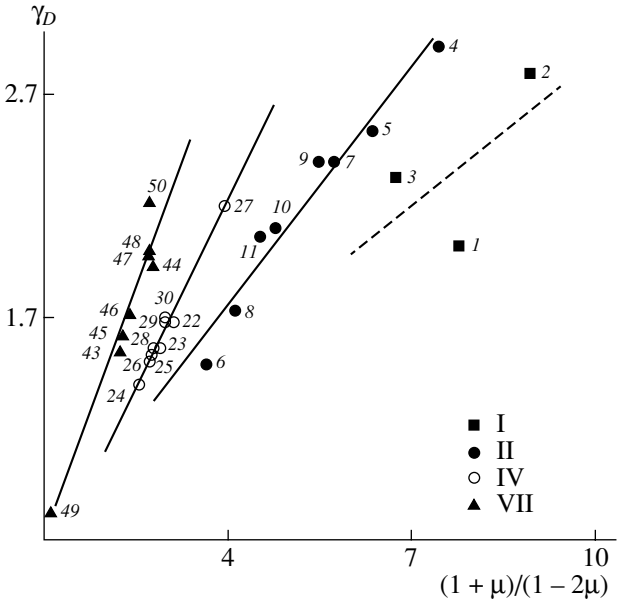


Рис. 1. Корреляция между параметром Грюнайзена γ_D и величиной $\gamma_3 = (1+\mu)/(1-2\mu)$, являющейся функцией коэффициента Пуассона μ. Номера точек соответствуют номерам веществ в таблице (группы I, II, IV, VII).

является функцией только акустических параметров

$$A \cong \frac{v_t^2}{\langle v \rangle^2} = \frac{3v_t^2}{v_l^2 + 2v_t^2} \quad (6)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет множителя A по формуле (6) из данных о скоростях звука показывает, что для веществ одного структурного типа эта величина практически постоянна: $A \approx$ const (таблица). Отсюда в соответствии с равенством (5) для них должна наблюдаться линейная корреляция между термодинамическим параметром Грюнайзена γ_D и величиной $(1+\mu)/(1-2\mu)$, которая является функцией только коэффициента Пуассона. Обозначим ее через γ_3

$$\gamma_3 = \frac{1+\mu}{1-2\mu} \quad (7)$$

и построим графики зависимости γ_D–γ_3. Как видно из рис. 1–3, характер этой зависимости различен относительно типа структуры кристаллических твердых тел (таблица). Внутри каждой группы функция $\gamma_D(\gamma_3)$ линейна, что подтверждает посто-

Параметр Грюнайзена γ_D, коэффициент Пуассона μ, скорость звука v_l и v_t для ряда веществ [5] ($T = 298$ K, $p = 10^5$ Па)

Вещество, №	Элементы и соединения	γ_D	μ	γ_3	v_l, м/с	v_t, м/с	$A = \gamma_D/\gamma_3$	$A = v_l^2/\langle v\rangle^2$	v_l/v_t	γ_D (9)
				Группа I						
1	AgCl	2.02	0.409	7.74	3145	1207	0.26	0.34	2.6	2.79
2	Au	2.8	0.42	8.88	3361	1239	0.32	0.32	2.7	2.88
3	AgBr	2.33	0.396	6.71	2845	1159	0.35	0.37	2.4	2.57
				Группа II						
4	Pb	2.92	0.405	7.39	2158	860	0.40	0.36	2.5	2.68
5	Pt	2.54	0.39	6.32	3960	1670	0.40	0.39	2.4	2.57
6	CsF	1.49	0.318	3.62	–	–	0.41	–	–	–
7	Ag	2.4	0.379	5.7	3686	1677	0.42	0.44	2.2	2.31
8	Ta	1.73	0.337	4.1	4147	2039	0.42	0.49	2.0	2.00
9	Pd	2.4	0.374	5.45	4954	1977	0.44	0.36	2.5	2.68
10	Co	2.1	0.357	4.74	5827	3049	0.44	0.53	1.9	1.83
11	Cu	2.06	0.35	4.5	4726	2298	0.46	0.48	2.0	2.00
				Группа III						
12	RbF	1.41	0.276	2.85	3948	2132	0.49	0.55	1.8	1.64
13	KNO_3	1.95	0.331	3.94	–	–	0.49	–	–	–
14	$NaClO_3$	1.37	0.27	2.76	4240	2380	0.50	0.58	1.9	1.83
15	CaF_2	1.63	0.301	3.27	–	–	0.50	–	–	–
16	Al	2.11	0.34	4.19	6422	3235	0.50	0.50	2.0	2.00
17	RbI	1.73	0.309	3.43	2245	1198	0.50	0.54	1.9	1.83
18	$NaNO_3$	1.31	0.257	2.59	4510	2580	0.51	0.59	1.7	1.43
19	Mg	1.41	0.27	2.76	5898	3276	0.51	0.57	1.8	1.64
20	Y	1.25	0.245	2.44	4106	2383	0.51	0.60	1.7	1.43
21	$KClO_4$	1.64	0.296	3.18	–	–	0.52	–	–	–
				Группа IV						
22	Fe	1.68	0.292	3.11	6064	3325	0.54	0.56	1.8	1.64
23	$NaClO_4$	1.56	0.278	2.88	3970	–	0.54	–	–	–
24	Th	1.4	0.254	2.55	2900	1583	0.55	0.56	1.8	1.64
25	RbBr	1.5	0.267	2.72	2591	1403	0.55	0.56	1.8	1.64
26	RbCl	1.53	0.268	2.73	3077	1658	0.56	0.55	1.8	1.64
27	Ni	2.2	0.33	3.91	–	–	0.56	–	–	–
28	NaBr	1.56	0.27	2.76	3284	1885	0.57	0.60	1.7	1.43
29	KBr	1.68	0.283	2.96	3075	1695	0.57	0.57	1.8	1.64
30	W	1.7	0.283	2.96	5233	2860	0.57	0.56	1.8	1.64
				Группа V						
31	NaCl	1.46	0.243	2.42	4666	2755	0.60	0.62	1.7	1.43
32	Ni	1.73	0.277	2.86	5894	3219	0.60	0.56	1.8	1.64
33	KI	1.63	0.265	2.69	2623	1469	0.61	0.58	1.8	1.64
34	Al_2O_3	1.34	0.223	2.21	–	–	0.61	–	–	–
35	KCl	1.6	0.259	2.61	4090	2312	0.61	0.58	1.8	1.64
36	KF	1.73	0.274	2.82	4641	2587	0.61	0.57	1.8	1.64
37	LiCl	1.52	0.245	2.44	5260	3058	0.62	0.61	1.7	1.43
38	LiF	1.34	0.214	2.12	7323	4518	0.63	0.65	1.6	1.21

Таблица. Окончание

Вещество, №	Элементы и соединения	γ_D	μ	γ_3	v_l, м/с	v_t, м/с	$A = \gamma_D/\gamma_3$	$A = v_l^2/\langle v\rangle^2$	v_l/v_t	γ_D (9)
				Группа VI						
39	NH_4ClO_4	1.81	0.271	2.78	3800	2130	0.65	0.58	1.8	1.64
40	LiBr	1.7	0.256	2.57	3621	2072	0.66	0.59	1.7	1.43
41	NaI	1.9	0.274	2.82	2889	1639	0.67	0.59	1.8	1.64
42	NaF	1.57	0.234	2.32	–	–	0.68	–	–	–
				Группа VII						
43	CaF_2	1.55	0.224	2.22	–	–	0.70	–	–	–
44	CsBr	1.93	0.27	2.76	–	–	0.7	–	–	–
45	U	1.62	0.23	2.28	3422	2105	0.71	0.63	1.6	1.21
46	NaF	1.72	0.24	2.38	5666	3330	0.72	0.61	1.7	1.43
47	CsCl	1.98	0.264	2.68	–	–	0.74	–	–	–
48	CaI	2	0.265	2.69	–	–	0.74	–	–	–
49	Be	0.83	0.034	1.11	13003	8967	0.75	0.73	1.4	0.71
50	LiI	2.22	0.265	2.69	2846	1608	0.83	0.58	1.8	1.64

янство A для объектов одного структурного типа. Расчет A по формуле (6) удовлетворительно согласуется с результатами непосредственного определения A как отношения γ_D/γ_3 (таблица).

Скорость звука v_l и v_t в формуле (6) относится к линейным (гармоническим) величинам, поэтому коэффициент A не зависит от ангармонизма (нелинейности сил межатомного взаимодействия). Согласно равенству (5), это означает, что зависимость параметра Грюнайзена от ангармонизма определяется главным образом множителем γ_3, который оказывается однозначной функцией коэффициента Пуассона (7).

Вместе с тем известно, что коэффициент Пуассона в свою очередь также является функцией скоростей звука

$$\mu = \frac{2-(v_l/v_t)^2}{2-2(v_l/v_t)^2} \qquad (8)$$

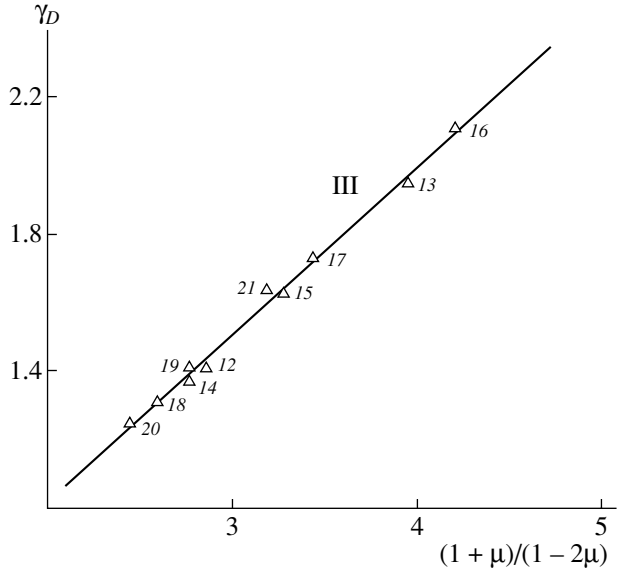


Рис. 2. Зависимость параметра Грюнайзена от отношения $(1 + \mu)/(1 - 2\mu)$ (таблица, группа III).

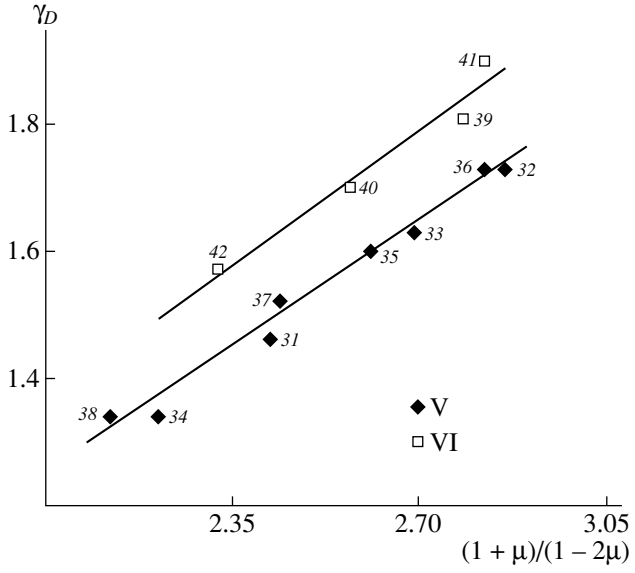


Рис. 3. Линейная корреляция между параметром Грюнайзена γ_D и величиной $\gamma_3 = (1 + \mu)/(1 - 2\mu)$ (таблица, группы V и VI).

Подстановка μ из равенства (8) в соотношение (5) с учетом (6) приводит к выводу о том, что и параметр Грюнайзена определяется скоростями звука

$$\gamma_D = \frac{3}{2}\left[\frac{3(v_l/v_t)^2 - 4}{(v_l/v_t)^2 + 2}\right] \quad (9)$$

Такая связь γ_D с величинами v_l и v_t была установлена ранее из других исходных посылок [11]. Для кристаллических твердых тел расчет γ_D по этой формуле удовлетворительно согласуется со значениями γ_D, следующими из уравнения Грюнайзена (3) (таблица).

Поскольку параметр Грюнайзена γ_D сугубо ангармоническая величина, необходимо предположить, что отношение скоростей продольной и поперечной звуковых волн (v_l/v_t) в выражении (9) и, следовательно, коэффициент Пуассона μ (см. формулу (8)) зависят от ангармонизма – нелинейности силы межатомного взаимодействия. По-видимому, можно полагать, что каждая из скоростей звука в отдельности является линейной величиной, а их отношение (v_l/v_t) – ангармонической.

По определению коэффициент Пуассона равен отношению поперечного сжатия тела $\varepsilon_z = \Delta d/d_0$ к его продольному удлинению $\varepsilon_x = \Delta l/l_0$ при одноосном растяжении: $\mu = -\varepsilon_z/\varepsilon_x$. Продольная деформация ε_x зависит главным образом от непосредственного сопротивления тела в направлении действия внешней силы, а поперечная деформация ε_z определяется свойством тела передавать внешнее воздействие в других направлениях. Последнее зависит от особенностей строения тела. По этой и другим причинам коэффициент Пуассона (несмотря на то, что его величина изменяется в узких пределах) оказывается более структурно-чувствительной характеристикой, чем модуль упругости. Тот факт, что μ связан с деформациями материала, происходящими во взаимно перпендикулярных направлениях, выражает, по-видимому, своеобразную зависимость μ от интенсивности развития процессов неупругости в деформируемом теле. Так, например, установлена эмпирическая формула, описывающая корреляцию между коэффициентом Пуассона и пластической деформацией металлов при растяжении [12].

В настоящее время нет полной ясности относительно природы коэффициента поперечной деформации твердых тел [11–18]. Заслуживает внимания исследование механического поведения системы из случайно упакованных сфер, взаимодействующих друг с другом в месте контакта двумя взаимно перпендикулярными силами: нормальной к плоскости контакта (центральной) $f_n = k_n x_n$ и тангенциальной (силой трения) $f_t = k_t x_t$, где k_n и k_t – нормальная и тангенциальная жесткости (силовые постоянные) [16]. Для такой системы коэффициент Пуассона определяется отношением тангенциальной и нормальной жесткостей $\lambda = k_t/k_n$

$$\mu = \frac{1 - \lambda}{4 + \lambda}$$

При $\lambda = 0$ $(k_n \gg k_t)$ величина $\mu = 0.25$, что соответствует ансамблю частиц с центральными силами. С ростом λ коэффициент Пуассона уменьшается.

По нашему мнению, количественной мерой отношения тангенциальной и нормальной жесткостей в определенной степени может служить отношение продольной скорости звука к поперечной (v_l/v_t), входящее в формулы для коэффициента Пуассона (8) и параметра Грюнайзена (9). За меру λ, по-видимому, можно принять и отношение модуля упругости при одноосной деформации к модулю сдвига E/G. Так, например, у золота со значительным ангармонизмом отношение скоростей звука равно $v_l/v_t = 2.7$, а у бериллия с низким ангармонизмом это отношение составляет 1.4. Ионный кристалл NaCl с центральными силами взаимодействия частиц занимает промежуточное положение между ними $v_l/v_t = 1.7$ (таблица).

Возвращаясь к формуле (5) и к линейной корреляции между параметром Грюнайзена γ_D и величиной γ_3, следует признать, что за зависимость γ_D от нелинейности сил межатомного взаимодействия отвечает все-таки главным образом "ангармонический" множитель γ_3, который через коэффициент Пуассона тесно связан с отношением тангенциальной и нормальной жесткостей в области контакта частиц.

С этой точки зрения значительным ангармонизмом обладают пластичные материалы (золото, серебро, свинец, медь, алюминий), характеризующиеся высокими значениями коэффициента Пуассона и "ангармонического" множителя

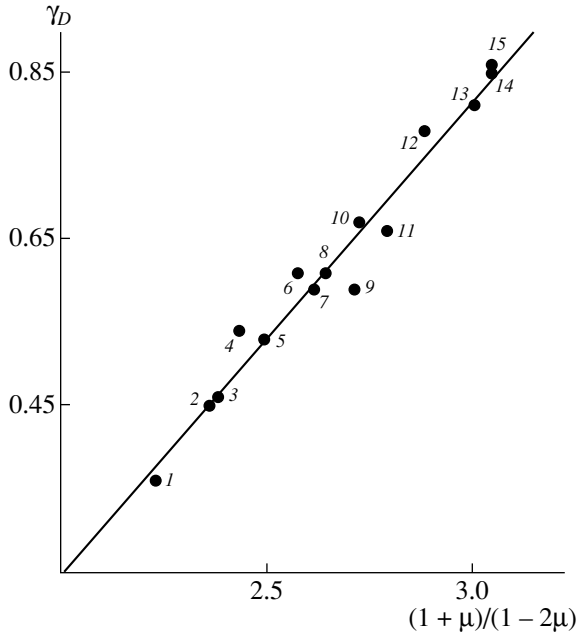


Рис. 4. Линейная корреляция между параметром Грюнайзена γ_D и величиной $\gamma_3 = (1 + \mu)/(1 - 2\mu)$ для оптических стекол. ОФ1 (*1*), ТФ4 (*2*), БФ28 (*3*), ФК14 (*4*), ТФ7 (*5*), ФК14 (*6*), ТК4 (*7*), ТК23 (*8*), ТК8 (*9*), ТК16 (*10*), ТК20 (*11*), ТК17 (*12*), ТК21 (*13*), СТК12 (*14*) и БФ16 (*15*) [21].

$\gamma_3 = 4$–8 (таблица), а низкий ангармонизм присущ бериллию ($\gamma_3 \approx 1$). Отметим, что в ряде работ [8, 9, 19, 20] установлена определенная связь между пластической деформацией твердых тел и параметром Грюнайзена.

Аналогичные расчеты были проведены для неорганических оптических стекол. Скорость акустических волн вычисляли из данных о плотности и упругих модулей ($v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}$ и $v_l = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$), а коэффициент A находили по формуле

$$A = \frac{v_t^2}{\langle v \rangle^2} = \frac{3G}{G + 2E}$$

Термодинамический параметр Грюнайзена рассчитывали по уравнению Грюнайзена (3). Для оптических стекол γ_D слабо зависит от природы этих систем. Тем не менее, у стекол с высоким значением коэффициента поперечной деформации, как правило, ангармонизм выражен сильнее, чем у стекол с низким коэффициентом Пуассона. Так, для сверхтяжелого крона СТК12 $\mu = 0.288$ и $\gamma_D = 0.86$, а для легкого крона ЛК7 значения $\mu = 0.191$ и $\gamma_D = 0.41$ [21]. Для ряда групп оптических стекол – флинтов и кронов зависимость γ_D от величины $\gamma_3 = (1 + \mu)/(1 - 2\mu)$, как и следовало ожидать, оказывается линейной (рис. 4). Для неорганических стекол расчет по формуле (5) из данных о скоростях звука и коэффициенте Пуассона приводит к завышенным значениям $\gamma_D \approx 1.0$–1.5 по сравнению с расчетом по уравнению Грюнайзена (3) ($\gamma_D \approx 0.5$). Это объясняется тем, что в стеклах и аморфных полимерах (в отличие от большинства металлов) имеются по крайней мере две разные системы межатомных связей, различающиеся по степени ангармонизма [6].

Таким образом, равенство (1) является следствием уравнения Грюнайзена. Термодинамический параметр Грюнайзена в первом приближении можно представить в виде произведения "гармонического" (A) и "ангармонического" (γ_3) множителей. При этом "ангармонический" множитель (γ_3) – это функция параметра линейной теории упругости – коэффициента поперечной деформации. Данный факт остается не совсем понятным в рамках привычных представлений физики твердого тела и теории упругости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сандитов Д.С., Бартенев Г.М., Цыдыпов Ш.Б.* // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4. № 3. С. 301.
2. *Сандитов Д.С., Мантатов В.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 11. С. 869.
3. *Сандитов Д.С.* // Докл. РАН. 2003. Т. 390. № 2. С. 209.
4. *Сандитов Д.С.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 3. С. 478.
5. *Беломестных В.Н., Теслева Е.П.* // Журн. техн. физики. 2004. Т. 74. № 8. С. 140.
6. *Сандитов Б.Д., Цыдыпов Ш.Б., Сандитов Д.С., Мантатов В.В.* // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 7. С. 1198.
7. *Годовский Ю.К.* Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.
8. *Козлов Г.В., Сандитов Д.С.* Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск: Наука, 1994.
9. *Сандитов Б.Д., Мантатов В.В.* Нелинейность сил межмолекулярных взаимодействий в некристаллических твердых телах. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского гос. ун-та, 2001.

10. *Леонтьев К.Л.* // Акуст. журн. 1981. Т. 27. № 4. С. 554.

11. *Беломестных В.Н.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. № 3. С. 14.

12. *Черкасов И.И.* // Журн. техн. физики. 1952. № 11. С. 1834.

13. *Koster W., Franz H.* // Metallurgical Revs. 1961. V. 6. № 2. P. 1.

14. *Кузьменко В.А.* Новые схемы деформирования твердых тел. Киев: Наукова думка, 1973.

15. *Микитишин С.И.* // Физико-химическая механика материалов. 1982. Т. 18. № 3. С. 84.

16. *Берлин Ал.Ал., Ротенбург Л., Басэрт Р.* // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 8. С. 619.

17. *Иванов Г.П., Лебедев Т.А.* // Тр. Ленинградского политехн. ин-та. 1964. Вып. 236. С. 38.

18. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теория упругости. М.: Наука, 1965.

19. *Шогенов В.Н., Козлов Г.В., Микитаев А.К.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1766.

20. *Сандитов Б.Д., Новиков В.У., Сандитов Д.С.* // Деформация и разрушение материалов. 2006. № 5. С. 39.

21. Стекло оптическое бесцветное. Физико-химические характеристики. СПб.: Изд-во стандартов, 1999.

Coefficient of Transverse Deformation and Anharmonism of Lattice Oscillations in Quasi-Isotropic Solids

B. D. Sanditov[a], M. V. Darmaev[a], D. S. Sanditov[a, b], and V. V. Mantatov[a]

[a] *Buryat State University, ul. Smolina 24a, Ulan Ude, 670000 Buryatia, Russia*

[b] *Department of Physical Problems, Buryat Scientific Center, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, ul. M. Sakh'yanovoi 6, Ulan Ude, 670047 Buryatia, Russia*

e-mail: sanditov@bsu.ru

Abstract—The dependence of the Grüneisen parameter γ_D on the anharmonism of lattice oscillations is controlled by γ_3 that appears to be a single-value function of the Poisson coefficient. Depending on the dependence of γ_D on γ_3, all solids can be grouped into different structural types. Within each group, the above relationship is linear. The nature of correlation between the Grüneisen parameter and the Poisson coefficient is discussed.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 7, с. 1257–1266

УДК 541.64:539.199

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ ПОЛИАКРИЛАТА С БОКОВЫМИ ДЕНДРОНАМИ НА ОСНОВЕ *L*-АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ[1]

© 2007 г. С. В. Бушин*, Л. Н. Андреева*, Н. В. Гирбасова, М. А. Безрукова*, В. П. Алябьева**, Н. В. Цветков***, А. Ю. Билибин****

**Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук*
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31
***Санкт-Петербургский государственный университет.*
Химический факультет
198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26
****Санкт-Петербургский государственный университет.*
Физический факультет
198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

Поступила в редакцию 01.08.2006 г.
Принята в печать 22.02.2007 г.

Методами молекулярной гидродинамики изучены конформационные свойства полиакрилата с боковыми дендронами первой и второй генераций на основе *L*-аспарагиновой кислоты с гексилоксикарбонильными концевыми группами. Регулярно разветвленные дендроны отделены от основной цепи бензамидным фрагментом. Значения степени полимеризации основной цепи изменялись в тридцати- и пятидесятикратном интервале для первой и второй генераций дендронов соответственно. Получены уравнения Марка–Куна–Хаувинка для полиакрилата в бромоформе и дихлоруксусной кислоте с хлористым литием. Обсуждение экспериментальных результатов выполнено в рамках моделей червеобразной цепи, слабоизогнутого цилиндра и сплошного эллипсоида вращения. На основании данных по поступательному и вращательному трению оценена персистентная длина полиакрилата в бромоформе и дихлоруксусной кислоте с хлористым литием.

ВВЕДЕНИЕ

Дендронизованные полимеры представляют собой уникальный класс макромолекул. При синтезе таких полимеров можно варьировать множество параметров, позволяющих контролировать их размеры и форму, например, структуру основной цепи, точки ветвления, химическую структуру и номер генерации дендрона, строение периферических групп дендрона. Поперечные размеры цилиндрических макромолекул могут составлять десятки ангстрем. Особенность дендритных макромолекул – их способность менять конформацию при увеличении длины основной цепи или номера генерации бокового дендрона. Percek с соавторами [1, 2] считают, что для макромолекул на основе полистирольной или метакрилатной цепи при низких степенях полимеризации взаимодействие конических монодендронов способствует образованию сферической формы макромолекулы при свернутой основной цепи. При увеличении степени полимеризации взаимодействие дендронов приводит к цилиндрической форме макромолекул при вытянутой основной цепочке. Если основной цепочкой является полистирол, возможна разупорядоченная спираль.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 06-03-32601 и 06-03-32296) и Гранта Федерального агентства по науке и инновациям (проект 2006-РИ-190/001/225).

E-mail: andreeva@imc.macro.ru (Андреева Лариса Николаевна).

В работе [3] на основе данных по светорассеянию делается вывод о том, что для полистирольной цепочки, несущей Frechet-дендроны, при переходе от первой ко второй генерации четко выраженного эффекта увеличения равновесной жесткости не наблюдается, и макромолекула ведет себя как гауссова цепь. В то же время авторы работы [4], исследуя полистирол, модифицированный Frechet-дендронами от первой до четвертой генерации, делают вывод о том, что увеличение номера генерации приводит к повышению равновесной жесткости основной цепи.

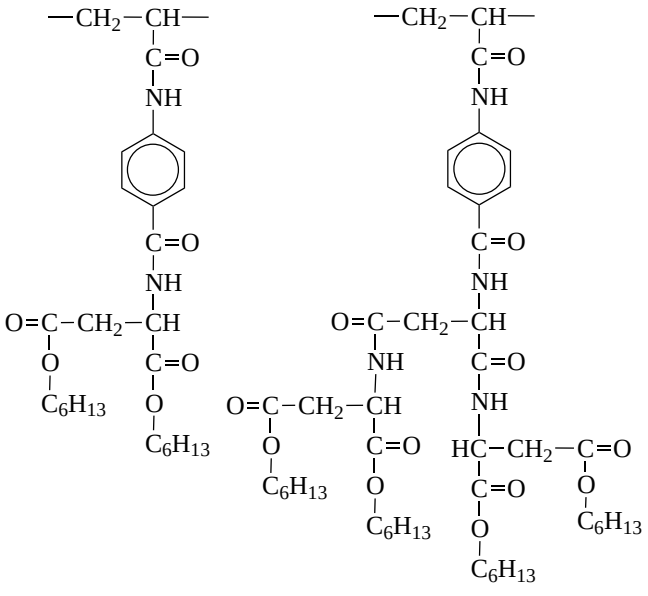
Аналогичный результат был получен французскими исследователями ранее для карбосилановых дендронизованных полимеров [5]: персистентная длина возросла от 12 Å для полиметилгидроксисилоксана (основная цепь) до 200 Å при присоединении к нему пропилсилоксановых дендронов второй генерации.

Для полигидроксистирола, дендронизованного алифатическим полиэфиром [6], при фиксированной длине основной цепи исследованы цилиндрические дендримеры от первой до пятой генерации боковой группы. Полученное необычное соотношение между размерами и молекулярной массой авторы объясняют повышением равновесной жесткости основной цепи.

Недавно были синтезированы и исследованы конформационные свойства полимеров на основе полиметилметакрилата [7], полиакрилата [8–12] и полистирола [13], функционализованных дендронами на основе аминокислот: *L*-аспарагиновой [7–12] и *L*-лизина [13]. Эти полимеры представляют особый интерес в области фармацевтики и генетики. 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 [13].

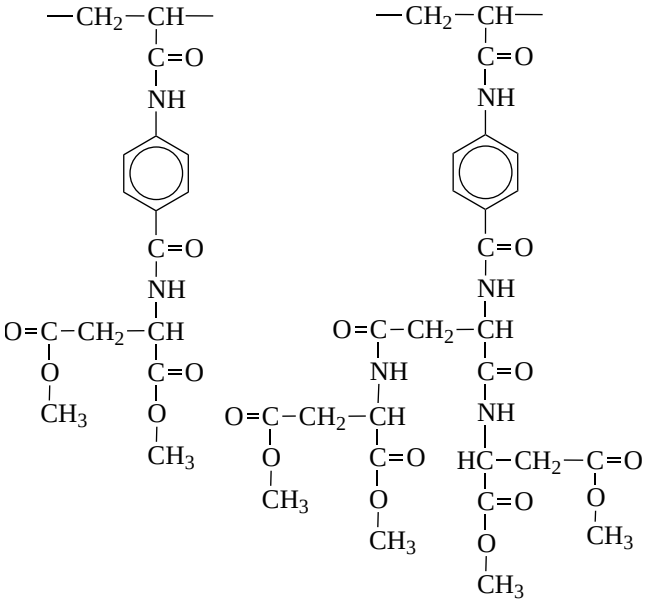
Детальные исследования полиакрилатов с дендронами на основе *L*-аспарагиновой кислоты показали [8–11], что в формировании их конформационных, динамических и электрооптических свойств значительную роль играют водородные связи. В обычных органических растворителях эти связи обеспечивают необычное сочетание невысокой равновесной жесткости и высокой кинетической жесткости. Переход от первой генерации в боковом дендроне ко второй слабо влияет на равновесную жесткость цепи. При разрыве водородных связей (например, в дихлоруксусной кислоте) равновесная жесткость возрастает, но при этом резко падает кинетическая жесткость [10, 11].

Цель настоящей работы – исследование методами молекулярной гидродинамики конформационных свойств полиакрилата с боковыми дендронами первой (P1) и второй (P2) генераций на основе *L*-аспарагиновой кислоты в широком (30–40-кратном) интервале значений длины основной цепи. Регулярно разветвленные дендроны отделены от основной цепи бензамидным фрагментом:



P1 **P2**

В отличие от ранее исследованных структур [10]



CD1 **CD2**

дендроны в P1 и P2 и меют длинные концевые группы $–C_6H_{13}$. Следует отметить также, что в работе [10] представлены главным образом результаты оптических и электрооптических исследований CD1 и CD2 в различных растворителях при практически неизменной длине основной цепи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дендроны получали конвергентно, исходя из Boc-*L*-аспарагиновой кислоты и гидрохлорида ее дигексилового эфира. Мономеры синтезировали взаимодействием дендронов с пентафторфениловым эфиром N-акрилоил-4-аминобензойной кислоты (межфазная реакция образования заместителя с участием акрилоилхлорида и 4-аминобензойной кислоты) или ее хлорангидридом. Хлорангидрид получали через дициклогексиламмонийную соль. Радикальную полимеризацию несущих дендроны мономеров осуществляли в различных растворителях (ДМСО, ДМАА, диоксан и их смеси) с использованием ДАК для инициирования [12]. Это позволило синтезировать образцы дендримеров в широком интервале ММ.

Растворителями для приготовления растворов служили бромоформ и дихлоруксусная кислота с добавкой 0.3 моль/л LiCl (ДХУК–LiCl).

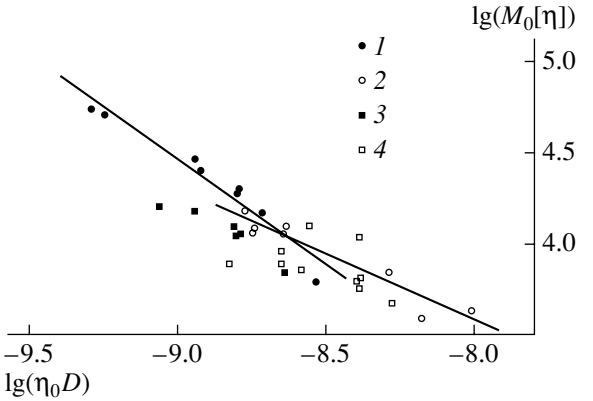


Рис. 1. Логарифмические зависимости характеристической вязкости [η] от коэффициента диффузии *D* для P1 (*1*) и P2 (*2*) в бромоформе и для полимеров D1 (*3*) и D2 (*4*) в диоксане.

Характеристическую вязкость [η] определеляли по стандартной методике в капиллярном вискозиметре Оствальда при 21°C и для ряда образцов P1 и P2 также при 61°C.

Коэффициенты поступательной диффузии *D* полимеров в бромоформе измеряли на поляризационном диффузометре [14] в растворах с концентрацией *c*, не превышающей 0.1×10^{-2} г/см^3. Использовали стеклянную кювету длиной 3 см по ходу луча. Инкременты показателей преломления *dn*/*dc* в бромоформе находили по площадям под интерференционными кривыми. Инкременты показателя преломления $(dn/dc)_{ср}$ для полимеров P1 и P2 равны 0.054 и 0.072 соответственно. Парциальный удельный объем полимера ∇ находили из пикнометрических измерений. Он составляет 0.875 см^3/г для P1 и P2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение ММ

ММ образцов полимеров P1 и P2 найдены из измерений [η] и *D* в бромоформе. Применено экспериментальное значение гидродинамического инварианта $A_0 = 3.1 \times 10^{-10}$ эрг/K, ранее полученное для цилиндрических дендримеров двух генераций [8], а также параметры $K_{\eta D}$ и γ эмпирических зависимостей $[\eta] = K_{\eta D}D^{\gamma}$. На рис. 1 приведены зависимости $\lg(M_0[\eta])$ от $\lg(\eta_0 D)$ для P1 и P2 в бромоформе (M_0 – ММ повторяющегося зве-

Таблица 1. Гидродинамические характеристики дендримеров P1 и P2 в бромоформе (I) и ДХУК–LiCl (II)

Образец	[η], дл/г (21°C)		$D \times 10^7$, см^2/с (I)	$M_{D\eta} \times 10^{-6}$	Z
	I	II			
P1-1	1.12*	2.58	0.26	3.893	8445
P1-1	1.04	–	0.29	3.313	7187
P1-2	0.592	1.30	0.59	1.099	2384
P1-3	0.51	–	0.61	0.937	2033
P1-4	0.412	0.602	0.83	0.597	1295
P1-5	0.395	0.93	0.81	0.585	1270
P1-6	0.30	0.78	0.98	0.390	846
P1-7	0.13	0.35	1.50	0.130	281
P2-1	0.168	0.43	0.87	1.056	1229
P2-2	0.14	–	0.93	0.764	889
P2-3	0.135	0.34	0.92	0.733	853
P2-4	0.14	–	1.20	0.545	634
P2-5	0.13	0.31	1.20	0.511	594
P2-6	0.079	0.10	2.65	0.894	104
P2-7	0.045	0.102	3.40	0.031	36
P2-8	0.05	0.12	5.00	0.021	25

* Измерения в диоксане.

на, равная 447 для P1 и 872 для P2, η_0 – вязкость растворителя).

Параметры $K_{\eta D}$ и γ зависимости $[\eta] = K_{\eta D} D^{\gamma}$ равны 3.11×10^{-9} и –1.14 д ля полимера P1, а также 1.278×10^{-6} и –0.721 для P2. Молекулярная масса образцов P1 и P2 рассчитана по формуле [15]

$$M_{\eta D} = K([\eta]/D)^{x} \quad (1)$$

Постоянные K и x найдены из соотношений

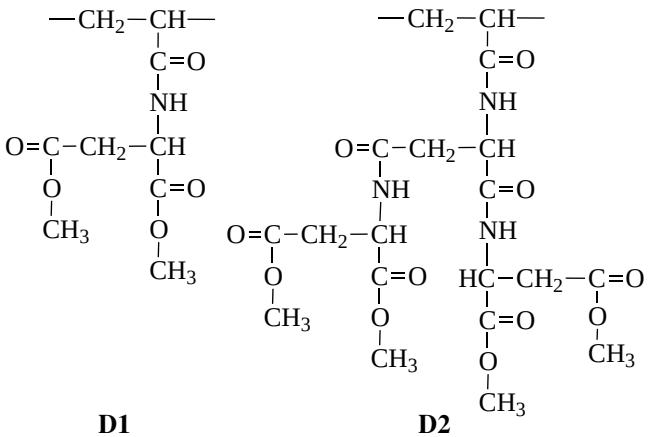
$$K = (A_0 T/\eta_0)^3 K_{\eta D}^{-\zeta} \quad (2)$$

$$x = \zeta - 1 \quad (3)$$

$$\zeta = 4/(1-\gamma) \quad (4)$$

и равны $K = 0.855$, $x = 0.872$ для P1 и $K = 5.026 \times \times 10^{-3}$, $x = 1.324$ для P2. Величины $M_{\eta D}$ приведены в табл. 1.

Гидродинамические характеристики P1 и P2 (в бромоформе) сопоставлены на рис. 1 с характеристиками ранее изученных полимеров D1 и D2 (диоксан), структура которых показана ниже [8, 9].



D1 **D2**

Экспериментальные точки для P1 и P2 расположены несколько выше точек, построенных по

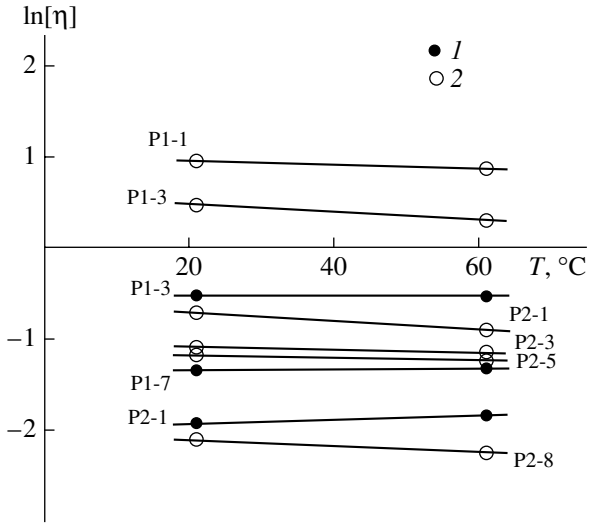


Рис. 2. Температурные зависимости характеристической вязкости [η] для P1 и P2 в бромоформе (*1*) и ДХУК–LiCl (*2*). Номера у прямых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

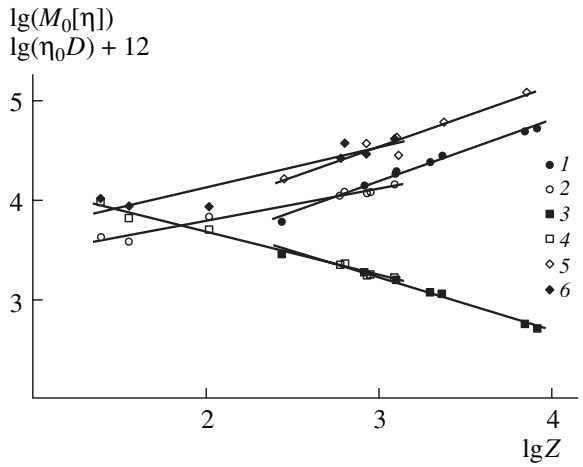


Рис. 3. Логарифмические зависимости [η] (*1*, *2*, *5*, *6*) и коэффициента диффузии D (*3*, *4*) от степени полимеризации Z для P1 (*1*, *2*, *3*) и P2 (*4*–*6*) в бромоформе (*1*, *3*–*5*) и ДХУК–LiCl (*2*, *6*).

данным работы [8]. Такое расположение не может быть вызвано увеличением характеристической вязкости полимеров P1 и P2, связанным с объемным набуханием молекул. Как показывают температурные измерения характеристической вязкости P1 и P2 (рис. 2), величины $d\ln[\eta]/dT$ близки к нулю для P1 или отрицательны для P2. Этот результат свидетельствует о незначительном влиянии объемного набухания на размеры макромолекул и характеристическую вязкость полимеров P1 и P2.

Пользуясь постоянством гидродинамического параметра $A_0 = (\eta_0 D)(M_0[\eta]Z)^{1/3}T^{-1}$ [16] (Z – степень полимеризации) и учитывая, что $[\eta] \sim \sim \langle h^2\rangle^{3/2}/M$, из рис. 1 можно сделать качественный вывод о том, что P1 и P2 характеризуются большей равновесной жесткостью цепей по сравнению с исследованными ранее цилиндрическими дендримерами D1 и D2 п ри тех же генерациях.

На рис. 3 приведены зависимости гидродинамических характеристик $M_0[\eta]$ и $\eta_0 D$ от степени полимеризации Z в логарифмических координатах для полимеров P1 и P2. Из построений, представленных на рис. 3, получены следующие уравнения Марка–Куна–Хаувинка.

Для P1 в интервале $M = (1.30–38.9) \times 10^5$

$$[\eta] = 0.01 M_{\eta D}^{0.62} \text{ (см}^3\text{/г, бромоформ)}$$

$$[\eta] = 0.026 M_{\eta D}^{0.61} \text{ (см}^3\text{/г, ДХУК–LiCl)} \qquad (5)$$

$$D = 8.524 \times 10^{-5} M_{\eta D}^{-0.53} \text{ (бромоформ)}$$

Для P2 в интервале $M = (0.21–10.6) \times 10^5$

$$[\eta] = 0.187 M_{\eta D}^{0.32} \text{ (см}^3\text{/г, бромоформ)}$$

$$[\eta] = 0.252 M_{\eta D}^{0.38} \text{ (см}^3\text{/г, ДХУК–LiCl)} \qquad (6)$$

$$D = 3.432 \times 10^{-5} M_{\eta D}^{-0.43}$$

Сравнение характеристической вязкости полимеров P1 и P2 (табл. 1) показывает, что для обоих дендримеров переход к ДХУК–LiCl сопровождается ростом $M_0[\eta]$ (при одинакой степени полимеризации), т.е. увеличением размеров и равновесной жесткости макромолекул. Аналогичные данные по влиянию растворителя на конформационные характеристики цилиндрических дендримеров на основе *L*-аспарагиновой кислоты были получены ранее [8–10] и объясняются донорно-акцепторными взаимодействиями растворителя с амидными группами дендронов.

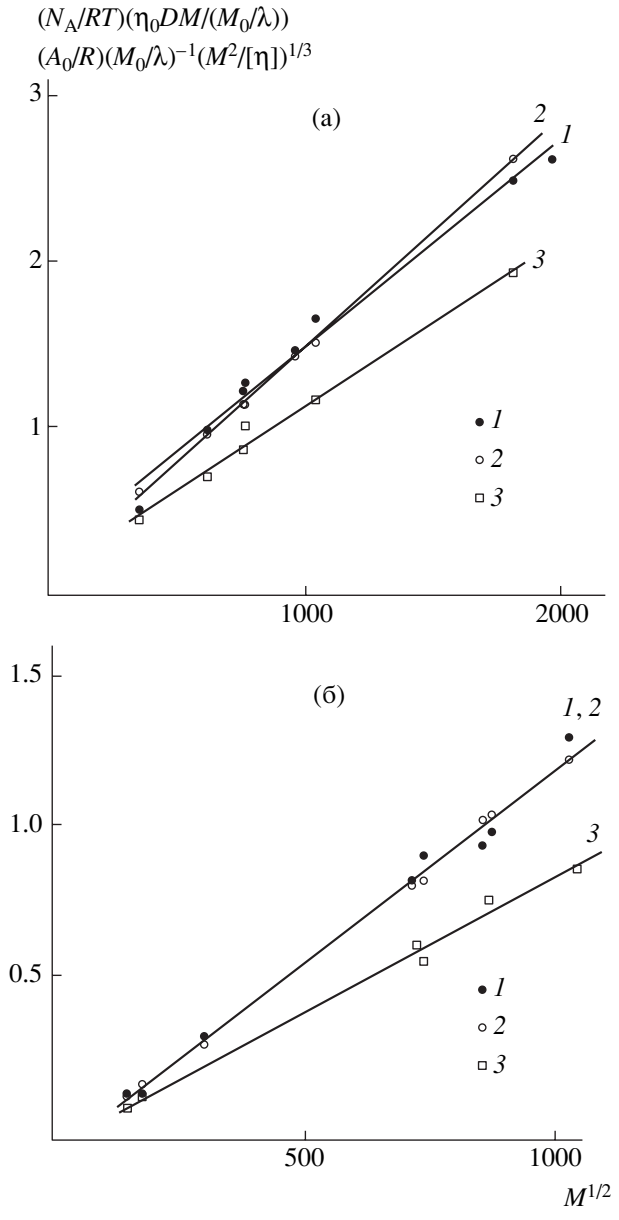


Рис. 4. Зависимость величин $\eta_0 DM/RT$ (*1*) и $(A_0/R)(M^2/[\eta])^{1/3}$ (*2*, *3*) от $M^{1/2}$ для P1 (а) и P2 (б) в бромоформе (*1*, *2*) и ДХУК–LiCl (*3*).

Отрицательные температурные коэффициенты характеристической вязкости в ДХУК–LiCl, а также одинаковые показатели степени уравнений Марка–Куна–Хаувинка для [η] в бромоформе и ДХУК–LiCl указывают на практическое отсутствие объемного набухания и его влияния на размеры макромолекул P1 и P2 в ДХУК–LiCl. При этом показатели степени в уравнениях Марка–Куна–Хаувинка $[\eta] = f(M)$ для P2 значительно меньше 0.5, что является следствием достаточно больших поперечных размеров макромолекул [17].

Червеобразная модель

Интерпретация данных по характеристической вязкости [η] и коэффициентам поступательной диффузии D полимеров P1 и P2 п роведена ниже в рамках червеобразной модели без объемного набухания [18, 19]. Величины $(N_A/RT)(\eta_0 DM/(M_0/\lambda))$ и $(A_0/R)(M_0/\lambda)^{-1}(M^2/[\eta])^{1/3}$ представлены как функции $M^{1/2}$ на рис. 4а для P1 и рис. 4б для P2. Множитель (A_0/R) (R – универсальная газовая постоянная) введен для совмещения по оси ординат диффузионных и вискозиметрических экспериментальных точек.

Экспериментальные точки совмещены с теоретическими зависимостями [18, 19] (сплошные линии на рис. 4)

$$M_L(N_A P_\infty)^{-1}(M/aM_L)^{1/2}\psi(M/aM_L, d/a) = F(M^{1/2}) \quad (7)$$

Здесь функция $\psi(M/aM_L, d/a)$ равна отношению коэффициента P в теории поступательного трения к его предельному значению $P_\infty = 5.11$ при $M/(aM_L) \longrightarrow \infty$ [14], a – персистентная длина; структурный параметр молекулы $M_L = M_0/\lambda$; параметр $M/(aM_L)$ – степень свернутости червеобразной цепи; d/a – ее приведенный гидродинамический диаметр. Зависимости имеют канонический вид прямых линий с угловыми коэффициентами, пропорциональными $(M_L/a)^{1/2}$. Совмещение выполнено при значениях параметров a и d, приведенных в табл. 2. В этой же таблице для сравнения указаны конформационные параметры для цилиндрических дендримеров, исследованных ранее [8–10].

Величины персистентной длины a молекул P1 и P2 заметно превосходят соответствующие величины для ранее изученных дендримеров D1 и D2 [8, 9], что соответствует увеличению среднеквадратичных размеров молекул. Аналогичный результат был получен на основании динамооптических исследований CD1 и CD2 [10], где показа-

но, что введение жесткого бензамидного фрагмента между дендроном и основной цепью (при идентичности концевых групп в дендронах) приводит к резкому изменению оптических и электрооптических характеристик макромолекул CD1 и CD2 по сравнению с D1 и D2.

Цилиндрические дендримеры P1 и P2 отличаются от исследованных ранее [8, 10, 11] также присоединением к боковым дендронам концевых гексаметиленовых групп, которые могут приводить к увеличению диаметра полимерной цепи.

Увеличение относительного диаметра молекулярных цепей d/a от 0.4 для P1 до 1.43 для P2 коррелирует с уменьшением абсолютных значений показателей степени в уравнениях Марка–Куна–Хаувинка (5) и (6) при переходе от P1 к P2. Большие значения d/a (1 и 1.43) хорошо согласуются с малыми показателями степени (0.38 и 0.32) в уравнениях Марка–Куна–Хаувинка (6) для P2 в бромоформе и ДХУК–LiCl соответственно, а также с результатами расчетов, приведенными в работе [17].

Полученные с применением гидродинамической теории для червеобразных цепей значения персистентной длины a (табл. 2) для полимеров P1 выше, чем для P2. Это противоречит общепринятому мнению, согласно которому увеличение номера генерации присоединяемых к основной цепи дендронов приводит к возрастанию стерических взаимодействий боковых групп и, как следствие, к увеличению равновесной жесткости. Однако исследуемые нами цилиндрические дендримеры содержат группы, способные к образованию водородных связей, количество которых возрастает с повышением номера генерации. Водородные связи могут быть как внутри одного дендрона, так и между дендронами и могут оказывать существенное влияние на конформацию основной цепи.

Следует обратить внимание также на то, что большой размер боковой замещающей группы может предопределять выход связи основной цепи, содержащей эту замещающую группу, из плоскости, проведенной через две предшествующие связи. Регулярная последовательность таких нарушений плоского строения может приводить к спирализации максимально вытянутой конформации цепи, используемой при определении длины проекции λ мономерного звена на направление вытянутости молекулы [2, 20].

Таблица 2. Персистентная длина a и поперечный размер d для цилиндрических дендримеров в модели червеобразной цепи

Дендример–растворитель	$a \times 10^8$, см	$d \times 10^8$, см
P1–бромоформ	50	23
P1–ДХУК–LiCl	90	36
P2–бромоформ	35	50
P2–ДХУК–LiCl	70	70
D1–диоксан	16 [8]	–
D2–диоксан	22 [8]	–
D2–ДХУК–LiCl	33 [9]	–
CD1–*о*-толуидин	35 [10]	–
CD2–*о*-толуидин	65 [10]	–

В этом случае анализ конформационных свойств молекул P2 с ледует проводить с использованием обобщенной червеобразной модели молекулы [20]. Основной структурный параметр этой модели M_L (“shift”-фактор) увеличивается по сравнению с M_0/λ для максимально вытянутой цепи.

Модель слабоизогнутого цилиндра

Для описания гидродинамических свойств исследуемых полимеров далее используется модель слабоизогнутого цилиндра [20], которая является частным случаем обобщенной червеобразной цепи в области малых степеней свернутости. Она дает возможность по вискозиметрическим и диффузионным измерениям определить длину проекции мономерного звена цепи λ на направление вытянутости молекулы (направление оси цилиндра). К сожалению, экспериментальные данные позволяют применить ее только к полимеру P2, ряд образцов которого имеет весьма низкие вели-

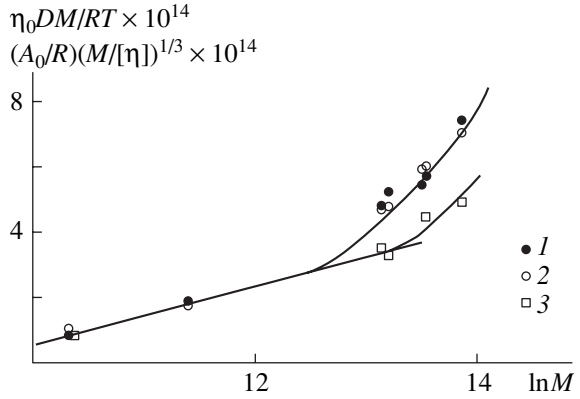


Рис. 5. Полулогарифмические построения для определения "shift"-фактора M_L в соответствии с теорией [20] для P2 в бромоформе (*1*, *2*) и ДХУК–LiCl (*3*).

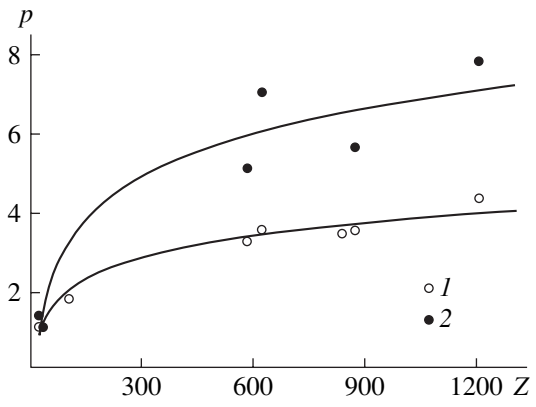


Рис. 6. Зависимость параметра асимметрии p от степени полимеризации Z для P2 в бромоформе (*1*) и ДХУК–LiCl (*2*).

чины степени полимеризации. Значения $\eta_0 DM/RT$ и $(A_0/R)(M^2/[\eta])^{1/3}$ отложены в зависимости от ln$M$ на рис. 5. Как следует из рисунка, зависимости для бромоформа и ДХУК–LiCl в области малых степеней полимеризации сходятся и позволяют провести общую начальную касательную. Из наклона $dY/d\ln(M) = (3\pi N_A)^{-1}(M_0/\lambda)$ (Y – ордината, равная $\eta_0 DM/RT$ или $(A_0/R)(M^2/[\eta])^{1/3}$) прямой, проведенной через экспериментальные точки в области малых ММ, находим $\lambda = 1.56 \times 10^{-8}$ см. Тогда для "shift"-фактора M_L модели молекулы получаем значение 5.58×10^{10} см$^{-1}$. Подставляя найденное M_L в уравнение (8), по экспериментальным данным находим для персистентной длины и диаметра обобщенной модели величины $a = 125 \times \times 10^{-8}$ см и $d = 75 \times 10^{-8}$ см в случае ДХУК–LiCl и $a = 53 \times 10^{-8}$ см и $d = 73 \times 10^{-8}$ см в случае бромоформа.

Одинаковое значение M_L для P2 в бромоформе и в ДХУК–LiCl может означать одинаковый характер близкодействия в обоих растворителях. В этом случае меньшая персистентная длина $a = 53 \times 10^{-8}$ см в бромоформе обусловлена наличием водородных связей между удаленными участками цепи, приводящим к увеличению степени свернутости.

В случае ДХУК величины $a = 90 \times 10^{-8}$ см и $a = 125 \times 10^{-8}$ см, полученные в рамках модели червеобразной цепи (для P1) и модели слабоизогнутого цилиндра (для P2), отражают изменение стерических взаимодействий боковых дендронов. В бромоформе персистентная длина отражает не только стерические взаимодействия боковых групп, но и различную степень влияния водородных связей на конформацию макромолекулы, поскольку при переходе от первой генерации дендрона ко второй число амидных групп, приходящихся на одно мономерное звено, увеличивается.

Для модели сплошного цилиндра удельный объем полимера P2 может быть оценен по соотношению

$$1/\rho = \pi d^2 N_A/(4M_L)$$

в соответствии с найденным выше "shift"-фактором M_L. Для P2 величина $1/\rho = 3.8$ см^3/г в ДХУК–LiCl и в бромоформе, что в 4.4 раза больше, чем парциальный удельный объем $\bar{v} = 0.875$ см^3/г.

Модель сплошного эллипсоида вращения

В рамках модели сплошного эллипсоида вращения для P2 выполнены оценки степени асимметрии эквивалентного эллипсоида $p = H/d$ при $1/\rho = 3.8$ см^3/г. Величины p рассчитаны по данным измерений $[\eta]$ в бромоформе и ДХУК–LiCl и уравнению [14]

$$[\eta] = (V/M)\nu(p),$$

где

$$\nu(p) = 2.5 + 0.4075(p - 1)^{1.508}$$

Результаты расчета представлены как функция степени полимеризации Z на рис. 6. Из рисунка следует, что степень асимметрии эллипсоидов p невелика. В области малых степеней полимеризации Z (24–35) молекула может быть представлена сферой, а при $Z = 600$ и длиннее – умеренно вытянутым эллипсоидом вращения.

Подчеркнем, что и в кислотном растворителе, и в бромоформе, как абсолютные величины p, так и их изменения при широкой вариации Z весьма невелики (рис. 6). Этот факт поясняет малые (меньшие 0.5) показатели степени в уравнениях Марка–Куна–Хаувинка (6) для P2.

В заключение отметим, что совокупность экспериментальных данных и их обсуждение в рамках различных теоретических моделей позволяют охарактеризовать конформационные параметры изученных полимеров. Вместе с тем при описании гидродинамических и конформационных свойств P2 нельзя сделать однозначный выбор в пользу той или иной молекулярной модели. Возможно, большую ясность смогут внести дальнейшие исследования этих полимеров с привлечением методов молекулярной оптики и электрооптики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Percec V., Ahn C.-H., Ungar G., Yeardley D.J.P., Moller M., Sheiko S.S.* // Nature. 1998. V. 391. № 8. P. 161.
2. *Prokhorova S.A., Sheiko S.S., Moller M., Ahn C.-H., Percec V.* // Macromol. Rapid Commun. 1998. V. 19. P. 359.
3. *Neubert I., Amoulong-Kirstein E., Schlutter A.D., Dautzenberg H.* // Macromol. Rapid Commun. 1996. V. 17. P. 517.
4. *Лезов А.В., Мельников А.Б., Филиппов С.К., Полушина Г.Е., Антонов Е.А., Михайлова М.Е., Рюмцев Е.И.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 3. С. 508.
5. *Ouali N., Mery St., Skoulios A., Noirez L.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 16. P. 6185.
6. *Yoshida M., Fresco Z.M., Ohishi S., Frechet J.M.J.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 2. P. 334.
7. *Niggemann M., Rutter H. J.* // Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 1997. V. 34. P. 1325.
8. *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.
9. *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.
10. *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.
11. *Цветков Н. В., Иванова В.О., Ксенофонтов И. В., Гирбасова Н.В., Билибин А.Ю.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 2. С. 253.
12. *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.
13. *Lubbert A., Nguen T.Q., Sun F., Sheiko S.S., Klok H.-A.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 6. P. 2064.
14. *Цветков В.Н.* // Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986. С. 379.
15. *Бушин С.В., Смирнов К.П., Беляева Е.В., Цветков В.Н., Билибин А.Ю.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 5. С. 895.
16. *Tsvetkov V.N., Lavrenko P.N., Bushin S.V.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. № 11. P. 3447.
17. *Бушин С.В., Цветков В.Н., Астапенко Э.П., Беляева Е.В., Скороходов С.С., Зуев В.В., Центель Р.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 1. С. 19.
18. *Yamakawa H., Fujii M.* // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
19. *Бушин С.В., Цветков В.Н., Лысенко Е.Б., Емельянов В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2494.
20. *Yamakawa H.* // Macromolecules. 1977. V. 10. № 3. P. 692.

Hydrodynamic and Conformational Properties of Poly(acrylate) Molecules with Side Dendrons Based on *L*-Aspartic Acid

S. V. Bushin[a], L. N. Andreeva[a], N. V. Girbasova[b], M. A. Bezrukova[a], V. P. Alyab'eva[b], N. V. Tsvetkov[c], and A. Yu. Bilibin[b]

[a]Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

[b]Faculty of Chemistry, St. Petersburg State University, Universitetskii pr. 26, Petrodvorets, 198904 Russia

[c]Faculty of Physics, St. Petersburg State University, ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, 198904 Russia

e-mail: andreeva@imc.macro.ru

Abstract—The conformational properties of poly(acrylate) with *L*-aspartic acid-based side dendrons of the first and second generations with hexyloxycarbonyl end groups have been studied by the methods of molecular hydrodynamics. Regularly branched dendrons are separated from the main chain by a benzamide fragment. The degree of polymerization of the main chain varies within 30- and 50-fold intervals for the dendrons of first and second generations, respectively. Mark–Kuhn–Houwink equations have been derived for poly(acrylate) in bromoform and dichloroacetic acid containing lithium chloride additives. The experimental results are discussed in terms of the models of wormlike chain, weakly bent cylinder, and solid ellipsoid of revolution. On the basis of translational and rotational friction data, the persistent length of poly(acrylate) in bromoform and dichloroacetic acid containing small amounts of lithium chloride has been estimated.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 7, с. 1267–1278

УДК 541.64:539(2+3)

ВЛИЯНИЕ СДВИГОВОГО ПОТОКА НА КОНФОРМАЦИЮ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ЩЕТОК[1]

© 2007 г. В. М. Амосков, Т. М. Бирштейн, Д. К. Беляев

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

Поступила в редакцию 19.07.2006 г.
Принята в печать 05.02.2007 г.

Исследовано поведение плоских полиэлектролитных щеток, находящихся под воздействием латеральной силы или потока. Особое внимание обращено на случай, когда латеральная сила действует на щетку, находящуюся вблизи точки фазового перехода из набухшего в коллапсированное состояние. Рассмотрено различие между фазовыми переходами в щетке, вызванными изотропными и анизотропными взаимодействиями. В качестве примеров таких переходов взяты коллапс полиэлектролитной щетки при охлаждении и нематический коллапс анизотропной щетки. Показано, что латеральная сила (поток), оказывая значительное влияние на нематический коллапс анизотропной щетки, практически не влияет на коллапс щетки с изотропными взаимодействиями.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные щетки (слои полимерных цепей, связанных одним концом с непроницаемой поверхностью) вот уже более четверти века остаются неисчерпаемым объектом теоретических и экспериментальных исследований. Это связано не только с чисто научным интересом к особенностям структуры и свойств таких самоорганизующихся неоднородных наносистем, но и с практическими задачами. Поверхности, покрытые полимерами, позволяют, в частности, регулировать взаимодействие и трение коллоидных частиц, когда полимер работает в качестве привитой смазки [1, 2].

Учитывая сказанное, становится важным вопрос о поведении полимерной щетки в потоке. Обзор экспериментальных исследований данного вопроса [3, 4], а также теоретических работ и компьютерного моделирования [5–24] представлен в недавно опубликованной работе [25]. Ограничимся основными выводами.

Согласно теории, сдвиговый поток должен приводить к сжатию щетки, находящейся в хорошем растворителе. Однако разумные значения скорости потока (не превышающие 10^5 $с^{-1}$) недостаточны для проявления этого эффекта, так что он не обнаружен ни в эксперименте, ни при компьютерном моделировании щеток, образованных гибкоцепными полимерами (так называемая обыкновенная щетка).

В работах [25, 26] было показано, что картина принципиально меняется в случае, когда полимерная щетка содержит мезогенные сегменты и способна к образованию коллапсированного состояния путем фазового перехода набухшая щетка–коллапсированное ЖК-состояние (так называемые анизотропные щетки). Достаточно слабый поток способен в данном случае инициировать сжатие щетки, которое реализуется путем фазового перехода в коллапсированное состояние. Эффект имеет место, когда внешние условия, отвечая набухшему состоянию свободной щетки, близки, однако, к условиям фазового перехода в такой свободной щетке (например, температура T лишь ненамного превышает температуру T_{tr} фазового перехода из набухшего в ЖК-состояние). При бесконечно малом превышении температуры T_{tr} коллапс инициируется бесконечно слабым потоком. По мере увеличения температуры в щетке (т.е. удаления от температуры перехода в нематическое состояние) требуется все более мощный латеральный поток,

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-33216) и NWO-РФФИ (грант 04-01-89001; NWO 047.016.004).

E-mail: birshtein@imc.macro.ru (Бирштейн Татьяна Максимовна).

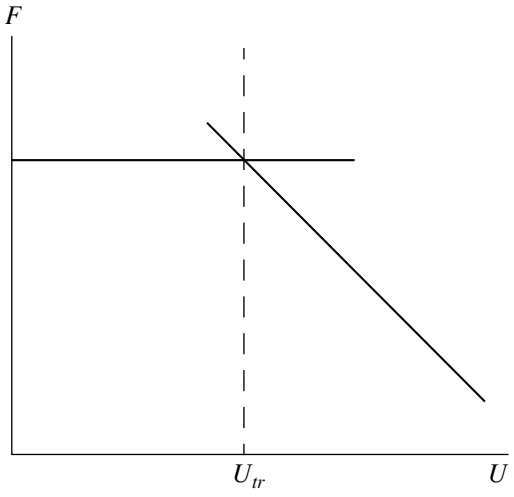


Рис. 1. Типичная зависимость свободной энергии F щетки от управляющего параметра данного перехода U при наличии точки фазового перехода первого рода U_{tr}. При $U < U_{tr}$ щетка находится в набухшем состоянии, при $U > U_{tr}$ – в коллапсированном.

чтобы вызвать термотропный переход. Но величина потока остается значительно меньше, чем для обыкновенной неупорядоченной щетки.

Таким образом, в обычной щетке (без специфических нематических взаимодействий) сжатие может возникнуть лишь в условиях нереалистически сильного потока. Напротив, в анизотропной щетке, способной к переходу в ЖК-состояние, возможно сжатие при слабых потоках. Принципиальным отличием картин сжатия в таких щетках является постепенное сжатие обычной щетки при изменении внешних условий (ухудшение качества растворителя, сжатие внешней силой) и коллапс путем фазового перехода в анизотропной щетке.

Можно подумать, что именно наличие фазового перехода в щетке из набухшего в коллапсированное состояние является физической причиной податливости толщины щетки к воздействию слабого потока. Если это предположение, высказанное в работе [25], справедливо, аналогичный эффект должен наблюдаться и в полимерных щетках при иных специфических взаимодействиях, обусловливающих возможность фазового перехода набухшая щетка–коллапсированная щетка.

В указанной работе исследовано влияние сдвигового потока на полиэлектролитную щетку, образованную цепями сильного полиэлектролита, когда степень ионизации α можно считать фиксированной. Ухудшение качества растворителя (рост гидрофобного притяжения звеньев) может приводить в таких щетках к фазовому переходу в коллапсированное состояние [27–29].

Общая картина изменения свободной энергии щетки F как функции некоторого управляющего параметра U, вызывающего сжатие щетки, в случае фазового перехода представлена на рис. 1. Такая зависимость имеет место в определенном диапазоне параметров для двух систем, сопоставляемых в этой работе.

1. Анизотропная щетка с нематическим взаимодействием между сегментами, описываемым моделью Майера–Заупе [30]. Управляющим параметром в данном случае является параметр Майера η.

2. Полиэлектролитная щетка с фиксированной степенью ионизации в водном растворе (при отсутствии низкомолекулярной соли или при низкой ионной силе). Управляющий параметр перехода – параметр Флори $\chi > 1/2$, увеличение которого приводит к росту притяжения сегментов.

Подобие поведения указанных систем проявляется и при воздействии силы – давлении на щетку непроницаемой для полимера плоскостью. В таком случае это фактор благоприятный для фазового перехода – положение точки фазового перехода (рис. 1) смещается влево [31].

Тем не менее, как будет показано в настоящей работе, воздействие латерального сдвига (потока) оказывается принципиально различным для двух названных систем. Латеральный сдвиговый поток в анизотропной щетке, как и сила, направленная по нормали, – фактор, благоприятный для фазового перехода [25, 26]. Сдвиговый поток в полиэлектролитной щетке не влияет на положение точки фазового перехода.

Исследование полиэлектролитной щетки проводится на основе простейшей модели и при замене потока силой, растягивающей цепи в латеральном направлении.

МОДЕЛЬ И МЕТОД

Фазовые переходы в полимерных щетках

Полимерная щетка является неоднородной самоорганизующейся системой. Эти обстоятель-

ства приводят к специфике фазовых переходов. При переходе через точку излома свободной энергии на рис. 1 коллапсированное состояние образуется не во всей щетке, а лишь в ее малой части. Именно изменение этой части осуществляется как фазовый переход первого рода. В широкой области $U > U_t$ в щетке продолжается сосуществование двух микрофаз: коллапсированной, плотность и объем которой растут с U, и набухшей, исчезающей при увеличении U.

Простейшая модель полимерной щетки (так называемая box-модель), в которой плотность звеньев щетки постоянна по высоте, а все свободные концы цепей сосредоточены на внешней границе щетки, была предложена Alexander [32] и de Gennes [33]. Данная модель, разумеется, не способна описать все особенности фазового перехода в щетке. Фиксация концов в этой модели ограничивает возможность самоорганизации путем их перераспределения, а условие постоянства плотности не позволяет рассмотреть микрофазовое разделение.

Тем не менее, модель позволяет получить достаточно полную информацию о наличии фазового перехода, условиях его существования (значении управляющего параметра в точке перехода, средней плотности щетки в каждой из фаз).

Мы будем пользоваться box-моделью для описания полиэлектролитной щетки. Ранее [25] такая модель была использована для анизотропной щетки.

Полимерная щетка в сдвиговом потоке

В работе [26] методом самосогласованной броуновской динамики [23, 24] исследовали поведение анизотропной щетки в латеральном потоке. Метод позволял детально описывать как структуру щетки, так и взаимодействие с потоком. Результаты сопоставляли с данными анализа упрощенной модели [25], в которой щетку рассматривали на основе box-модели, а действие потока заменялось действием силы, растягивающей цепи за концы и приложенной в латеральном направлении.

Оказалось, что упрощенная модель не только качественно, но и количественно описывает закономерности поведения щетки в потоке. Хотя поток проникает лишь в узкий слой на периферии щетки, затрагивая только малую долю цепей, концы которых находятся в этом слое, а растягивающая сила приложена ко всем цепям, в обоих случаях наблюдается коллапс цепей с образованием ЖК-фазы. Закономерности сжатия цепей также эквивалентны в обеих моделях.

Это дает основание ограничиться в настоящей работе исследованием поведения полиэлектролитной щетки под действием латеральной растягивающей силы по аналогии с исследованием [25].

Свободная энергия щетки

Используем box-модель полимерной щетки. Цепи привиты к плоской поверхности с плотностью прививки σ, состоят из N сегментов длины $a = 1$, располагаемых по осям простой кубической решетки. Плоскость $z = 0$ совпадает с плоскостью прививки, в отсутствие потока (рис. 2а) нормаль к поверхности направлена вдоль оси z, вдоль оси z растянуты и цепи. Конформации цепей описываются вероятностями w_i ориентации сегментов вдоль шести допустимых направлений на решетке $i = \pm x \pm y \pm z$.

Пусть латеральный сдвиг направлен вдоль оси y, тогда направление максимального растяжения цепей поворачивается на некоторый угол ω к нормали. В работе [25] было предложено учитывать этот факт с помощью поворота самой решетки на тот же угол ω, чтобы направление максимального растяжения цепей оставалось всегда вдоль оси z. Смысл вероятностей w_i сохраняется (рис. 2б).

Представим свободную энергию звеньев щетки в виде суммы двух слагаемых

$$F = F_{\text{FH}} + F_{\text{spec}}, \qquad (1)$$

где F_{FH} – свободная энергия щетки в модели Флори–Хаггинса при действии растягивающей силы $\mathbf{p}$:

$$F_{\text{FH}} = \sum_i w_i \ln w_i + \frac{1-\varphi}{\varphi}\ln(1-\varphi) + \chi(1-\varphi) - lp \qquad (2)$$

Первое слагаемое в формуле (2) – конформационная энтропия звеньев цепей, второе слагаемое – энтропийный вклад растворителя (φ – плотность звеньев в щетке, т.е. объемная концентрация),

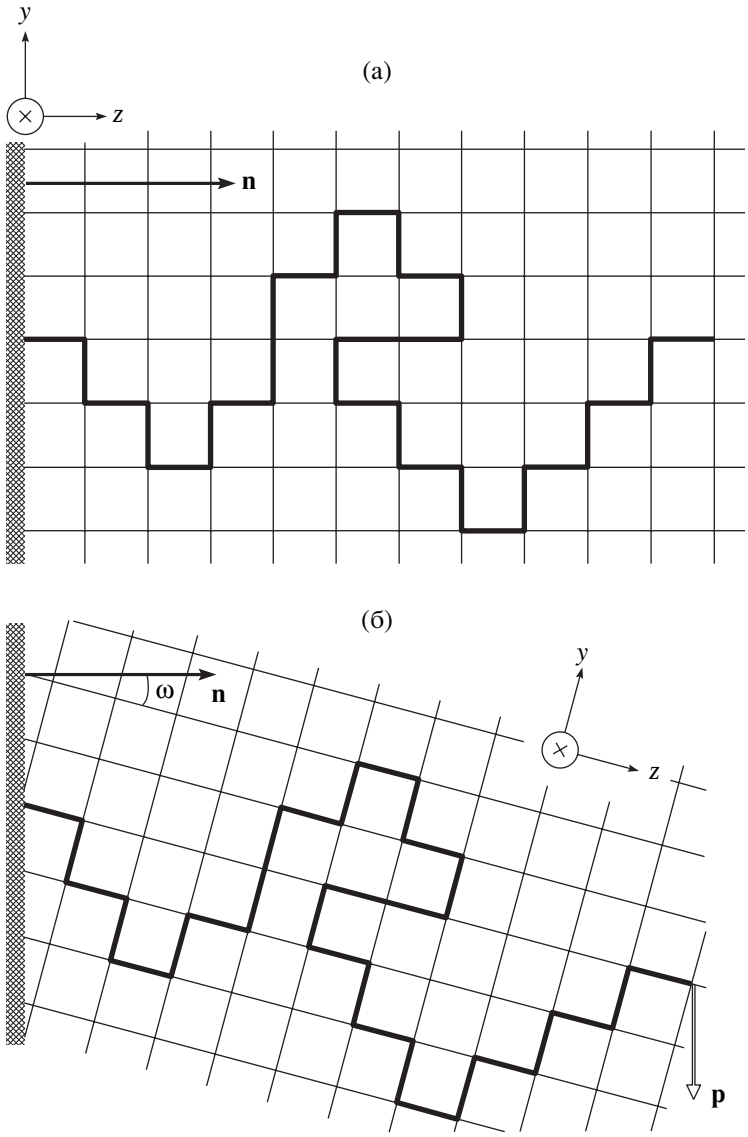


Рис. 2. Модель свободной щетки (а) и щетки с приложенной латеральной силой $p > 0$ (б).

третье слагаемое учитывает парные изотропные взаимодействия (χ – параметр Флори).

В свободную энергию F_{FH} также включен вклад, определяющий энергию растяжения цепи латеральной силой (l – проекция звена на направление растягивающей силы $\mathbf{p}$, $p = |\mathbf{p}|$).

Специфические взаимодействия определяют слагаемое F_{spec} в формуле (1).

Для анизотропной щетки дополнительное слагаемое описывается моделью Майера–Заупе [30]

$$F_{spec} = -\frac{\eta}{2} s_2^2 \varphi \qquad (3)$$

Здесь η – параметр Майера анизотропных взаимодействий, s_2 – параметр порядка

$$s_2 = \frac{3}{2}\langle \cos^2 \vartheta \rangle - \frac{1}{2}, \qquad (4)$$

где ϑ – угол между ориентацией сегмента и директором, а угловые скобки означают усреднение по всем ориентациям.

В случае полиэлектролитной щетки рассматриваются цепи с фиксированной степенью ионизации α в водном бессолевом растворе. Свободная энергия определяется энтропией собствен-

ных противоионов цепей, компенсирующих их заряд в щетке:

$$F_{spec} = \alpha \ln(\alpha\varphi) \quad (5)$$

Легко убедиться, что свободные энергии F как для анизотропной щетки, так и для полиэлектролитной щетки являются функциями лишь трех независимых переменных, например $w_{+z}w_{-z}$ и ω.

Действительно, из условия нормировки и симметрии системы имеем

$$w_{\pm x} = w_{\pm y} = \frac{1 - w_{+z} - w_{-z}}{4} \quad (6)$$

Средняя проекция звена на ось z (рис. 2б) равна

$$l = (w_{+z} - w_{-z})\sin\omega \quad (7)$$

Средняя плотность звеньев щетки φ в box-модели определяется следующим образом:

$$\varphi = \frac{\sigma}{h} = \frac{\sigma}{(w_{+z} - w_{-z})\cos\omega} \quad (8)$$

(Nh – высота щетки). Последние три слагаемых в формуле (2) зависят только от величины растяжения Δw:

$$\Delta w = w_{+z} - w_{-z} \quad (9)$$

Отметим, что параметр порядка (4) анизотропной щетки также зависит от указанных переменных

$$s_2 = \frac{3}{2}(w_{+z} + w_{-z}) - \frac{1}{2} \quad (10)$$

Необходимым условием минимума свободной энергии является система уравнений

$$\frac{\partial F}{\partial w_{+z}} = \frac{\partial F}{\partial w_{-z}} = \frac{\partial F}{\partial \omega} = 0 \quad (11)$$

Чтобы решение системы (11) было минимумом, достаточна положительная определенность матрицы вторых производных свободной энергии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим влияние латеральной силы на полиэлектролитную щетку. Случай анизотропной щетки был подробно исследован в работе [25].

Система уравнений (11) определяет как глобальный минимум (равновесное состояние), так и локальные минимумы (метастабильные состояния, если последние имеются) свободной энергии.

Разность первых двух уравнений в системе (11) приводит к правилу распределения числа шагов для одномерно растянутой цепи на кубической решетке

$$w_{+z}w_{-z} = w_{\pm x}^2 = w_{\pm y}^2, \quad (12)$$

позволяющему связать вероятности всех шагов со степенью растяжения (9):

$$w_{\pm z} = \frac{2\sqrt{3(\Delta w)^2 + 1} - 1 \pm 3\Delta w}{6}, \quad (13)$$

а остальные вероятности получаются по формуле (6).

Третье уравнение системы (11) приводит к уравнению для ω:

$$\mathrm{tg}\,\omega = \frac{p\sigma}{\left|\ln(1-\varphi) + (1-\alpha)\varphi + \chi\varphi^2\right|}, \quad (14)$$

а сумма первых двух уравнений в системе (11) – к выражению

$$\frac{\sigma}{2}\ln\frac{w_{+x}}{w_{-z}} = \sqrt{(p\sigma)^2 + [\ln(1-\varphi) + (1-\alpha)\varphi + \chi\varphi^2]^2} \quad (15)$$

Найденные значения характеристик щетки позволяют построить соответствующие зависимости свободной энергии.

Свободная энергия полиэлектролитной щетки, $p = 0$

На рис. 3 приведена свободная энергия щетки как функция параметра парных взаимодействий χ при различных значениях степени ионизации α и плотности прививки σ.

В представленном диапазоне значений $0.05 \le \alpha \le 0.3$ и $0.01 \le \sigma \le 0.05$ зависимости $F = F(\chi)$ демонстрируют фазовый переход первого рода, как это обсуждалось в связи с рис. 1. Видны метастабильные состояния вблизи точки перехода χ_{tr}, определяемой пересечением ветвей зависимости $F = F(\chi)$. Существуют также предельные значе-

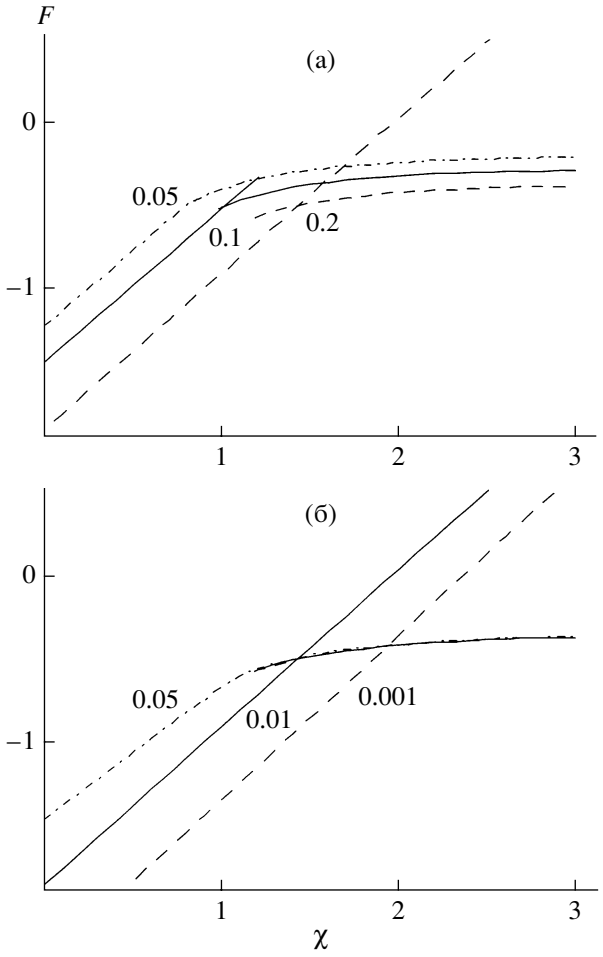


Рис. 3. Свободная энергия F полиэлектролитной щетки как функция параметра χ для $\sigma = 0.01$ и ряда α (а, цифры у кривых) и $\alpha = 0.2$ и ряда σ (б, цифры у кривых).

ния α^{cr} и σ^{cr}, такие что при значениях $\alpha > \alpha^{cr}$ и $\sigma < \sigma^{cr}$ график свободной энергии распадается на две ветви, точка пересечения которых определяет точку фазового перехода χ_{tr}. При $\alpha < \alpha^{cr}$ и $\sigma > \sigma^{cr}$ две ветви свободной энергии сливаются в одну. На рис. 4 приведена зависимость точки перехода χ_{tr} от плотности прививки σ и степени ионизации α.

При малых χ щетка находится в набухшем состоянии с малой плотностью φ, определяемой в основном значением α и слегка увеличивающейся с χ. В точке перехода плотность скачком возрастает до значений ~0.8 и асимптотически стремится к $\varphi = 1$ при дальнейшем росте χ (рис. 5). Такая картина перехода в полиэлектролитной щетке неоднократно обсуждалась ранее [29].

Полиэлектролитная щетка при воздействии латеральной силы p

На рис. 5а штриховыми линиями представлены ветви свободной энергии щетки как функции χ при действии на щетку латеральной силы. Поскольку оценки показали слабое влияние латеральной силы на условия перехода, свободная энергия представлена для достаточно большого значения $p = 2$. Для сравнения со свободной щеткой (т.е. при $p = 0$) выбраны те же величины α и σ (сплошные линии на рис. 5а). Видно, что имеется некоторый вклад растягивающей силы p в свободную энергию щетки, однако обе ветви свобод-

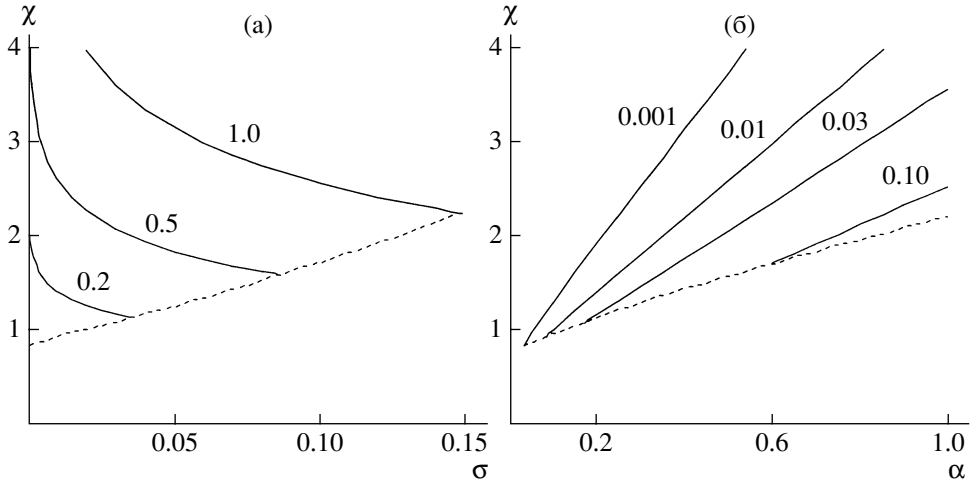


Рис. 4. Зависимости $\chi_{tr}(\sigma)$ для нескольких значений α (цифры у кривых) (а) и $\chi_{tr}(\alpha)$ для нескольких значений σ (цифры у кривых) (б) для $p = 0$. Пунктиром показаны предельные кривые фазовых переходов второго рода χ_{cr}.

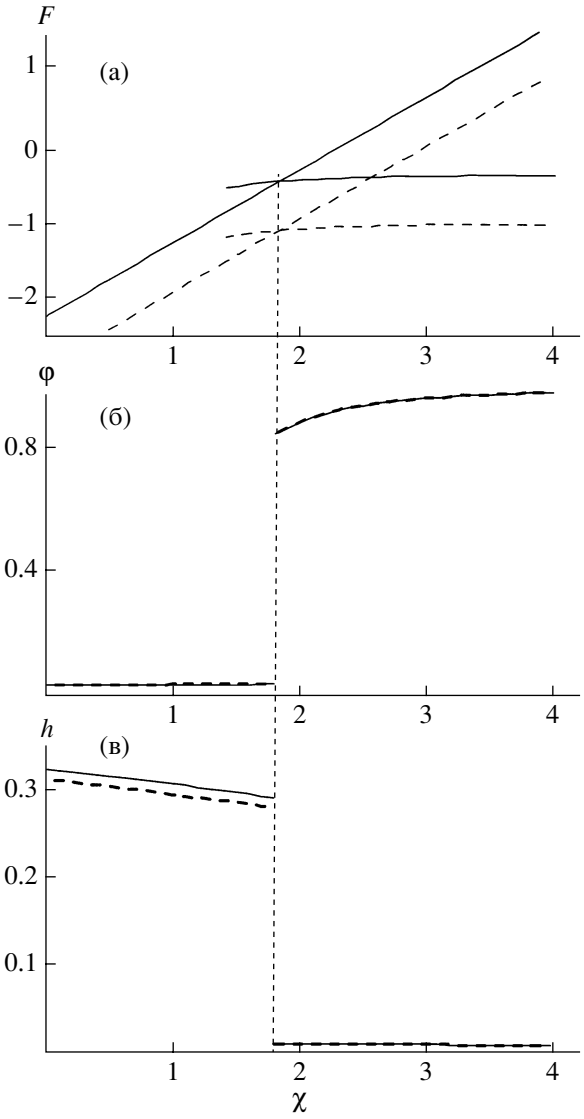


Рис. 5. Свободная энергия (а), плотность звеньев (б) и высота щетки (в) в зависимости от параметра Флори χ. $\sigma = 0.01$, $\alpha = 0.3$; данные для $p = 0$ и 2 показаны сплошными и штриховыми линиями соответственно.

ной энергии смещаются практически одинаково, так что точка их пересечения χ_{tr} сдвигается на пренебрежимо малую величину, не видимую в масштабе рис. 5а.

На рис. 6 зависимость сдвига $\Delta\chi = \chi_{tr}(0) - \chi_{tr}(p)$ представлена в соответствующем масштабе. Видно, что даже большая латеральная сила $p = 2$ меняет значение χ_{tr} менее чем на 1%.

Приложенная латеральная сила p практически не меняет плотность звеньев φ в каждой из фаз, а также соответствующие размеры (высоту h) щеток (рис. 5б и 5в). Наблюдается лишь очень слабое сдавливание набухшей фазы, ее высота слегка убывает. Эффект составляет 3% при $p = 2$. Слабость изменения набухшей фазы под действием латеральной нагрузки будет рассмотрена в Приложении.

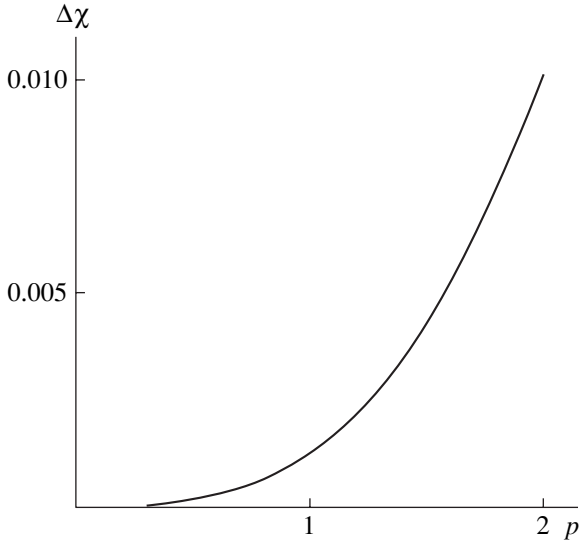


Рис. 6. Сдвиг точки фазового перехода $\Delta\chi = \chi_{tr}(0) - \chi_{tr}(p)$ как функции приложенной латеральной силы p. $\sigma = 0.01$, $\alpha = 0.3$.

Степень латерального растяжения l цепей в обеих фазах, соответствующие вклады pl в свободную энергию F, уравнение (2) и углы наклона ω направления максимального растяжения цепей к нормали сопоставлены на рис. 7. Видно, что в обеих фазах латеральная сила $p = 2$ сильно растягивает цепи до $l \geq 0.6$ (рис. 7а). Однако значения степени растяжения в набухшей и коллапсированной фазе близки друг к другу; поэтому, хотя вклады слагаемого pl в свободную энергию (2) весьма значительны, их различие лежит в пределах 1–2% (рис. 7б).

Таким образом, вклад слагаемого pl приводит к практически совпадающему сдвигу обеих ветвей свободной энергии и пренебрежимо слабому смещению точки их пересечения χ_{tr} (рис. 5а, 6).

Отметим, что хотя плотность обеих фаз и точка фазового перехода χ_{tr} практически не зависят от наличия большой сдвиговой нагрузки, внутренняя структура фаз изменяется – фазы становятся наклонными. Это следует из большой величины угла ω, образованного осью максимального растяжения и нормалью к плоскости прививки

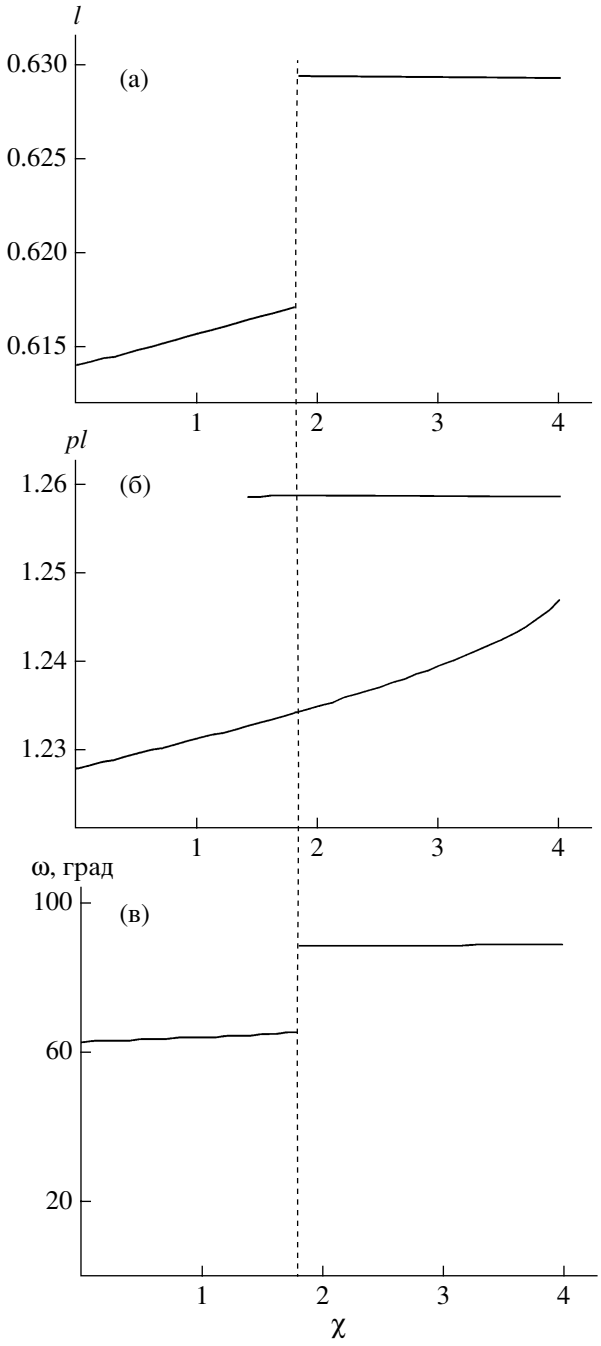


Рис. 7. Латеральное растяжение цепей l (а), вклад pl (уравнение (2)) в свободную энергию (б) и углы наклона ω направления максимального растяжения цепей к нормали (в) как функции параметра Флори χ. σ = 0.01, α = 0.3, p = 2.

(рис. 7в). Большое различие ω в двух фазах объясняется тем, что растяжение цепей в направлении нормали к поверхности (рис. 5в) в коллапсированной фазе на порядок меньше, чем в набухшей фазе. Поэтому даже при близких значениях l направление суммарного растяжения отклонено

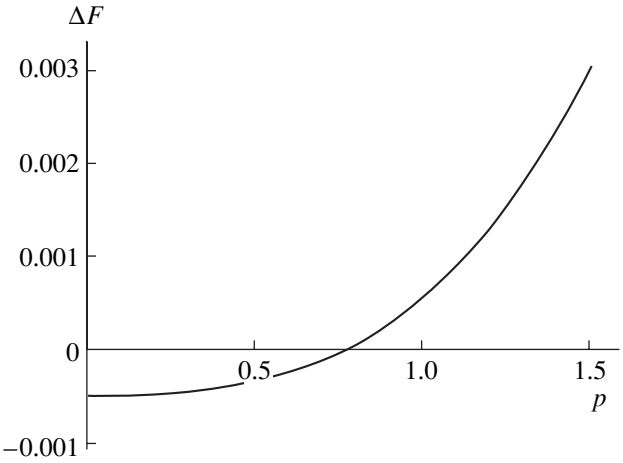


Рис. 8. Разность свободных энергий $\Delta F = F_s - F_c$ набухшего F_s и коллапсированного F_c состояний как функция латеральной силы p. σ = 0.01, α = 0.3, $\chi = 1.818 < \chi_{tr} \approx 1.8186$.

от нормали в коллапсированной фазе сильнее, чем в набухшей.

На рис. 8 показана разность свободных энергий $\Delta F = F_s - F_c$ набухшего F_s и коллапсированного F_c состояний щетки при действии латеральной силы, когда параметр Флори $\chi < \chi_{tr}(p = 0)$. Видно, что фазовый переход, в принципе, можно вызвать латеральным сдвигом. Но даже в столь благоприятных условиях (χ меньше χ_{tr} всего на 0.0006) для инициации фазового перехода требуется практически недоступная сила $p \sim 0.8$.

Сравнительный анализ поведения щеток с изотропными и анизотропными взаимодействиями в сдвиговом потоке

Вернемся к обсуждавшемуся во Введении большому сходству фазовых переходов двух рассматриваемых систем. Казалось бы, любая причина, приводящая к росту плотности щетки, должна облегчать фазовый переход, в силу того, что слагаемое $0.5\eta s_2^2 \varphi$ для анизотропной щетки или слагаемое $\chi\varphi$ для полиэлектролитной щетки становятся доминирующими [31, 34]. Именно поэтому обе системы абсолютно одинаково реагируют на сжатие внешней не проницаемой для полимера стенкой [35] или другой щеткой [36], ведь в обоих случаях растет начальная плотность. То же можно сказать про коллапс при увеличении плотности прививки. Ухудшение качества растворителя для анизотропной щетки или уменьше-

ние степени диссоциации полиэлектролитной щетки также обусловливает более ранний фазовый переход.

Почему же воздействие латеральной силой или потоком приводит к столь разным последствиям, ведь при больших латеральных растяжениях плотность звеньев в щетке также растет?

В действительности, как уже обсуждалось, сжатие щетки в латеральном потоке совершенно ничтожно вплоть до очень больших величин потока (см. Приложение.) Этим объясняется отсутствие эффекта для полиэлектролитных щеток. Но в чем же причина наличия эффекта для ЖК-щеток, почему слагаемое $0.5\eta s_2^2\varphi$ все-таки срабатывает?

Очевидно, что латеральный поток, пусть и не приводя к росту плотности звеньев щетки φ, способствует увеличению растяжения цепей Δw (9), следовательно и параметра порядка s_2. Из формул (10) и (13) получаем

$$s_2 = \sqrt{3(\Delta w)^2 + 1} - 1 \qquad (16)$$

Отметим, что связь s_2 и степени растяжения легко понять на основе простых соображений. Действительно, для средних значений любой величины x справедливо соотношение

$$\langle x^2 \rangle \geq \langle x \rangle^2 \qquad (17)$$

Пусть $\langle x \rangle = \langle \cos\vartheta \rangle = \Delta w$ есть средняя степень растяжения цепей вдоль оси z. Формула (4) определяет связь s_2 и Δw, следовательно

$$s_2 \geq \frac{3}{2}(\Delta w)^2 - \frac{1}{2}$$

Таким образом, увеличение растяжения Δw автоматически влечет за собой рост упорядочения s_2. Это и позволяет сработать “анизотропному” члену (3) в формуле (1).

Очевидно, что рассмотренный механизм невозможен для любых изотропных взаимодействий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализированы результаты экспериментов [3, 4] по влиянию сдвигового потока на высоту плоской полимерной щетки. По нашему мнению, неудачи экспериментов связаны с тем, что полимерная щетка с чисто изотропными взаимодействиями оказывается нечувствительна к достижимым на практике величинам сдвигового потока. Это справедливо и в случае, когда щетка с изотропными взаимодействиями претерпевает фазовый переход первого рода. Полимерная щетка с анизотропными взаимодействиями, рассмотренная в работе [25], остается последним шансом обнаружить такое влияние.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНАЯ ЩЕТКА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАТЕРАЛЬНОЙ СИЛЫ

Как видно из рис. 5б и 5в, концентрация звеньев φ и толщина h полиэлектролитной щетки практически не зависят от воздействия латеральной силы даже при $p = 2$. Такая “неподатливость” была ранее [25] обнаружена и в случае незаряженной щетки, набухшей в хорошем растворителе.

Покажем, что для полиэлектролитной щетки, как и незаряженной, широкая область практической независимости толщины щетки от латеральной силы определяется зависимостью эффективной силы, действующей по нормали к поверхности прививки, от толщины щетки.

Начнем с анализа деформации цепочки, привитой за один конец к поверхности и находящейся под действием двух взаимно перпендикулярных сил $\mathbf{f}_\perp$ и $\mathbf{f}_\parallel \equiv \mathbf{p}$, приложенных к свободному концу цепи. Компонента $\mathbf{f}_\perp$ здесь имеет смысл силы (осмотической), растягивающей цепи в щетке. Полная сила равна $\mathbf{f} = \mathbf{f}_\perp + \mathbf{p}$.

Рассматривая решеточную модель (рис. 2), можно записать свободную энергию одиночной цепи

$$F = \sum_i w_i \ln w_i - (w_{+z} - w_{-z}) f \qquad (П1)$$

или

$$F = \sum_i w_i \ln w_i - (w_{+z} - w_{-z}) p \sin\omega - (w_{+z} - w_{-z}) f_\perp \cos\omega, \qquad (П2)$$

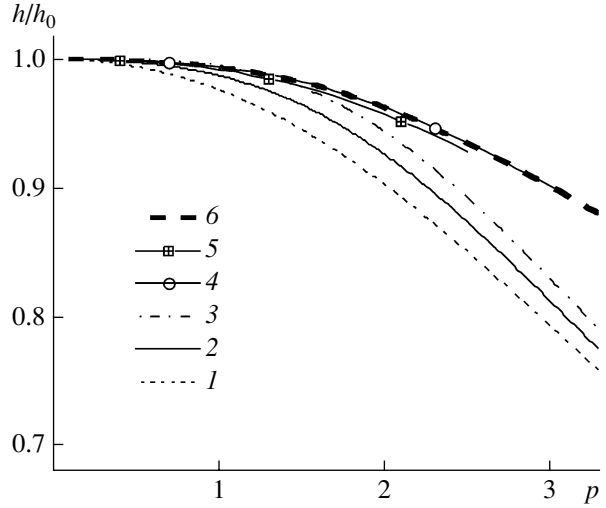


Рис. 9. Относительная проекция одиночной цепи на силу $f_\perp$ (*1–3*), а также высота щеток (*4–6*) как функции латеральной силы *p*. Величина h_0 есть проекция цепи или высота щетки *h* при $p = 0$. На кривых *1–3* относительная проекция цепи вычислена по уравнению (П6) при $f_\perp = 2$, 1, 0.1 соответственно, на кривых *4* и *5* высота полиэлектролитной щетки вычислена при $\sigma = 0.01$, $\chi = 0$, $\alpha = 0.3$ и $\sigma = 0.001$, $\chi = 0$, $\alpha = 0.5$ соответственно; кривая *6* построена по аналитической оценке (П9).

где $f = \sqrt{f_\perp^2 + p^2} = p\sin\omega + f_\perp\cos\omega$ и ω – угол между $f_\perp$ и осью *z*.

Из необходимого условия минимума свободной энергии

$$\frac{\partial F}{\partial w_{+z}} = \frac{\partial F}{\partial w_{-z}} = 0 \qquad (П3)$$

получаем вероятности w_i и высоту проекции $H_\perp$ расстояния между концами на направление латеральной силы $f_\perp$:

$$w_{\pm z} = \frac{e^{\pm f}}{e^f + 4 + e^{-f}}$$
$$w_{\pm x \pm y} = \frac{1}{e^f + 4 + e^{-f}} \qquad (П4)$$

$$H_\perp = N(w_{+z} - w_{-z})\cos\omega = N\frac{e^f - e^{-f}}{e^f + 4 + e^{-f}}\frac{f_\perp}{f} \qquad (П5)$$

Результат вычислений по формуле (П5) показан на рис. 9 в виде кривых *1–3*, соответствующих трем силам $f = 2$, 1 и 0.

Заметим, что при малых *f* уравнение (П5) переходит в хорошо известное гауссово выражение

$$H_\perp = \frac{N}{3}f_\perp = \frac{H_0^2}{3}f_\perp$$

Здесь $H_0^2 = Na = N$ (при $a = 1$) – средний квадрат расстояния между концами цепи. Гауссов режим независимости $H_\perp$ от силы *p* приближенно справедлив при $f < 1.0$–1.5 и $H < (0.3$–$0.5)N$.

Кривые *5* и *6* на рис. 9 показывают зависимости h/h_0, рассчитанные для набухших полиэлектролитных щеток, при разном наборе параметров (h_0 – высота щетки при $p = 0$). Видно, что влияние латеральной силы в щетке (кривые *4* и *5*) значительно ослаблено по сравнению с одиночной цепью (кривые *1–3*).

Покажем, что такое ослабление зависимости связано с природой эффективной силы, растягивающей цепи щеток перпендикулярно плоскости прививки.

Свободная энергия полиэлектролитной щетки на звено (1) (уравнения (2), (5)) равна

$$F \cong \sum_i w_i \ln w_i + \alpha\ln\alpha\varphi - lp \qquad (П6)$$

Здесь сохранен только основной растягивающий вклад – осмотическое давление противоионов.

Из условий (П3), используя выражения (7) и (8) для *l* и φ, получаем выражения (П4) для вероятностей, где

$$f = p\sin\omega + \left(\frac{\alpha}{h}\right)\cos\omega \qquad (П7)$$

Сопоставляя с формулой (П2), получаем значение растягивающей силы $f_\perp$ в щетке

$$f_\perp \approx \alpha/h \qquad (П8)$$

С учетом зависимости $f_\perp$ от толщины щетки *h* уравнение (П5) переходит в уравнение

$$h = \frac{H}{N} = \left[\frac{\alpha}{f}\frac{e^f - e^{-f}}{e^f + 4 + e^{-f}}\right]^{1/2} \qquad (П9)$$

При малых f формула (П9) приводит к известному скейлинговому соотношению для невозмущенной полиэлектролитной щетки

$$h_0 = (\alpha/3)^{1/2} \qquad (П10)$$

с коэффициентом для решеточной box-модели.

Зависимость h от p, рассчитанная по формуле (П9), приведена на рис. 9 (кривая *6*). Видно ее хорошее согласие с численными результатами для щетки.

Таким образом, появление широкой области практической независимости толщины набухшей полиэлектролитной щетки от величины приложенной сдвиговой нагрузки p объясняется особенностями термодинамики полиэлектролитной щетки. Уменьшение толщины щетки h приводит к росту эффективной растягивающей силы $f_\perp$, что и препятствует уменьшению h.

Отметим, что в незаряженной щетке такой эффект оказывается еще более выраженным, величина $f_\perp$ обратно пропорциональна h^2 [25].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Napper D.H.* // Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions. London: Acad. Press, 1983.
2. *Klein J., Kamiyama Y., Youshizava H., Israelachvili J.N., Fredrickson G.H., Pincus P., Fetters L.J.* // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 5552.
3. *Baker S.M., Smith G.S., Anastassopoulos D.L., Toprakcioglu C., Vradis A.A., Bucknall D.G.* // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 1120.
4. *Ivkov R., Butler P.D., Satija S.K., Fetters L.J.* // Langmuir. 2001. V. 17. P. 2999.
5. *Rabin Y., Alexander S.* // Europhys. Lett. 1990. V. 13. P. 49.
6. *Barrat J.-L.* // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 832.
7. *Birshtein T.M., Zhulina E.B.* // Makromol. Chem. Theory Simul. 1992. V. 1. P. 193.
8. *Milner S.T.* // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 3704.
9. *Di Marzio E.A., Rubin R.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1978. V. 16. P. 457.
10. *Parnas R.S., Cohen Y.* // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 4646.
11. *Lai P.Y., Binder K.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 2366.
12. *Kumaran V.* // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 2464.
13. *Peters G.H., Tildesly D.J.* // Phys. Rev. E. 1995. V. 52. P. 1882; 1996. V. 54. P. 5493.
14. *Harden J.L., Cates M.F.* // Phys. Rev. E. 1996. V. 53. P. 3782.
15. *Lai P.-Y., Lai C.-Y.* // Phys. Rev. E. 1996. V. 54. P. 6958.
16. *Aubouy M., Harden L.J., Cates M.E.* // J. Phys. II. 1996. V. 6. P. 969.
17. *Miao L., Huo H., Zuckerman M.J.* // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 2289.
18. *Неелов И.М., Биндер К.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 4. С. 665.
19. *Harden J.L., Borisov O.V., Cates M.E.* // Macromolecules. 1997. V. 25. P. 1179.
20. *Doyle P.S., Shaqfeh E.S.G., Gast A.P.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 1182.
21. *Neelov I.M., Borisov O.V., Binder K.* // Macromol. Theory Simul. 1998. V. 7. P. 141.
22. *Grest G.S.* // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 138. P. 149.
23. *Saphiannikova M.G., Pryamitsyn V.A., Cosgrove T.* // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 6662.
24. *Saphiannikova M.G., Pryamitsyn V.A., Birshtein T.M.* // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 2740.
25. *Amoskov V.M., Birshtein T.M., Darinskii A.A., Tupitsyna A.I.* // Macromol. Theory Simul. 2004. V. 13. P. 629.
26. *Tupitsyna A.I., Darinskii A.A., Birshtein T.M., Amoskov V.M., Emri I.* // Macromol. Theory Simul. 2004. V. 13. P. 771.
27. *Misra S., Varausi S., Varausi P.P.* // Macromolecules. 1989. V. 22. № 11. P. 4173.
28. *Pincus P.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 10. P. 2912.
29. *Borisov O.V., Birshtein T.M., Zhulina E.B.* // J. Phys. II. 1991. V. 1. P. 521.
30. *Maier W., Saupe A.* // Z. Naturforsch. A. 1959. V. 14. № 10. P. 882.
31. *Бирштейн Т.М., Амосков В.М.* // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 12. С. 2286.

32. *Alexander S.* // J. Phys. (Paris). 1977. V. 38. № 8. P. 977.

33. *De Gennes P.-G.* // Macromolecules. 1980. V. 13. № 5. P. 1069.

34. *Amoskov V.M., Birshtein T.M., Pryamitsyn V.A.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 22. P. 7240.

35. *Birshtein T.M., Amoskov V.M., Mercurieva A.A., Pryamitsyn V.A.* // Macromol. Symp. 1997. V. 113. P. 151.

36. *Amoskov V.M., Birshtein T.M., Pryamitsyn V.A.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 11. P. 3720.

The Effect of Shear Flow on the Conformation of Polyelectrolyte Brushes

V. M. Amoskov, T. M. Birshtein, and D. K. Belyaev

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

e-mail: birshtein@imc.macro.ru

Abstract—The behavior of flat polyelectrolyte brushes under the action of a lateral force or flow was studied. Special attention was focused on the case when a lateral force acts on a brush that is occurs near the point of phase transition from the swollen to the collapsed state. The difference between phase transitions in a brush induced by isotropic and anisotropic interactions is analyzed. As examples of such transitions, the collapse of a polyelectrolyte brush upon cooling and the nematic collapse of an anisotropic brush are considered. It was shown that lateral force (flow), exerting a marked effect on the nematic collapse of an anisotropic brush, has no practical effect on the collapse of a brush with isotropic interactions.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 7, с. 1279–1286

УДК 541.64:537.3

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОДЕЛИ РОУЗА–ФАУЛЕРА–ВАЙСБЕРГА. БИПОЛЯРНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ[1]

© 2007 г. А. П. Тютнев*, Р. Ш. Ихсанов, В. С. Саенко*, Е. Д. Пожидаев***

**Московский государственный институт электроники и математики*
109028 Москва, Трехсвятительский пер., 3/12
***Федеральное государственное унитарное предприятие*
"Научно-исследовательский институт приборов"
140080 Лыткарино Московской обл., промзона Тураево, стр. 8

Поступила в редакцию 09.08.2006 г.
Принята в печать 11.01.2007 г.

Приведены результаты численных расчетов кинетики радиационной электропроводности (кривых переходного тока) для модельного полимера согласно теории Роуза–Фаулера–Вайсберга при биполярном транспорте носителей заряда (времена облучения 10^4–10^6 с). В отличие от случая монополярного транспорта вид кривых переходного тока заметно изменяется в области времен, превышающих момент достижения максимума тока. Стационарное значение по-прежнему достигается, но его увеличение по сравнению со случаем монополярной проводимости непропорционально велико относительно малого параметра χ, характеризующего относительный вклад в ток неосновных носителей заряда. Учет образования радиационных ловушек в процессе облучения несколько смягчает этот эффект, однако расхождение выводов теории для двух типов проводимости резко возрастает при оценке времен восстановления полимера после предварительного облучения.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время модель радиационной электропроводности полимеров Роуза–Фаулера–Вайсберга, основанная на квазизонной теории неупорядоченных твердых тел, широко используется при обработке и интерпретации экспериментальных данных, а также для прогнозирования обратимых изменений электрофизических свойств полимерных диэлектриков в полях ионизирующих излучений [1–3]. В последнее время физический смысл основных параметров модели претерпел существенные изменения [4–6], однако ее математический аппарат остался неизменным.

В нашей предыдущей работе [7] подробно рассмотрены такие вопросы радиационной электропроводности полимеров при длительном облучении, как ее немонотонная кинетика, значительное отличие кривых переходного тока при исходном и повторном облучении, дозовые эффекты. Как известно, в модели Роуза–Фаулера–Вайсберга полностью пренебрегается подвижностью носителей заряда одного знака, так что она рассматривает случай монополярной проводимости.

К настоящему времени накоплено немало экспериментальных данных, указывающих на то, что подвижность неосновных носителей заряда в большинстве полимеров хотя и мала, но не настолько, чтобы ей можно было пренебречь, а в ПЭВД, например, подвижности электронов и дырок близки [8].

Естественно, что учет биполярности резко усложняет модель и ее аналитическое рассмотрение. Единственная известная авторам работа [9] относится к стационарному состоянию модели, в которой параметры электронов и дырок идентичны. Поэтому в данной работе для анализа би-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32312).

E-mail: aptyutnev@yandex.ru (Тютнев Андрей Павлович).

полярной модели Роуза–Фаулера–Вайсберга (в дальнейшем биполярной модели) используется, как правило, численное моделирование.

ТЕОРИЯ

Классический вариант модели

Система уравнений биполярной модели Роуза–Фаулера–Вайсберга в ее классическом представлении, не учитывающем образования радиационных ловушек в процессе облучения, имеет следующий вид:

$$\begin{cases} \dfrac{dN}{dt} = g_0 - k_r N_0 \displaystyle\int_0^{+\infty} \rho' dE - k_r' N_0' \int_0^{+\infty} \rho dE - k_\Sigma N_0 N_0' \\ \dfrac{\partial \rho}{\partial t} = k_c N_0 (M - \rho) - \rho \nu_0 \exp\left(-\dfrac{E}{kT}\right) - k_r' N_0' \rho \\ \dfrac{\partial \rho'}{\partial t} = k_c' N_0' (M' - \rho') - \rho' \nu_0' \exp\left(-\dfrac{E}{kT}\right) - k_r N_0 \rho' \\ N = N_0 + \displaystyle\int_0^{+\infty} \rho dE = N_0' + \int_0^{\infty} \rho' dE \end{cases} \quad (1)$$

По определению, радиационная электропроводность

$$\gamma_r(t) = e[\mu_0 N_0(t) + \mu_0' N_0'(t)] \quad (2)$$

Здесь $N_0(t)$ – концентрация основных носителей заряда (в дальнейшем электронов) в проводящем состоянии (в зоне переноса) с микроскопической подвижностью μ_0; $N(t)$ – полная концентрация электронов, включая и те, что захвачены на ловушки; g_0 – скорость объемной генерации носителей заряда; k_r – коэффициент объемной рекомбинации квазисвободных электронов с захваченными дырками; k_c – константа скорости захвата квазисвободных электронов на электронные ловушки; M_0 – суммарная концентрация электронных ловушек, экспоненциально распределенных по энергии ($E > 0$ и отсчитывается вниз от дна зоны переноса); $\rho(E, t)$ – энергетическая плотность распределения захваченных электронов; ν_0 – эффективный частотный фактор термического освобождения захваченных электронов из ловушек; E_1 – параметр экспоненциального распределения ловушек по энергии. Дисперсионный параметр $\alpha = kT/E_1$, где k – постоянная Больцмана. Соответствующие параметры для дырок обозначены штрихами.

Из условия электронейтральности полимера следует, что $N = N'$, и по этой причине N' формально не фигурирует в системе (1).

Первое уравнение в системе (1) описывает изменение полной концентрации электронов в результате их генерации ионизирующим излучением (первое слагаемое справа) и последующей убыли вследствие бимолекулярной рекомбинации (второе слагаемое справа описывает скорость убыли квазисвободных электронов путем их рекомбинации с захваченными дырками, а третье – скорость убыли захваченных электронов при их рекомбинации с квазисвободными дырками). Считается, что после рекомбинации захваченного электрона с дыркой электронная ловушка оказывается свободной и способной к захвату квазисвободного электрона. Последнее слагаемое отвечает рекомбинации электронов и дырок в квазисвободном состоянии, причем $k_\Sigma = k_r + k_r'$. Для дырок соответствующее уравнение полностью аналогично приведенному выше.

Два последующих уравнения системы, известные также как уравнения многократного захвата, описывают стохастические процессы захвата квазисвободных электронов и дырок на ловушки своего класса, последующего их термического освобождения и рекомбинации захваченных носителей заряда с квазисвободными противоположного знака.

Последнее уравнение системы (1) показывает, что полные концентрации электронов и дырок равны и представлены двумя фракциями носителей заряда: подвижных и захваченных на ловушки.

Методика численного решения системы уравнений (1) описана нами ранее [7]. Для проведении расчетов выбраны следующие значения параметров основных носителей заряда, близкие к тако-

вым для ПС [10]: $\alpha = 0.3$, $\mu_0 = 10^{-5}$ м^2/В с, $k_r = 7 \times 10^{-14}$ м^3/с, $k_c = 3.3 \times 10^{-15}$ м^3/с, $\tau_0 = 3 \times 10^{-11}$ с ($M_0 = 10^{25}$ м$^{-3}$), $\nu_0 = 2 \times 10^7$ с$^{-1}$. Кроме того, принято, что при мощности дозы $R_0 = 100$ Гр/с скорость объемной генерации носителей заряда $g_0 = 1 \times 10^{22}$ м$^{-3}$ с$^{-1}$ (что приблизительно соответствует радиационно-химическому выходу свободных зарядов 1.6 на 100 эВ поглощенной энергии в ПС в электрическом поле 4×10^7 В/м и комнатной температуре).

Рассмотрение полученных результатов для биполярной модели целесообразно начать со случая равенства всех параметров модели для электронов и дырок (так называемая симметричная модель). На рис. 1 представлены рассчитанные кривые переходного тока для нескольких значений дисперсионного параметра α. Для удобства сравнения приведены также кривые для монополярной проводимости (дырки не принимают участия в переносе электрического тока).

Как и следовало ожидать, при временах облучения, по крайней мере на порядок меньших времени достижения максимума, имеет место простое удвоение тока монополярной проводимости. Это объясняется тем, что в соответствующем временно́м интервале вклады носителей заряда аддитивны, и в силу симметричности модели ток удваивается. Значения кривых в максимуме (γ_{rm}) также отличаются в ~2 раза. Примечательно, что времена достижения максимума t_m для обеих сравниваемых моделей практически совпадают у всех расчетных кривых. Однако самое интересное наблюдение касается хода кривых при $t \geq t_m$.

Если при монополярной проводимости спад кривых в логарифмических координатах $\lg\gamma_r - \lg t$ ярко выражен, а выход на стационарное значение сильно затянут, то в биполярном случае подобный спад едва заметен, причем время достижения квазистационарного значения резко сокращается. Оба эффекта тем сильнее выражены, чем меньше дисперсионный параметр (ср. кривые *1* и *2* с кривыми *5* и *6*).

Причины подобного поведения кривых переходного тока легко понять, если рассмотреть ста-

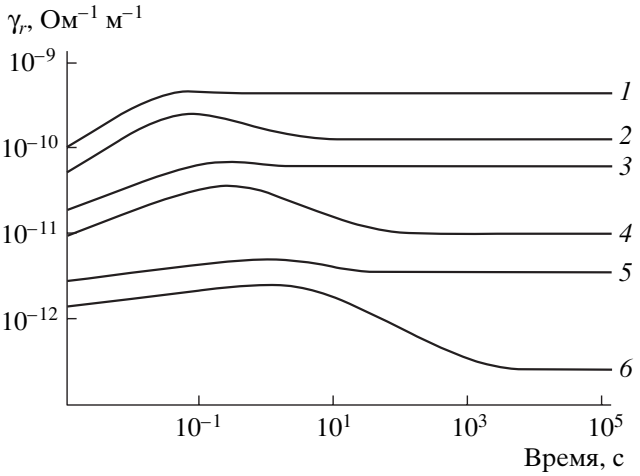


Рис. 1. Изменение во времени радиационной электропроводности модельного полимера при непрерывном облучении. *1, 3, 5* – симметричная модель, *2, 4, 6* – классическая модель. Дисперсионный параметр равен 0.5 (*1, 2*), 0.3 (*3, 4*) и 0.1 (*5, 6*).

ционарное состояние облучаемого полимера. Полная концентрация электронов определяется в первую очередь электронами, захваченными на ловушки, энергетическое распределение концентрации которых описывается выражением

$$\tilde{\rho}(E) = \frac{M(E)}{\beta + \left(\frac{\nu_0}{k_c \tilde{N}_0}\right)\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}, \qquad (3)$$

где $\beta = 1.0$ (монополярная проводимость) и $\left(1 + \frac{k_r}{k_c}\right) > 1.0$ (симметричная модель). Видно, что если при $E \gg kT$ (очень глубокие ловушки) они в первом случае заполнены полностью $\tilde{\rho}(E) \approx M(E)$, то во втором степень их заполнения очень мала $\tilde{\rho}(E) \approx \beta^{-1}M(E) \ll M(E)$ и при $k_r/k_c = 100$ она составляет ~0.01. Это обстоятельство приводит к резкому сокращению времени установления квазиравновесия и увеличению стационарной радиационной электропроводности при биполярном симметричном транспорте носителей заряда в $2^{1-\Delta}(1 + k_r/k_c)^{\Delta(1-\alpha)}$ раза по сравнению со случаем монополярной проводимости [7, 9] (здесь $\Delta = (1 + \alpha)^{-1}$).

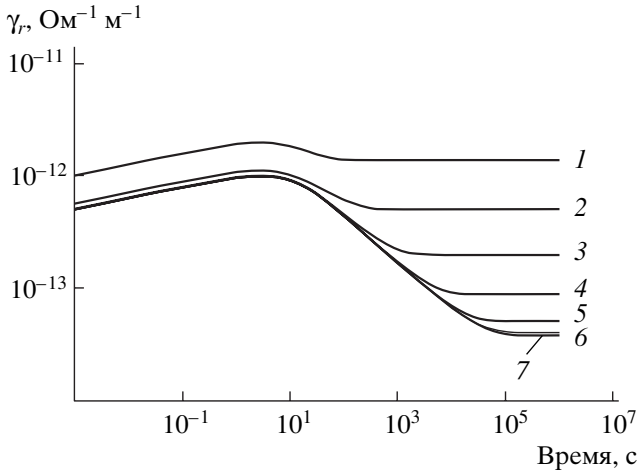


Рис. 2. Изменение во времени радиационной электропроводности модельного полимера при непрерывном облучении. Биполярная проводимость при χ = 1 (*1*), 10^{-1} (*2*), 10^{-2} (*3*), 10^{-3} (*4*), 10^{-4} (*5*), 10^{-6} (*6*) и 0 (*7*) – монополярная проводимость. Дисперсионный параметр 0.1 ($g_0 = 3.7 \times \times 10^{21}$ м$^{-3}$ с$^{-1}$).

Отметим также, что характерный для монополярного транспорта участок спада переходного тока после прохождения максимума по степенному закону $j \propto t^{-(1-\alpha)/2}$ заменяется более мягким и существенно менее протяженным. Фактически подобный спад прослеживается только для $\alpha \le 0.3$, да и лишь, по-видимому, на теоретических кривых.

А каковы эти эффекты в полимерах со слабой степенью биполярности? Ответ на поставленный вопрос требует некоторого уточнения. В первую очередь следует установить, какой из параметров или какая их комбинация адекватно описывает подобный случай.

При нормальном транспорте в качестве такого параметра выступает, как известно, отношение подвижностей неосновных и основных носителей заряда. При дисперсионном транспорте ситуация осложняется.

Данные, позволяющие судить о степени биполярности того или иного полимера, получают, как правило, из времяпролетных экспериментов. Времена пролета при прочих равных условиях тем короче, чем больше величина $\zeta = \mu_0\tau_0\nu_0^{\alpha}$ ($\tau_0^{-1} = k_c M_0$). Эта же комбинация напрямую определяет и значение обеих компонент радиационной электропроводности (электронной и дырочной) к концу малосигнального облучения, когда их вклад в суммарный сигнал все еще аддитивен [5, 6]. За малый параметр, характеризующий степень биполярности полимера, естественно принять отношение $\chi = \zeta'/\zeta$.

В рамках диффузионно-дрейфового приближения при изменении μ_0 автоматически изменяются константы k_r и k_c, прямо пропорциональные этому параметру (первая – в соответствии с формулой Ланжевена, а вторая – с формулой Дебая), а произведение $\mu_0\tau_0$ вообще не меняется. Поэтому для изменения ζ варьировали τ_0 при неизменных μ_0, ν_0 и α. В любом случае параметр биполярности $\chi = \zeta'/\zeta \le 1.0$.

Как видно из рис. 2, снижение параметра χ приближает вид кривых переходного тока к монополярному пределу, однако это происходит не пропорционально значению указанного малого параметра, и подобное отклонение от пропорциональности тем сильнее, чем меньше его значение. Так, при $\chi = 0.01$ стационарные значения кривых *3* и *7* различаются в 5 раз, а при $\chi = 10^{-4}$ – все еще в 1.32 раза (кривые *3–7* практически совпадают при $t \le t_m$).

Модель, учитывающая генерацию радиационных ловушек

Система уравнений (1) заметно усложняется при попытке описания радиационной электропроводности с учетом образования радиационных ловушек в процессе облучения. Предполагается, что скорость генерации радиационных ловушек пропорциональна мощности дозы и равна λg_0 (как правило, $\lambda \ll 1.0$). Фактически параметр λ представляет собой отношение радиационно-химических выходов доживающих до комнатной температуры свободных радикалов и свободных зарядов. Гибелью радиационных ловушек пренебрегается (т.е. их накопление пропорционально

дозе облучения) и они считаются глубокими ловушками. После окончания облучения (т.е. на этапе отжига) их полная концентрация, включающая как пустые, так и заполненные ловушки, остается неизменной. В этом случае система уравнений преобразуется к виду

$$\begin{cases} \dfrac{dN}{dt} = g_0 - k_r N_0 \int\limits_0^{+\infty} \rho' dE - k_r' N_0' \int\limits_0^{+\infty} \rho dE - \\ - k_\Sigma N_0 N_0' - k_r' N_0' N_t - k_r N_0 N_t' \\ \dfrac{\partial \rho}{\partial t} = k_c N_0 (M - \rho) - \rho \nu_0 \exp\left(-\dfrac{E}{kT}\right) - k_r' N_0' \rho \\ \dfrac{\partial \rho'}{\partial t} = k_c' N_0' (M' - \rho') - \rho' \nu_0' \exp\left(-\dfrac{E}{kT}\right) - k_r N_0 \rho' \\ \dfrac{dN_t}{dt} = k_c N_0 \left(\lambda \int\limits_{-\infty}^{t} g_0(t')dt' - N_t\right) - k_r' N_0' N_t \\ \dfrac{dN_t'}{dt} = k_c' N_0' \left(\lambda' \int\limits_{-\infty}^{t} g_0(t')dt' - N_t'\right) - k_r N_0 N_t' \\ N = N_0 + \int\limits_0^{+\infty} \rho dE + N_t = N_0' + \int\limits_0^{+\infty} \rho' dE + N_t' \end{cases} \quad (4)$$

Здесь N_t и N_t' – концентрация заполненных радиационных ловушек для электронов и дырок соответственно. Выражение для радиационной электропроводности (2) по-прежнему сохраняется. Очевидно, что приведенная выше система является естественным распространением аналогичной системы из работы [7] на случай биполярной проводимости полимера.

На рис. 3а представлены результаты расчета радиационной электропроводности в рамках классической и симметричной моделей для нескольких значений λ. Видно, что каких-либо неожиданностей не происходит, и асимптотический ход кривых имеет вид гиперболических зависимостей $j \propto t^{-1}$, причем они приобретают этот вид тем раньше, чем больше параметр λ.

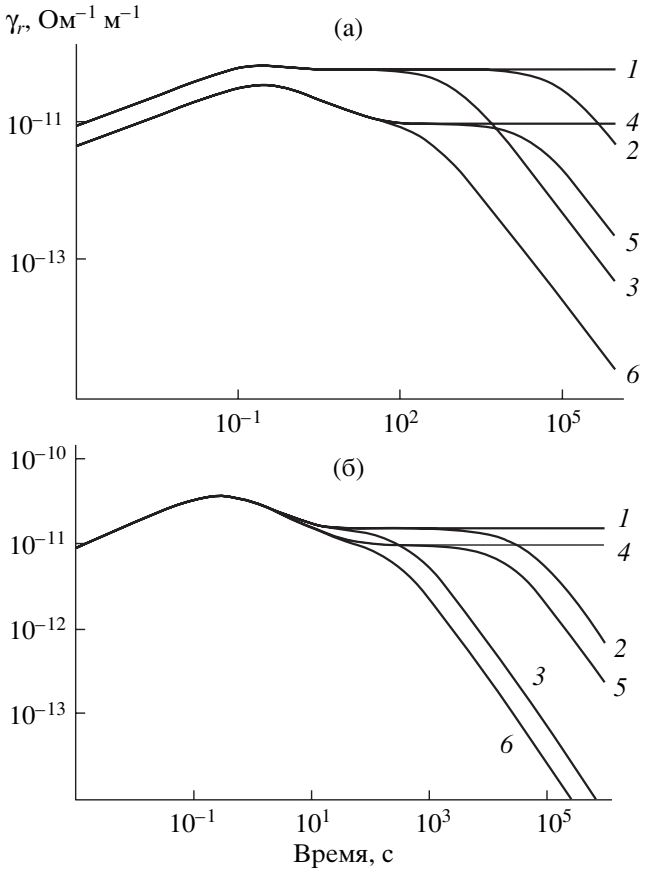


Рис. 3. Влияние радиационных ловушек на кривые переходного тока модельного полимера с биполярной (*1–3*) и монополярной (*4–6*) проводимостью. $\lambda = \lambda' = 0$ (*1*, *4*), 0.0001 (*2*, *5*) и 0.01 (*3*, *6*). $\chi = 1.0$ (а) и $\chi = 0.01$ (б).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ

Франкевич одним из первых последовательно развивал точку зрения на то, что только учет биполярности транспорта генерированных носителей заряда позволяет правильно описать основные закономерности бимолекулярной рекомбинации электронов и дырок в полимерах [10–12]. Правда, при проведении количественного анализа в цитируемых работах использовали не экспоненциальное, а моноэнергетическое распределение ловушек по энергии как для электронов, так и для дырок (опять же симметричный случай). Здесь следует указать на упоминавшуюся ранее работу [9] и монографию [13].

Отказ от монополярного приближения сопровождается появлением ряда неожиданных резуль-

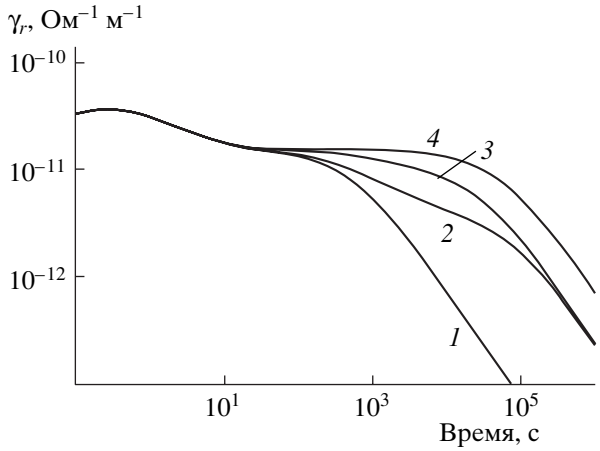


Рис. 4. Влияние радиационных ловушек на кривые переходного тока модельного полимера с биполярной проводимостью (χ = 0.01). $\lambda = \lambda' = 10^{-2}$ (*1*); $\lambda = 10^{-2}$, $\lambda' = 10^{-4}$ (*2*); $\lambda = 10^{-4}$, $\lambda' = 10^{-2}$ (*3*); $\lambda = 10^{-4}$, $\lambda' = 10^{-4}$ (*4*).

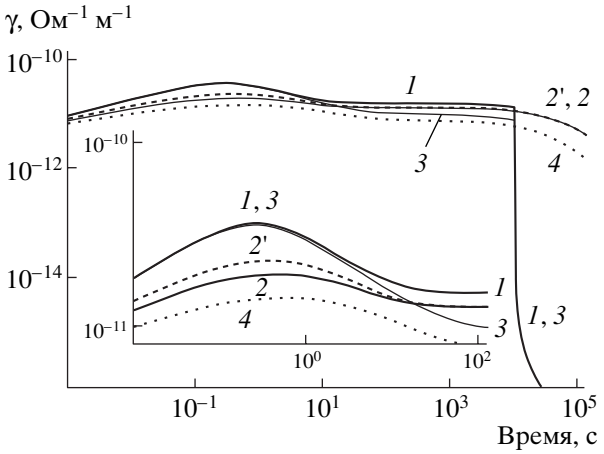


Рис. 5. Кривые переходного тока модельного полимера с биполярной (*1*, *2*, *2'*) и монополярной (*3*, *4*) проводимостью для исходного (*1*, *3*) и повторного облучения (*2*, *2'*, *4*) спустя 10^3 (*2*) и 3×10^5 с (*2'*, *4*). Длительность облучения 10^4 (*1*, *3*) и 10^5 с (*2*, *2'*, *4*). $\lambda = 10^{-4}$ (*1–4*), $\chi = 10^{-2}$ (*1*, *2*, *2'*). На вставке все кривые представлены в районе максимума более подробно.

татов даже на чисто качественном уровне. При равенстве параметров модели для электронов и дырок спад тока в процессе облучения после прохождения им максимума практически исчезает, хотя в монополярном случае ($\alpha \le 0.5$) подобное снижение тока достаточно четко выражено (естественно, в логарифмических координатах $\lg j - \lg t$). Так, даже при $\alpha = 0.1$ (рис. 1, кривая *5*) указанное снижение составляет всего 1.41 раза, в то время как для монополярной проводимости оно гораздо больше (~9.53 раза). Само время достижения максимума при этом практически не изменяется.

Полимеры, у которых параметр биполярности $\chi \le 0.01$, естественно отнести к классу материалов с монополярной электропроводностью. Полученные нами результаты показывают, что и в этом случае роль биполярности все еще велика. Действительно, из сравнения кривых *3* и *7* на рис. 2 в области больших времен следует, что расчетное значение стационарного тока в биполярном случае больше, чем в монополярном, почти в 5 раз. Как видно, роль малого параметра $\chi = 0.01$ непомерно велика.

Из рассмотрения рис. 3 ясно, что отмеченные выше особенности для полимеров с биполярной проводимостью полностью сохраняют свою силу и при учете образования радиационных ловушек. В области гиперболического спада ($j \propto t^{-1}$) наблюдается определенное подобие кривых переходного тока (ср. кривые *2* и *5* на рис. 3а или кривые, приведенные на рис. 3б для тех же λ). Ход кривых $j(t)$ в области больших времен для различающихся значений λ и λ' показан на рис. 4. Обращает на себя внимание близость кривых *2* и *3* в области больших времен.

Влияние слабой биполярности ($\chi = 0.01$) на отжиг предварительно облученного полимера иллюстрирует рис. 5. Этот вопрос заслуживает дальнейшего изучения.

Система уравнений (4) для биполярной модели, учитывающая образование радиационных ловушек в процессе облучения, несмотря на ее кажущуюся громоздкость, имеет ясный физический смысл. По сути дела, она является, по-видимому, наиболее общим видом универсальной физико-математической модели радиационной электропроводности полимеров.

Действительно, участие обоих носителей заряда (электронов и дырок) в переносе электрического тока не должно вызывать каких-либо со-

мнений. Вопрос состоит лишь в определении параметров модели для неосновных носителей заряда (μ_0', τ_0', ν_0' и α').

Основные радиационно-химические продукты радиолиза, акцептирующие с одинаковой эффективностью как электроны, так и дырки, – это свободные радикалы. Тогда в принципе можно считать, что $\lambda = \lambda'$. Задача сводится к определению (или оценке) радиационно-химического выхода свободных радикалов, стабилизирующихся в полимерной матрице при температуре облучения.

Существующая в литературе информация по обоим вопросам достаточно ограничена [14–18], поэтому исследование радиационной электропроводности при длительном облучении может быть использовано для ее уточнения. Время расчета одного варианта симметричной модели с применением пакета математических программ MATLAB составляет 20 с, так что эта модель может с успехом применяться для определения параметров переноса электронов и дырок путем подгонки расчетных кривых под результаты лабораторных испытаний. В таком качестве обсуждаемая модель может рассматриваться как универсальная физико-математическая модель радиационной электропроводности полимеров полуэмпирического уровня.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вайсберг С.Э.* // Радиационная химия полимеров / Под ред. Каргина В.А. М.: Наука, 1973. С. 376.
2. *Ванников А.В., Матвеев В.К., Сичкарь В.П., Тютнев А.П.* Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М.: Наука, 1982.
3. *Тютнев А.П.* // Химия высоких энергий. 1996. Т. 30. № 1. С. 5.
4. *Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 1. С. 16.
5. *Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д.* // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 12. С. 2104.
6. *Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д., Костюков Н.С.* Диэлектрические свойства полимеров в полях ионизирующих излучений. М.: Наука, 2005.
7. *Тютнев А.П., Ихсанов Р.Ш., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 11. С. 2015.
8. *Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д., Колесников В.А.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 6. С. 1014.
9. *Mingaleev G.S., Tyutnev A.P., Vannikov A.V., Arkhipov V.I., Rudenko A.I., Login V.M., Ursu V.A.* // Phys. Status Solidi. A. 1985. V. 88. № 2. P. 655.
10. *Франкевич Е.Л.* // Успехи химии. 1966. Т. 35. № 7. С. 1161.
11. *Франкевич Е.Л.* // Химия высоких энергий. 1967. Т. 1. № 6. С. 567.
12. *Франкевич Е.Л.* // Химия высоких энергий. 1967. Т. 1. № 6. С. 572.
13. *Тютнев А.П., Ванников А.В., Мингалеев Г.С., Саенко В.С.* Электрические явления при облучении полимеров. М.: Энергоатомиздат, 1985.
14. *Милинчук В.К., Клиншпонт Э.Р., Пшежецкий С.Я.* Макрорадикалы. М.: Химия, 1980.
15. *Пикаев А.К.* Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987.
16. *Тютнев А.П., Саенко В.С., Никитенко В.Р., Кундина Ю.Ф., Пожидаев Е.Д., Ванников А.В.* // Журн. научн. и прикл. фотографии. 2001. Т. 46. № 6. С. 28.
17. *Тютнев А.П., Саенко В.С., Смирнов И.А., Пожидаев Е.Д.* // Хим. физика. 2005. Т. 24. № 12. С. 10.
18. *Тютнев А.П., Абрамов В.Н., Дубенсков П.И., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д., Ванников А.В.* // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. № 2. С. 148.

Theoretical Analysis of the Rose–Fowler–Vaisberg Model: Dipolar Conductivity

A. P. Tyutnev[a], R. Sh. Ikhsanov[b], V. S. Saenko[a], and E. D. Pozhidaev[a]

[a] Moscow State Institute of Electronics and Mathematics, Trekhsvyatitel' skii per. 3/12, Moscow, 109028 Russia

[b] Research Institute of Instrumentation, promzona Turaevo 8, Lytkarino, Moscow oblast, 140080 Russia

e-mail: aptyutnev @yandex.ru

Abstract—Results of numerical calculations on the kinetics of radiation-induced conductivity (current transients) in a case polymer in terms of the Rose–Fowler–Vaisberg model assuming dipolar carrier transport (irradiation times of 10^4–10^6 s) are reported. Unlike the case of unipolar transport, the pattern of current transients noticeably changes at times after passing a maximum in current. A steady-state value is still attained; however, its increase relative to the case of unipolar conductivity is nonproportionally high with respect to a relatively small value of the parameter χ, which characterizes the relative contribution of minority carriers to the current. Allowance for the formation of radiation traps during irradiation somewhat mitigates this effect; however, the discrepancy between the conclusions of the theory for the two types of conduction strongly increases for the estimates of polymer recovery time after preliminary irradiation.

Высокомолекулярные соединения
Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 7, с. 1287–1292

УДК 541(64+127):542.952

КИНЕТИКА ГОМОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ФУРФУРИЛОВОГО СПИРТА

© 2007 г. М. Г. Алимухамедов, Ф. А. Магрупов

Ташкентский химико-технологический институт
100007 Ташкент, ул. Х. Абдуллаева, 41

Поступила в редакцию 11.10.2006 г.
Принята в печать 28.02.2007 г.

Изучены кинетические закономерности гомополиконденсации фурфурилового спирта в водной среде в присутствии кислот различной силы. Установлен второй порядок реакции по мономеру, предложена кинетическая схема поликонденсации, рассчитаны активационные параметры процесса.

Синтез полимеров из олигомеров – одно из перспективных направлений ввиду доступности и дешевизны последних. К таковым можно отнести фурановые олигомеры, которые получают из возобновляемого в природе исходного сырья – биомассы. Актуальность исследований в этом направлении обусловлена наметившейся тенденцией истощения запасов нефти [1–3].

Наибольший интерес с точки зрения получения поликонденсационных высокомолекулярных соединений представляет фурфуриловый спирт (**ФС**), который аналогично производным фенола способен образовывать олигомерные продукты [4]. Есть и отличительная особенность ФС, он способен вступать в реакцию гомополиконденсации с образованием фурфурилового олигомера [5]. Строение, функциональность и свойства фурфурилового олигомера зависят от природы используемого катализатора поликонденсации [6]. Показано, что катализ неорганическими сильными кислотами приводит к снижению концентрации концевых метилольных групп и присоединению фурановых циклов в цепи преимущественно по метиленовым группам; H_2SO_4, γ-Al_2O_3, алюмосиликаты способствуют превращению концевых метилольных групп в метиленовые; $MgSO_4$, γ-Al_2O_3 и силикагель – увеличению концентрации диметиленэфирных связей между фурановыми кольцами в цепи [7]. Это указывает на возможность селективного направления реакции ФС и, таким образом, регулирования состава и строения олигомеров. На начальной стадии гомополиконденсации ФС образуются низкомолекулярные соединения [8–10], а именно полифурфуриловые спирты, полифурфурилфураны, полифурфурилэфиры и замещенные полифурфурилфураны [11]. В присутствии сильных кислотных катализаторов в очень малых количествах образуются также продукты раскрытия фуранового кольца [12], причем направления раскрытия кольца зависят от природы катализатора. Приведенные выше данные показывают, что образование фурфурилового олигомера сопровождается протеканием ряда параллельных и последовательно-параллельных реакций. Имеющиеся в работах [13–16] сведения о кинетике гомополиконденсации ФС недостаточны для установления механизма.

В настоящей работе изучены кинетические закономерности кислотно-каталитической гомополиконденсации ФС.

E-mail: asror_tcti@mail.ru (Джураев Асрор Бахтиерович).

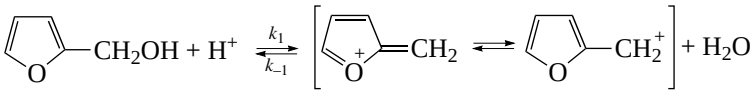
Использовали ФС, очищенный двукратной вакуумной перегонкой, имеющий n_D = 1.4851, плотность 1128.2 кг/м^3 при содержании основного вещества 99.99%. Очищенный ФС хранили в темной склянке в холодильнике. Катализаторами служили соляная, серная, *о*-фосфорная кислоты, малеиновый ангидрид квалификации ч.д.а. Для приготовления растворов катализаторов использовали декарбонизованную дистиллированную воду.

Гомополиконденсацию ФС изучали в водной среде при pH 2.0 ± 0.1, концентрации мономера 133 г-экв/л. Температуру реакции поддерживали с точностью ±2°C.

Контроль за ходом реакции вели по изменению концентрации ФС, содержание которого определяли фотометрическим методом [17]. Кинетические и термодинамические параметры рассчитывали согласно работе [18].

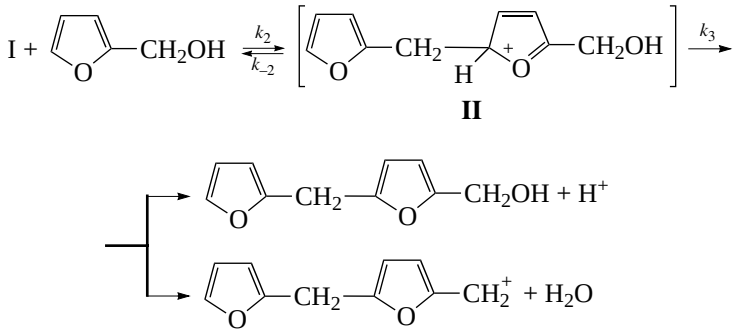
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ работ, посвященных гомополиконденсации ФС, а также наши исследования [19] позволяют предложить следующий механизм образования олигомеров:



I

(1)



II

(2)

Согласно этой схеме, протонирование мономера и присоединение следующей молекулы ФС описываются кинетическими уравнениями

$$k_1[\text{ФС}][\text{H}^+] - k_{-1}[\text{I}][\text{H}_2\text{O}] = 0$$

$$k_2[\text{I}][\text{ФС}] - k_{-2}[\text{II}] - k_3[\text{II}] = 0,$$

откуда

$$[\text{I}] = \frac{k_1[\text{ФС}][\text{H}^+]}{k_{-1}[\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{и} \quad [\text{II}] = \frac{k_2[\text{ФС}][\text{I}]}{k_{-2} + k_3}$$

Скорость образования конечного продукта

$$k_{\text{набл}} = k_3[\text{II}] = \frac{k_2k_3[\text{I}][\text{ФС}]}{k_{-2} + k_3} =$$

$$= \frac{k_1k_2k_3[\text{ФС}]^2[\text{H}^+]}{k_{-1}[\text{H}_2\text{O}](k_{-2} + k_3)}$$

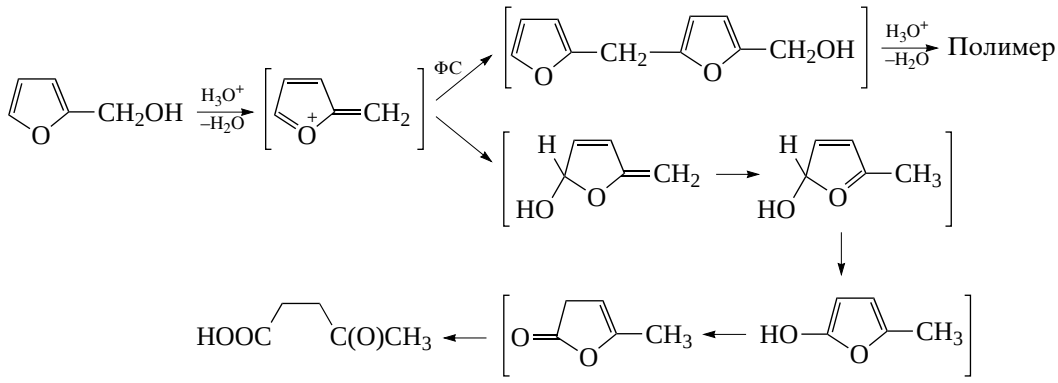
Поскольку реакция проводится в водной среде, можно принять $[\text{H}_2\text{O}]$ = const. С учетом константы равновесия протонирования ФС $K = k_{-1}/k_1$ получаем

$$k_{\text{набл}} = \frac{k_2[\text{ФС}]^2[\text{H}^+]}{K(k_{-2}/k_3 + 1)[\text{H}_2\text{O}]}$$

Из уравнения вытекает следующее: при $[H^+]$ = = const порядок реакции по ФС равен двум; при постоянном значении K скорость образования олигомеров зависит от соотношения k_{-2}/k_3. В этом случае формирование σ-комплекса (II) является лимитирующей стадией процесса.

Для реакций, аналогичных реакции (1), известно, что скорость превращения субстрата B пропорциональна концентрации его протонированной формы BH^+. Если $[BH^+] \ll [B]$, эта концентрация пропорциональна концентрации водородных ионов и не зависит от источника протонов. При больших значениях кислотности среды весь субстрат переходит в протонированную форму BH^+, и дальнейшее повышение кислотности не влияет на скорость реакции [20].

В работе [21] отмечено, что в присутствии минеральных кислот ФС быстро отщепляет воду и образует мезомерный катион по схеме



Мезомерный катион реагирует как активный электрофил. При этом протекает гомополиконденсация ФС. Если же катион образуется в присутствии большого количества нуклеофила, его можно зафиксировать.

Основной реакцией, приводящей к образованию высокомолекулярных олигомеров, является взаимодействие гидроксильных групп одной молекулы ФС с атомом водорода в положении 5 другой молекулы. Механизм реакции гомополиконденсации ФС является сложным [8–12]. Необходимо указать, что высказанные предположения противоречат данным Ратхи, Ласло-Хедвига и Кришнана, которые указывают соответственно на первый и нулевой суммарный порядок реакции гомополиконденсации ФС. В связи с этим, а также для проверки предложенной схемы реакции ФС была изучена кинетика гомополиконденсации ФС в водной среде. Рассчитаны кинетические параметры реакции для начальной стадии ($p < 0.2$) (рис. 1) и для глубокой конденсации ($p \geq 0.9$) (рис. 2) ФС.

Кинетические кривые гомополиконденсации ФС спрямляются в координатах кинетических уравнений второго порядка (рис. 1 и 2). Значения константы скорости реакции, энергии и энтропии активации приведены в таблице.

Величина энергии активации гомополиконденсации ФС хорошо согласуется с данными Ласло-Хедвига [22] и находится на уровне значений энергии активации реакции фенолов и *о*-, *п*-гидроксиметилфенола [23]. Большое отрицательное значение энтропии активации (–302.8 Дж/моль град), по-видимому, свидетельствует об образовании σ-комплекса, предшествующего переходному состоянию. Необходимо отметить, что незначительное изменение значений энергии и энтропии активации для начальных стадий и глубоких степеней конверсии (таблица), вероятно, указывает на участие в каждом акте роста цепи σ-комплексов. В отличие от начальных стадий по мере роста конверсии в образовании σ-комплексов участвуют димеры и тримеры ФС.

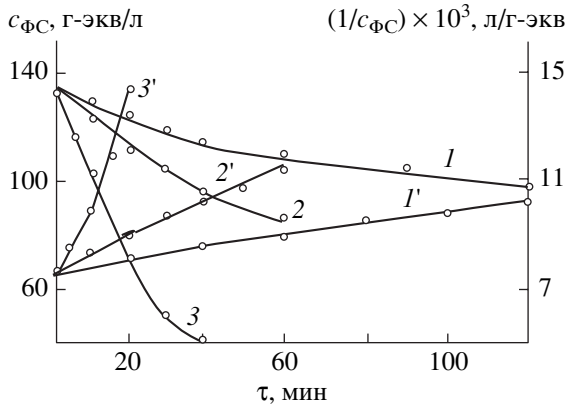


Рис. 1. Кинетические кривые начальной стадии гомополиконденсации ФС при 70 (*1*), 80 (*2*), 98°C (*3*) и соответствующие им анаморфозы (*1'*, *2'*, *3'*). pH 2.0, [ФС] = 133 г-экв/л.

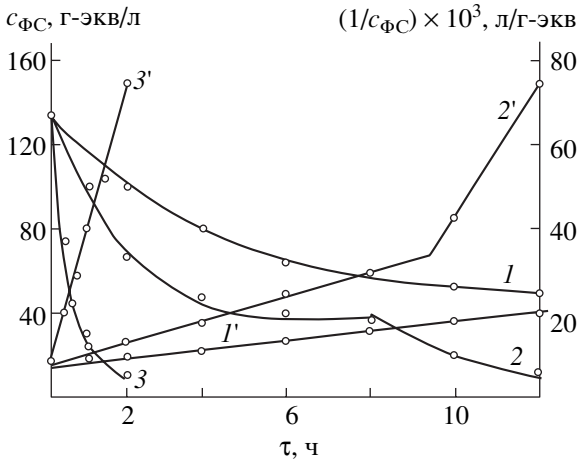


Рис. 2. Кинетические кривые гомополиконденсации ФС до глубоких конверсий при 70 (*1*), 80 (*2*), 98°C (*3*) и соответствующие им анаморфозы (*1'*, *2'*, *3'*). pH 2.0, [ФС] = 133 г-экв/л.

Природа силы кислоты, используемой для создания кислой среды, также влияет на константу скорости гомополиконденсации (рис. 3), несмотря на то, что реакция проводилась при одинаковых pH. Например, если предположить, что все использованные кислоты диссоциируют полностью, то для создания pH 2.0 ($[H^+]$ = 0.01 г-ион/л) требовалось бы 1.80 мл 15%-ной соляной кислоты, 1.05 мл 30%-ной серной кислоты, 1.35 мл 30%-ной малеиновой кислоты и 0.73 мл 30%-ной *о*-фосфорной кислоты.

В действительности для создания pH 2.0 было израсходовано соответственно 1.98, 3.60, 25.3 и 8.4 мл кислот. Это указывает на то, что многоосновные кислоты в исследуемых условиях диссоциированы неполностью. Если предположить, что с участием 0.01 г-ион/л H^+ образовался 0.01 г-ион/л фурилиевого катиона, то при общей концентрации ФС 133 г-экв/л концентрация протонированного субстрата намного меньше, чем суммарное его содержание. При этом, согласно работе [21], создаются благоприятные условия для роста цепи. В данном случае наблюдаемую зависимость скорости реакции от природы кислоты, по-видимому, можно объяснить присутствием в реакционной среде аниона кислоты и его нуклеофильностью, потому что σ-комплекс в результате перегруппировки отдает протон оставшемуся после протекания первой стадии аниону [24]. Тогда нуклеофильность (сродство к протону) аниона кислоты определяет общую скорость реакции. В литературе в качестве нуклеофильной активности предложен параметр *n* в уравнении Свена. Значение *n* для H_2O = O, SO_4^{2-} = 2.5, Cl^- = 3.04, HPO_4^{2-} = = 3.8 [25]. В изложенном ряду повышается нуклеофильная активность анионов, чем, вероятно,

Кинетические параметры гомополиконденсации ФС в водной среде ([ФС] = 133 г-экв/л, pH 2.0, порядок реакции по ФС равен двум)

T, K	$k_{набл}$ (л/г-экв м) в присутствии кислоты				*E*, кДж/моль	$\Delta S^{\neq}$, Дж/моль K
	малеиновой (pK_a 1.92)	*о*-фосфорной (pK_a 2.1)	соляной (pK_a –7)	серной (pK_a –3)		
343	$0.28/0.10 \times 10^{-4}$	–	–	–	84.8/93.2	217.6/–302.8
353	$0.77/0.25 \times 10^{-4}$	–	–	–		
371	$6.33/4.1 \times 10^{-4}$	$-/2.2 \times 10^{-4}$	$-/1.1 \times 10^{-4}$	$-/0.95 \times 10^{-4}$		

Примечание. В числителе – при конверсии $p < 0.2$, в знаменателе – при $p \geq 0.9$. Значения *E* и $\Delta S^{\neq}$ при катализе малеиновой кислотой.

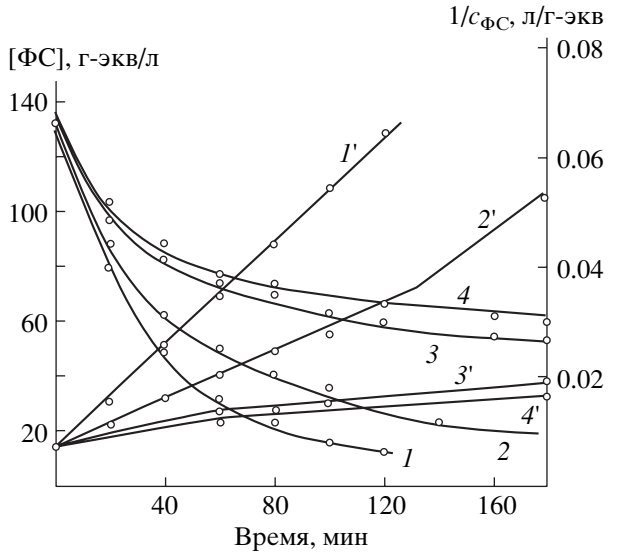


Рис. 3. Кинетические кривые гомополиконденсации ФС в присутствии малеиновой (*1*), *о*-фосфорной (*2*), соляной (*3*), серной (*4*) кислот и их анаморфозы (*1'*–*4'* соответственно). pH 2.0, [ФС] = 133 г-экв/л, T = 98°C.

обусловливает наибольшее значение $k_{набл}$ при использовании малеиновой, *о*-фосфорной кислот и наименьшее – в случае серной кислоты. В силу этого реакционная смесь, если применять серную и соляную кислоты, обогащена низкомолекулярными продуктами превращения ФС. Приведенные выводы хорошо согласуются с данными работы [11], в которой показано влияние природы кислоты на строение олигомеров ФС, а также работы [23], где для фенол-формальдегидных олигомеров установлено образование более высокомолекулярных смол при использовании щавелевой кислоты, чем соляной, при одинаковой их концентрации (0.020 моля).

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что гомополиконденсация ФС в водной среде в присутствии кислот имеет второй кинетический порядок по ФС. Полученный результат ранее не описан в литературе. При изучении влияния природы кислот на направления реакции гомополиконденсации ФС показано, что кислоты средней силы позволяют синтезировать однородные по составу фурфуриловые олигомеры с более высокой ММ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sperling L.H., Carraher Jr., Charles E.* // Renewable Resource Monomers and Polymers. Polym. Appl. Renewable resour. Mark. proc. Symp. use Renewable resour. mater. Conf. and plast. New York; London, 1983.
2. *Gandini R., Cheradame H.* // Rez. ATIP. 1982. V. 36. № 6–7. P. 318.
3. *Curles Roudall* // Mater. Soc. 1989. V. 13. № 4. P. 381.
4. *Иргашева М.* Автореф. дис. … канд. хим. наук. Ташкент: Ташкентский политехн. ин-т, 1979.
5. *Маматов Ю.М.* Фурановые смолы. М.: Отделение научно-технической информации и технико-экономических исследований микробиологической промышленности, 1972.
6. *Каменский И.В.* Автореф. дис. … д-ра техн. наук. М.: МХТИ, 1969.
7. *Fabre G.* // Ind. des Plast modernes. 1953. V. 5. № 8. P. 37.
8. *Solomon O., Ginto I., Sirbu I.* // Bull. Int. Politechn. Bucarest. 1959. T. 2. № 4. S. 37.
9. Заявка № 59-56425 Япония. 1984. РЖХим. 1985. 8С400П.
10. Заявка № 226283 ФРГ. 1974. РЖХим. 1975. 11С369П.
11. *Fawcett A.H., Dadamba W.* // Makromol. Chem. 1982. B. 183. № 11. S. 2799.
12. *Шоно Т.У., Хашихама У.* // J. Chem. Soc. Jpn Ind. Chem. Soc. 1957. V. 80. № 12. P. 1588.
13. *Таконо К.* // J.Chem. Soc. Jpn Pure. Chem. Soc. 1958. V. 79. № 8. P. 955.
14. *Wewerka E.M., Loughran E.D., Watters K.R.* // J. Appl. Polym. Sci. 1971. V. 15. № 6. P. 1437.
15. *Barr J.B., Wallon S.B.* // J. Appl. Polym. Sci. 1971. V. 15. P. 1079.
16. *Wallon S.B., Barr J.B., Petro B.A.* // J. Chromatogr. 1971. V. 54. P. 33.
17. *Шастова А.А., Сурова М.С., Давлатова Д.Д., Дарасенко Ю.Т.* // Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. М.: НИИТЭХим, 1989.
18. *Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974.
19. *Магрупов Ф.А., Алимухамедов М.Г., Магрупов А.Ф.* // Kimyo va kimyo texnologiasi (Химия и химическая технология). 2005. № 1. С. 30.

20. *Пальм В.А.* Введение в теоретическую органическую химию. М.: Высшая школа, 1974.

21. *Boshard P., Eugster C.H.* // Advances in Heterocyclic Chemistry. 1966. V. 7. P. 378.

22. *Laszlo-Hedvig Zc., Szesztay M., Faix F., Tudos F.* // Angew. Makromol. Chem. 1982. B. 107. S. 61.

23. *Исси Кэйитиро* // Сэкию то сэкию кагаку. 1969. V. 7. P. 378.

24. *Jencks W.P.* // Chem. Rev. 1972. V. 72. P. 705.

25. *Swain G.C., Scatt C.B.* // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 141.

Kinetics of Homopolycondensation of Furfuryl Alcohol

M. G. Alimukhamedov and F. A. Magrupov

Tashkent Chemical and Engineering Institute,
ul. Kh. Abdullaeva 41, Tashkent, 100007 Uzbekistan
e-mail: asror_tcti@mail.ru

Abstract—The kinetic features of the homopolycondensation of furfuryl alcohol in aqueous medium in the presence of acids of different strengths have been studied. The second order of the reaction with respect to the monomer has been established. The kinetic scheme of the polycondensation reaction has been proposed, and the activation parameters of the process have been calculated.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 7, с. 1293–1298

УДК 541(64+515):942.952

АКТИВНОСТЬ ДИАЛЛИЛАМИДО-*бис*-(ДИЭТИЛАМИДО)ГУАНИДИНИЙ ХЛОРИДА В РЕАКЦИЯХ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ[1]

© 2007 г. А. И. Воробьёва*, Д. Р. Сагитова*, М. Н. Горбунова**, Р. Р. Муслухов*, С. В. Колесов*, А. Г. Толстиков**, Ю. Б. Монаков*, *****

**Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук 450054 Уфа, пр. Октября, 71*

***Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук 614990 Пермь, ул. Ленина, 13*

****Уфимская государственная академия экономики и сервиса 450078 Уфа, ул. Чернышевского, 145*

Поступила в редакцию 20.09.2006 г.
Принята в печать 12.01.2007 г.

Изучена активность диаллиламидо-*бис*-(диэтиламидо)гуанидиний хлорида в реакциях радикальной полимеризации и сополимеризации с виниловыми мономерами с образованием статистических сополимеров. По сравнению с виниловыми мономерами диаллиламидо-*бис*-(диэтиламидо)гуанидиний хлорид менее активен. Показано, что этот мономер с высокой скоростью сополимеризуется с диоксидом серы с образованием чередующихся сополимеров эквимольного состава независимо от соотношения мономеров в исходной смеси и условий проведения реакции (природы растворителя, инициатора, температуры, степени конверсии). Строение полимеров установлено методом ЯМР ^{13}C.

Известно, что аллиловые соединения, в том числе и диаллиламины, отличающиеся склонностью к деградационной передаче цепи на мономер, малоактивны в реакциях радикальной полимеризации. Однако, если диаллиламины находятся в протонированной форме или являются солями четвертичного аммония, то их активность в радикальной полимеризации значительно возрастает. В частности, N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорид в присутствии радикальных инициаторов с высокими скоростями вступает в реакции гомо- и сополимеризации с виниловыми мономерами [1, 2]. Сведений об активности в реакциях гомо- и сополимеризации другой четвертичной соли – диаллиламидо-*бис*-(диэтиламидо)гуанидиний хлорида (**АГХ**) в литературе нет. Вместе с тем соединения, содержащие в своем составе гуанидиновую группу, обладают широким спектром бактерицидного действия и используются в качестве лечебных препаратов и фунгицидов [3, 4]. Кроме того, известно, что благодаря высокой комплексообразующей активности производные гуанидина в присутствии аминов количественно извлекают Au(I) из щелочных растворов [5]. В связи со сказанным выше, введение в состав высокомолекулярных соединений гуанидиновых групп является, несомненно, актуальным.

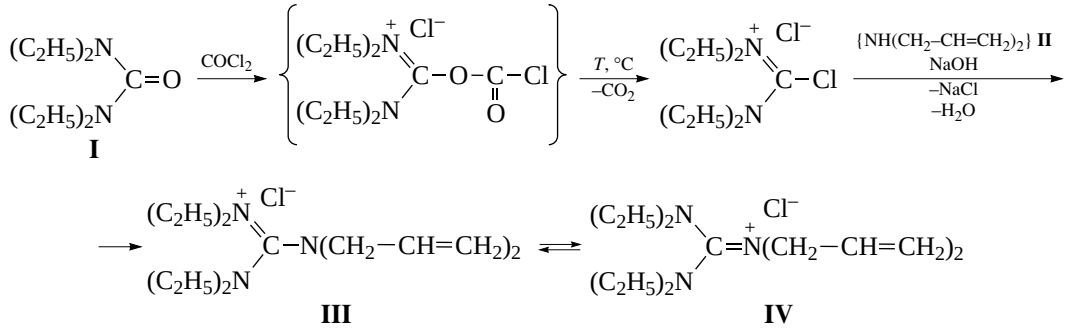
Настоящая работа посвящена исследованию активности АГХ в реакциях радикальной полимеризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

АГХ получали по следующей схеме:

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-2097) и Фонда поддержки ведущих научных школ (грант НШ-9342.2006.3).

E-mail: monakov@anrb.ru (Монаков Юрий Борисович).



Тетраэтилмочевину I растворяли в 2.5-кратном количестве безводного бензола и при интенсивном перемешивании барботировали фосген при 9–15°C до окончания реакции (контроль осуществляли методом ГЖХ). Далее реакционную смесь медленно нагревали и кипятили до прекращения газовыделения. По окончании кипячения реакционную смесь охлаждали и при интенсивном перемешивании прикапывали 2.4 моля сухого диаллиламина II на 1 моль тетраэтилмочевины. Затем реакционную смесь выдерживали 2 ч при 50–60°C, перемешивая, и прикапывали гидроксид натрия в виде 50%-ного водного раствора 0.5 моля на 1 моль диаллиламина. После этого реакционную смесь фильтровали, фильтрат выпаривали на ротационном испарителе при 70–75°C ступенчато: вначале в вакууме водоструйного насоса, затем до окончания конденсации – в вакууме масляного насоса (5–7 мм рт. ст.). Остаточное количество образующегося NaCl из продукта удаляли осаждением сухим ацетоном, далее ацетон отгоняли. Выход АГХ (IV) составляет ~70%.

Чистоту АГХ контролировали элементным анализом и ЯМР ^{13}C.

Найдено, %: C 62.42; H 10.67; N 14.58; Cl 12.32.
Вычислено, %: C 62.61; H 10.43; N 14.61; Cl 12.35.

Значение хим. сдвигов (δ, м.д.) и мультиплетность спектра ЯМР ^{13}C АГХ приведены в табл. 1.

Используемые для синтеза сополимеров мономеры – ММА, АН, метакриловая кислота (**МАК**), N-винилпирролидон (**ВП**), инициаторы – ДАК, персульфат калия, растворители – метанол, ДМСО, ТГФ после очистки общепринятыми методами по своим характеристикам соответствовали литературным данным. Диоксид серы сушили пропусканием через концентрированную H_2SO_4 и свежепрокаленный $CaCl_2$.

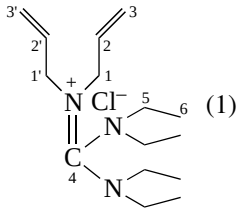
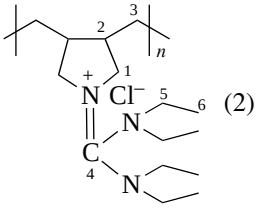
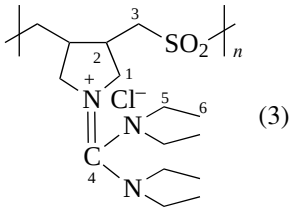
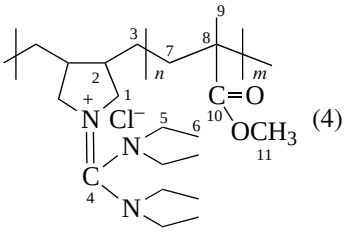
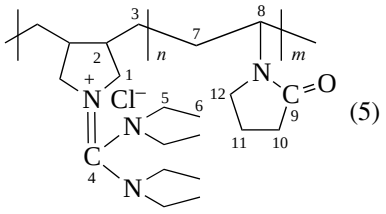
Гомо- и сополимеризацию АГХ с виниловыми мономерами проводили в ампулах в вакууме. Сополимеризацию с SO_2 осуществляли в стеклянном реакторе по методике [6], реакцию прекращали высаждением в ТГФ. Полимеры очищали двукратным переосаждением из метанольного раствора в ТГФ. Очищенные сополимеры сушили в вакууме до постоянной массы при 50°C. Состав сополимеров рассчитывали по результатам элементного анализа.

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре “Bruker AM-300” с рабочей частотой по углеродным ядрам 75.46 МГц. Спектры записывали в режимах с широкополосной развязкой по протонам и JMOD. В качестве растворителей использовали ДМСО-d_6 и D_2O, внутренний стандарт – тетраметилсилан и 2,2-диметил-2-силапентан-5-сульфокислота соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что в реакцию гомополимеризации по свободнорадикальному механизму АГХ вступает с низкой скоростью. В частности, при проведении реакции в водной среде и растворе ДМСО при 80°C в присутствии 2 мас. % персульфата калия и ДАК соответственно скорость гомополимеризации АГХ на начальных степенях превращения составляет 2.0–2.5% в час. В присутствии радикальных инициаторов АГХ вступает также в реакции сополимеризации с виниловыми мономерами. Условия проведения реакции приведены в табл. 2. Образующиеся сополимеры имеют статистическое распределение сомономерных звеньев в макромолекуле. С увеличением доли АГХ в исходной мономерной смеси скорость реакций сополимеризации снижается.

Таблица 1. Химические сдвиги и мультиплетность сигналов ЯМР ^{13}C АГХ и его сополимеров

Структура	Значения хим. сдвигов и мультиплетность										
	C_1, $C_{1'}$	C_2, $C_{2'}$	C_3, $C_{3'}$	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}
 (1)	54.56 т	133.76 д	123.41 т	165.71 с	45.83 т	14.48 к					
 (2)	55.60 т	43.49 д	27.77 т	162.30 с	45.08 т	14.95 к					
 (3)	55.05 т	36.76 д	50.96 т	162.02 с	46.23 т	14.30 к					
 (4)	55.60 т	43.32 д	31.72 т	162.10 с	45.63 т	14.48 к	42.87 т	45.06 с	19.68 к	178.23 с	50.92 к
 (5)	55.59 т	43.12 д	32.29 т	162.14 с	46.20 т	14.55 к	51.01 т	49.30 д	180.30 с	33.41 т	20.05 т

Примечание. В структуре (5) C_{12} – триплет при 44.61 м.д.

Значительно более активен АГХ при сополимеризации с диоксидом серы, обладающим высокой электроноакцепторной активностью. Сополимеризация его с SO_2 протекает с образованием чередующихся сополимеров эквимольного состава независимо от соотношения мономеров в исходной смеси, природы растворителя (вода, метанол, ДМСО), инициатора (персульфат калия, ДАК), температуры реакции (60–90°C) и степени конверсии. Постоянство состава сополимеров при различных соотношениях мономеров в реакционной среде, а также известные данные по сополимеризации азотсодержащих диаллиловых соединений с SO_2 [6, 7] позволяют предположить,

Таблица 2. Гомо- и сополимеризация АГХ (M_1) с виниловыми мономерами (M_2) ([ДАК] = 2 мас. %, T = 80°C, время 5 ч)

M_2	Среда	Состав исходной смеси, мол. %		Выход, %	Состав сополимера, мол. %		Растворители сополимеров
		M_1	M_2		M_1	M_2	
–	Вода*)	100	0	10.8	100	0	Вода, ДМСО,
–	ДМСО	100	0	16.3	100	0	метанол
ММА	Метанол	50.0	50.0	29.8	51.7	48.3	Метанол, ацетон,
		62.2	37.8	18.2	64.1	35.9	ДМСО
АН	ДМСО	49.2	50.8	10.3	43.0	57.0	ДМСО
МАК	Метанол	50.0	50.0	12.7	32.5	67.5	Метанол, ДМСО
ВП	Вода*)	46.7	53.3	9.1	53.4	46.6	Вода, метанол

*) Инициатор персульфат калия (2 мас. %).

что сополимеризация проходит через формирование донорно-акцепторных комплексов [АГХ··SO_2].

Условия проведения реакции не меняют состав сополимеров, но оказывают существенное влияние на скорость протекания реакции и выход сополимера.

Исследование кинетических закономерностей сополимеризации АГХ с SO_2 показало, что наблюдается экстремальная зависимость скорости реакции от соотношения мономеров с максимумом при их эквимольном соотношении (рис. 1). Отклонение от эквимольного состава как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения содержания одного из сомономеров приводит к снижению скорости реакции, что объясняется уменьшением концентрации реакционноспособного комплекса в системе.

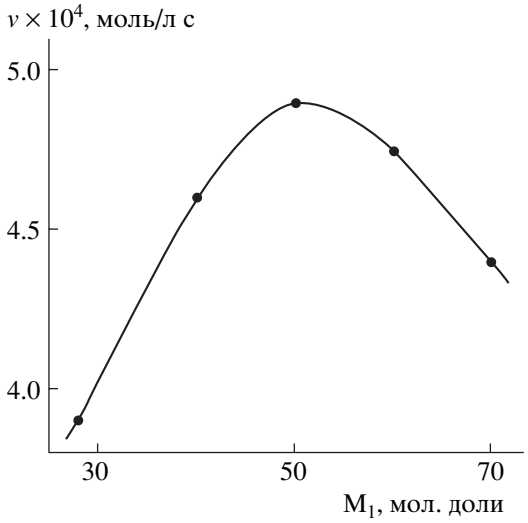


Рис. 1. Зависимость начальной скорости сополимеризации АГХ (M_1) с SO_2 (M_2) в водной среде от состава исходной смеси мономеров. [M_1 + + M_2] = 2.57 моль/л, [M_1] : [M_2] = 0.5 : 0.5, [персульфат калия] = 4.10×10^{-3} моль/л, T = 70°C.

В результате кинетических исследований сополимеризации АГХ с SO_2 в водной среде на начальных степенях превращения установлено, что соблюдается обычный для радикальной полимеризации порядок реакции по инициатору, равный 0.5, что свидетельствует о бимолекулярном механизме обрыва растущих цепей, а также об отсутствии деградационной передачи цепи на мономер, присущей аллиловым мономерам.

С увеличением температуры в интервале 60–90°C независимо от среды скорость реакции повышается (рис. 2). В водной среде по сравнению с органической при постоянстве других условий (температуры, концентрации инициатора и мономера) значения скоростей реакции намного выше. Эффективные энергии активации сополимеризации АГХ с SO_2 в воде и метаноле, рассчитанные из аррениусовской зависимости, равны 57.0 ± 2.0 и 56.4 ± 2.0 кДж/моль соответственно. Из литературы известно [8], что значения энергии активации чередующейся сополимеризации часто оказываются меньшими, чем для большинства реакций свободнорадикальной полимеризации, эффективная энергия активации которых находится в области 83.7–96.3 кДж/моль.

Структуру полученных полимеров исследовали методом спектроскопии ЯМР ^{13}C. Значения хим. сдвигов (табл. 1) углеродных атомов (C_4–C_6) группы =$\underline{C}${–N(–$\underline{C}H_2$–$\underline{C}H_3$)$_2$}$_2$ полимеров близки к

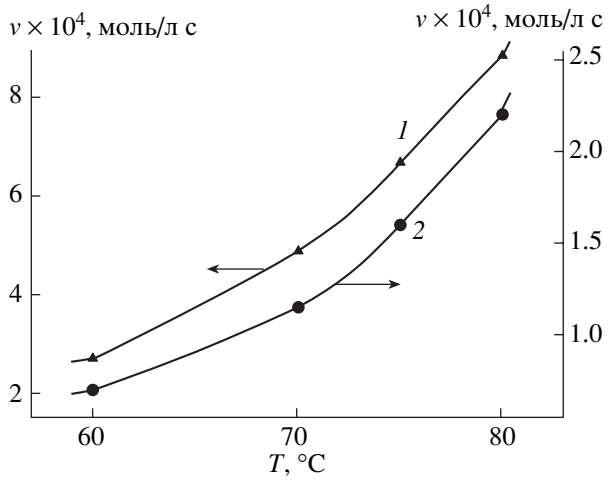


Рис. 2. Зависимость начальной скорости сополимеризации АГХ (M_1) с SO_2 (M_2) в водной среде (*1*) и в растворе метанола (*2*) от температуры. $[M_1] : [M_2] = 0.5 : 0.5$; $[M_1 + M_2] = 2.57$ (*1*) и 2.33 моль/л (*2*); [персульфат калия] = $4.10 \times \times 10^{-3}$ моль/л (*1*), [ДАК] = 5.47×10^{-3} моль/л (*2*).

величинам хим. сдвигов соответствующих углеродных атомов в молекуле мономера АГХ. В спектрах гомополимера АГХ и его сополимера с SO_2 кроме сигналов углеродных атомов (C_5, C_6) двух магнитно-эквивалентных групп $–N(–\underline{C}H_2–\underline{C}H_3)_2$ и синглетного сигнала атома C_4 группы $=\underline{C}\{–N(–CH_2–CH_3)_2\}_2$ имеются лишь две пары триплетных (C_1, $C_{1'}$ и C_3, $C_{3'}$) и пара дублетных (C_2, $C_{2'}$) сигналов, что указывает на симметричную структуру пирролидиниевого кольца. Анализ значений хим. сдвигов сигналов и их мультиплетности свидетельствует о том, что в реакции сополимеризации АГХ вступает с участием обеих двойных связей. В результате внутримолекулярной циклизации сополимеризация протекает с образованием симметричных стереоизомерных пирролидиниевых циклов в полимерной цепи, что согласуется с известными данными по сополимеризации другой диаллиламмониевой соли – N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида [1, 6].

Гомополимер АГХ и его сополимеры с SO_2, представляющие собой белые порошки, растворяются в воде, метаноле, ДМСО, ДМФА и не растворяются в других широко используемых растворителях (ацетон, МЭК, бензол, ТГФ, этилацетат, хлорированные углеводороды и т.д.). Растворимость сополимеров АГХ с виниловыми мономерами зависит от природы второго сомономера; растворители сополимеров приведены в табл. 2.

Таким образом, АГХ с невысокой скоростью гомополимеризуется по свободнорадикальному механизму, достаточно активно вступает в реакции сополимеризации с виниловыми мономерами с образованием сополимеров со статистическим распределением сомономерных звеньев в макромолекуле. Скорость реакций сополимеризации снижается с увеличением доли АГХ в исходной смеси. АГХ проявляет высокую активность при сополимеризации с диоксидом серы. Реакция протекает через комплексообразование мономеров с получением чередующихся сополимеров эквимольного состава.

АГХ участвует в реакциях полимеризации с участием обеих двойных связей с образованием пирролидиниевых структур. В результате внутримолекулярной циклизации получаемые полимеры циклолинейной структуры растворимы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кабанов В.А., Топчиев Д.А.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 675.
2. *Воробьёва А.И., Кутушева Э.Р., Леплянин Г.В., Гайсина Х.А., Прочухан Ю.А.* // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 5. С. 868.
3. *Скворцова Н.В., Виндижев А.М., Саблирова Ю.М., Полстюк Е.В., Хаширова С.Ю.* // Матер. Всерос. научн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. Нальчик: Изд-во Кабардино-Балкарского гос. ун-та. 2003. Т. 4. С. 125.
4. *Топчиев Д.А., Малкандуев Ю.А.* Катионные полиэлектролиты: получение, свойства и применение. М.: Академкнига, 2004.
5. *Голоунин А.В., Ларионова И.А.* // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 10. С. 1742.
6. *Воробьёва А.И., Васильева Е.В., Гайсина Х.А., Пузин Ю.И., Леплянин Г.В.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 10. С. 1663.
7. *Гусев В.Ю., Воробьёва А.И., Радушев А.В., Колесов В.С., Муслухов Р.Р., Толстиков А.Г.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. № 12. С. 2603.
8. *Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д.* Комплексно-радикальная сополимеризация. М.: Химия, 1987.

Activity of Diallylamido-bis(diethylamido)guanidinium Chloride in Radical Polymerization Reactions

A. I. Vorob'eva[a], D. R. Sagitova[c], M. N. Gorbunova[b], R. R. Muslukhov[a], S. V. Kolesov[a], A. G. Tolstikov[b], and Yu. B. Monakov[a, c]

[a] *Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences, pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia*

[b] *Institute of Technical Chemistry, Ural Division, Russian Academy of Sciences, ul. Lenina 13, Perm, 614990 Russia*

[c] *State Academy of Economics and Service, ul. Chernyshevskogo 145, Ufa, 450078 Bashkortostan, Russia*

e-mail: monakov@anrb.ru

Abstract—The activity of diallylamido-bis(diethylamido)guanidinium chloride in radical polymerization and copolymerization with vinyl monomers giving rise to random copolymers has been studied. A lower activity of diallylamido-*bis*(diethylamido)guanidinium chloride compared to vinyl monomers has been demonstrated. It has been shown that this monomer readily copolymerizes with sulfur dioxide and alternating copolymers of equimolar composition are formed regardless of comonomer ratio in the initial mixture and reaction conditions (the nature of solvent and initiator, temperature, and conversion). The structure of polymers has been studied by ^{13}C NMR spectroscopy.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 7, с. 1299–1305

УДК 541.64:537.3:546.83

ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВ С РАЗНОЙ СТЕПЕНЬЮ СУЛЬФИРОВАНИЯ И ЕЕ ПОВЫШЕНИЕ ВВЕДЕНИЕМ НАНОДИСПЕРСНОГО КИСЛОГО ФОСФАТА ЦИРКОНИЯ

© 2007 г. А. И. Фоменков*, И. Ю. Пинус, А. С. Перегудов*, Я. В. Зубавичус*, А. Б. Ярославцев***, А. Р. Хохлов******

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

***Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук 119991 Москва, Ленинский пр., 31*

****Высший химический колледж Российской академии наук 125820 Москва, Миусская пл., 9*

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

Поступила в редакцию 05.09.2006 г.
Принята в печать 22.01.2007 г.

Исследована протонная проводимость пленок из сульфированного полиариленэфиркетона на основе бисфенола А и 4,4'-дифторбензофенона различной степени модификации. Проводимость становится высокой при введении в полимер большого числа сульфогрупп. Проводимость образцов с низкой степенью сульфирования можно повысить путем введения нанодисперсной присадки кислого фосфата циркония.

ВВЕДЕНИЕ

Мембранные материалы находят широкое применение в современной технике. Многие из присущих им свойств основаны на процессах ионного переноса. Такие процессы играют важную роль при разделении и очистке жидкостей в электрохимическом синтезе и альтернативных источниках энергии [1, 2]. В последние годы повышенное внимание привлекают мембранные протонпроводящие материалы для топливных элементов [3, 4].

Для увеличения эффективности электрохимических процессов нужны новые материалы, отличающиеся большей селективностью, проводимостью или термостабильностью. Работы по поиску новых полимерных мембран с высокой ионной проводимостью интенсивно ведутся в течение последних десятилетий [5]. Особое место среди конструкционных термопластов занимают полиариленэфиркетоны (**ПАЭК**) [6]. Они сочетают хорошие механические свойства с высокой термической устойчивостью (более 450°C). ПАЭК синтезируют реакциями электрофильного и нуклеофильного замещения [7, 8]. Для придания им проводимости и повышения сродства к воде предпринимаются попытки модификации цепи ПАЭК различными заместителями, содержащими кислотные остатки. В то же время представляется перспективным подход, связанный с введением в мембрану нанодисперсных неорганических присадок [9, 10]. Одной из таких присадок является кислый фосфат циркония, отличающийся сравнительно высокой протонной проводимостью и ионообменными свойствами [11].

E-mail: alexfom5@yandex.ru (Фоменков Александр Игоревич).

Цель настоящей работы – получение мембран с приемлемыми значениями протонной проводимости из ПАЭК на основе бисфенола А и 4,4'-дифторбензофенона, сильно модифицированных сульфогруппами, и создание композиционных материалов из слабо сульфированных ПАЭК путем включения в полимер нанодисперсного кислого фосфата циркония.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,2'-*Бис*-(4'-гидроксифенил)пропан марки А, изготовленный Уфимским производственным объединением "Химпром", дополнительно очищали согласно методике [12]; $T_{пл}$ = 158.0–159.0°C. 4,4'-Дифторбензофенон получали по ранее описанной методике [13], $T_{пл}$ = 107.5–108°C. Изомерную чистоту контролировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (содержание *о*,*п*'-изомера <0.3 мас. %). 4-Фторбензофенон с $T_{пл}$ = 46.0–47.0°C синтезировали по методике [13].

Синтезы ПАЭК проводили по реакции нуклеофильного замещения согласно методике [14]. По окончании синтеза реакционную массу охлаждали в течение 0.5–0.75 ч, растворяли в хлороформе и фильтровали через фильтр Шотта. Раствор полимера в хлороформе (3.0–4.0 г полимера на 100 мл хлороформа) многократно промывали водой от ДМАА и остатков солей с добавлением при первых промывках 5%-ного раствора HCl для быстрого разделения слоев. Раствор полимера отделяли от водного слоя на делительной воронке. Продукт выделяли в виде пленки упариванием раствора в хлороформе (3.0–4.0 г. полимера на 100 мл хлороформа). Полимер сушили при постепенном подъеме температуры от 60 до 140°C в течение 18 ч и при 140–145°C в течение 25 ч. Выход составлял 96–98% от теоретического.

Найдено, %:	C 82.6;	H 5.4.
Для $C_{28}H_{22}O_3$		
вычислено, %:	C 82.8;	H 5.4.

Сульфохлорирование полученного ПАЭК выполняли по методике [15]. Степень модификации регулировали варьированием количества хлорсульфоновой кислоты. Гидролиз проводили растворением в смеси диоксан–вода (10 : 1) с последующим упариванием. Полученную степень модификации уточняли по данным элементного анализа.

Пленки из сульфированных полимеров отливали на стекле из смеси ТГФ–H_2O с объемным соотношением 9 : 1 и высушивали при комнатной температуре в течение 3 суток.

Рентгенофазовый анализ пленок проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 (излучение CuK_α, графитовый монохроматор на вторичном пучке, режим генератора 36 кВ × 20 мА), шаг по углу 0.1 град, скорость сканирования 1 К/мин, интервал сканирования 4–64 градусов.

Морфологию образцов исследовали на просвечивающем электронном микроскопе "LEO912 AB OMEGA". Срез пленки, предварительно залитой в эпоксидную смолу, получали на ультрамикротоме марки "Reichert-Jung". Термический анализ образцов осуществляли, используя термовесы "Netzsch-TG 209 F1" в платиновых тиглях.

Проводимость образцов измеряли с помощью моста переменного тока ИПУ-п.62 с медными электродами в интервале 25–100°C. Значения проводимости находили экстраполяцией полуокружности на ось активных сопротивлений. Перед измерениями протонной проводимости пленки слабосульфированных образцов выдерживали в эксикаторе при влажности 90% в течение недели.

Спектры ЯМР ^{1}H регистрировали на спектрометре "Bruker AMX-400" с рабочей частотой 400.13 МГц в растворах $CDCl_3$ и ДМСО-d_6.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Строение исходных ПАЭК было подтверждено спектрами ЯМР ^{1}H в $CDCl_3$. Общий вид спектра протонного магнитного резонанса полученных полимеров (рис. 1а) соответствует литературным данным [16]. Протоны ароматических фрагментов представлены слаборазрешенными

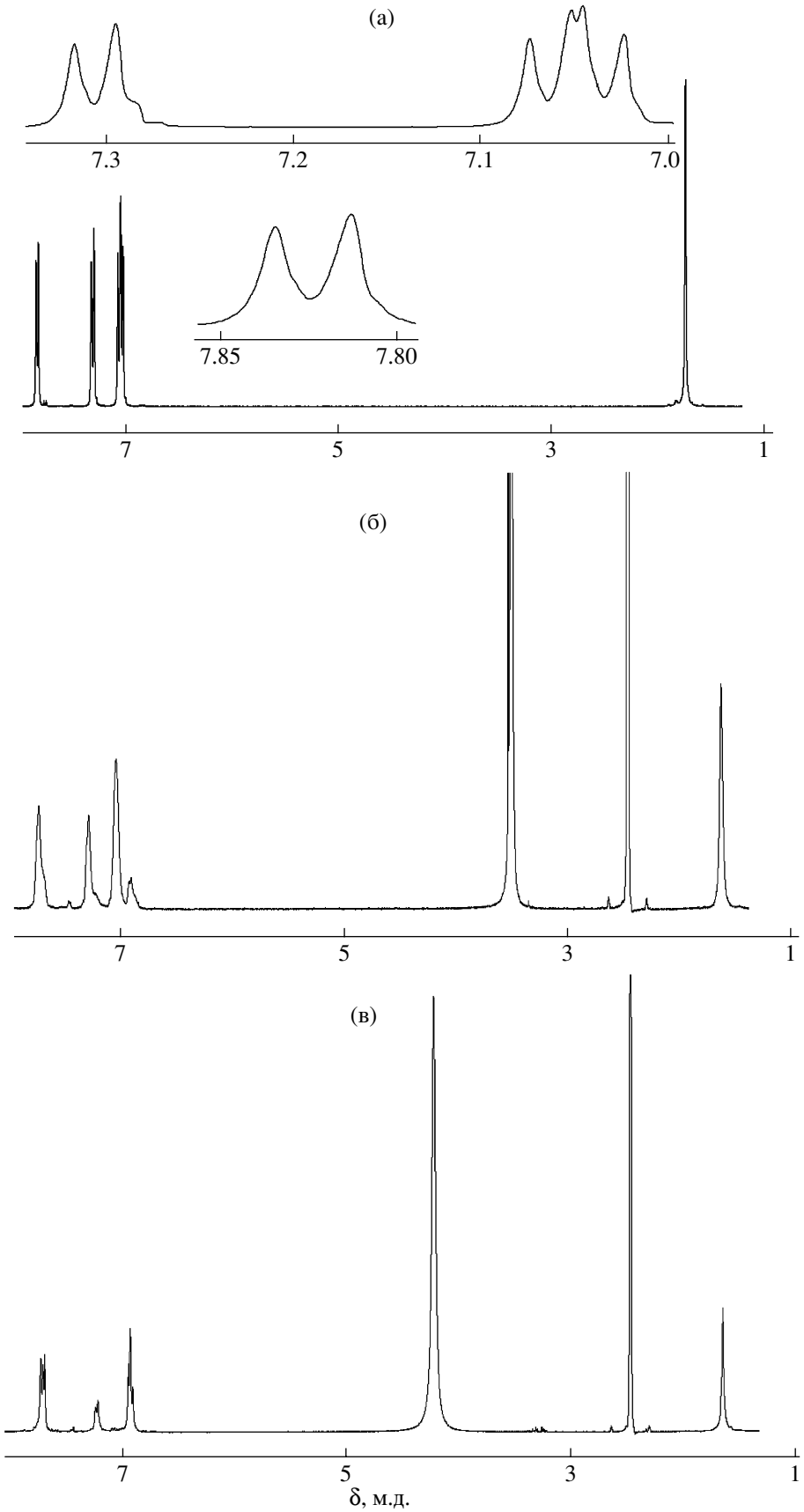


Рис. 1. Спектры протонного магнитного резонанса ПАЭК на основе бисфенола А и 4,4'-дифторбензофенона (а), сульфо-ПАЭК со степенью сульфирования 0.6 (б) и 2 группы на звено (в).

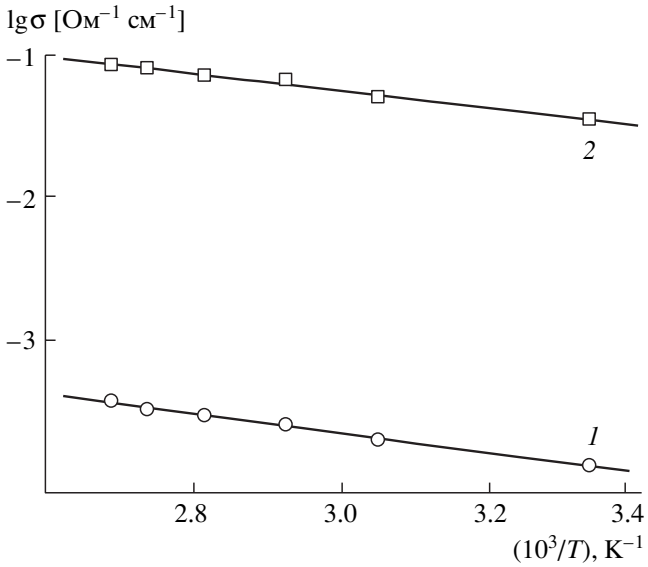


Рис. 2. Температурная зависимость протонной проводимости, построенная в координатах уравнения Аррениуса $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/RT)$ для сульфо-ПАЭК со степенью сульфирования 0.6 (*1*) и 2 группы на звено (*2*).

дублетными линиями с хим. сдвигами δ = 7.79, 7.28, 7.03 и 7.00 м.д. Метильные группы дают синглет с δ = 1.72 м.д. Интегральные интенсивности этих линий в соответствии с теорией соотносятся как 2 : 2 : 4 : 3.

Очевидно, что введение в цепь полимера сульфогрупп увеличивает сродство образца к воде, значительная часть которой находится в окружении сульфогрупп. Удаление воды сушкой при высокой температуре нежелательно, поскольку оно может привести к сшиванию полимера по сульфогруппам или десульфированию образца. Степень сульфирования и гидратации полученных светло-желтых образцов полимера рассчитывали из данных элементного и термогравиметрического анализа. В настоящей работе были исследованы образцы со степенью модификации 0.6 и 2 группы на звено (образцы 1 и 2 соответственно), содержащие после сушки при 30°C на водоструйном насосе около двух молекул воды на звено полимера. Ниже представлены данные, полученные элементным анализом образцов, рассчитанные брутто-формулы и теоретическое содержание элементов, соответствующее приведенным формулам.

Для образца 1

Найдено, %: C 63.5; H 5.3; S 3.8.

Для $C_{28}H_{21.4}O_3(SO_3H)_{0.6}(H_2O)_{2.0}$

вычислено, %: C 68.6; H 5.3; S 3.9.

Для образца 2

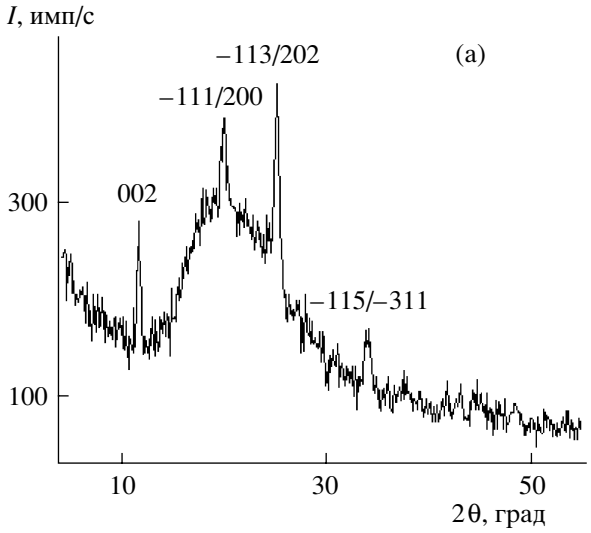
Найдено, %: C 52.7; H 4.3; S 10.1.

Для $C_{28}H_{20}O_3(SO_3H)_2(H_2O)_{2.5}$

вычислено, %: C 55.0; H 4.4; S 10.5.

Образцы сульфированных полимеров исследовали методом ЯМР-спектроскопии в ДМСО-d_6. Спектр ПМР полимера состава $C_{28}H_{21.37}O_3(SO_3H)_{0.63}(H_2O)_{4.0}$ приведен на рис. 1б. В области слабых полей можно наблюдать четыре уширенных сигнала протонов ароматических колец. В области сильного поля располагается синглет метильных групп (δ = 1.66 м. д.) и сигнал остаточного протона ДМСО (δ = 2.5 м.д.). Вода в спектре представлена синглетом с δ = 3.54 м.д. Соотношение суммарной относительной интенсивности сигналов в ароматической области и синглета метильных групп равно 15.2 : 6. Уменьшение относительной интенсивности сигналов в ароматической области связано с заменой части ароматических протонов сульфогруппами. Для полимера $C_{28}H_{20}O_3(SO_3H)_2(H_2O)_{2.5}$ с большей степенью сульфирования в ароматической области находятся три уширенных сигнала с δ = 7.71, 7.24, 6.95 и синглет метильных групп в области 1.67 м.д. (рис. 1в). Соотношение интегральных интенсивностей составляет 3 : 1 : 3 : 3, что соответствует замене двух из шестнадцати ароматических протонов. Таким образом, данные ЯМР подтверждают сведения о степени сульфирования, рассчитанные из элементного анализа.

Зависимость протонной проводимости пленок от температуры приведена на рис. 2. Пленки, полученные из образцов с высокой степенью сульфирования (2 группы на звено) и предварительно выдержанные в воде в течение 80 ч, характеризуются высокой протонной проводимостью, кото-



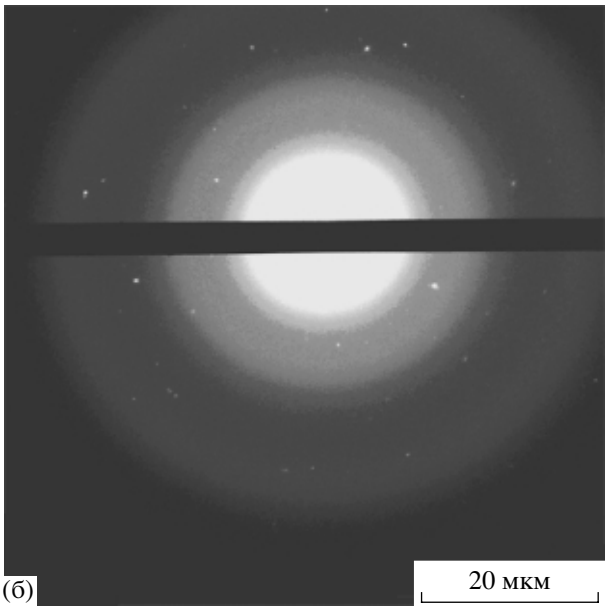


Рис. 3. Рентгенограмма пленки образца сульфо-ПАЭК, допированного кислым фосфатом циркония (а), и картина дифракции электронов на микросрезе образца (б).

рая при 27°C составляет 0.035 $Ом^{-1}$ $см^{-1}$ и достигает 0.83 $Ом^{-1}$ $см^{-1}$ при 100°C (рис. 2, прямая *2*). Энергия активации проводимости сравнительно низка и равна 11.4 ± 0.5 кДж/моль. Столь высокие значения проводимости, наиболее вероятно, обусловлены высокой степенью гидратации полимера. В то же время наличие большого количества воды в пленках (около 2 г на 1 г полимера) приводит к тому, что их механические свойства сильно ухудшаются.

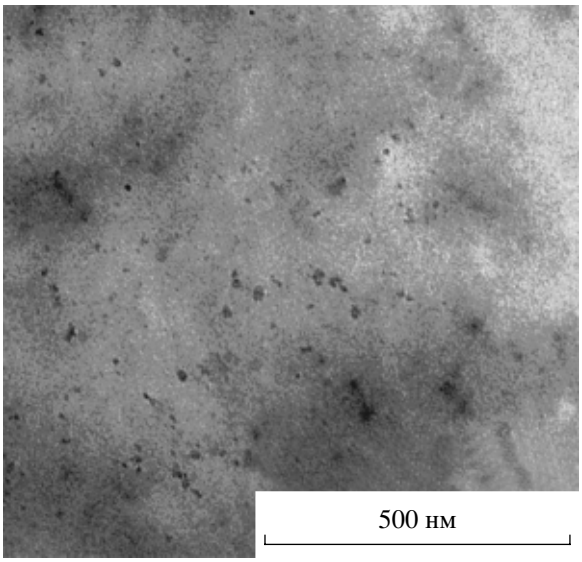


Рис. 4. Электронная микрофотография среза композитной пленки.

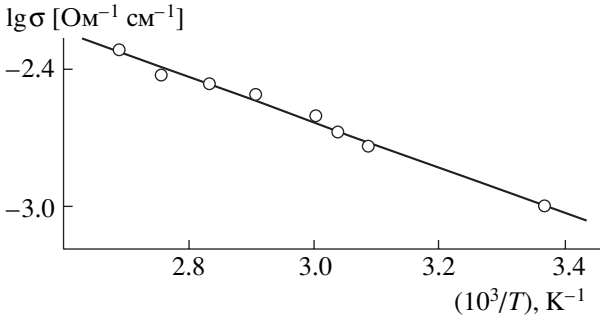


Рис. 5. Температурная зависимость протонной проводимости в координатах уравнения Аррениуса для композитного материала на основе сульфо-ПАЭК со степенью сульфирования 0.6 группы на звено.

Образцы со степенью модификации 0.6 группы на звено набухают в тех же условиях значительно меньше (около 2–3%). Пленки из этого полимера практически не теряют своих механических свойств после контакта с водой. Однако проводимость данного материала оказывается существенно более низкой и даже при 100°C не превышает 4×10^{-4} $Ом^{-1}$ $см^{-1}$ (рис. 2, прямая *1*). При этом энергия активации проводимости несколько увеличивается и составляет 13.1 ± ± 0.5 кДж/моль.

Для повышения протонной проводимости пленки из полимера с низкой степенью сульфиро-

вания допировали кислым фосфатом циркония, синтезируемым непосредственно в матрице полимера по методике [17] с использованием в качестве исходных реагентов пропоксидов циркония и *о*-фосфорной кислоты. По данным химического и электронно-зондового рентгеноспектрального анализа, полученные образцы содержат фосфат циркония с соотношением Zr : P = 1 : 2. Однако данные микрозондового анализа не являются вполне точными из-за перекрывания полос, соответствующих фосфору и цирконию. Результаты рентгенофазового анализа указывают на то, что фосфат циркония является кристаллическим. Полученный набор отражений (рис. 3а) соответствует таковому для α-$Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, описанному в литературе [18]. В то же время линии на дифрактограммах существенно уширены и имеют низкую интенсивность. Гораздо более четко кристаллический мотив кислого фосфата циркония прослеживается по дифракции электронов (рис. 3б).

Данные электронной просвечивающей микроскопии (рис. 4) свидетельствуют о том, что частицы кислого фосфата циркония находятся внутри пор и беспорядочно распределены в полимерной матрице.

Полученный композиционный материал обладает повышенной по сравнению с исходным образцом протонной проводимостью, которая в интервале температур от комнатной до 100°C возрастает от 0.001 до 0.005 $Ом^{-1}$ $см^{-1}$ (рис. 5). Ее энергия активации значительно выше, чем для сульфированных образцов и составляет 19 ± 1 кДж/моль. Это указывает на изменение природы проводящих каналов. Наиболее вероятно, что существенный вклад в процессы переноса в данном образце вносит кислый фосфат циркония.

Таким образом, в настоящей работе получены новые протонпроводящие материалы на основе сульфированных полиариленэфиркетонов. Показано, что их проводимость понижается с уменьшением содержания функциональных групп ($-SO_3H$). При этом она может быть увеличена за счет допирования нанодисперсной присадкой кислого фосфата циркония.

Авторы благодарят С.Н. Салазкина, В.В. Шапошникову, Н.И. Бекасову, М.А. Сурикову за помощь в синтетической части и проведение сульфирования образцов, а также С.С. Абрамчука за исследования методом просвечивающей электронной микроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nunes S.P., Peinemann K.-V.* Membrane Technology in Chemical Industry. Weinheim: Wiley-VCH, 2001.
2. *Ярославцев А.Б., Заболоцкий В.И., Никоненко В.В.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 5. С. 438.
3. *Prater K.B.* // J. Power Sources. 1994. V. 51. № 1–2. P. 129.
4. *Weber A.Z., Newman J.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 10. P. 4679.
5. *Hickner M.A., Ghassemi H., Kim Y.S., Einsla B.R., McGrath J.E.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 10. P. 4587.
6. Plast. Technol. 1981. V. 27. № 3. P. 33.
7. *Maiti S., Mandal B.K.* // Progr. Polym. Sci. 1986. V. 12. P. 111.
8. *Mullins M.J., Woo E.P.* // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1987. V. 27. № 2. P. 313.
9. *Yaroslavtsev A.B.* // Solid State Ionics. 2005. V. 176. № 39–40. P. 2935.
10. *Bonnet B., Jones D.J., Roziere J., Tchicaya L., Alberti G., Casciola M., Massinelli L., Bauer B., Peraio A., Ramunni E.* // J. New Mater. Electrochem. Syst. 2000. V. 3. № 2. P. 87.
11. *Ярославцев А.Б.* // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 5. С. 449.
12. *Салазкин С.Н., Калачев А.И., Коршак В.В., Виноградова С.В.* М., 1975. 22 с. Деп. в ВИНИТИ 14.04.75, № 1064.
13. *Шапошникова В.В.* Дис. … канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 1993.
14. *Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Сергеев В.А., Благодатских И.В., Дубровина Л.В., Сакунц А.А., Павлова С.-С.А.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 10. С. 2526.

15. *Miyatake K., Oyaizu K., Tsuchida E., Hay A. S.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 7. P. 2065.

16. *Шарапов Д.С., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Мамедова И.А., Дубровина Л.В., Благодатских И.В., Бабушкина Т.А.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2004. № 9. С. 1958.

17. *Новикова С.А., Володина Е.И., Письменская Н.Д., Вересов А.Г., Стенина И.А., Ярославцев А.Б.* // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 10. С. 1205.

18. *Slade R.C.T., Knowles J.A., Deborah J.J., Rozière J.* // Solid State Ionics. 1997. V. 96. № 1–2. P. 9.

Proton Conductivity of Poly(arylene ether ketones) with Different Sulfonation Degrees: Improvement via Incorporation of Nanodisperse Zirconium Acid Phosphate

A. I. Fomenkov[a], I. Yu. Pinus[b], A. S. Peregudov[a], Ya. V. Zubavichus[a], A. B. Yaroslavtsev[c], and A. R. Khokhlov[d]

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

[b] *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia*

[c] *High Chemical College, Russian Academy of Sciences, Miusskya pl. 9, 125820 Moscow, Russia*

[d] *Faculty of Physics, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

e-mail: alexfom5@yandex.ru

Abstract—The proton conductivity of films based on sulfonated poly(arylene ether ketone) derived from bisphenol A and 4,4'-difluorobenzophenone of various modification degrees has been studied. The conductivity achieves high levels upon incorporation of a large amount of sulfo groups into the polymer. The conductivity of the samples with low sulfonation degrees may be increased via introduction of the nanodisperse zirconium acid sulfate additive.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 7, с. 1306–1316

ОБЗОРЫ

УДК 541.64:539.2

ГИДРОКСИЛИРОВАННЫЕ ФУЛЛЕРЕНЫ И ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИУРЕТАНЫ[1]

© 2007 г. Э. Р. Бадамшина, М. П. Гафурова

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

Обобщены и проанализированы методы получения гидроксилированных фуллеренов, в которых гидроксильные группы присоединены как непосредственно к фуллереновому каркасу, так и через разнообразные линкеры. Рассмотрены способы синтеза ПУ на основе гидроксифуллеренов обоих типов, в результате которых получены линейные, сетчатые и звездообразные полимеры с ковалентно связанным фуллереном. Описаны физические, физико-химические и физико-механические свойства фуллеренсодержащих ПУ.

За двадцатилетие, прошедшее со времени открытия аллотропной формы углерода фуллерена, сформировалась и успешно развивается новая область науки – наука о фуллеренах. Еще в начале 90-х годов XX века среди части ученых бытовало мнение, что фуллерены не найдут широкого практического применения и тем более не станут материалами с большим потенциалом применения в самых разнообразных областях (материаловедении, химии, медицине и т.д.) [1]. Однако, как показывает анализ состояния работ по фуллеренам за последние 15 лет, интерес к ним в мировой науке не ослабевает: формируются новые направления исследований, выявляются неожиданные возможности использования фуллеренов и их производных как для решения фундаментальных задач, так и для создания новых материалов, причем в области исследований по фуллеренам Россия находится в четверке мировых лидеров [2, 3].

Одним из успешно развивающихся направлений науки о фуллеренах является изучение способов синтеза, свойств и областей применения фуллеренсодержащих полимеров, которые, как предполагалось, должны совместить уникальные свойства фуллерена с полезными свойствами обычных полимеров. Получен ряд фуллеренсодержащих полимеров, обладающих многими необычными свойствами фуллерена. При этом часто отмечали улучшение свойств исходных полимеров, что связано с влиянием фуллерена как наночастицы на формирование структуры и свойств полимеров и материалов на их основе [4–11]. К настоящему времени установлено, что фуллеренсодержащие полимеры могут найти применение, в частности, в электронике, оптике, сенсорной и телекоммуникационной технологиях, медицине, биологии. Дальнейшее интенсивное развитие работ по получению фуллеренсодержащих полимеров открывает реальные перспективы использования их при создании электронных и оптических приборов, проводящих полимерных композитов, в качестве фотопроводников, полиэлектролитов, электродных материалов, катализаторов, конструкционных материалов, средств индивидуальной защиты и т.д. [5, 12, 13].

Фуллеренсодержащие полимеры можно разделить на два типа: полимеры, в которых фуллерен химически связан с полимерной матрицей, и полимеры, модифицированные добавками фуллерена [5, 14–18]. Первые в свою очередь классифицируют по типу расположения фуллерена: в основной цепи (“жемчужное ожерелье”), на концах цепей, в боковых цепях (“браслет с подвеской”), звездообразные и сверхразветвленные полимеры, в которых фуллерен выступает в роли ядра или находится на концах лучей, трехмерные полимеры с фуллереновыми узлами сшивки.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-97201).

E-mail: badamsh@icp.ac.ru (Бадамшина Эльмира Рашатовна).

К настоящему времени опубликовано множество статей и ряд обзоров [5, 12, 17], посвященных фуллеренсодержащим полимерам. Среди них мало работ по синтезу фуллеренсодержащих ПУ, еще меньше исследований свойств этих полимеров, несмотря на то, что полиуретановые материалы (пластмассы, синтетический каучук, пенополиуретаны, краски, адгезивы) являются одними из наиболее широко применяемых полимерных материалов.

В принципе, можно представить два пути получения фуллеренсодержащих полимеров, в том числе и фуллеренсодержащих ПУ: включение фуллерена или его функционализированных производных в химическую структуру полимера и диспергирование фуллерена в полимерах без образования химических связей между макромолекулами и молекулами фуллерена.

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что в первом случае стратегия синтеза фуллеренсодержащих полимеров включает, в качестве начальной стадии, получение функциональных производных фуллерена, для чего используют его способность благодаря акцепторным свойствам выступать в качестве основы для закрепления различных заместителей. Так, получены фуллерены с карбоксильными [19], этоксидиметилсилильными группами [20], карбоксильными и гидроксильными группами в одном аддукте [21], нитрогруппами [22], гидроксильными и другими группами. Функциональные производные фуллерена, используемые в качестве "строительных" элементов в органическом синтезе, в том числе при синтезе фуллеренсодержащих ПУ, одновременно способствуют приданию фуллерену растворимости в органических средах. Для получения фуллеренсодержащих ПУ по классической схеме уретанообразования необходимо наличие фуллерена с гидроксильными группами, способными взаимодействовать с изоцианатными группами сореагента.

В настоящем обзоре рассмотрены работы, касающиеся синтеза и свойств фуллеренсодержащих ПУ, включая получение исходных соединений – гидроксилсодержащих фуллеренов.

Анализ публикаций по гидроксилсодержащим фуллеренам показал, что эти соединения следует разделить на два типа: тип А – фуллеренолы, в которых гидроксильные группы присоединены непосредственно к атомам углерода фуллерена; тип Б – соединения, гидроксильные группы которых входят в состав линкеров (алкилы, арилы, амины и другие), присоединенных к фуллереновому каркасу.

В работах [22–27] описаны способы синтеза фуллеренолов. По методам, приведенным в статьях [23, 24], сначала были получены полинитроаддукты фуллерена $C_{60}(NO_2)_n$, гидролиз которых привел к образованию фуллеренолов. При этом было использовано известное свойство нитрогрупп, присоединенных к фуллерену, – большая подвижность и, как следствие, возможность их легкого замещения различными нуклеофилами. В работе [23] синтезировали $C_{60}(NO_2)_n$ по реакции фуллерена со смесью серной и азотной кислот при 95°C или с тетрафторборатом нитрония в присутствии органических кислот в метиленхлориде при комнатной температуре в среде инертного газа:

$$NO_2BF_4 + RCO_2H \longrightarrow RCO_2^-NO_2^+ + HBF_4$$

$$C_{60} \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ RCO_2^-\,NO_2^+} C_{60}(\text{–OCOR})_x(OH)_y \xrightarrow{NaOH/H_2O} C_{60}(OH)_n$$

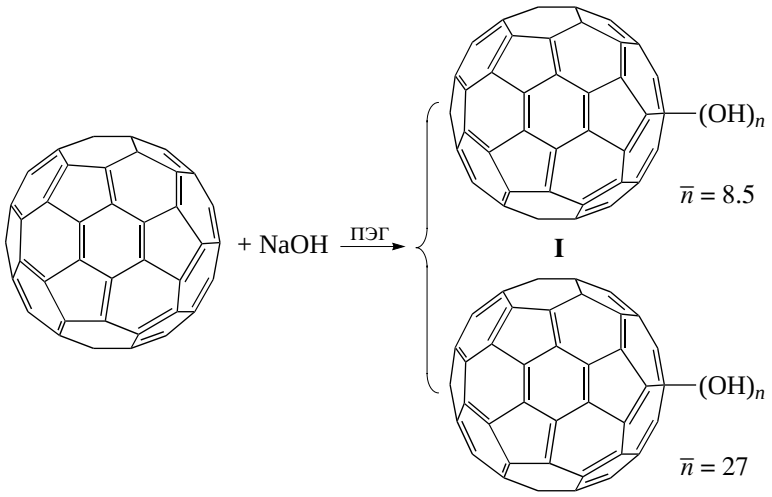
Синтез фуллеренолов по методу [24] через образование $C_{60}(NO_2)_n$ (при взаимодействии фуллерена с нитритом натрия в концентрированной азотной кислоте) был проведен in situ и, по мнению авторов, является самым простым и удобным, а выход приемлемым:

$$C_{60} \xrightarrow[\text{толуол}]{\cdot NO_2} C_{60}(NO_2)_n \xrightarrow{NaOH/H_2O} C_{60}(OH)_n$$

Полученные в работах [23, 24] фуллеренолы "содержали по крайней мере 16 гидроксильных групп".

Другой способ синтеза с количественным выходом фуллеренолов, содержащих 10–12 гидроксильных групп, включает циклосульфирование фуллерена дымящейся серной кислотой (55°C, атмосфера инертного газа) с последующим гидролизом полициклосульфированных производных водным раствором щелочи при комнатной температуре или водой при 85–90°C [25].

В работе [26] описан метод получения фуллеренолов при взаимодействии бороводородных производных фуллерена со смесью H_2O_2 и NaOH. Последний был также использован для быстрого гидроксилирования фуллерена в двухфазном растворе толуол–вода с использованием в качестве катализатора фазового переноса гидрокситетра-(*н*-бутил)аммония [22]. В случае, когда катализатором фазового переноса служил ПЭГ молекулярной массы 200 или 400, в зависимости от условий проведения процесса (порядок ввода реагентов, концентрация щелочи) были получены водонерастворимые (I) и водорастворимые (II) фуллеренолы, устойчивые на свету, при нагревании и в оснóвной среде [27]:



Водонерастворимые фуллеренолы содержат в среднем 8.5, а водорастворимые – 27 гидроксильных групп на одно ядро фуллерена. Авторы работы [27] отмечают, что по своим свойствам полученные $C_{60}(OH)_n$ выгодно отличаются от свойств фуллеренолов, синтезированных по реакции фуллерена с металлическим калием:

$$C_{60} + K \xrightarrow[N_2]{\text{кипящий толуол}} [C_{60}\text{–}K] \xrightarrow{H_2O} C_{60}(OH)_x$$

В обзоре [22] обобщены многие методы гидроксилирования фуллеренов, рассмотрены механизмы реакций полициклосульфирования, полинитрования фуллеренов, приводящих к образованию продуктов, гидролизом которых получали фуллеренолы с различным содержанием гидроксильных групп.

Анализ публикаций по синтезу гидроксилсодержащих фуллеренов типа Б свидетельствует о том, что производные такого рода, где гидроксильные группы входят в состав различных линкеров, присоединенных к фуллереновому каркасу, содержат меньшее количество гидроксильных групп по сравнению с фуллеренолами. Так, в работе [28] приведен синтез моногидроксиметилфуллерена $C_{60}(CH_3)_5(CH_2)_3OH$:

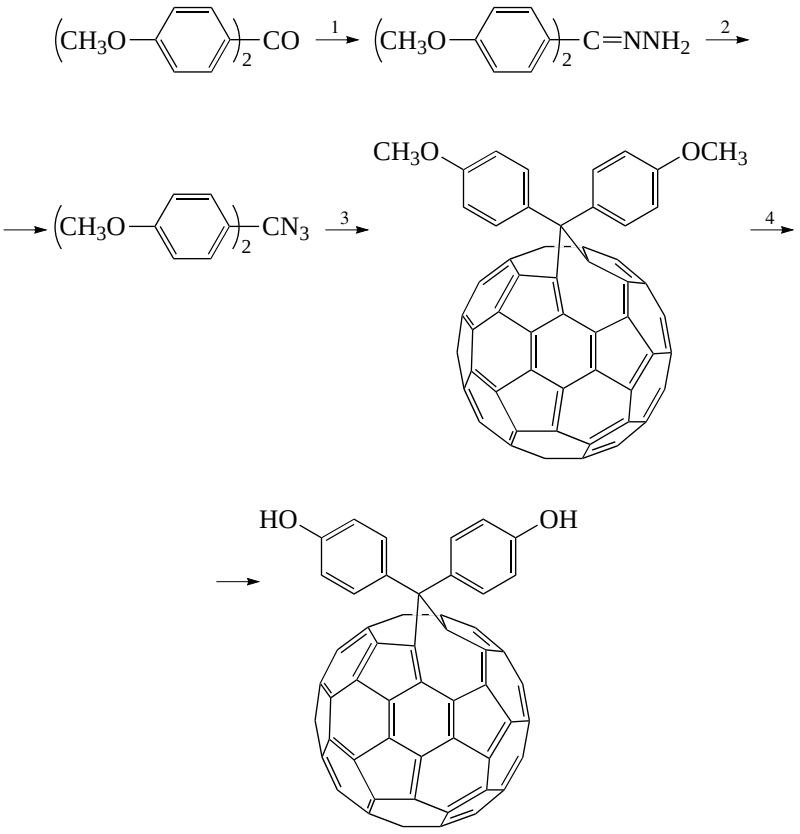
$$\underset{\textbf{III}}{C_{60}(CH_3)_5H} \xrightarrow[\text{ТГФ}]{\textit{трет}\text{-BuOK}} \underset{\textbf{IV}}{K^+[C_{60}(CH_3)_5]^-} \xrightarrow{HO(CH_2)_3Br} \underset{\textbf{V}}{C_{60}(CH_3)_5(CH_2)_3OH}$$

Авторы предложили двустадийный метод введения гидроксильных групп в продукты пентаприсоединения различных органических радикалов к фуллерену, синтезируемые реакцией фул-

лерена с Cu-органическими соединениями. Образующиеся пентааддукты типа III легко превращаются в циклопентадиениды типа IV, моноалкилирование которых, в частности, гидроксиалкилгалогенидами при стехиометрическом соотношении реагентов в мягких условиях дает OH-производное фуллерена с выходом более 90%.

Этот метод позволяет избежать главной проблемы, возникающей при непосредственном введении функциональной группы в фуллерен – получения смеси продуктов. Однако считать этот метод двустадийным можно только условно, поскольку предварительно необходимо получить Cu-органический реагент взаимодействием PhMgBr с $CuBr \cdot S(CH_3)_2$, затем по его реакции с фуллереном синтезировать циклопентадиенильный металлокомплекс $C_{60}Ph_5 \cdot CuPh$, который под действием NH_4Cl в водной среде превратить в пентааддукт $C_{60}R_5H$ [29, 30].

Функционализированное соединение фуллерена с двумя гидроксильными группами $C_{61}(PhOH)_2$ было получено следующим образом [31]:



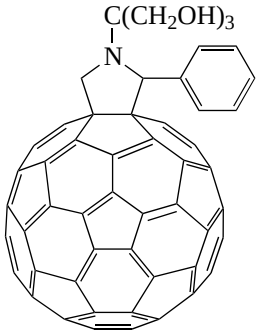
1. NH_2NH_2/кипящий этанол, 86%.

2. HgO/петролейный эфир, комнатная температура.

3. C_{60}/толуол, комнатная температура, 73%.

4. BBr_3/*o*-дихлорбензол, от 0°C до комнатной температуры, 94%.

В работе [32] синтезирован функционализированный фуллерен, содержащий три гидроксильные группы, присоединенные к ядру фуллерена через замещенный пирролидин:



Это соединение, имеющее лучшую растворимость в органических растворителях (ТГФ, толуол, ДМФА) по сравнению с фуллереном, получено с хорошим выходом при взаимодействии фуллерена, трицина $(HOCH_2)_3CNCH_2CO_2H$ и хроматографически очищенного бензальдегида.

Первые полигидроксиалкилфуллерены (**ПГАФ**), содержащие в среднем пять гидроксильных групп, синтезированы сочетанием двух известных реакций [33]: алкилирования фуллерена избытком литийалкана [34, 35] и взаимодействия образовавшегося аддукта с избытком окиси этилена [36]. Однако для получения ПГАФ эти реакции использованы впервые:

$$C_{60} + n\text{AlkLi} \longrightarrow \text{Alk}_n C_{60}\text{Li}_n \xrightarrow{\text{CH}_2-\text{CH}_2 \atop \diagdown\ \diagup \atop \text{O}} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \text{Alk}_n C_{60}(CH_2CH_2OLi)_n \xrightarrow[-\text{MeOLi}]{\text{MeOH}}$$

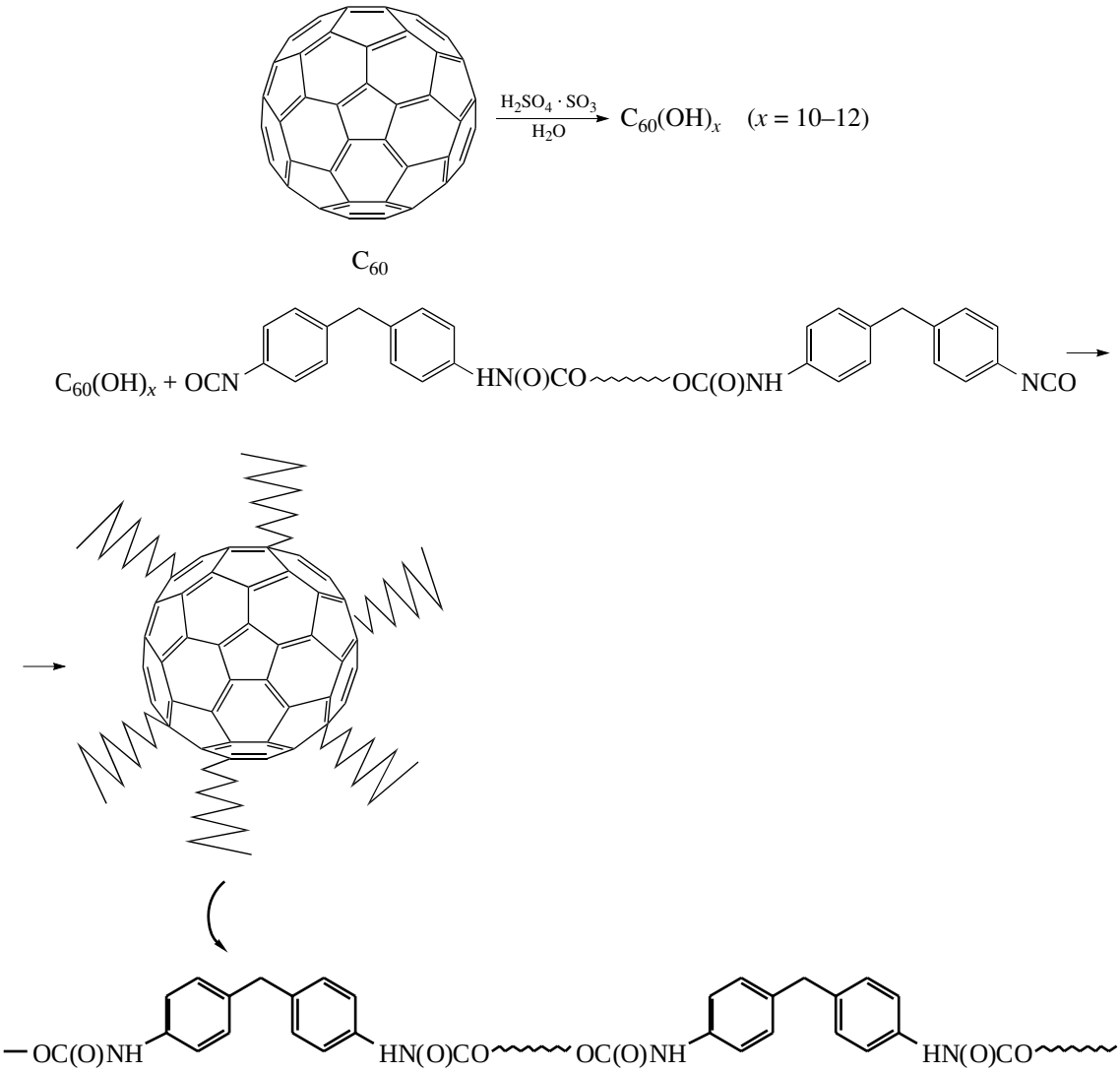
$$\longrightarrow \text{Alk}_n C_{60}(CH_2CH_2OH)_n$$

В качестве литийалкана выбран *втор*-BuLi. Для увеличения выхода ПГАФ и полного расходования фуллерена реакцию проводили при мольном соотношении *втор*-BuLi : фуллерен = 16. Полученные ПГАФ хорошо растворимы в полярных и неполярных органических растворителях. Важно, что наличие большого количества алкильных фрагментов в ПГАФ обеспечивает их растворимость в олигомерах различной химической природы [37]. Таким образом, подобная функционализация фуллерена является одним из инструментов преодоления главного препятствия его использования – ограниченной растворимости. Разработанный способ синтеза ПГАФ открывает широкие возможности для получения производных фуллерена с самыми разнообразными заместителями. Этим методом недавно синтезирован функционализированный фуллерен, содержащий этоксидиметилсилильные группы, в которых атомы кремния связаны непосредственно с углеродом фуллерена. Полученные производные могут быть использованы при модификации силоксановых каучуков для создания герметиков нового поколения. Синтезирован также полибутилполихлоргидринфуллерен – прекурсор эпоксипроизводных фуллерена, перспективных модификаторов эпоксидных смол [20].

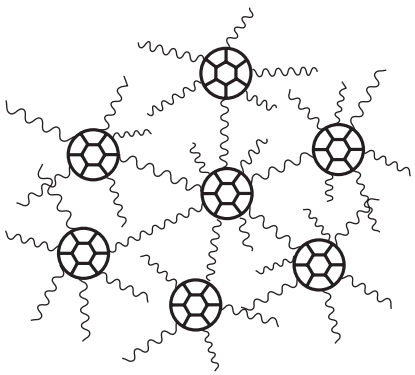
При обилии работ по синтезу гидроксилсодержащих фуллеренов следует отметить недостаток внимания исследователей к анализу функциональности и распределения по типам функциональности указанных соединений, в то время как от этих параметров во многом зависят и структура образующихся фуллеренсодержащих полимеров, в частности фуллеренсодержащего ПУ, и их молекулярно-массовые характеристики.

При немалом количестве методов получения гидроксилсодержащих фуллеренов далеко не все из них могут быть использованы для синтеза фуллеренсодержащих ПУ либо из-за своей сложности, либо в силу нестабильности фуллеренсодержащих продуктов, либо из-за недостаточной совместимости с компонентами уретановых систем.

Первые фуллеренсодержащие ПУ получены на основе фуллеренолов, синтезированных по методу [25], путем ковалентного присоединения к ним полимерных молекул [38]. В качестве прививаемого к фуллеренолу полимера был использован макродиизоцианат – продукт взаимодействия поли(тетраметиленоксид)гликоля с 4,4'-дифенилметандиизоцианатом. Во избежание сшивок этот преполимер брали в большом избытке по отношению к фуллеренолу, выдерживая соотношение функциональных групп NCO : OH, близкое к 10. Авторы получили высоковязкий, растворяющийся в обычных растворителях звездообразный фуллеренсодержащий ПУ, имеющий шесть полимерных лучей полиэфирной природы:



При соотношении NCO : OH < 10 образуется сетчатый фуллеренсодержащий ПУ, а при эквимольном соотношении функциональных групп – густосшитый полимер, схематически представленный ниже.

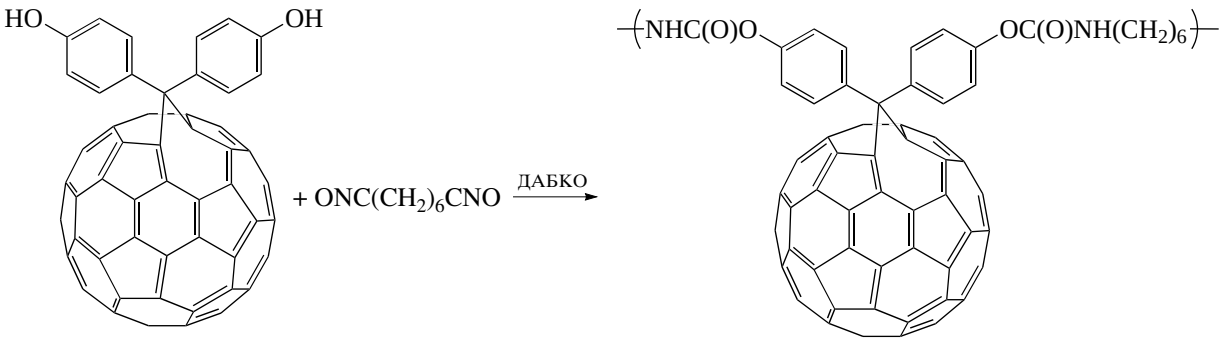


Выяснилось, что физико-механические характеристики у сетчатых фуллеренсодержащих ПУ лучше, чем у модельных линейных аналогов (на основе того же макродиизоцианата и 1,4-бутандиола) и модельных сетчатых ПУ (на основе макродиизоцианата и 1,1,1-три(гидроксиэтил)этана). Так, разрывное удлинение фуллеренсодержащих ПУ (580%) в 16 раз превышает таковое линейных ПУ и в 9 раз – модельного сетчатого полимера. Термомеханический анализ показал, что "порог пенетрации составляет 120, 130 и 190°C для линейного и сетчатого полиуретанов, не содержащих фуллерен, и фуллеренсодержащих ПУ соответственно" [22, 39]. Столь значительное улучшение свойств сетчатых фуллеренсодержащих ПУ по сравнению с модельными сетчатыми ПУ – очень интересный факт, однако, по нашему мне-

нию, сравнение свойств сетчатых фуллеренсодержащих ПУ со свойствами линейных ПУ вряд ли можно считать корректным.

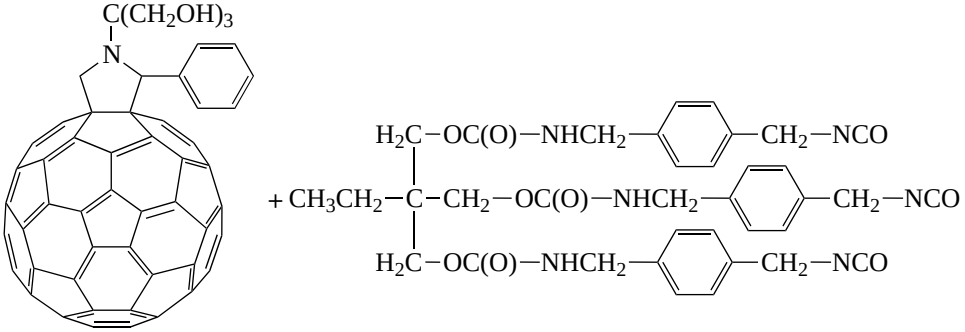
В работе [17] по реакции преполимеров с фуллеренолом также получили звездообразные полимеры, проявляющие повышенную термостабильность по сравнению с соответствующим линейным ПУ и аналогичными эластомерами, сшитыми 1,1,1-три(гидроксиметил)этаном. Это убедительно свидетельствует о существенном преимуществе использования гидроксилсодержащих фуллеренов в качестве сшивающих агентов в синтезе ПУ-эластомеров для создания материалов с улучшенной термомеханической стабильностью. Сетчатые фуллеренсодержащие ПУ оказались удобными для использования в роли поддерживающей полимерной матрицы, на поверхность которой наносили тончайший проводящий слой (полимер анилина 20 мкм). Такой композит, обладая высокой проводимостью, не теряет ее и не изменяет своих механических свойств даже при растяжении 500%.

По реакции *бис*-(гидроксиарил)фуллерена $C_{61}(PhOH)_2$ с эквимольным количеством гексаметилендиизоцианата при нагревании в присутствии катализатора 1,4-диазабицикло-[2,2,2-октана] (**ДАБКО**) довольно просто был получен фуллеренсодержащий ПУ с выходом 60% [31]. В нем молекулы фуллерена находятся в боковых цепях (полимер типа “браслет с подвеской”):

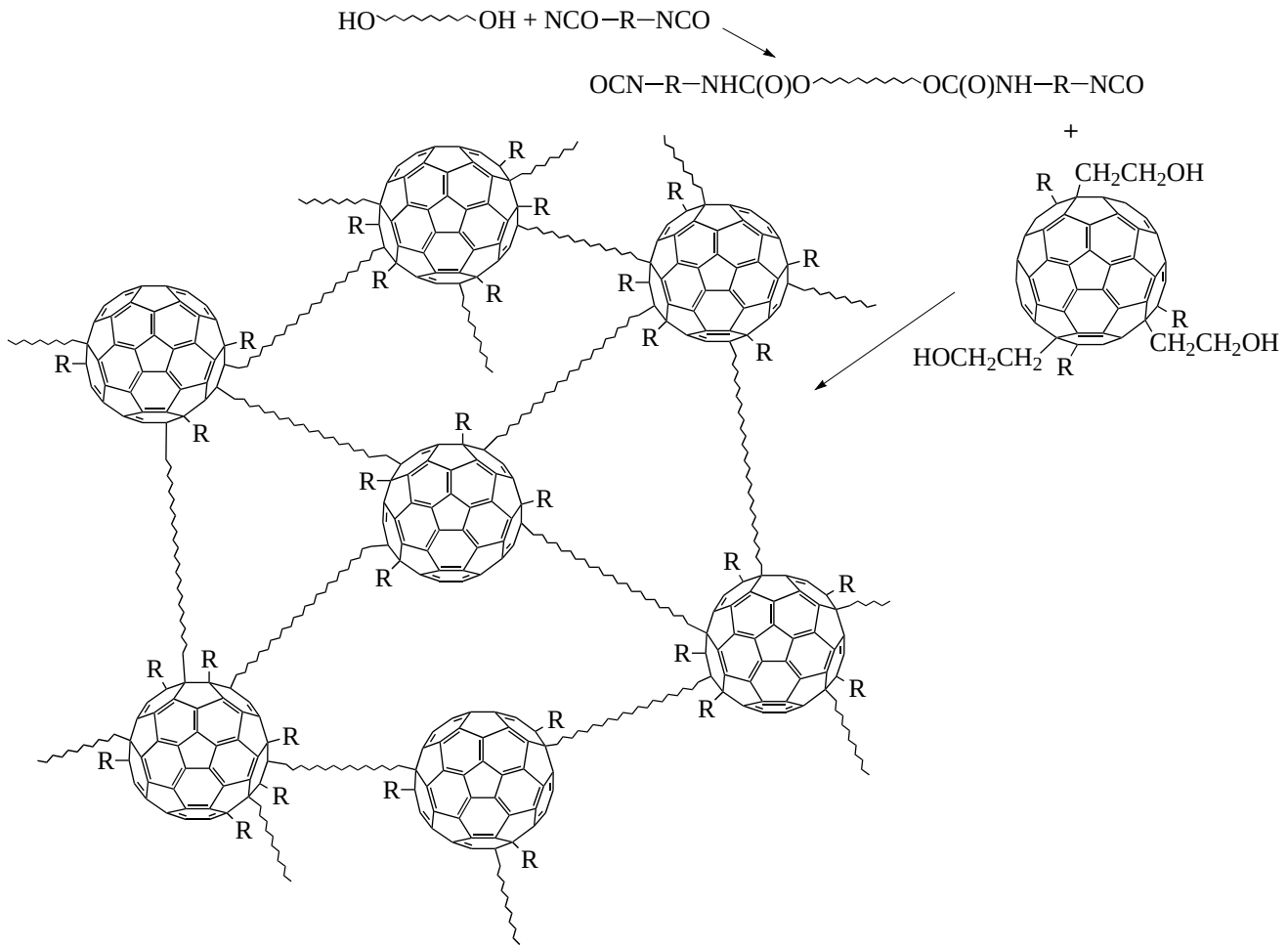


Синтезированный фуллеренсодержащий ПУ авторы исследовали методами спектроскопии в УФ- и видимой областях и циклической вольтамперометрии. Они пришли к следующему выводу: имеет место “замечательный перенос электронной структуры фуллерена, что является обнадеживающим результатом, предвещающим необычные свойства продуктов, полученных из этих полимеров”.

Для синтеза сшитых полиуретановых пленок, обладающих ультрабыстрой нерезонансной оптической нелинейностью третьего порядка на длине волн, используемых в телекоммуникации, был с успехом применен гидроксилсодержащий фуллерен, содержащий три гидроксильные группы [32] в реакции с полифункциональным изоцианатом [32, 40]:



До настоящего времени, как следует из немногочисленных публикаций по фуллеренсодержащим полиуретанам, все они были получены только на основе различных гидроксилсодержащих фуллеренов, т.е. путем ковалентного связывания фуллерена с полимерной матрицей. В работе [37] авторы впервые применили два подхода к синтезу фуллеренсодержащих ПУ – допирование нативного фуллерена в реакционную смесь и синтез фуллеренсодержащих ПУ с использованием полученных ими производных фуллерена ПГАФ [33]. Предполагалось, что растворимые в органических растворителях и олигомерах различной природы ПГАФ могут представлять интерес в качестве сшивающих агентов для синтеза наноматериалов – ПУ с фуллереновыми узлами сшивки. С целью исследования свойств таких фуллеренсодержащих ПУ и сравнения их с полимерами, полученными с использованием традиционных сшивающих агентов – триолов, был синтезирован сшитый фуллеренсодержащий ПУ на основе олигооксипропиленгликоля, 2,4-толуилендиизоцианата и ПГАФ:



Исследование физико-механических свойств полученного фуллеренсодержащего ПУ и сравнение их со свойствами ПУ, синтезированного в тех же условиях, но со стандартным триолом, показало, что эффективная концентрация узлов сетки при использовании ПГАФ примерно равна расчетной, чего не наблюдается в случае стандартных трифункциональных спиртов. Данный

Физико-механические свойства полиуретанмочевин, полученных при введении фуллерена в реакционную смесь

$[C_{60}] \times 10^7$, моль/см^3	$\nu_e^* \times 10^4$, моль/см^3	Напряжение при разрыве σ_p, МПа	Модуль E, МПа	Разрывное удлинение ε_p, %
0	6.71	26.6	32.8	482
1.03	12.05	32.4	32.2	580
1.99	14.29	35.1	50.0	560
2.85	17.24	32.9	55.5	340
3.99	20.41	30.1	43.4	323

* Эффективная концентрация узлов сшивки.

факт свидетельствует о меньшей внутримолекулярной ассоциации гидроксильных групп в ПГАФ по сравнению с другими полифункциональными спиртами. Возможно, этим же обусловлено и то, что при концентрации ПГАФ в несколько раз меньшей, чем триола, образцы имеют практически равные модули упругости, т.е. "коэффициент полезного действия" ПГАФ как сшивающего агента существенно выше, чем в случае стандартных систем.

Интересные результаты были получены [37] и при введении фуллерена (в виде толуольного раствора) в реакционную смесь при синтезе эластомера на основе полиоксипропиленгликоля, 2,4-толуилендиизоцианата и 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметана в качестве сшивающего агента. После удаления растворителя концентрация фуллерена составляла максимум 4×10^{-7} моль/см^3. Влияние фуллерена на физико-механические свойства полиуретанмочевин демонстрирует таблица.

Сопоставление характеристик контрольного образца полимера и образцов, содержащих фуллерен, убедительно демонстрирует усиливающий эффект наночастиц. При максимальном содержании фуллерена в 3 раза возрастает густота сетки при том, что концентрация фуллерена на три порядка меньше концентрации узлов разветвлений. Поскольку увеличения концентрации химических узлов разветвлений не обнаружено, следовательно, присутствие фуллерена приводит к повышению концентрации физических узлов. Зависимость величин разрывной прочности, относительного удлинения при разрыве и модуля упругости от содержания фуллерена имеет экстремальный характер. Таким образом, варьируя количество сверхмалых добавок фуллерена, можно синтезировать стандартные эластомеры с заданными физико-механическими характеристиками в пределах значений, приведенных в таблице.

Как видно из изложенного выше, существует, по крайней мере, четыре метода получения гидроксилсодержащих фуллеренов, пригодных для синтеза фуллеренсодержащих ПУ [25, 31–33]. На основе гидроксифуллеренов синтезированы линейные, сетчатые, звездообразные ПУ с ковалентно связанным фуллереном и улучшенными по сравнению со стандартными полимерами свойствами. Значительное улучшение физико-механических свойств ПУ отмечено при допировании их малыми добавками фуллерена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Prato M.* // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. № 7. P. 1097.
2. *Терехов А.И., Терехов А.А.* // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 2006. Т. 50. № 1. С. 114.
3. *Terekhov A.I., Efremenkova V.M., Stankevich I.V., Terekhov A.A.* // Book of Abstrs 7 Biennial Int. Work-

shop "Fullerenes and Atomic Clusters". St. Petersburg, 2005. P. 288.

4. *Zemtsov L.M., Karpacheva G.P., Kozlov V.V., Krinichnaja E.P., Efimov O.N., Moravsky A.P.* // Mol. Mat. 1998. V. 11. P. 107.
5. *Карпачева Г.П.* // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 1974.
6. *Астапчик С.А., Бондаренко С.Н., Васильев И.И., Кирий Н.Г., Шпилевский Э.М., Шпилевский М.Э., Прокошин В.И., Цхоохуу Х., Шилагарди Г., Белянин А.Ф., Житковский В.Д.* // Тез. докл. Междунар. симп. "Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах". Минск: Управление печати Технопринт, 2002. С. 169.
7. *Евлампиева Н.П., Лопатин М.А., Лавренко П.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 1. С. 63.
8. *Трощкий Б.Б., Хохлова Л.В., Конев А.Н., Денисова В.В., Новикова М.А.* // Пласт. массы. 2005. № 7. С. 26.
9. *Поталицин М.Г., Бабенко А.А., Алехин О.С., Алексеев Н.И., Арапов О.В., Чариков Н.А., Некрасов К.В., Герасимов В.И., Семенов К.Н.* // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 2. С. 308.
10. *Гинзбург Б.М., Шибаев Л.А., Киреенко О.Ф., Шепелевский А.А., Меленевская Е.Ю., Уголков В.Л.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 296.
11. *Окатова Г.П., Свидунович Н.А.* // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 2006. Т. 50. № 1. С. 68.
12. *Караулова Е.Н., Багрий Е.И.* // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 11. С. 979.
13. *Трефилов В.И., Щур Д.В., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Черногоренко А.В., Пищук В.К., Загинайченко С.Ю.* Фуллерены – основа материалов будущего. Киев: Адеф-Украина, 2001.
14. *Ратникова О.В., Меленевская Е.Ю., Згонник В.Н., Тарасова Э.В., Евлампиева Н.П.* // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 11. С. 91.
15. *Konarev D.V., Lyubovskaya R.N., Semkin V.N., Graja A.* // Mol. Mat. 1998. № 11. P. 35.
16. *Лавренко П.Н., Евлампиева Н.П., Lechner M.D., Börger L., Виноградова Л.В.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 10. С. 1743.
17. *Wang C., Guo Z.-X., Fu S., Wu W., Zhu D.* // Progr. Polym. Sci. 2004. V. 29. № 11. P. 1079.
18. *Гинзбург Б.М., Точильникова Д.Г., Бахарева В.Е., Анисимов А.В., Кириенко О.Ф.* // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 5. С. 705.
19. *Карасёва И.П., Губская В.П., Сибгатуллина Ф.Г., Янилкин В.В., Морозов В.И., Нуретдинов И.А.* // Тез. докл. Междунар. симп. "Фуллерены и фуллереновые структуры в конденсированных средах". Минск: Управление печати Технопринт, 2002. С. 49.
20. *Бадамшина Э.Р., Атовмян Е.Г., Гафурова М.П., Грищук А.А., Федотова Т.Н., Эстрин Я.И.* // Тез. докл. XIII Всерос. конф. "Структура и динамика молекулярных систем". Уфа: Ин-т физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, 2006. С. 12.
21. *Гунькин И.Ф., Целуйкин В.Н., Логинова Н.Ю.* // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 6. С. 1011.
22. *Chiang L.Y., Wang L.Y.* // Trends Polym. Sci. 1996. V. 4. № 9. P. 298.
23. *Chiang L.Y., Upasani R.B., Swerczewski J.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 26. P. 10154.
24. *Chiang L.Y., Bronsle J.B., Wang L., Shu S.F., Chang T.M., Hwu J.R.* // Tetrahedron. 1996. V. 52. № 14. P. 4963.
25. *Chiang L.Y., Wang L.Y., Swerczewski J.W., Solid S., Cameron S.* // J. Org. Chem. 1994. V. 59. № 14. P. 3960.
26. *Schneider N.S., Darwish A.D., Kroto H.W., Taylor R., Walton D.R.M.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994. № 4. P. 463.
27. *Zhang J.-M., Yang W., He P., Zhu S.-Z.* // Chin. J. Chem. 2004. V. 22. № 9. P. 1008.
28. *Hamasaki R., Matsuo Y., Nakamura E.* // Chem. Lett. 2004. V. 33. № 3. P. 328.
29. *Sawamura M., Iikura H., Nakamura E.* // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 50. P. 12850.
30. *Iikura H., Mori S., Sawamura M., Nakamura E.* // J. Org. Chem. 1997. V. 62. № 23. P. 7912.
31. *Shi S., Khemani K.C., Li Q. "Chan", Wudl F.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 16. P. 10656.
32. *Kuang L., Chen Q., Sargent E.H., Wang Z.Y.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 45. P. 13648.
33. *Атовмян Е.Г., Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П., Грищук А.А., Эстрин Я.И.* // Докл. РАН. 2005. Т. 402. № 2. С. 201.
34. *Fagan P.J., Krusic P.J., Evans D.H., Lerke S.A., Johnston E.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. Т. 114. № 24. P. 9697.
35. *Hirsh A., Grösser T., Skiebe A., Soi A.* // Chem. Ber. 1993. B. 126. S. 1061.

36. *Виноградова Л.В., Амшаров К.Ю., Кевер Е.Е., Згонник В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 8. С. 1282.

37. *Atovmyan E.G., Badamshina E.R., Estrin Ya.I., Gafurova M.P., Grischuk A.A., Olkhov Yu.A.* // Abstrs Eur. Polymer Congress 2005. Moscow, 2005. P. 56. (CD-ROM Extended Abstrs. Ref. 4503).

38. *Chiang L.Y., Wang L.Y., Tseng S.-M., Wu J.-S., Hsieh K.-H.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994. № 23. P. 2675.

39. *Chiang L.Y., Wang L.Y., Kuo C.-S.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 22. P. 7574.

40. *Chen Q., Kuang L., Sargent E.H., Wang Z.Y.* // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. № 11. P. 2115.

Hydroxylated Fullerenes and Fullerene-Containing Poly(urethanes)

E. R. Badamshina and M. P. Gafurova

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

e-mail: badamsh@icp.ac.ru

Abstract—The methods of preparing hydroxylated fullerenes in which hydroxyl groups are attached either directly to the fullerene framework or via various linkers are generalized and analyzed. The methods of synthesis of poly(urethanes) based on hydroxyfullerenes of both types are considered. The syntheses afford linear, network, and star-shaped polymers containing a covalently bonded fullerene. The physical, physicochemical, and mechanical properties of fullerene-containing poly(urethanes) are described.

Высокомолекулярные соединения
Серия С

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия С, 2007, том 49, № 7, с. 1317–1343

УДК 541.64:539.3

СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ ФИЗИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СТЕКОЛ[1]

© 2007 г. А. Л. Волынский, А. В. Ефимов, Н. Ф. Бакеев

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

Проведен анализ литературных данных, посвященных проблеме физического старения стеклообразных полимеров. Основное внимание уделено анализу структурных перестроек в стеклообразных полимерах, сопровождающих их физическое старение. Процессы старения (самопроизвольное изменение свойств полимерных стекол в условиях хранения при температуре ниже температуры стеклования) можно разделить на две части. Во-первых, старение недеформированных полимерных стекол и, во вторых, старение, инициируемое в полимере механическим воздействием. Показано, что в первом случае имеют место процессы, затрагивающие весь объем полимера, а во втором – процесс старения сосредоточен в микроскопических зонах, возникающих при деформации полимера (полосах сдвига). Проведен анализ современных представлений о механизме обоих видов старения полимерных стекол.

ВВЕДЕНИЕ

Структура и свойства стеклообразных полимеров на протяжении многих лет являются предметом всесторонних исследований. Интерес к проблеме изучения стеклообразного состояния полимеров обусловлен по крайней мере двумя обстоятельствами. Во-первых, широкое практическое использование стеклообразных полимеров предусматривает возможно более глубокое понимание взаимосвязи между их структурой и свойствами. Во-вторых, некоторые фундаментальные свойства стеклообразных полимеров имеют ряд не вполне понятых до настоящего времени особенностей.

К ним, в частности, можно отнести так называемое явление физического старения стеклообразных полимеров. Исследования, посвященные данной проблеме, столь многочисленны, что к настоящему времени сформировался вполне самостоятельный раздел науки о процессах старения в полимерных стеклах. В этой связи авторы ограничивают анализ литературных данных главным образом вопросами структурных перестроек, сопровождающих физическое старение. В данный обзор не включены вопросы миграции пластификаторов в процессе хранения полимерных стекол, а также очень важные аспекты явлений, обусловленных наличием воды в полимерах.

В самом общем виде явление физического старения стеклообразных полимеров включает в себя самопроизвольно идущие во времени процессы, приводящие к заметному изменению всего комплекса их свойств (плотности, энтальпии, проницаемости, динамических и статических механических характеристик). Такие изменения происходят во времени в условиях изотермического отжига и как результат механического воздействия и, что очень важно, осуществляются в температурной области стеклообразного состоя-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32538).

E-mail: volynskii@mail.ru (Волынский Александр Львович).

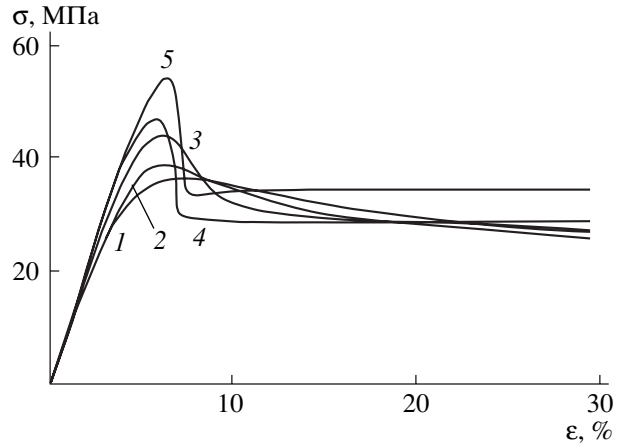


Рис. 1. Кривые растяжения стеклообразного ПЭТФ при комнатной температуре. Время низкотемпературного отжига 0.16 (*1*), 1.5 (*2*), 16.6 (*3*), 166.6 (*4*) и 1166.6 ч (*5*). Температура отжига 60°C [26].

ния полимера. С одной стороны, указанные явления свидетельствуют о реализации крупномасштабного молекулярного движения в полимерах, находящихся ниже их температуры стеклования. Природа описанного релаксационного процесса во многом остается дискуссионной. С другой стороны, этот вопрос имеет и несомненное прикладное значение, поскольку существует необходимость адекватного прогнозирования долговременных свойств многочисленных изделий, получаемых на основе стеклообразных полимеров.

Цель данного обзора – рассмотреть накопившиеся к настоящему времени экспериментальные данные о процессах, самопроизвольно идущих в стеклообразных полимерах и приводящих к заметному влиянию на их физико-химические и физико-механические свойства. Ввиду того, что вопросам физического старения посвящено огромное количество исследований, авторы не претендуют на полное их освещение, а намерены ограничиться анализом работ, выполненных в последние годы.

ТЕПЛОВОЕ СТАРЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СТЕКОЛ

На протяжении десятилетий авторы многочисленных исследований отмечали, что механические, теплофизические, физико-химические свойства полимерных стекол изменяются во времени [1]. Такого рода изменения во времени (физическое старение) носят общий фундаментальный характер. Для исследования процессов, происходящих при физическом старении полимерных стекол, привлекается целый комплекс различных методов исследования. Например, явления, имеющие место при старении ПК, исследовали путем анализа особенностей механического поведения в условиях одноосного растяжения с постоянной скоростью и ползучести [2, 3], с помощью динамического термоанализа [4–8], ДСК [9–12], а также модулированного ДСК [13–16].

Особенно перспективным кажется использование методики аннигиляции позитронов [17, 18], доплеровской спектроскопии [19], а также дилатометрии [4, 20, 21], ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием [22, 23], рамановской спектроскопии [24]. Обзор этих и других методов исследования физического старения полимерных стекол дан в работе [25].

Основные особенности влияния теплового старения на свойства стеклообразных полимеров

Рассмотрим наиболее типичные примеры явления физического старения полимерных стекол. На рис. 1 представлены кривые растяжения аморфного ПЭТФ, подвергнутого низкотемпературному отжигу при 60°C в течение различных промежутков времени [26]. Отметим, что указанная температура отжига лежит намного ниже температуры стеклования ПЭТФ (75–78°C). Из рисунка следует, что низкотемпературный отжиг приводит к значительному росту модуля и предела текучести стеклообразного полимера. Аналогичным образом меняются и динамические механические характеристики полимера. Старение стеклообразного полимера сопровождается также существенным изменением его теплофизических свойств.

Об этом однозначно свидетельствуют данные ДСК (рис. 2). Отчетливо видно, что по мере отжига возникает и делается все более интенсивным эндотермический пик в области температуры стеклования полимера. Наличие пика позволяет оценить энтальпию некоего процесса, происходящего в стеклообразном полимере в процессе его физического старения [27]. Величина этого эндотермического пика также зависит от времени

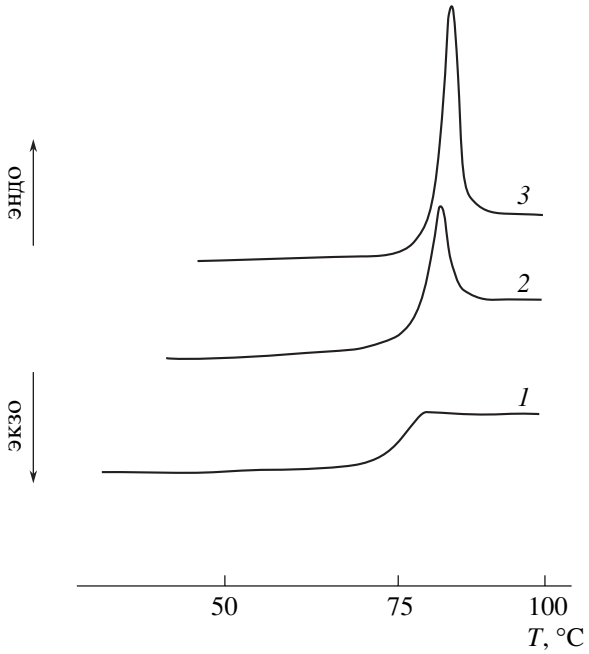


Рис. 2. ДСК-термограммы аморфного ПЭТФ, отожженного при 65°C в течение 0 (*1*), 1 (*2*) и 45 ч (*3*) [27].

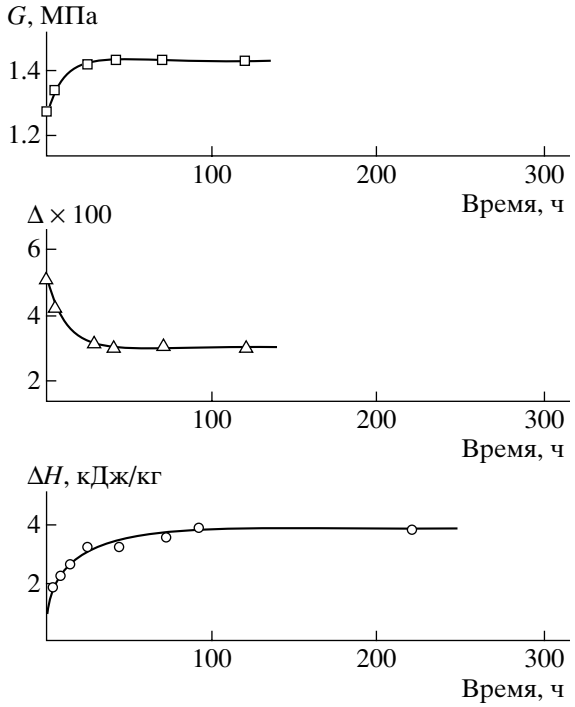


Рис. 3. Зависимость модуля упругости G, логарифмического декремента затухания Δ и изменения энтальпии ΔH аморфного ПЭТФ от времени его отжига [27].

низкотемпературного отжига. На рис. 3 приведена зависимость динамического модуля, логарифмического декремента затухания и изменения энтальпии от времени низкотемпературного отжига аморфного ПЭТФ. Хорошо видно, что все эти характеристики отчетливо коррелируют друг с другом, а также с данными механических испытаний, представленными на рис. 1.

Важно отметить, что старение в условиях низкотемпературного отжига является термически обратимым процессом. Достаточно нагреть состаренный полимер выше температуры стеклования, чтобы произошло его "омоложение" (переход в состояние, в котором он находился до начала отжига), в результате чего может быть полностью воспроизведен новый цикл старения.

В дальнейших исследованиях был выявлен ряд факторов, оказывающих существенное влияние на процесс старения полимерных стекол. Так, в работе [28] исследовали механические потери и изменение плотности ПММА, закаленного после нагревания до 190°C, в зависимости от времени старения при низкотемпературном отжиге. Установлено, что скорость старения не зависит от молекулярной массы ПММА. Сам процесс старения в этой работе связывают с изменением конформационного набора макромолекул в процессе его отжига ниже T_c.

Хотя ММ полимера не оказывает значительного влияния на процесс старения полимера, последний сильнейшим образом зависит от его термической предыстории. Указанный фактор был подробно изучен в работе [29] на примере аморфного ПЭТФ методом ДСК. Показано, что для ПЭТФ величина и положение эндотермического пика (рис. 2) существенно зависят от его термической предыстории и, в частности, от скорости охлаждения полимера после его нагревания до температуры выше T_c.

Еще одним фактором, влияющим на кинетику старения, является химическая структура макромолекулы и, в частности, тонкое строение ее мономерного звена. В работе [30] исследовали старение (релаксацию энтальпии) ряда полистиролов: ПС, поли-4-гидроксистирола, поли-4-хлорстирола, поли-4-метилстирола и поли-α-метилстирола. Старение проводили при температурах, равноудаленных на 5–20°C от температуры

стеклования соответствующего полимера. Полученные данные анализировали с помощью уравнения Кови–Фергюссона

$$\Delta H(t_a) = \Delta H_\infty[1 - \exp(-(t_a/\tau)^\beta)],$$

где $\Delta H(t_a)$ – изменение энтальпии стекла после времени старения t_a, ΔH_∞ – разница между энтальпиями исходного и равновесного стекла, $\exp-(t_a/\tau)^\beta$ – структурно-чувствительный параметр. Не было отмечено какого-либо влияния структуры звена на процесс старения для всех *пара*-замещенных ПС. В то же время для поли-α-метилстирола наблюдается существенно более низкая скорость старения по сравнению с другими исследованными полимерами. Кроме того, авторы отмечают неожиданно высокую величину ΔH_∞ для поли-4-гидроксистирола.

Заметное влияние на процесс старения оказывает и строение макромолекулы. Так, в работе [31] с помощью ДСК, термостимулированных токов и термостимулированной ползучести было изучено влияние тактичности цепи на процесс старения ПММА. Анализ полученных данных свидетельствует о том, что молекулярная подвижность зависит от тактичности цепи ПММА. В частности, чем больше содержание изотриад, тем гибче цепь ПММА и тем эффективнее процесс старения.

На процесс старения заметно влияет молекулярная ориентация полимера. В работе [32] изучали влияние степени вытяжки ПК выше температуры его стеклования (160°C) на скорость старения методом ДСК с одновременной оценкой динамических механических свойств полимера. Неожиданно оказалось, что ориентированные образцы ПК имеют скорость старения на 50% большую, чем у неориентированного контрольного образца. Хорошо известно, что подвижность цепей понижается с ориентацией из-за более совершенной их упаковки, а также благодаря понижению свободного объема. Полагают, что этот эффект может быть связан с "омоложением" полимера при механическом воздействии, поскольку ориентация оказывает активирующее действие на цепи, переводя их в более высокоэнергетическое состояние.

Физическое старение и структура стеклообразного полимера

Один из ключевых вопросов проблемы старения полимерных стекол – вопрос о молекулярном механизме данного явления. В этой связи важное значение приобретает информация о структурных перестройках, сопровождающих процессы старения. Аморфные полимеры являются структурно неоднородными твердыми телами с размерами неоднородностей единицы – десятки ангстрем [33–35]. В многочисленных исследованиях для объяснения особенностей процессов старения используют предположения о неоднородной структуре полимерных стекол и, в частности, о существовании в них неких упорядоченных доменов [36–38].

Неоднородность структуры аморфных полимеров носит не фазовый, а флуктуационный, неравновесный характер [26, 27], что создает значительные экспериментальные трудности при исследовании структуры и установлении механизма структурных перестроек в аморфных полимерах. Причины этих трудностей кроются в невозможности использования прямых структурных методов исследования, основанных на фазовом контрасте изучаемых объектов (рентгенофазовый анализ, электронография). Неоднократные попытки использования [39, 40] прямых микроскопических методов для решения указанной задачи не позволили создать универсальную модель структуры аморфных полимеров.

Представления о структуре полимерных стекол и ее эволюции в процессе физического старения основаны на данных, полученных с помощью непрямых методов исследования. Один из таких методов – исследование поведения низкомолекулярных веществ, введенных в стеклообразные полимеры. Это обусловлено тем, что такие характеристики, как диффузия, проницаемость, подвижность низкомолекулярных компонентов в полимере, связаны с его свободным объемом, который во многом определяет и реализацию процессов физического старения.

Так, в работе [41] исследовали особенности процессов реориентации молекулярных зондов (тетрацена и рубрена) в матрице ПС во время его физического старения. Обнаружено, что времена вращения зондов изменяются более чем на порядок в процессе изотермического старения ПС.

Временна́я зависимость времен вращения полностью аналогична временны́м зависимостям релаксации объема и энтальпии. Различие в эволюции времен вращения двух зондов в ПС-матрице объясняют ее пространственной гетерогенностью, благодаря чему процесс старения в каких-то областях полимера происходит быстрее, чем в других.

К аналогичным выводам приходят и авторы работы [42], в которой изучали процессы старения в полиэфирэфиркетоне при 80–120°C методом измерения плотности, ДСК, транспорта газа, динамических механических свойств и ползучести. Понижение сорбции дихлорметана в полимер авторы связывают с образованием при старении вблизи T_c структур, непроницаемых для низкомолекулярного компонента. Предположения об образовании упорядоченных доменов при низкотемпературном отжиге стеклообразных полимеров были высказаны также ранее в работах [43–45].

Физическое старение сопровождается заметным уменьшением проницаемости стеклообразных полимеров для газов и паров низкомолекулярных веществ. Изменения проницаемости обусловлены уменьшением свободного объема полимера в результате старения. Коэффициент проницаемости P – произведение равновесной растворимости газа S и коэффициента диффузии газа в образце D: $P = DS$. Поскольку растворимость газов, как правило, незначительно меняется при старении, изменение проницаемости связано в основном с коэффициентом диффузии газа. В свою очередь коэффициент диффузии газа определяется удельным свободным объемом полимера v_f:

$$D = D_0 \exp(-A/v_f),$$

где A – константа, определяемая природой газа. Отметим, что эффекты изменения проницаемости особенно заметны при старении рыхло упакованных жесткоцепных полимеров, характеризующихся аномально высоким значением удельного свободного объема. Так, при старении в течение года стеклообразного полимера политриметилсилилпропина, у которого доля свободного объема составляет около 30%, проницаемость газов уменьшилась более чем на порядок [46]. Исследования пленок политриметилсилилпропина методом аннигиляции позитронов показывают, что при старении наблюдается уменьшение концентрации достаточно больших элементов свободного объема (пустот диаметром более 5 Å).

В последнее время внимание исследователей привлекает изучение влияния масштабного фактора (толщины образца) на изменение проницаемости при старении. Понимание процессов старения в тонких пленках особенно важно, поскольку в промышленности для газоразделения используют очень тонкие мембраны.

В ранних работах [47] отмечали, что скорость физического старения не зависит от толщины образца. Вместе с тем в ряде более поздних исследований обнаружены существенные изменения проницаемости тонких пленок стеклообразных полимеров при старении за относительно короткие промежутки времени. При этом на примере пленок полиимида и полисульфона показано, что скорость изменения проницаемости при старении зависит от толщины используемых образцов [48].

В работах [49, 50] исследована проницаемость по отношению к кислороду пленок полиарилата, полученного на основе бисфенола А и бензофенондикарбоновой кислоты, разной толщины. Было установлено, что проницаемость газа уменьшается со временем старения, причем она по-разному зависит от времени старения для пленок различной толщины. Авторы выделяют два интервала толщины пленок полиарилата. Для толстых пленок (2.5–28 мкм) потеря проницаемости в результате старения относительно невелика, и скорость старения не зависит от толщины пленок. Для более тонких пленок (0.28–2.5 мкм) потеря проницаемости в результате старения более значительная. При этом скорость старения зависит от толщины пленки: чем тоньше пленка, тем сильнее эффект уменьшения проницаемости.

В работе рассмотрены два механизма эволюции свободного объема при старении – это диффузионный механизм релаксации свободного объема и механизм релаксации системы согласно так называемой теории “контракции решетки”. По мнению авторов, зависимость скорости старения (скорости изменения проницаемости) от толщины пленки можно объяснить, исходя из представлений о том, что потеря свободного объема происходит за счет диффузии дырок к поверхности образца. Второй механизм (“контракции решетки”) предполагает, что уменьшение межмо-

лекулярных расстояний в процессе старения происходит одновременно по всему объему образца. Согласно этому механизму, скорость процесса старения не должна зависеть от толщины образца. Авторы полагают, что всю совокупность экспериментальных данных по старению толстых и тонких пленок полиарилата можно непротиворечиво объяснить, если предположить, что одновременно осуществляются оба механизма релаксации свободного объема.

Вместе с тем авторы работы [51] считают, что ускоренное старение тонких пленок (толщиной менее 1 мкм) можно качественно объяснить, исходя из известных представлений, согласно которым температура стеклования тонких пленок (менее 1 мкм) заметно понижается при уменьшении их толщины [52–54]. Указанное обстоятельство повышает, при прочих равных условиях, интенсивность молекулярного движения в тонких пленках, что и определяет увеличение в них скорости физического старения.

Важную информацию о свободном объеме полимера и его эволюции в процессе старения дает метод аннигиляции позитронов. Так, в работе [55] методом аннигиляции позитронов изучено изменение свободного объема ПК при трех разных температурах старения: 25, 100 и 128°C. Во всех случаях обнаружено уменьшение свободного объема при старении. Результаты интерпретируют как понижение числа дырок свободного объема в процессе старения, что хорошо соответствует модели свободного объема Struik [1]. В работе [56] также методом аннигиляции позитронов исследовано изменение свободного объема в эпоксидных смолах при их старении, которое объясняют возникновением в стареющем полимере некоторого вида локального порядка благодаря сегментальным перегруппировкам.

В работе [57] с помощью ДСК, термостимулированных токов и термостимулированной ползучести изучено влияние скорости нагревания на релаксационные переходы в аморфном ПЭТФ. Получены температурные зависимости времен релаксации и запаздывания, а из них рассчитаны эффективные энергии активации α-перехода. Было установлено, что процесс низкотемпературного старения существенно влияет на величину сдвига T_c при изменении скорости нагревания и энергию активации α-перехода. Авторы связывают этот эффект с изменением кооперативности сегментального движения полимера в области α-перехода из-за физического старения.

Более сложная картина обнаружена в работе [58] при исследовании процессов физического старения в ПК. С помощью индентационной техники в комбинации с ДСК изучали изменение модуля, жесткости и ползучести ПК во время его старения при комнатной и повышенных температурах. Обнаружено скачкообразное изменение модуля и жесткости ПК после приблизительно одинакового времени старения при разной температуре. Предполагают, что свободный объем имеет некий градиент по толщине исходного ПК, распределяясь в образце с большей, чем в блоке, концентрацией и(или) большим размером дырок ближе к поверхности. Как следствие, уплотнение ПК при отжиге происходит неоднородно, со значительным понижением свободного объема в приповерхностных слоях полимера и меньшим изменением в блоке. Сопоставление данных механических испытаний и ДСК показало, что между изменением механических свойств и изменениями энтальпии, имеющими место в процессе отжига, нет прямой (линейной) связи. Это наблюдение находится в хорошем соответствии с данными работы [59]. Авторы полагают, что изменение механических свойств обусловлено изменениями объема образца при отжиге, в то время как положение и величина эндотермического ДСК-пика связаны с изменением внутренней энергии полимера.

Процессы старения имеют место и в частично кристаллических полимерах. В работе [60] исследовали старение политриметилентерефталата. Наблюдали все классические изменения свойств (модуль, эндотермический пик ДСК и т.д.) в процессе низкотемпературного отжига. Рентгеноструктурные исследования не показали каких-либо изменений кристалличности или структуры кристаллов полимера в процессе старения. Для объяснения полученных данных предположили существование в полимере некой третьей фазы, кроме кристаллической и аморфной, в которую включены взаимно ориентированные и ограниченные в подвижности цепи макромолекул вблизи поверхностей кристаллов.

В работе [61] методом ДСК изучали влияние старения аморфного ПЭТФ на процесс его после-

дующей холодной кристаллизации. Старение при 40° в течение суток вызывает смещение пика холодной кристаллизации на 17°C. Полагают, что это отражает движение к более регулярной системе с образованием упорядоченных доменов, служащих ядрами последующей кристаллизации, что соответствует данным [36, 38]. Старение при 60° приводит к тому же эффекту, но уже за 1 ч. Однако после 24 ч отжига пик кристаллизации начинает возрастать и достигает 152°C через неделю отжига. Такой эффект объясняют тем, что еще больший порядок, возникающий при столь долговременном отжиге, уменьшает подвижность цепей, поскольку T_c при этом растет на 8 градусов. Полагают, что старение ПЭТФ является сложным, комплексным процессом, включающим два конкурирующих процесса, один из которых облегчает кристаллизацию (при малых временах старения), а другой ее затрудняет (при больших временах).

Необходимо отметить также попытки обнаружить неоднородности структуры (домены) в аморфных полимерах прямым микроскопическим методом. В работе [39] изучали влияние низкотемпературного отжига (ниже T_c) на механические свойства при растяжении ПК. На ДСК-термограмме в процессе отжига вместо ступеньки, обычной для T_c, появляется эндотермический пик, величина которого растет со временем и температурой отжига, причем положение пика смещается в область высоких температур (за 160°C). Электронная микроскопия (реплики) показывает некую зернистость, которая увеличивается с температурой и временем отжига (размеры зерен изменяются при отжиге от 300 до 700 Å). Рост неоднородности регистрируют также электронографией. Полагают, что все эти изменения невозможно объяснить только в терминах изменения свободного объема. По-видимому, тут имеют место некие морфологические изменения в структуре, однако их связь со свойствами не установлена.

О молекулярном механизме теплового старения стеклообразных полимеров

Возникновение неравновесной структуры полимерного стекла и его релаксацию в условиях низкотемпературного отжига обычно связывают с эволюцией свободного объема при переходе полимера из высокоэластического в стеклообразное состояние. Уменьшение доли свободного объема при охлаждении каучукоподобного полимера соответствует равновесным условиям только вдали от его температуры стеклования. При приближении к температуре стеклования вязкость полимера начинает стремительно увеличиваться, в результате чего структура полимера, характерная для каучукоподобного состояния, “вмораживается” при переходе полимера в стеклообразное состояние. Процесс физического старения является, по сути, самопроизвольным переходом полимерного стекла к состоянию термодинамического равновесия. Эволюция свободного объема играет главную роль в процессе физического старения. На основе этой картины было предложено несколько моделей [1, 62, 63] для описания механизма физического старения. Все они основаны на экспериментальном факте, позволяющем разделить процесс старения на две составляющие: термически активируемый процесс, описываемый уравнением Аррениуса, и процесс, движущей силой которого является избыток свободного объема в системе, определяющий удаленность системы от термодинамического равновесия. Другими словами, процесс физического старения полимера зависит, во-первых, от некоторого вида молекулярного движения в температурных рамках стеклообразного состояния и, во-вторых, от миграции свободного объема. Несмотря на большое количество исследований, посвященных выяснению механизма физического старения, полная ясность в этом вопросе не достигнута до настоящего времени.

В данном обзоре необходимо кратко коснуться вопроса о природе молекулярного движения, ответственного за старение полимерных стекол. Следует отметить точку зрения, согласно которой ответственным за наблюдаемые эффекты физического старения полимерных стекол является β-молекулярное движение [26, 64–66]. Такое заключение согласуется с полученными ранее данными, согласно которым процесс старения полимерных стекол фактически прекращается при температурах ниже температуры β-перехода [1]. Наиболее полный анализ этого вопроса дан в работе [66], в которой представлены результаты исследования методом ДСК релаксации энтальпии в стеклообразном полимере во всем температурном интервале его физического старения.

Энергия активации β-перехода обычно составляет ~30–50 кДж/моль и растет до 200–300 кДж/моль при достижении T_c [64]. Это объясняют тем, что β-переход сопровождается движением только 1–2 связей, в то время как α-переход более кооперативен и требует для своего осуществления движения 8–20 связей. По мнению авторов работы [66], β-релаксация имеет, подобно α-релаксации, сегментальное происхождение, но это некооперативное движение сегментов, которое в случае застеклованного тела может реализоваться лишь в местах неплотной молекулярной упаковки (повышенного содержания свободного объема). Отсюда следует, что для осуществления β-молекулярного движения полимерное стекло должно иметь неоднородную структуру. В некоторых областях структура стеклообразного полимера такова, что в них нарушается кооперативность крупномасштабного молекулярного движения. Именно поэтому выявляется молекулярное движение при температурах ниже температуры стеклования. Как видно, точка зрения авторов [66] в полной мере соответствует рассмотренным выше результатам многочисленных исследований, авторы которых полагают, что структура стеклообразного аморфного полимера является неоднородной.

В заключение необходимо отметить, что проблема установления механизма физического старения полимерных стекол все еще далека от своего окончательного решения. В этой связи приведем результаты нескольких исследований, демонстрирующих отсутствие единства взглядов в этом вопросе.

Как было указано выше, в ряде работ [55, 67] методом аннигиляции позитронов обнаружено уменьшение свободного объема при старении стеклообразных полимеров. Вместе с тем, прямо противоположные результаты были получены в работе [68], в которой авторы также методом аннигиляции позитронов исследовали содержание свободного объема в ПЭТФ и ряде родственных полимеров. Обнаружено, что эффект изменения механических характеристик полимера при отжиге ниже T_c во всех случаях выявляется достаточно отчетливо. Тем не менее, свободный объем при этом не изменяется.

Дискуссионным также является вопрос о конформационных изменениях стеклообразных полимеров в процессе их физического старения. Так, в работе [69] исследован процесс старения ПК и вытяжки полимера при комнатной температуре с помощью рамановской и ИК-спектроскопии. Показано, что в рамановских спектрах наблюдается сдвиг нескольких полос при ориентации полимера, что свидетельствует о чувствительности данного метода к конформационным перестройкам при растяжении ПК. В то же время при старении наблюдается очень малый сдвиг указанных полос, что свидетельствует о несущественных конформационных изменениях при старении. Следует отметить, что эти результаты противоречат данным работ [28, 58], в которых были установлены значительные изменения конформационного набора ПММА, ПК после низкотемпературного отжига этих полимеров.

Во многих работах отмечают расхождения в кинетике процессов, определяемой различными методами. Как указано выше, в работе [58] было установлено, что между изменением в механических свойствах и изменениями в энтальпии в процессе старения ПК нет прямой (линейной) связи. Это наблюдение находится в хорошем соответствии с данными [59].

В работе [70] физическое старение аморфного полиимида (T_c = 238°C) было изучено с помощью ДСК и механических испытаний (определение кривых ползучести и деформационно-прочностных кривых) в условиях отжига при температурах от 15 до 65°C ниже T_c. Скорость релаксации энтальпии и скорость механического старения при ползучести были определены как функция температуры старения. Установлено, что скорость релаксации энтальпии уменьшалась с понижением температуры старения, в то время как скорость механического старения оставалась относительно постоянной. При этом времена релаксации, ответственные за изменение энтальпии, были намного больше, чем соответствующие времена, ответственные за изменение механических характеристик полимера.

Считается, что старение происходит путем перехода закаленного стекла в более равновесное состояние. При этом имеет место уплотнение стекла и соответственно уменьшение свободного объема, конфигурационной энтропии, а следовательно, и молекулярной подвижности. Указанные процессы в свою очередь ограничивают способность материала к дальнейшей релаксации и

уплотнению. Такой процесс может быть назван самозапределивающимся или самозатухающим. Однако недавно авторы работы [71] обнаружили, что ПК при 23°C показывает это самозатухание релаксации объема только до времени старения ~10^7 с. В дальнейшем скорость объемной релаксации резко возрастает, что противоречит работам [1, 72, 73], свидетельствующим о самозатухании процесса. В работе [74] проводили сравнительное исследование долговременного старения (релаксации объема) ПК и ПС при комнатной температуре. Показано, что для ПК действительно имеет место самоускорение процесса в соответствии с данными работы [71]. В то же время ПС никакого ускорения старения не показывает и демонстрирует в тех же условиях самозатухающий процесс. Предположили, что поскольку ПК в отличие от ПС может кристаллизоваться, наблюдаемое ускорение уплотнения связано с его кристаллизацией, вернее с созданием неких микрообластей, являющихся доменами-прекурсорами возможной кристаллизации. Однако доказательства какой-либо кристаллизации методом ДСК у состаренных образцов получено не было, поэтому такое объяснение носит спекулятивный характер.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПРОЦЕССЫ СТАРЕНИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ СТЕКЛАХ

В предыдущем разделе были рассмотрены самопроизвольно идущие процессы старения в полимерных стеклах, приводящие к значительному изменению всего комплекса их механических, физико-химических, термодинамических и других свойств. Хотя механизм этих процессов пока полностью не установлен, выяснена одна его важная особенность. "Состаренное" полимерное стекло может быть "омоложено" простым нагреванием его выше соответствующей температуры стеклования с последующей закалкой, после чего процесс старения может быть полностью воспроизведен.

Влияние механического воздействия на процесс физического старения полимерных стекол

Оказывается, существует еще один фактор, способный "запускать" некий механизм физического старения полимерных стекол. Таким фактором является механическое воздействие в области малых деформаций. Указанное воздействие

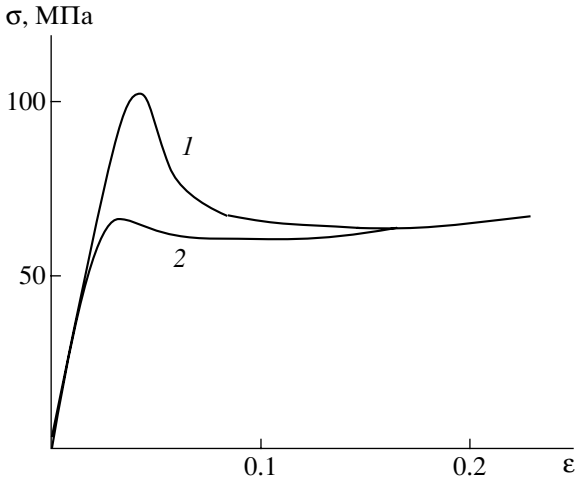


Рис. 4. Кривая одноосного сжатия исходного образца ПС (*1*) и кривая одноосного растяжения образца после его механической обработки путем прокатки при комнатной температуре (*2*) [78].

легко осуществить путем одноосного сжатия или прокатки полимерной пленки. Типичный пример такого рода представлен на рис. 4 [75]. Из рисунка следует, что предварительное механическое воздействие (в данном случае прокатка) приводит к эффекту, аналогичному эффекту "омоложения" состаренного полимера путем его нагревания выше температуры стеклования с последующим резким охлаждением (закалкой).

Действительно, механически "омоложенный" полимер практически не имеет предела текучести и последующего спада напряжения. Хорошо известно, что ПС в условиях одноосного растяжения при комнатной температуре является хрупким материалом, поскольку его разрушение происходит при деформациях порядка 1–2% (на так называемом гуковском участке кривой растяжения). Вместе с тем после прокатки ПС начинает деформироваться пластически и его разрывное удлинение достигает 30%!

Отжиг деформированного полимера выше его температуры стеклования полностью восстанавливает все свойства исходного полимера и устраняет эффект механического "омолаживания" [76, 77].

Более того, механически "омоложенный" полимер самопроизвольно восстанавливает свои исходные механические свойства без какого-либо отжига (рис. 5) [78]. Хорошо видно, что во времени появляется и начинает расти предел текучести,

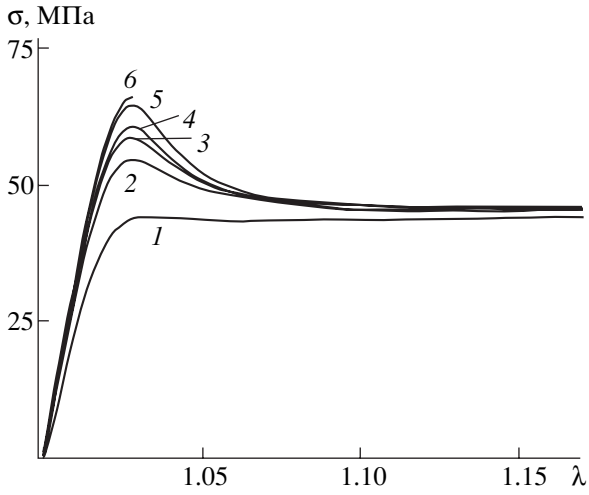


Рис. 5. Кривые растяжения образцов ПС при комнатной температуре через различные промежутки времени t после их обработки прокаткой. t = 1 мин (*1*), 0.5 (*2*), 2 (*3*), 5 (*4*), 19 (*5*), 48 ч (*6*) [78].

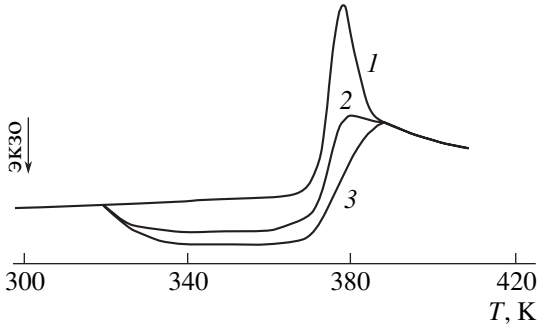


Рис. 6. ДСК-термограммы отожженного образца ПС (*1*) и образцов ПС, деформированных в условиях одноосного сжатия на 20 (*2*) и 40% (*3*) [66].

а уже через 48 ч при комнатной температуре ПС восстанавливает все свои исходные свойства, в том числе и способность разрушаться при малых деформациях. Как следует из представленных на рис. 4 и 5 данных, "омоложение" полимера с помощью механического воздействия также инициирует некий вид физического старения, самопроизвольно идущий во времени.

Еще одной общей особенностью полимера, "омоложенного" с помощью механического воздействия, является существенное изменение его теплофизических свойств. На рис. 6 представлены ДСК-термограммы трех образцов ПС: состаренного при низкотемпературном отжиге и деформированного в условиях одноосного сжатия на 20 и 40% [66]. Хорошо видно, что состаренный при отжиге полимер имеет в области стеклования эндотермический пик, подробно описанный выше. В то же время деформация полимера в условиях одноосного сжатия приводит к возникновению очень широкого экзотермического пика, распространяющегося на многие десятки градусов в область низких температур, начиная от температуры стеклования.

В контексте данного обзора важно рассмотреть процессы самопроизвольного восстановления во времени исходных свойств полимера. Struik показал, что подвижность молекулярных сегментов может быть увеличена в состаренных образцах, когда они подвергаются предварительной деформации кручения или растяжения [1]. После этого сегментальная подвижность снова падает в процессе физического старения. В недавних экспериментах [79, 80] было показано, что состаренный образец также может быть частично "омоложен" при одноосном сжатии, и физическое старение может быть продолжено в условиях релаксации напряжения.

Рассмотрим подробнее экспериментальные данные, касающиеся этого вида "омоложения", обусловленного механическим воздействием на стеклообразный полимер, и последующего процесса старения. Необходимо отметить, что предварительное механическое воздействие (так называемая предеформация) оказывает влияние не просто на механические показатели полимера. При повторном деформировании "омоложенного" полимера изменяется даже внешняя картина такой деформации. Для полимера, который обычно деформируется с образованием шейки (например, ПК) или хрупко разрушается при малых деформациях путем прорастания трещины через возникший единичный крейз (например, ПС), наблюдается делокализация деформации по объему. Этот эффект был обнаружен достаточно давно. Так, в работе [81] было показано, что знакопеременный изгиб перед растяжением подавляет возникновение шейки в ПВХ. В результате такой обработки при растяжении наблюдается однородная деформация. В работах [82, 83] цилиндрический образец ПК подвергали деформации кручения и затем растягивали. В результате при последующем растяжении деформация также осуществлялась однородно без

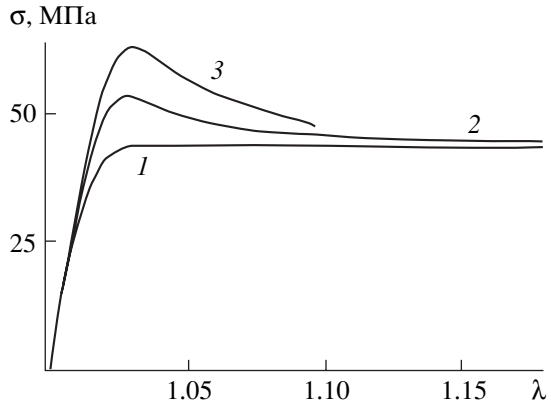


Рис. 7. Кривые растяжения образцов ПС со скоростью 10^{-4} (*1*), 10^{-3} (*2*) и 10^{-2} $с^{-1}$ (*3*), полученные через 10 мин после их прокатки [78].

шейки. В работах [84–86] похожие процедуры делали и с другими полимерами и наблюдали возрастание ударной прочности образцов по Изоду. Как было отмечено выше, этот же эффект может быть достигнут прокаткой полимерной пленки [87]. В данном случае наблюдается заметное увеличение пластичности полимера, которое можно полностью устранить отжигом при температуре ниже T_c.

В работах [88, 89] состаренные образцы ПК растягивали на 1.2–6.25% при 50°C. Затем деформированные образцы подвергали циклическому нагружению с частотой 10 Гц и измеряли E' и E''. Было установлено, что E' падает, а E'' растет при повторном нагружении по сравнению с исходным состаренным ПК. Во время релаксации напряжения оба параметра стремятся к исходным значениям, что свидетельствует о старении деформированных образцов. Аналогичные эффекты наблюдали и при растяжении полимера при 90°C, но в этом случае падение E' меньше.

В работах [75, 90] ПС "омолаживали" прокаткой (толщина образцов уменьшалась на 32%, а длина увеличивалась на 36%) при комнатной температуре, а потом определяли механические показатели полимера. Показано, что скорость растяжения предварительно деформированного образца влияет на эффект "омоложения". Например (рис. 7), чем больше скорость повторного растяжения полимера, тем в меньшей степени выражен эффект "омоложения". Увеличение скорости растяжения по существу нивелирует эффект предварительного деформационного размягчения полимера [78].

Хорошо известно, что физическое (тепловое) старение и сопровождающие его структурные перестройки макромолекул имеют важные следствия для малых вязкоупругих деформаций и зависящего от времени поведения аморфных полимеров [1, 25]. Для выяснения различий в старении образцов, "омоложенных" двумя способами (нагреванием выше T_c и механическим воздействием), были исследованы их механические свойства в режиме ползучести [78]. На рис. 8 сопоставлены

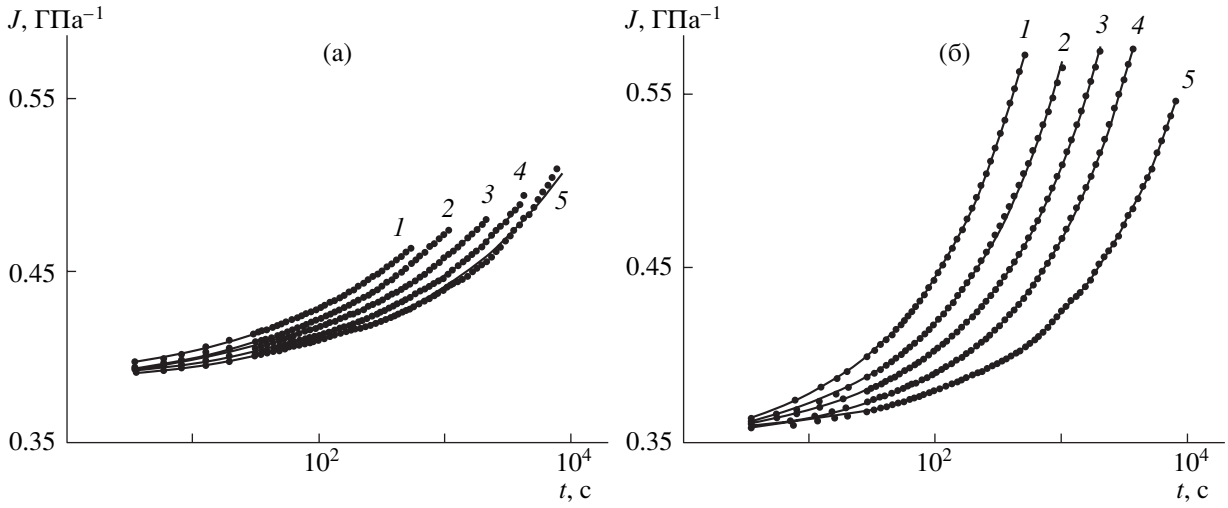


Рис. 8. Податливость при ползучести образцов ПС, "омоложенных" путем нагревания выше температуры стеклования (а) и механическим воздействием – прокаткой (б). Время старения 1350 (*1*), 2700 (*2*), 5400 (*3*), 10800 (*4*) и 21600 с (*5*) [78].

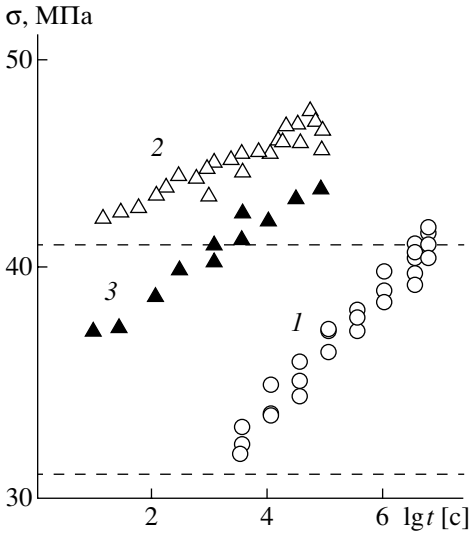


Рис. 9. Зависимость предела текучести при сжатии ПММА от времени его старения при 90°C: *1* – закаленный образец, *2* – отожженный образец, деформированный на 8%, *3* – отожженный образец, деформированный на 4%. Штриховыми линиями показаны значения предела текучести закаленного и отожженного образцов ПММА [92].

результаты таких экспериментов. Как видно из рисунка, кривые ползучести (в координатах податливость–время ползучести) в обоих случаях смещаются вправо по оси времени при старении. При этом их форма не меняется и они могут быть совмещены друг с другом при сдвиге вдоль оси времени для получения обобщенной кривой:

$$J(t) = J_0 \exp(t/a_e\tau)^\gamma$$

Здесь J_0 – начальная податливость, t – время ползучести, τ – время релаксации и a_e – фактор сдвига (параметр, зависящий от времени старения).

Ранее было показано, что стеклообразные полимеры стареют похожим образом, и обычно наблюдается линейная зависимость в двойных логарифмических координатах между фактором сдвига a_e и временем старения t_a [1]. Поэтому скорость старения может быть охарактеризована коэффициентом μ:

$$\mu = -d\lg a_e / d\lg t_a$$

Оказалось [78], что скорость старения существенно выше для механически обновленных образцов ПС по сравнению с образцами, "омоложенными" нагреванием выше температуры стеклования. Так, в случае закаленных образцов коэффициент $\mu = 0.69$, а для предеформированных $\mu = 1.06$.

Для объяснения столь сильных различий необходимо знать молекулярный механизм процессов, отвечающих за деформационное размягчение, в обоих рассмотренных случаях.

В работах [91, 92] было проведено сравнительное исследование старения ненагруженных и находящихся под действием нагрузки образцов стеклообразного ПММА. Изучали старение закаленного ПММА при его низкотемпературном отжиге (90°C). Показано, что в результате старения растет предел текучести полимера при сжатии. В другой серии экспериментов предварительно отожженные цилиндрические образцы ПММА нагружали в условиях одноосного сжатия до деформации 4% (меньше предела текучести) и 8% (больше предела текучести). Нагруженные образцы также подвергали отжигу при температуре 90°C в течение различных промежутков времени, после чего получали соответствующие кривые одноосного сжатия. Показано, что при этой обработке во времени также растет предел текучести полимера. Другими словами, при низкотемпературном отжиге ПММА, независимо от того, деформированы образцы или нет, наблюдается процесс физического старения. На рис. 9 представлены зависимости предела текучести ПММА от логарифма времени отжига при 90°C для трех указанных выше образцов. Хорошо видно, что в процессе отжига предел текучести полимера растет во всех случаях. Однако скорость этого роста различна. Деформированные образцы ПММА стареют значительно быстрее. Более того, скорость процесса зависит от предеформации: чем она меньше, тем больше скорость роста предела текучести (выше скорость старения).

В обсуждаемых работах результаты изучения процесса восстановления предела текучести сопоставляли с кинетикой восстановления размеров деформированных образцов в процессе их отжига, что дает важную информацию о механизме наблюдаемых явлений. При отжиге деформированных образцов, естественно, наблюдается восстановление их размеров (рис. 10). Однако этот процесс протекает весьма своеобразно. В работе [91] были обнаружены два вклада в термостимулируемую усадку: высокотемпературный (в обла-

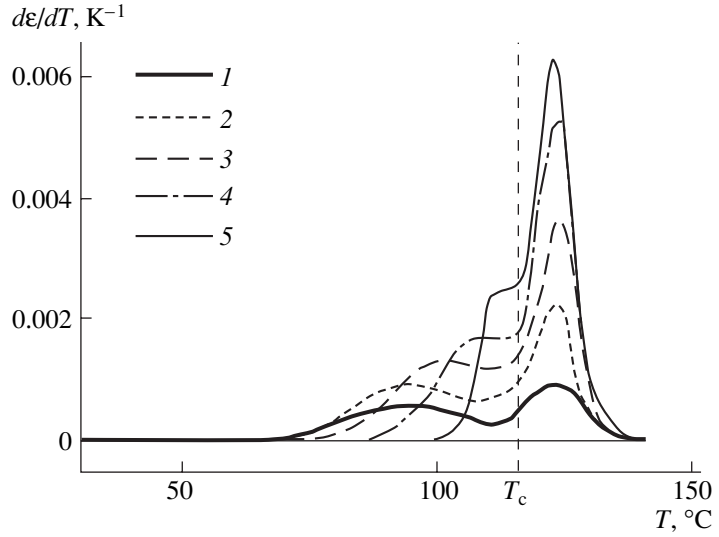


Рис. 10. Зависимость скорости изменения остаточной деформации от температуры образцов ПММА, деформированных на 8% и состаренных после этого при изотермическом отжиге (90°C) в течение 0 (*1*), 2 (*2*), 20 (*3*), 180 (*4*) и 1440 мин (*5*) [91].

сти T_c) и низкотемпературный, который начинается значительно ниже температуры стеклования полимера. Предварительный низкотемпературный отжиг (90°C) предеформированных образцов приводит к постепенному изменению картины восстановления их размеров. Как следует из рис. 10, при увеличении времени низкотемпературного отжига постепенно происходит перекачка низкотемпературного пика в высокотемпературный. Низкотемпературный пик движется к высокотемпературному и по существу вырождается в процессе низкотемпературного отжига (старения).

В заключение данного раздела необходимо кратко остановиться на еще одной особенности деформированных стеклообразных полимеров. В многочисленных термодинамических исследованиях с помощью деформационной калориметрии показано [93–95], что пластическая деформация полимерных стекол принципиально отличается от соответствующего процесса, имеющего место в низкомолекулярных твердых телах. Оказывается, что значительная часть работы деформации (главным образом до и в области предела текучести) накапливается полимером, а не преобразуется в тепло (рис. 11) [93]. О накоплении внутренней энергии, особенно в области малых деформаций, свидетельствуют и многочисленные данные ДСК. Авторы работы [96] нашли, что различие в энтальпиях деформированного и недеформированного ПК составляет порядка нескольких джоулей на грамм. В работе [97] методом ДСК было обнаружено, что ПВХ, деформированный ниже температуры стеклования, содержит значительное количество избыточной внутренней энергии. Авторы делают также важное наблюдение, что запасенная энергия начинает высвобождаться в процессе отжига на 30–40°C ниже T_c. В работе [66] было установлено, что образцы ПС и некоторых его сополимеров с полиметакриловой кислотой, деформированные на 40%, также запасают

Рис. 11. Зависимость теплоты (*1*), механической работы (*2*) и запасенной внутренней энергии (*3*) от величины деформации одноосного сжатия ПС при 30°C и скорости деформации 5×10^2 мин$^{-1}$ [93].

внутреннюю энергию. Авторы связывают это с ослаблением межмолекулярного взаимодействия в полимере, обусловленным его неупругой деформацией. Указанные свойства деформированных стеклообразных полимеров должны учитываться при анализе физической картины их старения.

Особенности процессов старения предварительно деформированных полимеров

Выше были приведены наиболее характерные изменения в свойствах, происходящие самопроизвольно в образцах, подвергнутых некоторому виду "предеформации". По существу представленный материал демонстрирует два вида физического старения стеклообразных полимеров, которые имеют как сходство, так и различия. Сходство заключается в том, что в обоих случаях существуют механизмы "омоложения", которые запускают механизм старения. В первом случае таким механизмом является нагревание полимера выше T_c с последующей закалкой, а во втором – некий вид механического воздействия. В дальнейшем в обоих случаях наблюдается процесс старения в условиях низкотемпературного (ниже T_c) отжига. Старение сопровождается ростом предела текучести полимера, увеличением динамического модуля материала, уменьшением модуля потерь [26, 27]. Скорость старения в обоих случаях зависит от температуры отжига: чем больше температура, тем выше скорость старения.

Важно отметить и существенные различия в особенностях двух указанных видов старения. Во-первых, хотя нагревание выше температуры стеклования в обоих случаях приводит к полному "омолаживанию" полимера, однако начать новый цикл старения после этого можно только по первому механизму. Действительно, отжиг выше температуры стеклования механически "омоложенного" полимера приводит к его полной релаксации, и естественно, что последующий низкотемпературный отжиг "запускает" только процесс теплового старения.

Во-вторых, при тепловом старении полимера происходит непрерывное уменьшение его объема (нарастание плотности). Это самозатухающий процесс. При отжиге механически "омоложенного" полимера релаксация его геометрических размеров имеет более сложный характер (рис. 10). Такая релаксация характеризуется двумя составляющими: высокотемпературной и низкотемпературной, причем увеличение времени отжига такого полимера ниже T_c сопровождается вырождением низкотемпературной составляющей.

В-третьих, механически "омоложенный" полимер содержит значительное количество избыточной внутренней энергии, которая полностью релаксирует при низкотемпературном отжиге.

Ранее были подробно рассмотрены существующие представления о физических механизмах, лежащих в основе процесса теплового физического старения полимерных стекол. Здесь мы попытаемся проанализировать причины существования двух отмеченных выше видов старения стеклообразных полимеров.

В имеющейся литературе выдвигается несколько гипотез о происхождении и об особенностях механизма старения механически "омоложенного" стеклообразного полимера. Так, авторы работы [87] предположили, что заметное увеличение пластичности полимера, достигаемое при его прокатке, связано с некоторой ориентацией полимера и запасанием внутренних напряжений. Однако низкотемпературный отжиг не устранял эту ориентацию, в то время как ударная прочность восстанавливалась. В работе [75] делали похожую процедуру для ПС и тоже наблюдали увеличение пластичности. Авторы отметили, что реанимация хрупкости для "омоложенного" ПС происходит в том же температурном интервале, что и восстановление предела текучести и деформационного размягчения полимера. Для ПК похожая реанимация наблюдается в намного большем временно́м интервале. На основании роста предела текучести после "омоложения" делают вывод без какой-либо конкретизации, что этот процесс обусловлен релаксацией полимерных цепей на сегментальном уровне.

Выше было показано [78], что скорость старения образцов стеклообразного ПС, "омоложенных" путем механического воздействия, существенно выше, чем в случае образцов полимера, "омоложенных" нагреванием выше температуры стеклования. Иными словами, сегментальная подвижность полимерных цепей в механически "омоложенном" материале существенно больше, чем в закаленном материале. Тем не менее, это

обстоятельство не позволило авторам предположить, что "омоложенное" состояние обоих материалов различно. Точка зрения, что оба вида старения имеет одинаковую природу, встречается довольно часто.

Другая гипотеза относительно наблюдаемых явлений выдвигается в работах [91, 92]. Авторы полагают, что эволюция предела текучести в деформированных образцах осуществляется быстрее, чем в недеформированных (рис. 9), потому что при предеформировании имеет место запасание энергии деформации (рис. 11). На этом основании авторы делают вывод, что кроме физического старения в деформированных образцах одновременно идут некие структурные изменения, фиксирующие энергию деформации в структуре полимера.

Итак, к сожалению, имеющиеся в литературе объяснения не дают однозначного ответа на главный вопрос: в чем физические причины, обусловливающие сходство и различие двух видов старения. Нам кажется, что для выявления указанных причин необходимо более подробно рассмотреть имеющиеся в литературе данные структурных исследований процессов деформации стеклообразных полимеров. В этой связи очень важно отметить фундаментальную особенность теплового старения, подробно рассмотренного выше. Все изменения в свойствах полимерного стекла полностью делокализованы по его объему, т.е. каждый элемент объема стеклообразного полимера подвергается идентичным структурным перестройкам, движущей силой которых являются молекулярные процессы, ответственные за физическое старение. Другими словами, процесс теплового старения полимерных стекол совершенно однороден и затрагивает в одинаковой степени все элементы их объема.

В то же время деформация полимерного стекла принципиально неоднородна по его объему и, возможно, именно это обстоятельство лежит в основе наблюдаемых различий в двух рассмотренных выше видах старения полимерного стекла. Рассмотрим более подробно имеющиеся структурные данные относительно механизма неупругой деформации стеклообразных полимеров.

Многочисленными прямыми микроскопическими наблюдениями установлено, что неупругая деформация стеклообразного полимера всегда

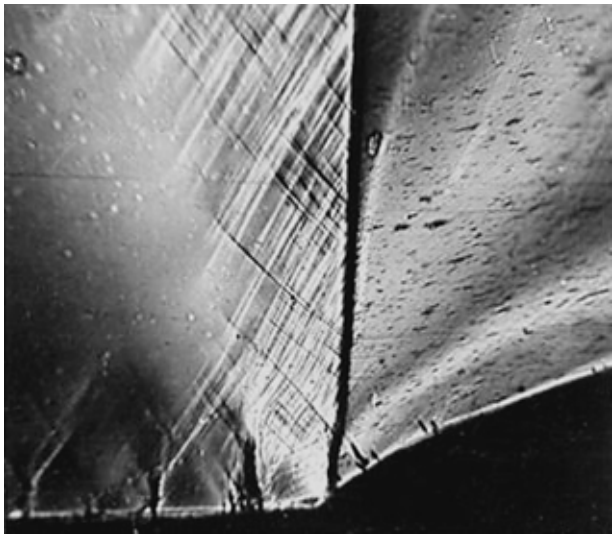


Рис. 12. Оптическая микрофотография образца ПЭТФ, деформированного при комнатной температуре с образованием шейки. Справа участок образца, перешедшего в шейку, слева – недеформированный участок образца. Фотография сделана в скрещенных поляроидах [121].

осуществляется неоднородно по его объему. В частности, неоднородность деформации по объему отчетливо проявляется в том, что в условиях одноосного растяжения в полимере возникает шейка. Однако структурная неоднородность деформации проявляется и до ее возникновения, при деформациях, не превышающих предел текучести полимера, т.е. там, где и наблюдаются все отмеченные выше аномалии в свойствах полимерных стекол.

Например, Лазуркин в своей классической работе [98], видимо, первым отметил, что в области предела текучести деформация полимера делается неоднородной по объему. В полимере возникает система неоднородностей, легко регистрируемых с помощью светового микроскопа даже невооруженным глазом. Эти неоднородности представляют собой прямые линии, пересекающие полимер под углом 45–55 градусов по отношению к оси растяжения. По аналогии с низкомолекулярными твердыми телами Лазуркин называет их полосами сдвига и отмечает, что для их возникновения необходимо наличие микроскопических неоднородностей – концентраторов напряжения.

Указанные полосы сдвига легко выявляются при прямом микроскопическом исследовании. На

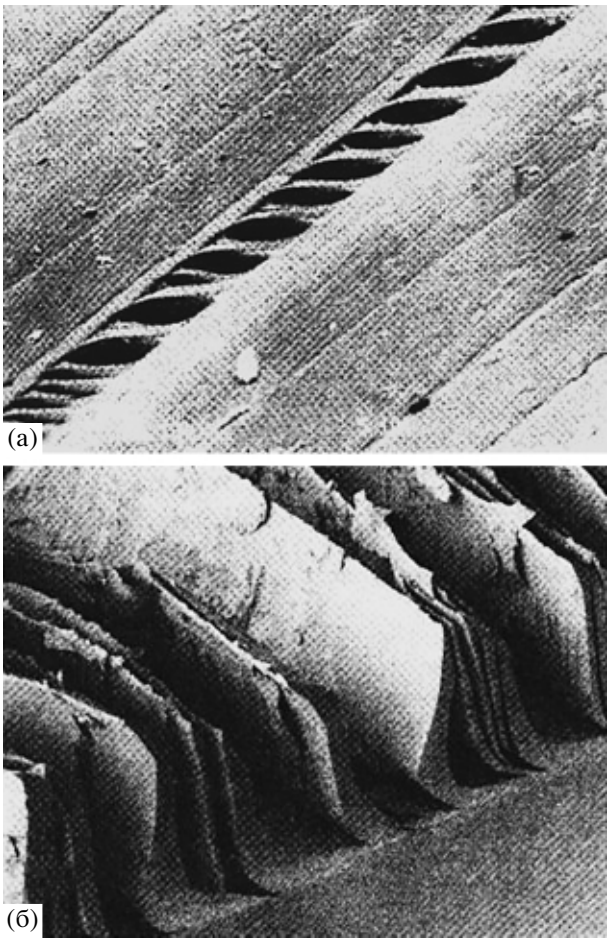


Рис. 13. Сканирующие электронные микрофотографии фибриллярной структуры полосы сдвига в ПС. Увеличение 1200 (а) и 2500 (б). Пояснения в тексте [102].

рис. 12 представлена оптическая микрофотография образца ПЭТФ, деформированного при комнатной температуре с образованием шейки. Хорошо видно, что та часть образца, которая еще не перешла в ориентированное состояние (в шейку), пронизана полосами сдвига. Материал шейки, на первый взгляд, таких полос не содержит. Тем не менее, этот материал "помнит", что переход в шейку осуществляется полимером, содержащим зоны сдвига. Если шейку ПЭТФ подвергнуть усадке, например, с помощью растворителя, в котором полимер набухает, то в материале возникает система сдвигов [99]. В условиях одноосного сжатия (и близких к нему условиях прокатки), при которых были выявлены многие различия в механизмах старения стеклообразных полимеров, "омоложенных" двумя различными способами, развитие полос сдвига наблюдать значительно труднее, так как цилиндрический образец после деформации приобретает бочкообразную форму, в связи с чем регистрация индивидуальных полос сдвига в нем становится крайне затруднительной.

Тем не менее, использование хорошо известных методик препарирования образцов для прямого микроскопического исследования позволяет решить указанную проблему. Так, в работе [100] делали микросрезы с образцов ряда стеклообразных полимеров, деформированных в условиях одноосного сжатия. Полученные срезы исследовали в поляризационном оптическом микроскопе. Оказалось, что деформированный стеклообразный полимер (ПС, ПК, ПЭТФ, ПММА при –130°C и т.д.) содержит прямолинейные полосы шириной ~1 мкм, обладающие сильным двулучепреломлением, которые разделены блоками исходного недеформированного материала. Другими словами, полимер в этих условиях деформируется путем развития полос сдвига и скольжением вдоль них блоков неориентированного блочного материала.

Итак, деформация стеклообразного полимера даже на первых этапах ее развития осуществляется крайне неоднородно. В полимере возникают хорошо выраженные дискретные зоны пластически деформированного полимера – полосы сдвига и крейзы. Кажется разумным предположить, что все отмеченные выше различия в двух видах физического старения полимера связаны с наличием этих зон.

"Омоложенный" путем механического воздействия полимер имеет неоднородную структуру. В таком полимере блоки неориентированного исходного материала разделены полосами сдвига. Поскольку это единственное различие между двумя исходными объектами с точки зрения их последующего физического старения, рассмотрим подробнее структуру указанных полос сдвига.

Первое, что следует отметить, то, что полосы сдвига, возникающие в полимерах, имеют важное отличие от полос сдвига, реализующихся в низкомолекулярных твердых телах. Оказывается [101, 102], полосы имеют сложную структуру. Они наполнены высокодисперсным ориентированным фибриллизованным материалом, в полной мере аналогичным соответствующему материалу, заполняющему объем крейзов.

Это важное сходство подтверждается прямыми микроскопическими наблюдениями. Когда материал, содержащий полосы сдвига, подвергается небольшому растяжению в направлении, нормальном направлению их распространения, последние раскрываются, обнажая крейзоподобную структуру (рис. 13а). Сходство со структурой крейза оказывается столь разительным, что такие раскрытые полосы сдвига были названы в работе [102] "сдвиговополосными крейзами". На рис. 13б представлена микрофотография структуры материала полосы сдвига, полученной при разрушении образца ПС [102]. Хорошо видно, что такой материал состоит из параллельно расположенных пластин, построенных слипшимися фибриллами. Некоторое морфологическое отличие "сдвиговополосного крейза" от классического крейза состоит в том, что фибриллы в его структуре наклонены по отношению к плоскости крейза.

Итак, полимер, подвергнутый "омолаживающей" деформации, содержит полосы сдвига, наполненные высокодисперсным ориентированным фибриллизованным материалом. Видимо, именно этот материал и является ответственным за особенности последующего старения полимера.

Весьма важен вопрос о структуре и свойствах полимера, локализованного в линиях сдвига. Неоднократно отмечалось, что ориентированный материал, заполняющий зоны сдвига, имеет меньшую плотность, чем окружающий их недеформированный полимер. Прямым подтверждением этого является существенное ускорение диффузии метанола в полосы сдвига ПММА [102]. Результаты проведенного в работе [103] эксперимента также показали, что плотность материала в полосах сдвига ПЭТФ понижена. В этой работе полимер, содержащий полосы сдвига и крейзы, наполняли низкомолекулярным компонентом – хлоридом серебра. При последующем электронно-микроскопическом исследовании таких образцов (рис. 14) было установлено, что кристаллы AgCl откладываются не только в микропустотах крейзов, но и в полосах сдвига, отчетливо их контрастируя. Полученный результат однозначно свидетельствует о том, что полосы сдвига, если и не содержат реальных микропустот, то имеют столь невысокую плотность, что по ним, как по каналам, может диффундировать низкомолекулярная жидкость.

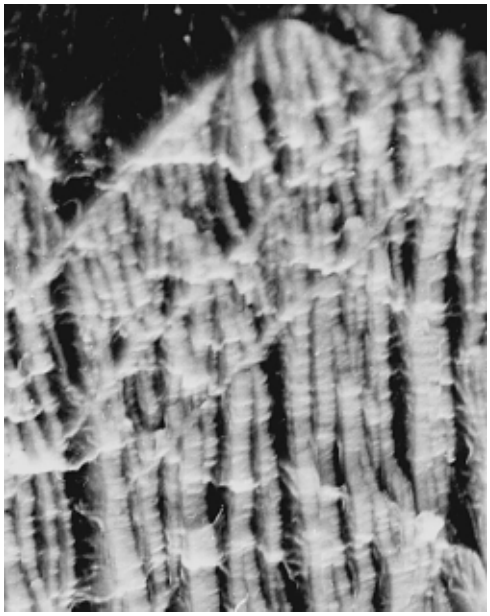


Рис. 14. Сканирующая электронная микрофотография низкотемпературного скола деформированного образца ПЭТФ, контрастированного AgCl [103]. Увеличение 1400. Пояснения в тексте.

Представленные экспериментальные данные указывают на то, что при нагружении стеклообразного полимера даже на самых ранних этапах его деформирования в объеме полимера происходят глубокие структурные перестройки, связанные с образованием неких поверхностей раздела. Очевидно, что такие перестройки, обеспечивающие формирование новых поверхностей раздела, невозможны, если полимер не может изменять (увеличивать) свой объем под действием механического напряжения.

Рассмотрим подробнее имеющиеся данные об объемных эффектах, сопровождающих неупругую деформацию стеклообразного полимера. Как известно, при растяжении стеклообразных полимеров в них возникает шейка и образец распадается на две обособленные части – ориентированную (участок шейки) и неориентированную (часть исходного полимера). При этом плотность шейки, как правило, выше плотности недеформированной части полимера, в результате чего делается естественный вывод о том, что в целом в условиях одноосного растяжения неупругая деформация сопровождается увеличением плотности полимера. Однако данный вывод не столь очевиден, поскольку измеряется плотность ко-

нечного продукта, а не всей системы в процессе ориентационного превращения полимера.

В приведенных выше работах старение предварительно деформированных полимеров исследуют, используя деформацию одноосного сжатия или прокатку. "Предеформацию" проводят в этих условиях именно потому, что в отличие от случая одноосного растяжения образец в целом деформируется геометрически однородно. При измерении плотности прокатанных образцов ПС обнаружено, что она несколько увеличивается в результате прокатки. Аналогичные результаты были получены в работах [84, 85] для других полимеров (ПК, АБС, ПВХ) при прокатке и в условиях одноосного сжатия [104].

Достаточно давно было показано [105, 106], что деформацию стеклообразного полимера сопровождают объемные эффекты противоположного знака. Даже в условиях одноосного сжатия объем полимера может увеличиваться. Например, при одноосном сжатии поливинилформаля его объем возрастает, в то время как в условиях релаксации напряжения он заметно снижается. В более поздних работах [107, 108] методом аннигиляции позитронов был показано, что в условиях одноосного сжатия в стеклообразном полимере повышается доля свободного объема. Это увеличение может достигать 40%, причем возрастает как концентрация элементарных носителей свободного объема, так и их размеры. Расхождения в результатах работ [84, 85] и [105–108] заключаются, видимо, в том, что в первом случае измеряют плотность образцов, подвергнутых неупругой деформации, а во втором исследуют объемные эффекты непосредственно в процессе деформации. Как было показано выше, плотность полимера, подвергнутого "омолаживающей" деформации, не является величиной постоянной и быстро возрастает во времени.

Повышение интенсивности молекулярного движения в полимере, обусловленное увеличением доли свободного объема при его нагружении, было рассмотрено в работе [109]. Развитые в этой работе представления позволили удовлетворительно описать размягчение полимера под действием приложенной нагрузки, а также механическое поведение при одноосном растяжении и ряд других свойств.

Наиболее наглядным подтверждением увеличения свободного объема при деформации стеклообразного полимера является хорошо известный факт зависимости параметров пластической деформации от гидростатического давления. Впервые подробное исследование влияния гидростатического давления (до 2 кбар) на механическое поведение ПММА, ПС, ПА-6 и другие полимеры в условиях одноосного растяжения и сжатия было проведено Айнбиндером [110]. В дальнейшем подобные исследования при давлениях до 7 кбар были проведены для ПВХ, ПЭТФ, ПК, ПЭ, ПП [111, 112]. В этих работах было показано, что во всех случаях гидростатическое давление повышает предел текучести полимеров и уменьшает их разрывное удлинение. Другими словами, действие гидростатического давления прямо противоположно влиянию температуры на неупругую деформацию стеклообразного полимера. Эти фундаментальные результаты однозначно свидетельствуют о том, что независимо от вида нагружения неупругая деформация стеклообразного полимера требует для своей реализации увеличения свободного (а следовательно, и удельного) объема. Данный вывод имеет важное значение для понимания механизма явлений, сопровождающих старение стеклообразных полимеров, "омоложенных" приложением механического напряжения. В связи с изложенным выше не кажется удивительным, что полимер, деформированный в условиях гидростатического сжатия, не дает аномалий в кривых ДСК [113]. Это, очевидно, связано с тем, что деформация всестороннего сжатия принципиально не может сопровождаться увеличением объема полимера, что не позволяет ему "организовать" новую межфазную поверхность.

В контексте настоящего обзора необходимо отметить работы по исследованию свойств высокодисперсного материала крейзов. Этот материал обнаруживает свойство, совершенно не характерное для стеклообразного состояния полимеров, – высокую склонность к залечиванию межфазной поверхности в температурной области ниже соответствующей температуры стеклования. В работе [114] отмечалось, что если хранить крейзованный полимер в течение длительного времени, он "постепенно" становится монолитным, т.е. наблюдается не просто "схлопывание" (сближение берегов) крейзов, но и пол-

ное залечивание их пористой структуры. Более детально данное явление было изучено на примере ПС [115]. В этой работе инициировали возникновение крейзов в ПС при разной температуре и измеряли время до возникновения первого крейза, а также скорость его роста. Затем снимали напряжение и давали релаксировать полимеру, содержащему крейзы, в течение различных промежутков времени при разной температуре. Затем снова прикладывали то же напряжение и измеряли время инициирования и скорость роста у тех же крейзов. С увеличением времени отдыха при данной температуре время инициирования увеличивалось, а скорость повторного роста падала до нуля, и при этом в образце могли возникать другие крейзы. Процесс залечивания выражался, в частности, в том, что выбранный для исследования крейз исчезал визуально во время цикла залечивания. На основании полученных результатов была построена температурно-временная диаграмма, отмечающая (определяющая) время, необходимое при данной температуре для полного залечивания. В соответствии с этой диаграммой, например, при 70°C (T_c = 100°C) полное время "схлопывания" (залечивания) больше 10^5 с. Представленные данные свидетельствуют о высокой молекулярной подвижности в фибриллах крейзов в температурном интервале, не превышающем температуру стеклования полимера.

Возможность крупномасштабного молекулярного движения в крейзах ниже температуры стеклования блочного ПС подтверждают и данные работы [116], в которой методом измерения термостимулируемых токов деполяризации изучали молекулярную подвижность в крейзованных и блочных образцах ПС и бромированного ПС. Показано, что для высококрейзованных образцов ПС по сравнению с блочным материалом значительно увеличивается интенсивность тока деполяризации при температурах, почти на 100°C ниже температуры стеклования полимера. При низкотемпературном отжиге (на 10–20°C ниже температуры стеклования) этот эффект заметно уменьшается, что указывает на залечивание высокодисперсного материала крейзов (коалесценция межфазных границ раздела) и восстановление блочной структуры полимера. Наблюдаемые явления, очевидно, связаны с повышенной молекулярной подвижностью в высокоразвитой поверхности крейзов в температурной области стеклообразного состояния блочного ПС. Хотя в тот период еще не было прямых экспериментальных данных, касающихся особенностей молекулярной подвижности в тонких поверхностных слоях полимеров, авторы работы [116] объяснили облегчение молекулярной подвижности полимерных молекул в крейзах их близостью к свободной поверхности.

Наконец, можно привести данные работы [117]. В этой работе инициировали крейзы в тонких пленках ПС, фиксировали их размеры и измеряли расстояние между фибриллами и диаметр фибрилл электронографически непосредственно в видеокамере трансмиссионного электронного микроскопа. В результате показано, что расстояние между фибриллами возрастает от 25 до 350 нм в течение 250 ч при комнатной температуре. Аналогичным образом возрастает и диаметр фибрилл. Эти изменения сопровождались коалесценцией фибрилл, и через 750 ч фибриллы различить не удавалось. Ясно, что такое явление требует высокой подвижности молекулярных цепей. Оценки показывают, что при диаметре в 10 нм фибрилла содержит не более 10 цепей. Отсюда следует, что все молекулы в фибриллах крейзов фактически находятся в поверхностном слое.

Понять и объяснить особенности молекулярного движения в стеклообразном полимере, диспергированном до нанометрового уровня, помогают новые экспериментальные данные, полученные в последние годы (начиная с середины 90-х годов прошлого века). Развитие ряда методов исследования, позволяющих надежно установить характер молекулярного движения в столь тонких слоях (единицы – десятки нанометров), привело к открытию целого ряда удивительных эффектов.

Несмотря на относительную новизну этого научного направления, его бурное развитие уже сегодня позволяет установить и сформулировать некоторые положения общего характера [52–54]. Наиболее важным результатом является открытие и надежное установление факта сильного понижения температуры стеклования в поверхностных слоях аморфных стеклообразных полимеров. Этот эффект иллюстрирует рис. 15, на котором обобщены результаты нескольких исследований, посвященных измерению T_c в тонких пленках ПС [52]. Видно, что понижение T_c дей-

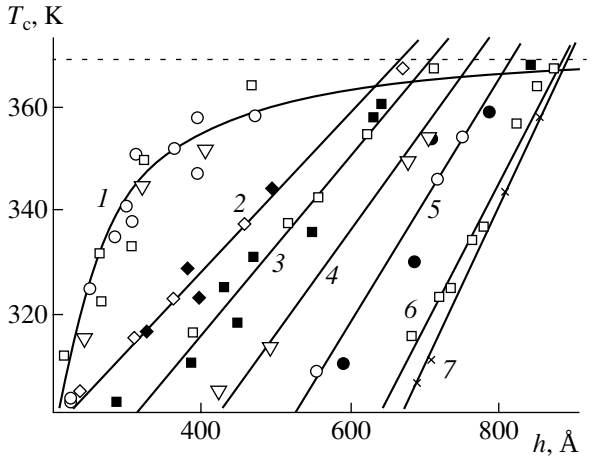


Рис. 15. Зависимость температуры стеклования пленок ПС от их толщины. Молекулярная масса ПС $M \times 10^{-3}$ = 116–347 (*1*), 541 (*2*), 691 (*3*), 1250 (*4*), 2077 (*5*), 6700 (*6*) и 9000 (*7*). Штриховая линия показывает температуру стеклования блочного ПС [52].

ствительно имеет место, и этот эффект выходит далеко за рамки чувствительности использованных методов исследования. Величина T_c ПС понижается постепенно, начиная с толщины пленок 500–700 Å, и не зависит от молекулярной массы ПС при относительно низких ее значениях. Однако при более высоких значениях молекулярной массы ПС это влияние отчетливо выявляется. Для каждой ММ зависимость T_c от толщины пленки приобретает линейный характер; кроме того, существует некоторая толщина пленки, начиная с которой T_c резко понижается по линейному закону. При этом чем больше ММ полимера, тем сильнее понижение T_c с уменьшением толщины пленки, а начало понижения T_c происходит при меньшей толщине пленок для более высоких ММ.

В контексте данной работы важен сам факт сильного понижения T_c в тонких слоях. Более того, такое снижение T_c имеет место и в поверхностных слоях блочных полимеров [118, 119]. Фундаментальный факт понижения температуры стеклования в тонких пленках и поверхностных слоях аморфных стеклообразных полимеров, на наш взгляд, имеет решающее значение для понимания механизма процессов, происходящих при старении полимеров, подвергнутых механическому воздействию.

Проблема старения таких полимеров тесно смыкается с проблемой исследования механизма деформации и термостимулированной усадки деформированных стеклообразных полимеров. Как было показано выше [91], процесс старения деформированного полимера сопровождается весьма своеобразным восстановлением его исходных размеров. Из рис. 10 следует, что часть деформации полимера релаксирует при отжиге ниже температуры стеклования, т.е. как раз там, где наблюдается релаксация широкого экзотермического пика ДСК (ср. рис. 6 и рис. 10). Изучению этого явления посвящено большое количество работ [93, 94, 120]. На основании прямых микроскопических исследований [121–124] в работах [125, 126] был предложен новый механизм деформации и термостимулируемой усадки стеклообразных полимеров. Согласно этому механизму, деформация стеклообразного полимера на начальных этапах (до и в области предела текучести) реализует структуру, построенную из двух взаимосвязанных компонентов: из части ориентированного фибриллизованного полимера, локализованного в полосах сдвига, и блоков недеформированного полимера, расположенного между ними. Как было показано выше, полосы сдвига в полимерах обладают высокодисперсной фибриллярной структурой. Следовательно, их развитие по существу является введением в объем полимера значительного количества поверхностей раздела. Возникновение и развитие межфазных границ в структуре полос сдвига, видимо, является важным вкладом в накопление полимером внутренней энергии [127].

Отжиг двухкомпонентной системы, возникающей при неупругой деформации стеклообразного полимера, сопровождается следующими структурными перестройками. Нагревание деформированного полимера в температурной области ниже его температуры стеклования вызывает усадку материала в полосах сдвига, который имеет пониженную температуру стеклования в широком температурном диапазоне (низкотемпературный вклад в термостимулированное восстановление на рис. 10). Как физическое явление эта часть термостимулируемой усадки деформированного полимера связана не только с энтропийным сокращением ориентированного материала, заполняющего полосы сдвига и имеющего пониженную температуру стеклования, но также и с залечиванием межфазных границ в структуре полос сдвига. Для процесса залечивания границ раз-

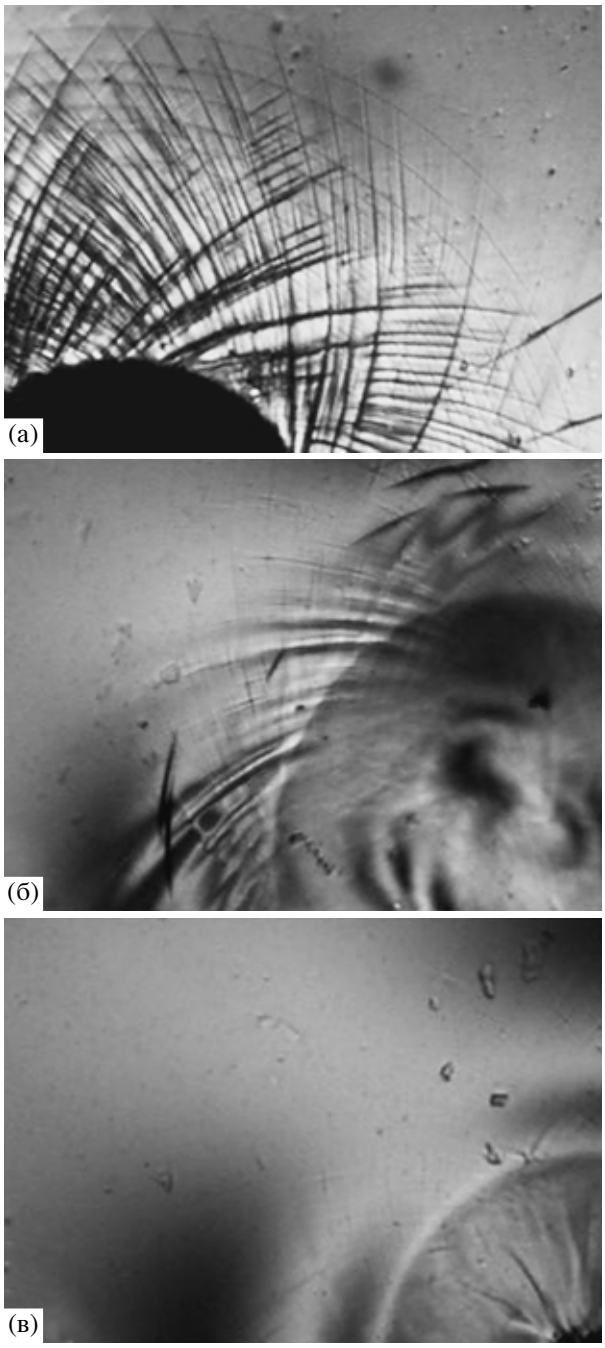


Рис. 16. Оптические микрофотографии образца ПЭТФ, деформированного путем вдавливания сферического индентора при температуре 40°C (а), и образцов, полученных из него при последующем отжиге при 70 (б) и 75 °C (в) [129].

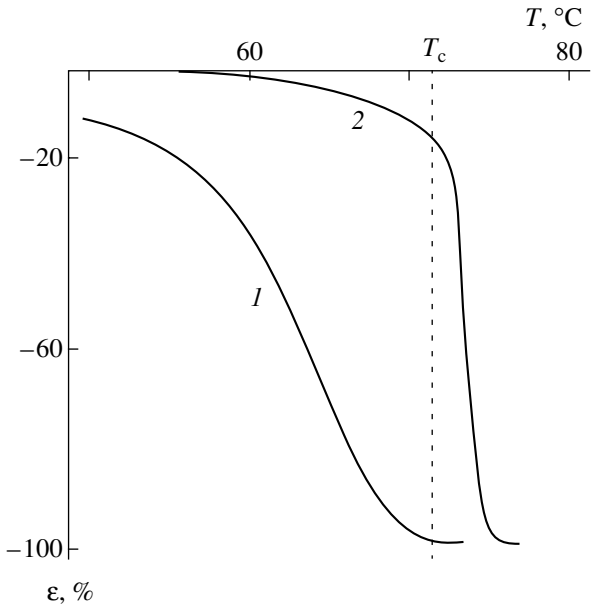


Рис. 17. Кривые восстановления исходных размеров образцов ПЭТФ при отжиге после деформации одноосного сжатия при комнатной температуре (*1*) и при 100°C (*2*) [121].

дела при отжиге такой системы характерны экзотермический эффект и полная релаксация накопленной внутренней энергии.

Ранее в прямых микроскопических исследования были выявлены и изучены процессы залечивания межфазной поверхности в крейзованных полимерах [128]. В недавней работе [129] аналогичное исследование было проведено для полимера, деформированного в условиях, близких к одноосному сжатию по механизму сдвиговой текучести. В указанной работе в пленку аморфного ПЭТФ вдавливали сферический индентор и картину деформации исследовали в оптическом микроскопе. На рис. 16а приведена такая картина после деформации полимера при 40°C, т.е. значительно ниже его температуры стеклования. Хорошо видно, что в этих условиях полимер деформируется путем возникновения и развития системы сдвигов. Отжиг полимера, структура которого представлена на рис. 16а, при 70°C приводит к значительному изменению картины деформации (рис. 16б). В результате этого отжига число полос сдвига резко уменьшается, и они оказываются размытыми и менее выраженными. Другими словами, как следует из рис. 16а и 16б, в температурной области ниже температуры стеклования ПЭТФ происходит фиксируемое в прямом микроскопическом эксперименте залечивание (коалесценция) фазовых границ в структуре полос сдвига. Отжиг при температуре стеклования (75°C) сопровождается полным залечиванием полос сдвига, и полимер в этих условиях не показывает локализованной формы деформации (рис. 16в).

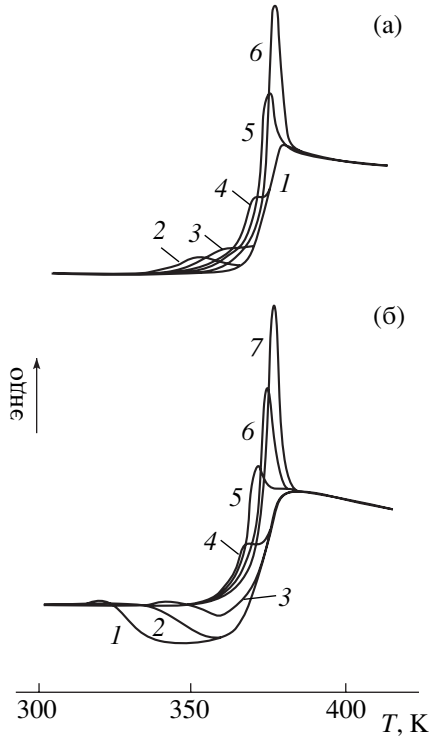


Рис. 18. Кривые ДСК закаленного (а) и предварительно деформированного сжатием (б) ПС после отжига. а: *1* – исходный закаленный образец, *2–6* – образец после отжига в течение 0.2, 1, 10, 90 и 170 ч соответственно; б: *1* – исходный деформированный образец (деформация 30%), *2–7* – образец после отжига в течение 0.003, 0.08, 1.5, 6, 11 и 50 ч соответственно [66].

Эти результаты в полной мере коррелируют с процессом усадки ПЭТФ, деформированного ниже температуры стеклования. На рис. 17 представлены кривые восстановления размеров двух образцов ПЭТФ, один из которых был деформирован в условиях одноосного сжатия выше температуры стеклования полимера (100°C), а второй – ниже T_c (при комнатной температуре). Отметим, что, несмотря на то, что оба полученных образца были отожжены до одной и той же температуры (105°C), пути, которые они преодолевают к своим начальным размерам, были существенно различны. Как следует из рис. 17, образец, деформированный при 100°C, восстанавливает свои размеры в области температуры стеклования ПЭТФ. В то же время ПЭТФ, деформированный при комнатной температуре, путем развития локальных полос сдвига восстанавливает свои размеры практически полностью в температурном диапазоне ниже температуры стеклования. Как видно, процесс старения деформированного полимера сопровождается, во-первых, полным залечиванием межфазных поверхностей раздела (полос сдвига) и, во-вторых, одновременным восстановлением его исходных размеров в температурной области ниже его температуры стеклования.

О механизме старения стеклообразных полимеров, подвергнутых механическому воздействию

Рассмотренные выше данные позволяют создать непротиворечивую картину физического старения и ответить на главный вопрос: в чем принципиальное отличие двух видов старения стеклообразных полимеров?

В первом случае старению подвергается однородное, но неравновесное полимерное стекло, а во втором – неоднородное полимерное стекло, построенное из блоков неравновесного стекла, разобщенных в объеме особыми зонами (полосами сдвига), содержащими ориентированный фибриллизованный полимер, измельченный до нанометрового уровня. Эта “двухкомпонентность” деформированного полимерного стекла отчетливо выявляется методом ДСК. На рис. 18 сопоставлены кривые ДСК для ПС, подвергаемого тепловому старению при низкотемпературном отжиге, и для отжигаемого в тех же условиях ПС, подвергнутого деформации одноосного сжатия [66]. Как было отмечено выше, деформированный полимер имеет широкий экзотермический ДСК-пик, расположенный ниже температуры стеклования, в то время как недеформированный полимер – только эндотермический пик в области его температуры стеклования. Важно отметить эволюцию указанных пиков при низкотемпературном отжиге. Оказывается, что экзотермический пик (кривые *1–3*) постепенно уменьшается в процессе низкотемпературного отжига и исчезает совсем (кривые *4–7*) при больших временах отжига. В то же время эндотермический пик, ответственный за физическое старение стеклообразного полимера, растет в процессе отжига как для деформированного, так и недеформированного полимера. Более того, из сравнения рис. 18а и 18б следует, что два отмеченные выше теплофизических процесса как бы “не замечают” друг друга в деформированном полимере и эволюционируют в процессе отжига независимо.

Представленные выше данные о свойствах высокодисперсного материала крейзов и полос сдвига, а также данные, касающиеся свойств полимеров в тонких пленках и поверхностных слоях, позволяют сделать обоснованные предположения о механизме старения деформированных аморфных стеклообразных полимеров.

Неупругая деформация стеклообразного полимера сопровождается зарождением и развитием особых зон (полос сдвига), содержащих ориентированный фибриллизованный материал, диспергированный до нанометрового уровня. По существу это означает, что в объем полимера вводится компонент, имеющий пониженную температуру стеклования и избыток межфазной поверхности.

Естественно, что наличие "мягкого" компонента снижает механические показатели материала в целом, что и создает впечатление его "омоложения" (рис. 4). В таком смысле введенный расстеклованный компонент аналогичен по своему действию дисперсии каучука, вводимой в хрупкие пластики для повышения их пластичности.

Однако в отличие от дисперсии каучука такой "наполнитель" оказывает временное влияние на свойства материала. Наличие избытка межфазной поверхности термодинамически невыгодно, и система "стремится" от него избавиться. Этому способствует пониженная температура стеклования фибриллизованного материала, наполняющего объем полос сдвига. Как следствие, происходит самопроизвольное слияние (коалесценция, залечивание) межфазных границ в указанной системе. Естественно, что процесс слияния ускоряется с ростом температуры. Именно поэтому отжиг полимера, содержащего полосы сдвига, а следовательно, и избыток внутренней энергии, должен сопровождаться экзотермическим эффектом (рис. 18). Поскольку возникновение избытка поверхности в системе всегда термодинамически невыгодно, обратный процесс – слияние поверхностей раздела всегда идет самопроизвольно. Такое слияние, очевидно, сопровождается исчезновением расстеклованного компонента, имеющего пониженную температуру стеклования, в результате чего исходные свойства полимера полностью восстанавливаются.

Анализ литературных данных, посвященных физическому старению полимерных стекол, позволяет сделать следующие выводы. Существует два принципиально различных вида физического старения. Первый из них происходит во всем объеме полимера и обусловлен процессами перехода в равновесное состояние закаленных полимерных стекол; второй связан с релаксацией неравновесной структуры в неких дискретных зонах (полосах сдвига или крейзах), приобретаемых полимером в процессе его неупругой деформации.

Авторы выражают искреннюю признательность Э.Ф. Олейнику за ценные замечания, высказанные при обсуждении научных вопросов, затронутых в данной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Struik L.C.E.* Physical Aging in Amorphous Glassy Polymers and Other Materials. Amsterdam: Elsevier, 1978.
2. *Shelby M.D., Wilkes G.L.* // Polymer. 1998. V. 39. № 26. P. 6767.
3. *LeGrand D.G.* // J. Appl. Polym. Sci. 1969. V. 13. № 10. P. 2129.
4. *Shelby M.D., Hill A.J., Burgar M.I., Wilkes G.L.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2001. V. 39. № 1. P. 32.
5. *Brauwens-Crowet C.* // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. № 8. P. 1701.
6. *Guest M.J., van Daele R.* // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V. 55. № 10. P. 1417.
7. *Bendler J.T.* // Comput. Theor. Polym. Sci. 1998. V. 8. P. 83.
8. *Othmezouri-Decerf J.* // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. № 10. P. 2351.
9. *Orreindy S., Rincon G.A.* // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. № 7. P. 1646.
10. *Robertson G.C., Wilkes G.L.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 10. P. 3954.
11. *Hutchinson J.M., Tong A.B., Jiang Z.* // Thermochim. Acta. 1999. V. 335. № 1–2. P. 27.
12. *Greer R.W., Wilkes G.L.* // Polymer. 1998. V. 39. № 18. P. 4205.
13. *Reading M.* // Trends Polym. Sci. 1993. V. 1. P. 248.
14. *Gill P.S., Sanerbrunn S.R., Reading M.* // J. Thermal Anal. 1993. V. 40. № 4. P. 931.

15. *Reading M., Luget A., Wilson R.* // Thermochim. Acta. 1994. V. 238. P. 295.

16. *Hourston D.J., Song M., Hammiche A., Pollock H.M., Reading M.* // Polymer. 1996. V. 37. № 2. P. 243.

17. *Hill A.J., Heater K.J., Agrawal C.M.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1990. V. 28. № 3. P. 387.

18. *Higuchi H., Yu Z., Jamieson A.M., Simha R., Mcgervey J.D.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1995. V. 33. № 17. P. 2295.

19. *Davis W.J., Pethrick R.A.* // Eur. Polym. J. 1998. V. 34. № 12. P. 1747.

20. *Shelby M.D., Wilkes G.L.* // Polymer. 1998. V. 39. № 26. P. 6767.

21. *Bartos J., Muller J., Wendorff J. H.* // Polymer. 1990. V. 31. № 9. P. 1678.

22. *Heymans N.* // Polymer. 1997. V. 38. № 14. P. 3435.

23. *Dybal J., Schmid P., Baldrian J., Kratochvil J.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 19. P. 6611.

24. *Lee S.-N., Stolarski V., Letton A., Laane J.* // J. Mol. Struct. 2000. V. 521. № 1–3. P. 19.

25. *Hutchinson J.M.* // Prog. Polym. Sci. 1995. V. 20. № 4. P. 703.

26. *Tant M.R., Wilkes G.L.* // Polym. Eng Sci. 1981. V. 21. № 14. P. 874.

27. *Petrie S.E.B.* // J. Macromol. Sci., Phys. 1976. V. 12. № 2. P. 225.

28. *Araki O., Yoshizawa T., Takigawa T., Masuda T.* // Polym. J. 2000. V. 32. № 2. P. 97.

29. *Wang Y., Song R., Shen D.* // J. Macromol. Sci., Phys. 1998. V. 37. № 5. P. 709.

30. *Brunacci A., Cowie J.M.G., Fergusson R., McEwen I.J.* // Polymer. 1997. V. 38. № 4. P. 865.

31. *Doulut S., Bacharan C., Demont P., Bernes A., Lacabanne C.* // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 235–237. P. 6645.

32. *Shelby M.D., Wilkes G.L.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1998. V. 38. № 3. P. 495.

33. *Каргин В.А., Слонимский Г.Л.* Краткие очерки по физикохимии полимеров. М.: Химия, 1967.

34. *Шляпников Ю.А.* // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 1. С. 1.

35. *Белоусов В.Н., Козлов Г.В., Микитаев А.Л., Липатов Ю.С.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 313. № 3. С. 630.

36. *Bove L., D'Aniello C., Gorrasi G., Guadagno L., Vittoria V.* // Polym. Bull. 1997. V. 38. № 5. P. 579.

37. *Balta-Calleja F. J., Santa Cruz C., Asano T.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1993. V. 31. № 5. P. 557.

38. *Vittoria V., Petrillo E., Russo R.* // J. Macromol. Sci., Phys. 1996. V. 35. № 1. P. 147.

39. *Neki K., Geil P.H.* // J. Macromol. Sci., Phys. 1973. V. 8. № 12. P. 295.

40. *Yeh G.S.Y.* // J. Macromol. Sci., Phys. 1973. V. 7. № 4. P. 729.

41. *Hwang Y., Inoue T., Wagner P.A., Ediger M.D.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2000. V. 38. № 1. P. 68.

42. *Capodanno V., Petrillo E., Romano G., Russo R., Vittoria V.* // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 65. № 13. P. 2635.

43. *D'Amore A., Cocchini F., Pompo A., Apicella A., Nicolais L.* // J. Appl. Polym. Sci. 1990. V. 39. № 5. P. 1163.

44. *D'Amore A., Pompo A., Nicolais L.* // Makromol.Chem., Macromol. Symp. 1993. V. 68. P. 203.

45. *Michele A., Vittoria V.* // Polymer. 1993. V. 34. № 9. P. 1898.

46. *Nagai K., Higuchi A., Nakagawa T.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1995. V. 33. № 2. P. 289.

47. *Kovacs A.J.* // J. Polym. Sci. 1958. V. 29. № 30. P. 131.

48. *Pfromm P.H., Koros W.J.* // Polymer. 1995. V. 36. № 12. P. 2379.

49. *VcCaig M.S., Paul D.R.* // Polymer. 2000. V. 41. № 2. P. 629.

50. *VcCaig M.S., Paul D.R., Barlow J.W.* // Polymer. 2000. V. 41. № 2. P. 639.

51. *Dorkenoo K.D., Pfromm P.H.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1999. V. 37. № 16. P. 2239.

52. *Forrest J.A., Dalnoki-Veress K.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2001. V. 94. № 1–3. P. 167.

53. *Forrest J.A.* // Eur. Phys. J. E. 2002. V. 8. № 3. P. 261.

54. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 7. С. 1209.

55. *Cangialosi D., Schut H., van Veen A., Picken S.J.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 1. P. 143.

56. *Wang B., Gong W., Liu W.H., Wang Z.F., Qi N., Li X.W., Liu M.J., Li S.J.* // Polymer. 2003. V. 44. № 14. P. 4047.

57. *Doulut S., Bacharan C., Demont P., Bernes A., Lacabanne C.* // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 235–237. P. 6645.

58. *Soloukhin V.A., Brokken-Zijp J.C.M., van Asselen O.L.J., de With G.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 20. P. 7585.

59. *Hutchinson J.M., Smith S., Horne B., Gourlay G.M.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 15. P. 5046.

60. *Shafee E. El.* // Polymer. 2003. V. 44. № 13. P. 3727.

61. *McGonigle E.A., Daly J.H., Gallagher S., Jenkins S.D., Liggat J.J., Olsson I., Pethrick R.A.* // Polymer. 1999. V. 40. № 17. P. 4977.

62. *Moynihan C.T., Easteal A.J., DeBolt M.A., Tucker J.* // J. Am. Ceram. Soc. 1976. V. 59. № 1. P. 12.

63. *Williams G., Watts D.C.* // Trans. Faraday Soc. 1970. V. 66. P. 80.

64. *Bailey R.T., North A.M., Pethrick R.A.* Molecular Motions in High Polymers. Oxford: Clarendon, 1981.

65. *Davis J.W., Pethrick R.A.* // Polymer. 1998. V. 39. № 2. P. 255.

66. *Берштейн В.А., Егоров В.М.* Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.

67. *Yampolskii Y.P., Shishatskii S.M., Shantarovich Y.P., Antipov E.M., Kuzmin N.N., Rykov S.V., Khodjaeva V.L., Plate N.A.* // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 48. № 11. P. 1935.

68. *McGonigle E.-A., Daly J.H., Jenkins S.D., Liggat J.J., Pethrick R.A.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 2. P. 480.

69. *Lee S.N., Stolarski V., Letton A., Laane J.* // J. Molec. Struct. 2000. V. 521. № 1. P. 19.

70. *Robertson C.G., Monat J.E., Wilkes G.L.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1999. V. 37. № 15. P. 1931.

71. *Wimberger-Friedl R., de Bruin J.G.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 14. P. 4992.

72. *Kovacs A.J.* // Fortschr. Hochpolym.-Forsch. 1964. V. 3. P. 394.

73. *Scherer G.W.* Relaxation in Glass and Composites. New York: Wiley, 1986.

74. *Robertson C.G., Wilkes G.L.* // Macromolekules. 2000. V. 33. № 11. P. 3954.

75. *Govaert L.E., van Melick H.G.H., Meijer H.E.H.* // Polymer. 2001. V. 42. № 3. P. 1271.

76. *Gurevich G., Kobeko P.* // Rubber. Chem. Techn. 1940. V. 13. P. 904.

77. *Haward R.N.* // Trans. Faraday Soc. 1942. V. 38. P. 394.

78. *Van Melick H.G.H., Govaert L.E., Raas B., Nauta W.J., Meijer H.E.H.* // Polymer. 2003. V. 44. № 4. P. 1171.

79. *Smith T.L., Ricco T., Levita G., Moonan W.K.* // Plast. Rubber Process. 1986. V. 6. P. 81.

80. *Smith T.L., Levita T., Moonan W.K.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1988. V. 26. № 4. P. 875.

81. *Bauwens-Crowet C., Bauwens J.C., Homes G.* // J. Polym. Sci. A-2. 1969. V. 7. P. 735.

82. *Govaert L.E., Timmermans P.H.M., Brekelmans W.A.M.* // J. Eng Mat. Techn. 2000. V. 122. P. 177.

83. *Tervoort T.A., Govaert L.E.* // J. Rheo. 2000. V. 44. № 6. P. 1263.

84. *Broutman L.J., Patil R.S.* // Polym. Eng Sci. 1971. V. 11. № 2. P. 165.

85. *Broutman L.J., Krishnacumar S.M.* // Polym. Eng Sci. 1974. V. 14. № 4. P. 249.

86. *Thakkar B.S., Broutman L.J.* // Polym. Eng Sci. 1980. V. 20. № 18. P. 1214.

87. *Gruenwald G.* // Modern Plastics. 1960. V. 37. P. 137.

88. *Ricco T., Smith T.L.* // Polymer. 1985. V. 26. № 13. P. 1979.

89. *Ricco T., Smith T.L.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1990. V. 28. № 4. P. 513.

90. *Melick H.G.H., Govaert L.E., Van Meijer H.E.H.* // Polymer. 2003. V. 44. № 13. P. 3579.

91. *Nanzai Y., Miwa A., Zi Cui S.* // JSME Int. J. 1999. V. 42. № 4. P. 479.

92. *Nanzai Y., Miwa A., Zi Cui S.* // Polym. J. 2000. V. 32. № 1. P. 51.

93. *Oleynik E.F.* // High Performance Polymers / Ed. by Baer E., Moet S. Berlin: Hauser Verlag, 1991. P. 79.

94. *Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шеногин С.В.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.

95. *Шеногин С.В., Homme G.W.H., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Олейник Э.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 1. С. 30.

96. *Park J.B., Uhlman D.R.* // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. № 1. P. 201.

97. *Shu-Sing Chang* // J. Chem. Thermo. 1977. V. 9. № 2. P. 189.

98. *Лазуркин Ю.С.* Дис. … д-ра физ.-мат. наук. М.: Ин-т физических проблем им. С.И. Вавилова АН СССР, 1954.

99. *Кечекьян А.С.* // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 11. С. 804.

100. *Bowden P.B., Raha S.* // Phil. Mag. 1970. V. 22. P. 463.

101. *Friedrich K.* // Adv. Polym. Sci. 1983. V. 52/53. P. 266.

102. *Li J.C.M.* // Polym. Eng Sci. 1984. V. 24. № 10. P. 750.

103. *Волынский А.Л., Кечекьян А.С., Гроховская Т.Е., Люлевич В.В., Баженов С.Л., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 615.

104. *Xie L., Gidley D.W., Hristov H.A., Yee A.F.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1995. V. 33. № 1. P. 77.

105. *Andrews R.D.* // Polym. Eng Sci. 1965. V. 5. № 3. P. 191.

106. *Whitney W., Andrews R.D.* // J. Polym. Sci. C. 1967. № 16. P. 298.

107. *Шантарович В.П., Олейник Э.Ф., Аржаков М.С., Саламатина О.Б., Кевдина И.Б., Азаматова З.К., Густов В.В.* // Науч. конф. Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН. М.,1998. С. 78.

108. *Шантарович В.П., Филимонов М.К., Суптель З.К., Кевдина И.Б., Густов В.В, Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б.* // Науч. конф. Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН. М., 1998. С. 27.

109. *Matsuoka S.* // Polym. Eng Sci. 1981. V. 21. № 14. P. 907.

110. *Айнбиндер С.Б., Лака М.Г., Майора И.Ю.* // Механика полимеров. 1965. № 1. С. 65.

111. *Rae K.D., Bhateja K.* // J. Macromol. Sci. C. 1975. V. 13. № 1. P. 1.

112. *Sauer J.A.* // Polym. Eng Sci. 1977. V. 17. № 3. P. 150.

113. *Олейник Э.Ф., Руднев С.Н., Саламатина О.Б.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 1. С. 135.

114. *Kambour R.P., Kopp R.W.* // J. Polym. Sci. A-2. 1969. V. 7. P. 183.

115. *Wool R.P., Oconnor K.M.* // Polym. Eng Sci. 1981. V. 21. № 14. P. 970.

116. *Berger L.L., Sauer B.B.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 8. P. 2096.

117. *Yang A.S.M., Kramer E.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1985. V. 23. P. 1353.

118. *Kajiama T., Tanaka K., Takahara A.* // Proc. Jpn Acad. B. 1997. V. 73. № 7. P. 132.

119. *Kadjiyama T., Tanaka K., Takahara A.* // Macromol. Symp. 1997. V. 118. P. 677.

120. Structural and Mechanical Behavior of Glassy Polymers / Ed. by Arzhakov M.S., Arzhakov S.A., Zaikov G.E. New York: Nova Science, 1997.

121. *Волынский А.Л., Кечекьян А.С., Гроховская Т.Е., Люлевич В.В., Баженов С.Л., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 615.

122. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф.* // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 5. С. 644.

123. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 449.

124. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Люлевич В.В., Ярышева Л.М., Большакова А.В., Кечекьян А.С., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 247.

125. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. С. 2005. Т. 47. № 7. С. 1332.

126. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* Структурная самоорганизация аморфных полимеров. М.: Физматлит, 2005.

127. *Волынский А.Л., Ефимов А.В., Гроховская Т.Е., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 47. № 7. С. 1158.

128. *Volynskii A.L., Bakeev N.F.* Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam; New York: Elsevier, 1996. P. 410.

129. *Кечекьян А.С., Родионова Ю.А., Баженов С.Л.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 255.

Structural Aspects of Physical Aging of Polymer Glasses

A. L. Volynskii, A. V. Efimov, and N. F. Bakeev

Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia
e-mail: volynskii@mail.ru

Abstract—Published data concerning the problem of physical aging of glassy polymers are surveyed. Basic attention is given to analysis of structural rearrangements that accompany physical aging of glassy polymers. The processes of aging (spontaneous change in the properties of polymer glasses during the storage at a temperature below the glass transition temperature) can be classified into two categories. First, the aging of undeformed polymer glasses and, second, the mechanical stress-induced aging of a polymer. It is shown that, in the former case, the processes occur throughout the entire body of the polymer and, in the latter case, the aging processes is concentrated in microscopic zones (shear bands) that emerge during polymer deformation. The current concepts of aging of polymer glasses are discussed.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия С, 2007, том 49, № 7, с. 1344–1356

УДК 541.64:539.3:532.73

СОВМЕСТИМОСТЬ КОМПОНЕНТОВ КАУЧУКСОДЕРЖАЩИХ СМЕСЕЙ И РАСТВОРОВ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ И В МЕХАНИЧЕСКОМ ПОЛЕ[1]

© 2007 г. Е. В. Русинова

Уральский государственный университет
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Обобщены и проанализированы экспериментальные результаты выполненных за последние 50 лет исследований совместимости компонентов каучуксодержащих смесей и растворов в статических условиях и при наложении деформирования. Приведены фазовые диаграммы систем полимер–полимер и полимер–полимер–растворитель. Рассмотрены причины фазового разделения систем. Проведено сопоставление фазовых диаграмм с химическим строением макромолекул смешиваемых полимеров. Обсуждены изменение температур фазового разделения систем при сдвиговом деформировании, а также инверсия влияния механического поля на растворимость компонентов: улучшение растворимости при малых скоростях деформирования и ухудшение – при больших.

ВВЕДЕНИЕ

Под совместимостью полимеров, оцениваемой по фазовым диаграммам, понимают их взаимную растворимость [1]. Анализу этой проблемы посвящено много исследований [2–15]. Однако, как правило, в опубликованных работах рассматриваются системы, не возмущенные внешним полем, например механическим, хотя при эксплуатации и переработке смеси и растворы смесей подвергаются деформациям сдвига, растяжения, сжатия и т.д. Деформирование приводит к существенному изменению структуры систем. Наряду с этим могут происходить фазовые переходы, которые при этих же температурах и концентрациях в статических условиях не реализуются. Смещение бинодалей и кривых ликвидуса растворов полимеров в механическом поле было предсказано С.Я. Френкелем [16]. Экспериментальному изучению и теоретическому рассмотрению фазовых переходов в деформируемых растворах индивидуальных полимеров посвящено большое количество работ, обобщенных в обзорах [17–21]. В настоящее время для систем полимер–растворитель выявлены основные закономерности влияния гибкости цепи, ММ и концентрации полимера, типа фазового разделения, соотношения поверхностных энергий компонентов, напряжения и скорости сдвига на взаимную растворимость компонентов в условиях деформирования. Показано, что напряжение сдвига является параметром состояния (как температура и концентрация), определяющим положение пограничных кривых: бинодалей и кривых ликвидуса систем. Установлена взаимосвязь между макроявлением – смещением в сдвиговом и растягивающем полях пограничных кривых и микроявлением – изменением размеров макромолекул в деформируемых системах.

Сведения о взаимной растворимости каучуков в статических условиях часто противоречивы. Например, изучению совместимости полиизопрена и полибутадиена посвящен ряд работ [22–25]. Однако нет единого мнения относительно фазового состава смесей этих каучуков. Авторы [23] полагают, что в области низких температур смеси однофазны, а в работах [22, 24, 25] приводятся данные о несовместимости полиизопрена с полибутадиеном. Сведения о совместимости каучуков в динамических условиях практически отсутствуют. Так, до 2000 года было изучено влияние деформирования на фазовое состояние только для двух тройных систем: ПС–полиизопрен–толуол [26], ПС–ПБ–диоктилфталат [27–31]. Вместе с тем практическую значимость подобной инфор-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Американского фонда гражданских исследований и развития CRDF (грант EK-005-XI).

E-mail: elena.rusiniva@usu.ru (Русинова Елена Витальевна).

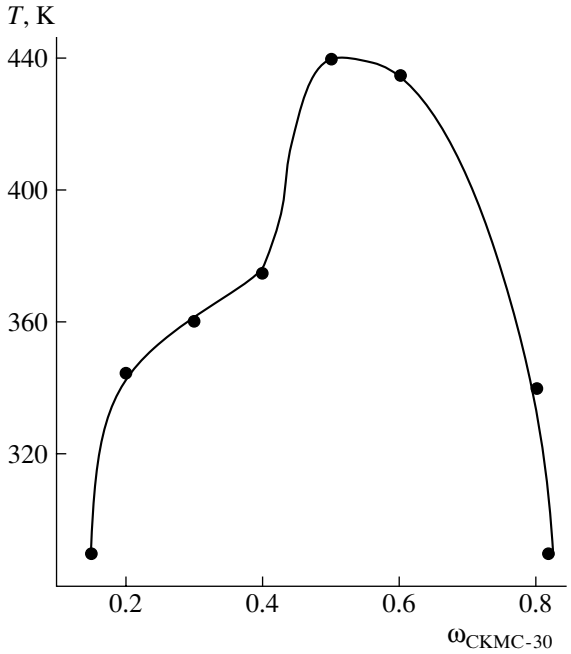


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы СКМС-30 ($M_\eta = 7 \times 10^5$)–СКИ-3 ($M_\eta = 6 \times 10^5$).

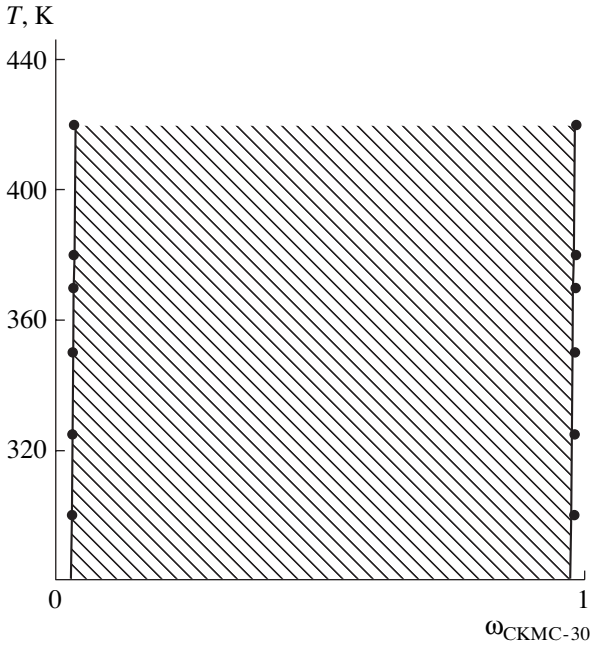


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы СКМС-30 ($M_\eta = 7 \times 10^5$)–СКЭПТ ($M \sim 10^5$).

мации трудно переоценить, поскольку регулируемое механическим воздействием смещение фазовой диаграммы смесей частично совместимых полимеров, а также растворов смесей открывает возможность создания материалов с контролируемой, негомогенной микро- и наноструктурой.

В настоящей работе обобщены и проанализированы результаты исследований совместимости компонентов каучуксодержащих смесей и растворов в статических и динамических условиях. Рассматриваются также взаимосвязь совместимости компонентов с их химическим строением и причины фазового распада систем.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СМЕСЯХ КАУЧУКОВ

Фазовые диаграммы смесей каучуков в статических условиях

В табл. 1 приведены результаты исследования фазового равновесия полимерных смесей, содержащих эластомеры. Спинодали смесей, содержащих каучук, определены для систем ПИБ–ПС [16, 36, 38], полиизопрен–ПС [38]. Для большинства смесей эластомеров наблюдается ВКТР, т.е. системы расслаиваются при охлаждении. При этом практически во всех работах исследования проведены для смесей олигомеров с $M \sim 10^2$–10^3.

В последнее время построены фазовые диаграммы смесей полимеров с ММ компонентов, равной ~10^5: СКМС-30–СКИ-3, СКМС-30–СКЭПТ, СКИ-3–СКД [62–64] и ПБ–полихлоропрен (**ПХП**) [65]. Фазовая диаграмма системы СКМС-30–СКИ-3 дана на рис. 1 [62]. Эта система обладает ВКТР 437 K. На рис. 2 представлена фазовая диаграмма системы СКМС-30–СКЭПТ [62]. В широком диапазоне составов и температур указанные полимеры несовместимы. ВКТР находится в области очень высоких температур и практически не достигается. Аналогичные фазовые диаграммы были построены для ряда других систем [5, 6]. Полученные результаты согласуются с данными о зависимости средней удельной энергии Гиббса смешения Δg_x СКМС-30 и СКЭПТ от состава композиции [62]. Обнаруженный для широкого диапазона составов выпуклый кверху участок, для которого $\partial^2 \Delta g_x / \partial \omega_2^2 < 0$, отвечает абсолютно неустойчивой системе, расслаивающейся на две фазы [1, 66]. Из-за большой вязкости системы макрорасслаивание не происходит, и образуются микрогетерогенные коллоидные системы [4, 22]. Такой тип зависимо-

Таблица 1. Результаты исследования фазовых переходов в смесях эластомеров

Полимер 1	Полимер 2	Тип КТР	Литература
ПБ	Полиизопрен	НКТР	[32]
ПБ	СКС-45	НКТР > ВКТР	[33, 34]
ПИБ	ППГ	ВКТР	[35]
ПИБ	ПС	ВКТР	[16, 36–38]
Полиизопрен	ПС	ВКТР	[39, 40]
ПБ	ППГ	ВКТР	[41]
ПИБ	ПДМС	ВКТР	[15, 42]
ПИБ	ПЭ	НКТР	[43]
Полиизопрен	ПЭ	ВКТР	[44]
НК	СКД	НКТР	[23]
СКЭП	Фторкаучук	ВКТР	[45]
ПИБ	ПС	ВКТР	[16]
ПБ с концевыми группами НО	ЭД-20	ВКТР	[46, 47]
ПБ с концевыми группами НООС	ЭД-20	ВКТР	[46, 47]
ПДМС	ППГ диацетат	ВКТР	[48]
ПДМС	ППГ	ВКТР	[48, 49]
СКС-30	*цис*-ПБ	ВКТР	[50]
СКЭПТ	Фторкаучук	ВКТР	[23]
НК	СКД	ВКТР	[23]
ПХП	СКН-10	ВКТР	[51]
ПХП	СКН-18	ВКТР	[51, 52]
ПХП	СКН-30	ВКТР	[51, 52]
ПХП	СКН-40	ВКТР	[51, 52]
ПБ	СКС	ВКТР	[53, 54]
ПБ	ПБ дейтерированный	ВКТР	[55]
ПБ	СКС-45	НКТР > ВКТР	[56]
Полибутен	Сополимер α-метилстирола с винилтолуолом	ВКТР	[57]
ПБ	ПС	ВКТР	[54, 58, 59]
Полиизопрен хлорированный	СЭВА	НКТР	[60]
СКМС-30	ПС	ВКТР	[61]

Примечание. ППГ – полипропиленгликоль, СКЭПТ – синтетический каучук этиленпропиленовый тройной, СКН – синтетический каучук нитрильный, СЭВА – сополимер этилена и винилацетата, СКМС – синтетический каучук метилстирольный.

сти энергии Гиббса от состава наблюдается для многих смесей полимеров, в том числе для смесей каучуков [63, 67]. Отрицательные значения энергии Гиббса при наличии двухфазной структуры смесей связывают [4, 5] с сегментальной взаимной растворимостью полимеров и образованием высокоразвитого переходного слоя. По-видимому, аналогичное явление имеет место и для смесей СКИ-3–СКМС-30.

Бинодаль и спинодаль системы СКИ-3–СКД показаны на рис. 3 [63]. Система обладает ВКТР, равной 353 K. Узкая область гетерогенности связана, вероятно, с наличием больших межфазных слоев, определенных для данной системы [22]. Области между бинодалью и спинодалью отвечают метастабильным состояниям системы. Внутри спинодали система полностью неустойчива к фазовому разделению. Это подтверждается элек-

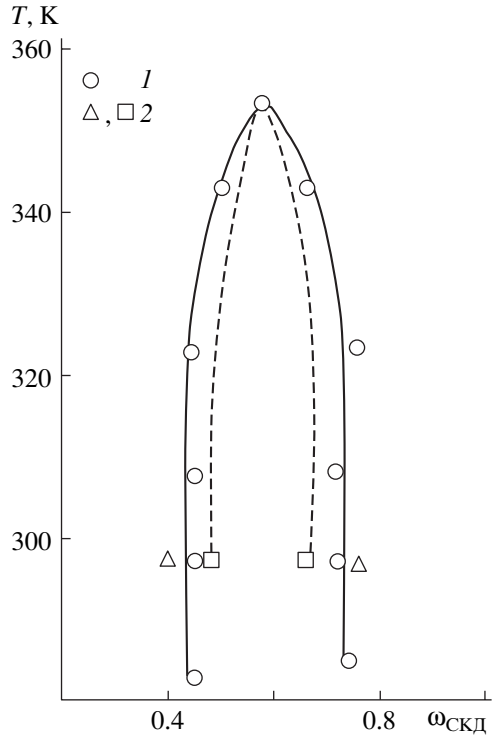


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы СКИ-3 (M_η = = 1.3×10^6)–СКД ($M_\eta = 2.2 \times 10^5$). *1* – определено рефрактометрическим методом, *2* – определено по данным $\Delta g - \omega_2$.

тронно-микроскопическими исследованиями, доказывающими наличие двухфазной структуры смесей СКИ-3–СКД [22]. Для этой системы характерна сегментальная взаимная растворимость, о наличии которой свидетельствуют отрицательные значения Δg_x [63]. Вследствие этого на межфазной границе образуется высокоразвитый переходный слой, обнаруженный методом радиотермолюминесценции [22]. Из фазовых диаграмм (рис. 1–3) следует, что метилстирольный каучук лучше совмещается с изопреновым, чем с этилен-пропиленовым каучуком. Наибольшее взаимодействие наблюдается для СКИ-3 с СКД, которые являются ближайшими гомологами (звенья макромолекул отличаются только на CH_2-группу).

На рис. 4 приведены фазовые диаграммы систем НЦ–СКН-18, НЦ–СКН-26, НЦ–СКН-40 [67]. В изученном диапазоне температур и составов НЦ и СКН-18 несовместимы. Системы НЦ–СКН-26 и НЦ–СКН-40 расслаиваются при охлаждении, т.е. являются системами с ВКТР. Значения ВКТР составили 353 K для смеси НЦ–СКН-26 и 283 K для системы НЦ–СКН-40. Таким обра-

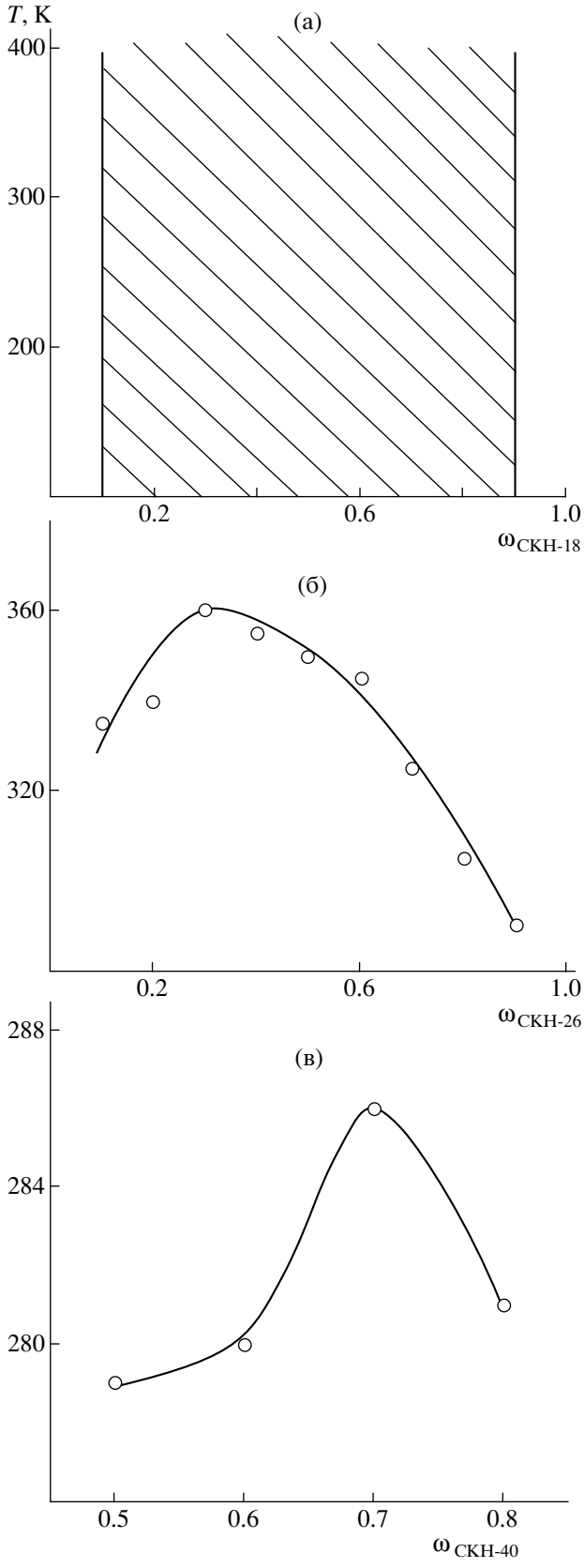


Рис. 4. Фазовые диаграммы систем НЦ ($M_\eta = 3 \times$ $\times 10^5$) с СКН-18 ($M_\eta = 2 \times 10^5$) (а), СКН-26 (M_η = = 2×10^6) (б) и СКН-40 ($M_\eta = 2 \times 10^5$) (в).

Таблица 2. Результаты исследования фазового равновесия систем полимер–полимер–растворитель

Полимер 1	Полимер 2	Растворитель	Литература
Цис-1,4-ПБ	СКС-45	Толуол	[33]
НК	ПММА	Бензол	[74]
НК	ПММА	Бутилацетат	[74]
ПБ	ПС	CCl_4	[75–82]
ПИБ	ПДМС	CCl_4	[75]
ПБ	ПС	Стирол	[83, 84]
СКЭП	ПС	Стирол	[84]
ПБ	ПС	Тетрагидрофуран	[85]
ПИБ	ПС	Толуол	[86]
ПБ	ПС	Тетралин	[79–82, 87]
ПИБ	ПДМС	Фенетол	[87]
ПБ	ПС	Толуол	[77, 78, 88]
ПБ	ПС	Бензол	[77–79, 89]
ПДМС	ПА	Хлороформ	[6]
Полиизопрен	ПС	Бензол	[6]

зом, увеличение содержания акрилонитрильных звеньев в сополимере приводит к улучшению его совместимости с НЦ, что проявляется в расширении области совместимости полимеров и понижении ВКТР. С ростом содержания полярных нитрильных групп в каучуке увеличивается его полярность. Этим обусловлено улучшение взаимодействия СКН с полярным полимером НЦ. Полученные результаты подтверждаются данными об энергии Гиббса смешения для этих систем [67]. Улучшение совместимости нитрильного каучука с НЦ способствует не только понижению ВКТР, но и увеличению критической концентрации. Следовательно, чем лучше компонент 2 взаимодействует с компонентом 1, тем больше его нужно добавить для заметного повышения температуры фазового разделения. Аналогичное явление известно для систем полимер–растворитель [1, 5, 6, 18].

В работе [65] методом электронно-зондового рентгеноспектрального анализа построена фазовая диаграмма (бинодаль и спинодаль) системы ПБ–ПХП с ВКТР, которая лежит в области термодеструкции обоих полимеров. ПБ и ПХП частично растворимы друг в друге: растворимость ПБ в ПХП и ПХП в ПБ равна 4–10%. Величина параметра χ составляет ~0.003. Фазовые диаграммы каучуксодержащих систем с ВКТР приведены для систем СКМС-30–ПС [68, 69], ПЭ–ПДМС [70], фенолформальдегидный олигомер–СКН [71], ПВХ–СКН [72], ПЭ–ПДМС, ПДМС–полидиэтилсилоксан, ПС–СКС, ПХП–СКН-18 [73]. Для всех систем обнаружено увеличение области гетерогенности и повышение ВКТР с ростом ММ компонентов.

Фазовые переходы в деформируемых смесях каучуков

До настоящего времени изучены только три системы полимер–полимер, содержащие каучук. В работах [74, 75] методом неупругого рассеяния света исследован молекулярный механизм гомогенизации системы ПБ–СКС (ВКТР выше 400°C), вызванной одноосным сжатием. Было показано, что размер флуктуаций концентрации в направлении, параллельном оси сжатия, уменьшается, а в перпендикулярном направлении – увеличивается. В целом механическое воздействие приводит к уменьшению флуктуаций концентрации, и мутные пленки становятся прозрачными. Система ПС–ПИБ с ВКТР была изучена в работах [76, 77], где авторы обнаружили обратимую гомогенизацию смесей в сдвиговом поле.

В работе [78] исследовано влияние осциллирующего сдвигового деформирования в диапазоне угловых частот 0.6–6.3 рад/с на распад смесей ПБ с ПИ. Методом рассеяния света обнаружен спинодальный распад при 0.63 рад/с. При этом структурные образования деформируются в соответствии с приложенным напряжением и их размер увеличивается с временем.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СИСТЕМАХ ПОЛИМЕР 1–ПОЛИМЕР 2–РАСТВОРИТЕЛЬ

Фазовые диаграммы систем в статических условиях

В табл. 2 приведены результаты изучения фазового равновесия растворов смесей полимеров, содержащих каучук [33, 79–94]. В большинстве указанных работ исследования проведены в узкой области температур, близких к 298 K. В последнее время в широком диапазоне температур изучены фазовые переходы в растворах смесей СКМС, СКН и СКИ-3 [95–97], ПС с ПБ [98]. Для растворов индивидуальных каучуков характерна НКТР, лежащая в области температур выше тем-

пературы кипения растворителя. Впервые бинодали такого рода наблюдали в работе [99], а позже – в работах [100–104]. Фазовый распад систем при нагревании вызван разностью коэффициентов термического расширения полимера и растворителя [1, 104].

На рис. 5а приведены пограничные кривые системы СКН-18–этилацетат с разным содержанием СКМС-10. Система расслаивается как при охлаждении, так и при нагревании. При этом добавление метилстирольного каучука по-разному сказывается на взаимодействии СКН и этилацетата в области высоких и низких температур. Фазовое поведение тройной системы при нагревании описывается практически той же кривой, что и для бинарной системы СКН-18–этилацетат. Обнаруженное явление связано с тем, что добавление СКМС-10 не приводит к существенному изменению коэффициента объемного термического расширения полимерного компонента в системе. Появление широкой области гетерогенности при низких температурах обусловлено тем, что макромолекулы добавляемого полимера СКМС-10 практически неполярны и поэтому плохо взаимодействуют с полярными молекулами этилацетата. Чем выше содержание СКМС-10, тем шире область гетерогенности системы.

Пограничные кривые системы СКН-18–СКМС-10–этилацетат с небольшим содержанием СКН-18 представлены на рис. 5б. Добавление 1% СКН-18 способствует заметному увеличению области гетерогенности в системе. Такое же явление обнаружено в работе [105] для системы ПС–(сополимер стирол–акрилонитрила)–толуол. При этом существенно изменяются температуры фазового разделения $T_{ф.р}$ как при высоких, так и при низких температурах. Фазовая диаграмма этой тройной системы может быть отнесена к типу диаграмм “песочные часы” [5]. Аналогичные фазовые диаграммы обнаружены для системы СКН-26–этилацетат с разными добавками СКМС-10, расслаивающейся как при нагревании, так и при охлаждении.

На рис. 6 приведены пограничные кривые системы (СКИ : СКД = 1 : 1 мас. ч.)–(толуол : этилацетат = 1 : 4 об. ч.). Растворы смесей этих каучуков расслаиваются при охлаждении и нагревании (НКТР 413 K). Причины фазового разделения данной системы те же, что и для систем СКН–

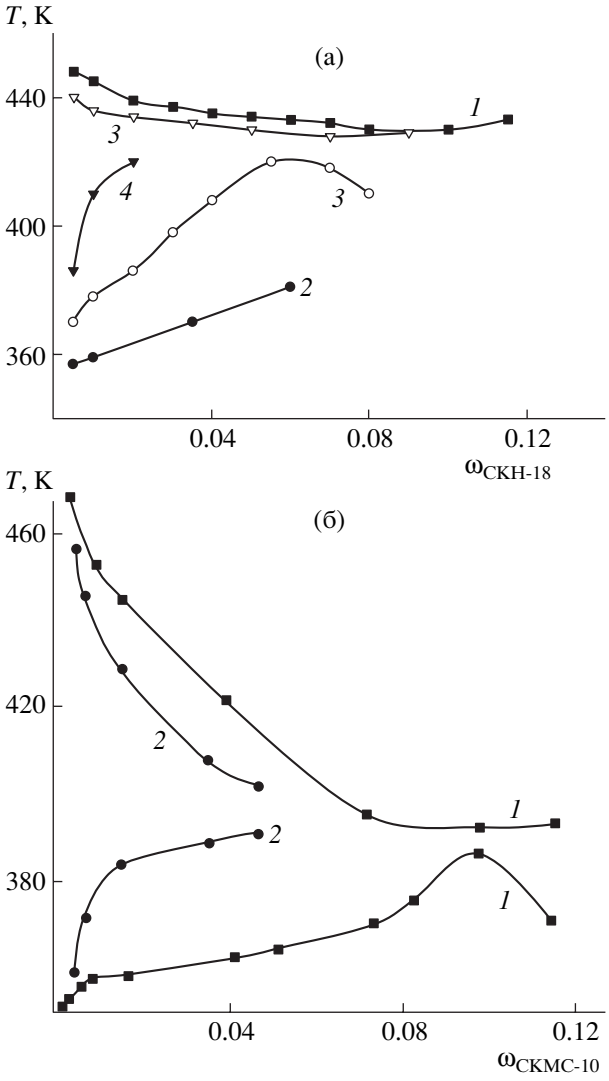


Рис. 5. Пограничные кривые систем СКН-18 ($M_\eta = 8.4 \times 10^5$)–СКМС-10 ($M_\eta = 1.0 \times 10^5$)–этилацетат с разным содержанием СКМС-10 (а) и СКН-18 (б). а: [СКМС-10] = 0 (*1*), 0.5 (*2*), 1.0 (*3*) и 1.25 мас. % (*4*); б: [СКН-18] = 0 (*1*) и 1.0 мас. % (*2*).

СКМС–этилацетат. Добавление СКИ в растворы СКД приводит к увеличению ВКТР и уменьшению НКТР. Фазовые диаграммы системы ПС–ПБ–толуол [98] представлены на рис. 7. С понижением температуры область гетерогенности увеличивается, что свидетельствует об ухудшении взаимодействия компонентов.

Фазовые переходы в деформируемых растворах смесей каучуков

Улучшение совместимости каучука с ПС при течении обнаружено в работе [26] для системы ПС–полиизопрен–декалин. Было показано, что

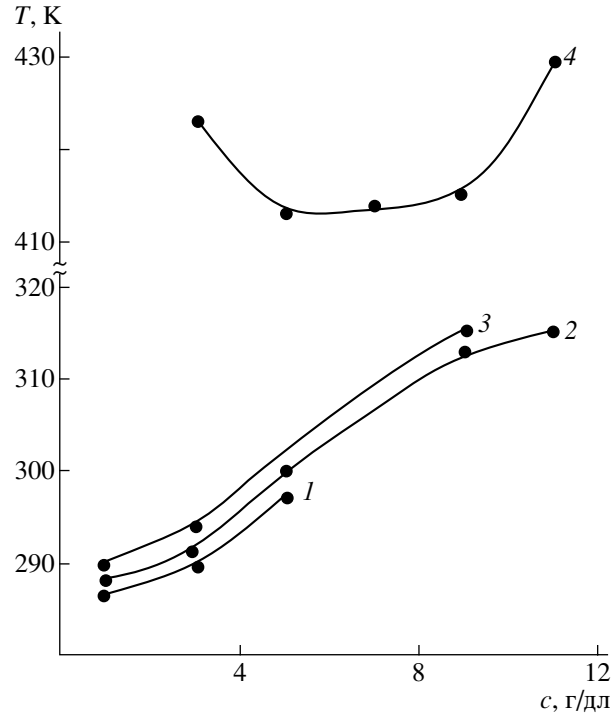


Рис. 6. Пограничные кривые систем СКИ-3 ($M_\eta = 1.3 \times 10^6$)–СКД ($M_\eta = 2.2 \times 10^5$) (1 : 1 мас. ч.)–толуол : этилацетат (1 : 4 об. ч.). $\dot\gamma$ = 150 (*1*), 0 (*2*, *4*) и 670 $с^{-1}$ (*3*).

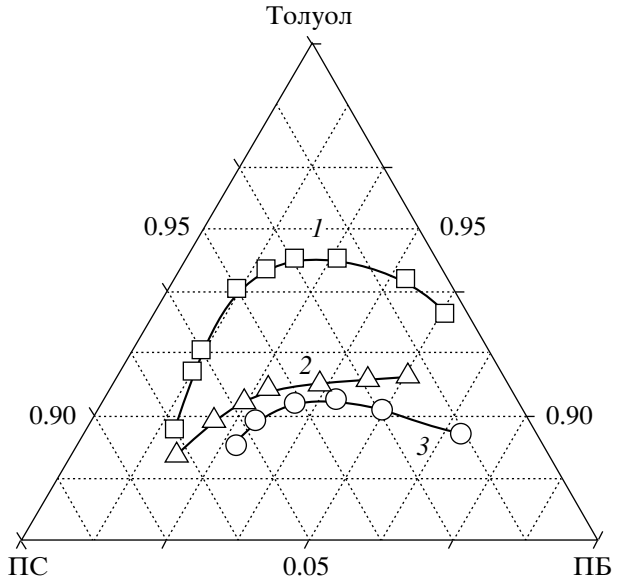


Рис. 7. Фазовые диаграммы системы ПС-1 (M_w = = 3.0 × 10^5)–ПБ-1 (M_η = 2.2 × 10^5)–толуол. T = = 298–373 (*1*), 387 (*2*) и 398 K (*3*).

взаимная растворимость полимеров при деформировании в несколько раз больше, чем в статических условиях.

Гомогенизация при течении тройной расслаивающейся при охлаждении системы ПС–ПБ–диоктилфталат обнаружена методом малоуглового рассеяния света в работах [29, 30]. Установлено, что понижение $T_{ф.р}$ связано со скоростью сдвига $\dot\gamma$ в диапазоне 6–1300 $с^{-1}$ соотношением

$$\frac{\Delta T}{T_{ф.р(стат.)}} = (2.6 \pm 0.6) \times 10^{-3} \dot\gamma^{0.50 + 0.09}$$

Улучшение растворимости компонентов объясняется тем, что механическое поле подавляет флуктуации концентрации и разрушает зародыши новой фазы.

В работе [106] методом рассеяния света обнаружена гомогенизация системы ПС–ПБ–диоктилфталат при течении со скоростью выше некоторой критической скорости сдвига $\dot\gamma_{кр}$. После прекращения деформирования система снова распадалась на фазы. При температурах, близких к температурам помутнения, образование зародышей новых фаз не наблюдалось до 22 ч после уменьшения скорости сдвига ниже $\dot\gamma_{кр}$. Следовательно, был обнаружен гистерезисный эффект, обязанный медленным процессам упорядочения. Упорядочение, обусловленное падением напряжения, требует гораздо большего времени, чем гомогенизация, вызванная увеличением скорости сдвига. Обнаружено, что инкубационный период вначале возрастает с $\dot\gamma$, а потом уменьшается, что связано, по-видимому, с разным механизмом фазового распада при малых и больших скоростях сдвига.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов изучена система дейтерированный ПС–ПБ–диоктилфталат в диапазоне $\dot\gamma$ = 0–600 $с^{-1}$ [107]. Капли новой фазы разрушаются при сдвиге, что приводит к понижению температуры спинодали $T_{сп}$ более чем на 20 K.

Эта же система методом малоуглового рассеяния света была изучена в работе [108]. Обнаружено, что флуктуации концентрации растут со временем сдвигового деформирования в направлении течения, а угол их ориентации уменьшается от 45° относительно направления течения до постоянной величины, зависящей от скорости сдви-

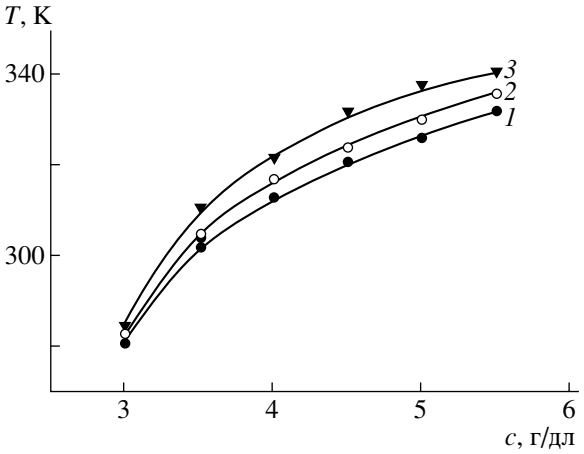


Рис. 8. Пограничные кривые системы СКМС-30 ($M_\eta = 7.0 \times 10^5$)/СКИ-3 ($M_\eta = 1.3 \times 10^6$) (1 : 1)–толуол/этилацетат. $\dot{\gamma} = 0$ (*1*), 196 (*2*) и 540 $с^{-1}$ (*3*).

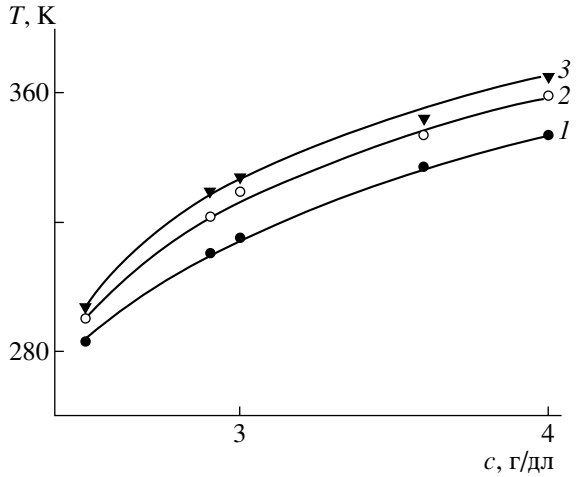


Рис. 9. Пограничные кривые системы СКМС-30 ($M_\eta = 7.0 \times 10^5$)/СКЭПТ ($M \sim 10^5$) (1 : 2)–толуол. $\dot{\gamma} = 0$ (*1*), 196 (*2*) и 540 $с^{-1}$ (*3*).

га. Изучая дихроизм рассеянного света, авторы работы [31] исследовали структурную динамику вызванных течением флуктуаций концентраций для раствора смеси полимеров, близкого по составу к критическому. Было показано, что при наложении осциллирующего сдвигового течения с малой амплитудой колебаний поведение флуктуаций концентраций определяется одним временем релаксации, которое можно рассчитать по данным о дихроизме рассеянного света.

На рис. 8 приведены определенные в статических условиях и в сдвиговом поле пограничные кривые системы СКМС-30–СКИ-3 (при соотношении 1 : 1)–смешанный растворитель толуол : этилацетат в соотношении 1 : 4 об. ч. [109]. Растворы каучуков в смешанном растворителе расслаиваются при охлаждении, что обусловлено разной полярностью молекул компонентов. Деформирование приводит к повышению $T_{ф.р}$, тем большему, чем выше скорость сдвига. Это свидетельствует об ухудшении растворимости компонентов. Обнаруженное явление связывают [18–21] с эффектом разворачивания макромолекулярных клубков при деформировании и ориентацией цепей по направлению течения.

Концентрационная зависимость разности $T_{ф.р}$ растворов в динамических и статических условиях ΔT описывается кривой с максимумом, как и для растворов индивидуальных полимеров [19]. Увеличение ΔT с ростом концентрации полимеров обусловлено образованием флуктуационной сетки зацеплений, которая еще не затрудняет протекания ориентационных процессов. В данном случае взаимодействие между макромолекулами велико, и гидродинамическое поле существенно влияет на $T_{ф.р}$ и ΔT. При последующем повышении концентрации увеличение густоты сетки начинает препятствовать протеканию ориентационных процессов. Это ослабляет влияние механического поля на фазовые переходы. Следовательно, величина ΔT уменьшается, но остается больше нуля.

Фазовые переходы в деформируемых растворах смесей СКМС-30–СКЭПТ в толуоле изучены в работе [109] (рис. 9). Деформирование вызывает ухудшение растворимости каучуков, что проявляется в существенном повышении $T_{ф.р}$ (до 20 K). Расширение области гетерогенности связано с протеканием ориентационных процессов. Концентрационная зависимость ΔT описывается, как и для системы СКМС–СКИ–растворитель, кривой с максимумом, что обусловлено образованием в растворах флуктуационной сетки зацеплений. Ухудшение растворимости полимеров при течении обнаружено и для системы ПС–ПБ–толуол [98].

Для системы (СКМС-10–СКН-18)–этилацетат наблюдается инверсия влияния деформирования на фазовые переходы (рис. 10) [96]. При малых скоростях сдвига растворимость улучшается и $\Delta T < 0$, при больших – растворимость ухудшается и $\Delta T > 0$. Аналогичное явление известно для си-

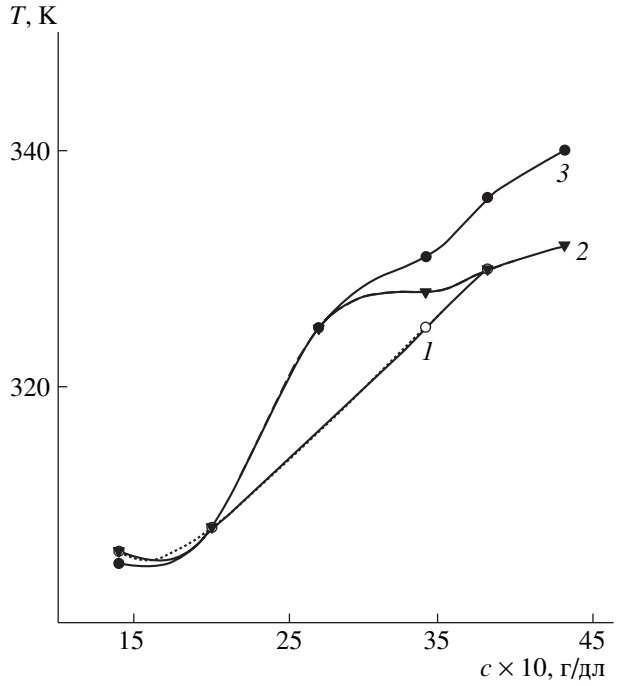


Рис. 10. Пограничные кривые системы СКМС-10 ($M_\eta = 1.0 \times 10^5$)/СКН-18 ($M_\eta = 8.4 \times 10^5$)–этилацетат. $\dot{\gamma}$ = 120 (*1*), 0 (*2*) и 410 $с^{-1}$ (*3*).

стем полимер–растворитель [19] и связано с протеканием в системе двух противоположно направленных процессов: разрушением зародышей новой фазы механическим полем, что приводит к улучшению растворимости (понижению $T_{ф.р}$), и разворачиванием макромолекулярных клубков и ориентацией цепей по направлению течения, что ухудшает растворимость компонентов ($T_{ф.р}$ повышается). По-видимому, при малых скоростях сдвига преобладает первый фактор, а при больших – второй.

На рис. 6 приведены пограничные кривые системы (СКИ–СКД–(толуол : этилацетат = 1 : 4 об. ч.) [96], которая расслаивается как при охлаждении, так и при нагревании (НКТР 413 K). Для этой системы, как и для системы (СКМС-10 : СКН-18 = = 1 : 1 мас. ч.)–этилацетат, при малых скоростях сдвига растворимость улучшается и $\Delta T < 0$, при больших – растворимость ухудшается и $\Delta T > 0$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как следует из приведенных данных, для 80 содержащих каучук бинарных и тройных систем наблюдается фазовая диаграмма с ВКТР, только для одной системы известны сведения о диаграмме с НКТР, а для двух систем полимер–полимер приводятся фазовые диаграммы с НКТР > ВКТР. Следовательно, совместимость каучуков в смесях и растворах в широком диапазоне температур при нагревании, как правило, возрастает. При этом в смесях наблюдается очень сильная зависимость ВКТР от ММ компонентов. Рассчитанная по экспериментальным данным величина ΔВКТР/ΔM составляет 25 (система полиизопрен–ПС), 40 (ПИБ–ПС), 30 (ПИБ–ПДМС) K/100 дальтон в диапазоне ММ полимеров 10^2–10^4.

Для тройных систем полимер 1–полимер 2–растворитель в области очень высоких температур (выше температуры кипения растворителя) может реализоваться и НКТР. Причина фазового распада таких систем при высоких температурах заключается в различии коэффициентов объемного термического расширения α компонентов. Для растворителя величина α примерно на порядок больше, чем для полимеров. Поэтому при нагревании полимерные компоненты увеличиваются в объеме значительно в меньшей степени, чем растворитель, что является причиной фазового распада системы при высоких температурах.

Обращает на себя внимание факт очень сильной зависимости совместимости полимеров в растворах от соотношения компонентов. Добавка небольшого (~1%) количества второго компонента в раствор первого может приводить к повышению ВКТР на десятки градусов.

Термодинамическая устойчивость полимерных систем определяется не только температурой и концентрацией компонентов, но и механическим воздействием, а именно, напряжением (скоростью) деформирования (сдвига, сжатия и т.д.). Термодинамический аспект этого явления заключается в смещении бинодалей деформируемых растворов и смесей полимеров и в изменении критических температур растворения. Влияние механического поля на термодинамическую устойчивость полимерных систем обусловлено (по С.Я. Френкелю) “перекачиванием энергии поля во внутреннюю энергию цепей”, т.е. запасанием энергии вследствие разворачивания макромолекулярных клубков и ориентации цепей, приводящих к уменьшению энтропии системы и к ухудшению взаимодействия между компонентами. Это проявляется в повышении ВКТР систем

(величина ΔT может составлять 10–30 K). Однако деформирование может приводить к разрушению зародышей новой фазы, что выражается в улучшении растворимости компонентов и понижении ВКТР. Роль этого процесса тем больше, чем меньше поверхностная энергия зародышей новой фазы. Величины поверхностной энергии между зародышами новых фаз при распаде смесей полимеров и растворов смесей очень малы [110], что обусловливает улучшение совместимости полимеров при деформировании. В общем случае для систем с аморфным расслаиванием следует ожидать инверсии влияния механического поля на взаимную растворимость компонентов.

Концентрационная зависимость величины ΔT для деформируемых растворов смесей полимеров описывается в общем случае кривой с максимумом. Увеличение ΔT с повышением концентрации полимеров связано с образованием флуктуационной сетки зацеплений, которая еще не затрудняет протекание ориентационных процессов. В этом случае взаимодействие между макромолекулами велико и гидродинамическое поле существенно влияет на температуру фазового разделения. Дальнейший рост концентрации полимеров в системе приводит к увеличению густоты сетки, что препятствует протеканию ориентационных процессов в системе и ослабляет влияние механического поля на ее фазовое поведение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
2. *Тагер А.А., Блинов В.С.* // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 6. С. 1004.
3. *Nishi T.* // CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 1985. V. 12. № 4. P. 329.
4. *Кулезнев В.Н.* Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
5. *Нестеров А.Е., Липатов Ю.С.* Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1984.
6. *Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М.* Диаграммы фазовых состояний полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
7. *Мэнсон Дж., Сперлинг Л.* Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979. С. 60.
8. *Olabisi O., Robeson L.M., Shaw M.T.* Polymer–Polymer Miscibility. New York; London; Toronto; Sydney; San Francisco: Acad. Press, 1979.
9. Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С.М. М.: Мир, 1981.
10. *Krause S.* // Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. 1972. V. 7. P. 251.
11. *Кулезнев В.Н., Крохина Л.С.* // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 7. С. 1278.
12. *McMaster L.P.* // Macromolecules. 1973. V. 3. № 4. P. 760.
13. *Patterson D., Robard A.* // Macromolecules. 1978. V. 11. № 3. P. 690.
14. *Paul D.R., Baropw J.W.* // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. 1980. V. 18. P. 109.
15. *Nishi T.* // J. Macromol. Sci., Phys. 1980. V. 17. № 3. P. 517.
16. *Frenkel S.* // Pure Appl. Chem. 1974. V. 38. № 1. P. 117.
17. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. Малкина А.Я., Папкова С.П. М.: Химия, 1980.
18. *Вшивков С.А., Русинова Е.В.* Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2001.
19. *Вшивков С.А., Куличихин С.Г., Русинова Е.В.* // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 3. С. 266.
20. *Малкин А.Я., Куличихин С.Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 2. С. 362.
21. *Вшивков С.А., Русинова Е.В., Сафронов А.П., Зарудко И.В., Надольский А.Л.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 8. С. 1397.
22. *Мельникова О.Л., Кулезнев В.Н., Аулов В.А., Клыкова В.Д.* // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 12. С. 903.
23. *Кириллова Т.М., Тагер А.А., Френкель Р.Ш.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1584.
24. *Адамова Л.В., Корнякова Т.Ю., Тагер А.А., Тюкова И.С., Шершнев В.А., Шундрина И.К., Юловская В.Д.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1362.

25. *Марей А.И., Сидорович Е.А.* // Механика полимеров. 1965. № 5. С. 85.

26. *Кулезнев В.Н., Кандырин Л.Б.* // Коллоид. журн. 1969. Т. 31. № 2. С. 245.

27. *Fujioka K.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 2. P. 717.

28. *Dean W.* // Polymer. 1992. V. 33. № 12. P. 4635.

29. *Takebe T., Sawaoka R., Hashimoto T.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 91. № 7. P. 4369.

30. *Takebe T., Hashimoto T.* // Polym. Commun. 1988. V. 29. № 8. P. 227.

31. *Nakatani A.J., Kim H., Takahashi G., Han C.C.* // Polym. Commun. 1989. V. 30. № 5. P. 143.

32. *Trask C.A., Roland C.M.* // Polym. Commun. 1988. V. 29. № 11. P. 332.

33. *Inone T., Ougizawa T.* // J. Macromol. Sci., Chem. 1989. V. 26. № 1. P. 147.

34. *Ougizawa T., Inone T., Kammer H.W.* // Macromolecules. 1985. V. 18. № 10. P. 2089.

35. *Wolf B.A., Blaum G.* // Ber. Bunsenges phys. Chem. 1977. B. 81. № 10. S. 991.

36. *Koningsveld R., Kleintjens L.A.* // Brit. Polym. J. 1977. V. 9. № 3. P. 212.

37. *Wolf B.A., Blaum G.* // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1977. № 61. P. 251.

38. *Onclin M.H., Kleintjens L.A., Koningsveld R.* // Brit. Polym. J. 1980. V. 12. № 4. P. 221.

39. *McIntyre D., Rounds N., Campos-Lopez E.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1969. V. 10. № 2. P. 531.

40. *Koningsveld R., Kleintjens L.A., Schoffeleers H.M.* // Pure Appl. Chem. 1974. V. 39. № 1–2. P. 1.

41. *Bohm G.G.A., Lucas K.R., Mayer W.G.* // Rubber Chem. Technol. 1977. V. 50. № 3. P. 714.

42. *Allen G., Gee G., Nicholson J.P.* // Polymer. 1961. V. 2. № 1. P. 8.

43. *Андреева В.М., Тюкова И.С., Тагер А.А., Глазовская Н.А., Зайцева Л.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 526.

44. *Чалых А.Е., Авдеев Н.Н., Берлин А.А., Межиковский С.М.* // Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. № 4. С. 893.

45. *Кириллова Т.И.* Дис. … канд. хим. наук. Свердловск: Уральский гос. ун-т, 1983.

46. *Рогинская Г.Ф., Волков В.П., Чалых А.Е., Авдеев Н.Н., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 2111.

47. *Волков В.П., Рогинская Г.Ф., Чалых А.Е., Розенберг Б.А.* // Успехи химии. 1982. Т. 60. № 10. С. 1733.

48. *Wolf B.A., Schuch W.* // Makromol. Chem. 1981. B. 182. № 9. S. 1801.

49. *Wolf B.A., Blaum G.* // Makromol. Chem. 1979. B. 180. № 11. S. 2591.

50. *Пестов С.С., Кулезнев В.Н., Шершнев В.А.* // Коллоид. журн. 1978. Т. 40. № 4. С. 705.

51. *Чалых А.Е., Рубцов А.Е., Авгонов А., Алиев А.Д., Громов В.В.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 4. С. 596.

52. *Чалых А.Е., Авгонов А., Рубцов А.Е., Бессонова Н.И.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 297.

53. *Rameau A., Lingelser J.-P., Gallot Y.* // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1982. V. 3. № 3. P. 413.

54. *Roe R.J., Zin W.C.* // Macromolecules. 1980. V. 13. № 8. P. 1226.

55. *Bates F.S., Dierker S.B., Wignall G.D.* // Macromolecules. 1986. V. 19. № 7. P. 1938.

56. *Inone T., Ougizawa T.* // Macromol Sci., Chem. 1989. V. 26. № 1. P. 147.

57. *Powers P.O.* // Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. 1974. V. 15. № 3. P. 528.

58. *Rostami Sh., Walsh D.* // Polym. Eng Sci. 1987. V. 27. № 5. P. 315.

59. *Tsai Fu.-J., Torkelson M.* // Macromolecules. 1988. V. 21. № 4. P. 1026.

60. *Leffingwell J., Thies C., Gertzman H.* // Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. 1973. V. 14. № 3. P. 596.

61. *Кулезнев В.Н., Чалых А.Е., Клыкова В.Д,, Вершинин Л.В.* // Коллоид. журн. 1985. Т. 47. № 1. С. 30.

62. *Вшивков С.А., Адамова Л.В., Русинова Е.В.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 8. С. 1345.

63. *Вшивков С.А., Адамова Л.В., Русинова Е.В., Гурьев А.А., Севенард Е.В.* // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 12. С. 2185.

64. *Русинова Е.В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. № 1. С. 96.

65. *Древаль В.Е., Емельянов С.В., Шершнев В.А., Куличихин В.Г., Чалых А.Е., Алиев А.Д., Вокаль Н.В.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 7. С. 1178.

66. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.

67. *Вшивков С.А., Тюкова И.С., Русинова Е.В., Зарудко И.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 6. С. 1048.

68. *Кулезнев В.Н., Чалых А.Е., Клыкова В.Д., Вершинин Л.В.* // Коллоид. журн. 1985. Т. 47. № 1. С. 30.

69. *Клыкова В.Д., Чалых А.Е., Вершинин Л.В., Кулезнев В.Н., Авдеев Н.Н., Матвеев В.В., Яновский Ю.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 724.

70. *Чалых А.Е., Авдеев Н.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2647.

71. *Чалых А.Е., Запорожская Е.А., Рубцов А.Е., Гинзбург Л.В., Донцов А.А.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1218.

72. *Герасимов В.К., Чалых А.Е.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. № 1. С. 5.

73. *Чалых А.Е., Герасимов В.К.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 63.

74. *Hashimoto T., Izumitani T.* // J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1985. V. 26. № 2. P. 66.

75. *Hashimoto T., Izumitani T., Takenaka M.* // Macromolecules. 1989. V. 22. № 5. P. 2293.

76. *Wu R., Shaw M.T., Weiss R.A.* // Rev. Sci. Instrum. 1995. V. 66. P. 2914.

77. *Wu R., Shaw M.T., Weiss R.A.* // J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1991. V. 32. № 1. P. 513.

78. *Matsuzaka K., Jinnai H., Koga T., Hashimoto T.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 4. P. 1146.

79. *Bristow G.M.* // J. Appl. Polym. Sci. 1959. V. 2. № 4. P. 120.

80. *Allen G., Gee G., Nicholson J. P.* // Polymer. 1960. V. 1. № 1. P. 56.

81. *Lloyd D.R.* // Polym. Eng Sci. 1985. V. 25. № 5. P. 934.

82. *Paxton T.R.* // J. Polym. Sci. 1963. V. 7. № 4. P. 1499.

83. *Paxton T.R.* // J. Appl. Polym. Sci. 1963. V. 7. № 4. P. 1501.

84. *Lloyd D.R., Burns C.M., Narasimhan V.* // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1981. V. 19. № 6. P. 299.

85. *Weligan D.G., Burns C.M.* // J. Appl. Polym. Sci. 1974. V. 18. № 2. P. 521.

86. *Lloyd D.R., Burns C.M.* // J. Appl. Polym. Sci. 1978. V. 22. № 4. P. 593.

87. *Lloyd D.R.* // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1981. V. 19. № 6. P. 299.

88. *Kruse R.L.* // J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1974. V. 15. № 1. P. 271.

89. *Rigler J.K., Muller L., Wolf B.A.* // Angew. Makromol. Chem. 1978. B. 74. № 1180. S. 113.

90. *Narasimhan V., Lloyd D.R., Burns C.M.* // J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 23. № 5. P. 749.

91. *Van den Esker M.W.J., Vrij A.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1976. V. 14. № 10. P. 1943.

92. *Inagaki H., Kawai S., Nakazawa A.* // J. Polym. Sci. A. 1963. V. 1. № 11. P. 3303.

93. *Hashimoto T., Sasaki K., Kawai H.* // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2812.

94. *Dobry A., Boyer-Kawenoki F.* // J. Polym. Sci. 1947. V. 2. № 1. P. 93.

95. *Вшивков С.А., Русинова Е.В., Гурьев А.А.* // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 3. С. 504.

96. *Вшивков С.А., Русинова Е.В.* // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 5. С. 912.

97. *Русинова Е.В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. №. 4. С. 40.

98. *Русинова Е.В., Адамова Е.В., Вшивков С.А.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 2. С. 271.

99. *Freeman P.J., Rowlinson I.S.* // Polymer. 1960. V. 1. № 1. P. 20.

100. *Kinsinger J.B., Ballard L.E.* // J. Polym. Sci. B. 1964. V. 2. № 9. P. 879.

101. *Болотникова Л.С., Самсонова Т.И., Френкель С.Я.* // Высокомолек. соед. Б. 1968. Т. 10. № 4. С. 235.

102. *Андреева В.М., Аникеева А.А., Вшивков С.А., Тагер А.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 11. С. 789.

103. *Тагер А.А., Андреева В.М., Вшивков С.А., Терентьева В.П.* // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 3. С. 205.

104. *Вшивков С.А.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 12. С. 2523.

105. *Wolf B.A., Кулезнев В.Н., Пожарнова Н.А.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 7. С. 1212.

106. *Lai A., Fuller G.G.* // J. Rheology. 1996. V. 105. № 12. P. 5216.

107. *Lai A., Fuller G.G.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 32. № 15. P. 2461.

108. *Asakawa K., Hashimoto T.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 12. P. 5216.

109. *Русинова Е.В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. № 4. С. 44.

110. *Кулезнев В.Н., Кандырин Л.Б.* // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 4. С. 711.

Compatibility of Components of Rubber-Containing Blends and Solutions under Static Conditions and Mechanical Field

E. V. Rusinova

Ural State University,
pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia
e-mail: elena.rusinova@usu.ru

Abstract—The experimental data concerning the compatibility of components of rubber-containing blends and solutions under static conditions and under application of deformation that have been collected during the recent 50 years are generalized and analyzed. The phase diagrams of polymer-polymer and polymer-polymer-solvent systems are constructed. The causes of phase separation in the systems under consideration are considered. The phase diagrams are compared with the chemical structure of macromolecules of the polymers being mixed. A change in the temperatures of phase separation under shear deformation and the inversion of the effect of the mechanical field on the solubility of the components, that is, the improvement of solubility at small shear rates and, on the contrary, the worsening of this parameter at high shear rates, are discussed.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия С, 2007, том 49, № 7, с. 1357–1388

УДК 541(64+515):542.952

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ[1]

© 2007 г. Г. В. Королев, М. Л. Бубнова

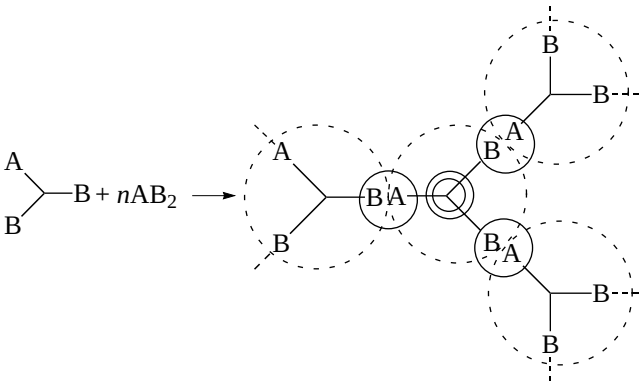
Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

Рассмотрены и систематизированы методы синтеза гиперразветвленных полимеров с акцентом на наиболее современные и перспективные методы трехмерной радикальной полимеризации в режиме "живых" цепей и интенсивной передачи цепи, а также впервые предложена стратегия синтеза методом радикальной окислительной полимеризации. Сформулированы основные проблемы в области гиперразветвленных полимеров, проанализированы, обобщены и оценены достижения последнего десятилетия.

ВВЕДЕНИЕ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОНЯТИЙ, ИСТОРИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И РАЗВИТИЯ ДАННОГО НАУЧНОГО НАПРАВЛЕНИЯ

Реакции полиприсоединения (полимеризации) любых мономеров подразделяются на две группы – линейная полимеризация и трехмерная в зависимости от числа связей, которые способна образовать данная мономерная молекула (т.е. в зависимости от ее функциональности). При функциональности Ф, равной двум, полимеризация приводит к образованию нитевидных макромолекул – линейных цепей, при Ф > 2 возникают разветвленные цепи, прогрессивно увеличивающие степень разветвленности по мере роста макромолекул (трехмерная полимеризация). В этом случае к моменту полного израсходования мономера продукт полимеризации либо становится гиперразветвленным полимером (**ГРП**), либо приобретает топологическую структуру пространственно-сетчатого типа (все мономерные звенья связаны друг с другом непрерывной сеткой связей).

В 50-е годы прошлого века Флори в серии теоретических работ сформулировал условия, при которых в реакциях ступенчатого полиприсоединения (поликонденсации) можно получать ГРП, а сеткообразование невозможно (см., например, работу [1]). В простейшем случае для этого требуется мономер формулы AB_2, где A и B – функциональные группы, способные реагировать друг с другом по реакции присоединения: A + B ⟶ AB. Схематически формирование ГРП тогда протекает так:



Обведенная двойным кружком молекула AB_2 будет служить центром симметрии, от которого расходятся ветви с числом разветвлений, удваивающимся после каждого акта присоединения следующих мономерных молекул AB_2. Видно, что вероятность внутримакромолекулярного присоединения A + B (так называемой циклизации) очень мала и прогрессивно уменьшается с ростом макромолекулы: функциональная группа A лишь одна вначале на пять групп B (после первого каскада присоединения – образования первой генерации), затем – на 11 групп (после второй генерации), одна A на 23 группы B (после третьей гене-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 06-03-07000 и 06-03-32543).

E-mail: bml@icp.ac.ru (Бубнова Мария Львовна).

рации) и т.д. Обычно при синтезе ГРП поликонденсацией AB_2 успевает сформироваться три–шесть генераций. Такая топологическая структура, практически не содержащая циклов, стала именоваться ГРП [1].

Затем в течение длительного периода (более 20 лет) исследователи не проявляли интереса к ГРП, пока не появился новый класс ГРП – дендримеры. Их отличие от нерегулярных (статистических) структур обычных ГРП – строгая структурная регулярность, достигаемая путем многостадийного синтеза: для образования последующей генерации требуется новая синтетическая стадия. Оказалось, что дендримеры обладают уникальными свойствами, открывающими возможность их чрезвычайно эффективного практического применения. Появились многочисленные публикации и обзоры на эту тему (например, работа [2]). Однако сфера практического применения дендримеров ограничивалась трудоемкостью их синтеза и соответственно неприемлемо высокой стоимостью. Именно данное обстоятельство явилось побудительной причиной вспышки интереса исследователей к обычным ГРП, свойства которых до этого момента были слабо изучены. Вскоре удалось установить, что обычные статистические ГРП, синтезируемые существенно более простыми методами, как и дендримеры, обладают комплексом тех же уникальных свойств.

Открытие оказалось настолько востребованным, что в небывало короткий промежуток времени ГРП проникли в наиболее значимые области (полимерное материаловедение, электроника и микроэлектроника, оптика, биология, медицина, экология) с высоким положительным эффектом. Важнейшая область полимерной науки – трехмерная полимеризация, многолетнее интенсивное и успешное исследование которой уже близилось к завершению, вновь получила мощный толчок в сторону дальнейшего развития на основе новых и необычных фактов, связанных с ГРП. Динамика роста числа публикаций в области ГРП, отражая интенсивность ее развития, также носит революционный характер: в начале 90-х годов – единицы публикаций в год, в 2000 г. – около 200, а в 2003–2005 гг. уже более 250 ежегодно. В 2006 г., судя по частоте публикаций в первом полугодии, такой темп продолжает удерживаться. При этом за последние 5 лет и число обзоров, посвященных ГРП, также рекордное – не менее двух обзоров в год.

Настоящая работа является фактически первым отечественным обзором, в полной мере отражающим проблему ГРП, поскольку обзор М.Н. Бочкарева, М.А. Катковой в журнале "Успехи химии" (1995 г.) [3] является узконаправленным (касается в основном синтеза ГРП из органо-металлических мономеров), а обзор Ю.Д. Семчикова в Соросовском образовательном журнале (1998 г.) [4] совершенно не отражает ситуацию бурно развивающегося направления ГРП.

Следует особо отметить дискуссионную ситуацию при определении понятия ГРП. Дело в том, что строгое определение ГРП является чисто топологическим, базирующимся на работах Флори середины прошлого века и сформулированным в следующем виде: ГРП – это ветвящаяся симметричная макромолекула с числом разветвлений, прогрессивно возрастающим по мере удаления от центра симметрии и практически не содержащая циклизованных фрагментов. Однако в процессе исследования ГРП в течение последнего десятилетия было установлено, что частично циклизованные разветвленные макромолекулы также обладают уникальными свойствами, присущими классическим ГРП. В результате чисто топологическое определение уступило место более прагматичному, которое основывается на наличии или отсутствии у прогрессивно разветвляющейся макромолекулы комплекса уникальных отличительных (имеется в виду отличие от линейных макромолекул) свойств: высокой растворимости и термодинамической совместимости, низкой вязкости растворов и ослабления зависимости гидродинамического объема макромолекул от ММ с ростом последней и, наконец, способности макромолекул ГРП служить в качестве наноконтейнеров для "гостевых" молекул в процессах их межфазной транспортировки. Последнее свойство связано со специфической структурой макромолекул ГРП типа ядро–оболочка, позволяющей прочно сорбировать "гостевые" молекулы в более рыхлом ядре и таким образом формировать "растворы" молекул сорбата в средах, в которых они не растворимы, но растворим ГРП. Практически все зарубежные публикации в настоящее время базируются на приведенном выше прагматическом определении понятия ГРП.

Подобный подход обусловлен революционным прорывом в области практического применения ГРП, когда главным критерием служит, во-первых, наличие уникальных свойств и, во-вторых, простота синтеза и дешевизна ГРП, технологичность, возможность крупнотоннажного производства. При этом определенное число циклов в макромолекулах ГРП по сравнению с идеальной структурой Флори не играет существенной роли до тех пор, пока не превысит некоторое критериальное значение. Тогда уже специфическая структура типа ядро–оболочка не может сформироваться, и вместо ГРП образуется микрогель, отличимый от ГРП по способности к ассоциации в растворах: микрогель менее устойчив в высококонцентрированных растворах (в отличие от ГРП).

Подчеркнем особо, что ни один из объектов нашего обзора не относится к классу микро- или макрогелей, поскольку они обладают выраженным комплексом уникальных свойств, характерных для ГРП.

Достаточно полно ГРП описываются двумя параметрами: химической и топологической структурой макромолекул. Химическая структура – это совокупность атомных групп в макромолекулах ГРП. Топологическая структура определяется числом цепей (лучей), исходящих из центра симметрии макромолекул, числом каскадов разветвлений (поколений, генераций), числом точек разветвления (узлов) в каждом каскаде, длиной отрезков цепей между соседними узлами (межузловых цепей). Современные методы исследования (химический анализ, спектроскопия, ЯМР ^{1}H, ЯМР ^{13}C и другие) позволяют с достаточной степенью точности определять указанные характеристические параметры ГРП – химическую и топологическую структуры, контролирующие основные макроскопические свойства гиперразветвленных макромолекул.

Однако эти свойства контролируются также еще одним параметром – сеткой лабильных (физических) межмолекулярных связей внутри макромолекул ГРП, определяющей в совокупности с барьерами вращения атомных групп конформационные состояния элементов топологической структуры и соответственно распределение плотности молекулярной упаковки в объеме макромолекул. Наиболее достоверным путем получения информации такого рода является компьютерное моделирование макромолекул методами молекулярной механики и молекулярной динамики. Однако уровень быстродействия современных компьютеров ограничивает возможности такого моделирования: для многоатомных макромолекул ГРП требуются недостижимо продолжительные расчеты даже при использовании самых быстродействующих ЭВМ последних поколений. Если ограничиваться отдельными структурными фрагментами макромолекул ГРП, то можно, конечно, получить информацию о каких-то локальных особенностях молекулярной упаковки, достоверность которой может оказаться сомнительной из-за неучтенного влияния соседних фрагментов. Можно надеяться, что быстрый прогресс в области ЭВМ в недалеком будущем позволит решить эту проблему.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ОБЛАСТИ ГРП И НАИБОЛЕЕ АКТУАЛЬНЫЕ НАУЧНЫЕ ПРОБЛЕМЫ

Формулировка основных проблем

Одной из наиболее значимых проблем является синтез ГРП экономически и технологически приемлемыми методами. Анализ огромного (более 600 источников) массива публикаций, посвященных ГРП в последнее десятилетие, приводит к выводу, что именно эта синтетическая проблема рассматривается мировой наукой в качестве наиболее актуальной в настоящий момент. В терминах современного макромолекулярного дизайна она наиболее точно формулируется следующим образом: создание методов химического конструирования макромолекул ГРП заданной топологической архитектуры с заданным набором функциональных групп и с заданной длиной и гибкостью межузловых цепей с целью обеспечения широкого ассортимента свойств ГРП, необходимого для решения конкретных практических задач.

В качестве основных инструментов решения проблемы химического конструирования используются следующие реакции синтеза.

1. Традиционные реакции ступенчатого полиприсоединения (поликонденсации) в вариантах использования исходных веществ по схемам, предложенным Flory [1], наиболее надежной из которых является схема с использованием моно-

мера AB_2; именно так был синтезирован Берцелиусом более 100 лет назад первый ГРП по реакции этерификации и именно так, используя в качестве AB_2 в основном демитилолпропионовую кислоту, фирма "Perstorp Speciality Chemicals AB" (Швеция, с филиалом в США, "Perstorp Polyols Inc.") производит в промышленном масштабе ГРП марки Boltrorn. Существенно новым подходом здесь является применение малых добавок более высокофункциональных сомономеров AB_n (или A_nB), где $n \gg 2$, в качестве "затравок", формирующих многолучевую топологическую структуру макромолекул (вместо трехлучевой, свойственной AB_2 без добавок). Новое и важное направление в этой традиционной области – поиск двустадийных процессов со строгой кинетической дифференциацией обеих стадий, первая из которых приводит к количественному превращению исходных веществ в мономер AB_2, поликонденсация которого на второй стадии протекает с образованием ГРП. Многочисленные варианты таких двустадийных процессов успешно реализованы C. Gao с сотрудниками [5], что позволило чрезвычайно расширить ассортимент ГРП за счет использования большого числа экономически и технологически доступных исходных веществ.

2. Трехмерная радикальная (со)полимеризация в режиме "живых" цепей. Это сравнительно недавно открытое явление [6] очень широко используется как реакция синтеза ГРП, особенно в случае ГРП усложненной топологической архитектуры (так называемых наноструктурированных ГРП с формой макромолекулы в виде одно- или двуслойного цилиндра; сфер, нанизанных на линейную цепь; гантелей и т.п.).

3. Обычная трехмерная радикальная полимеризация в условиях, обеспечивающих образование суперкоротких цепей, поскольку формирование длинных цепей приводит к увеличению вероятности циклизации образующихся разветвлений до такой степени, что вместо ГРП продуцируется микрогель. Наряду с приемами укорачивания цепей введением традиционных агентов передачи цепи или использования сравнительно нового явления катализа передачи цепи [7] предложены и другие подходы: применение сверхвысоких скоростей инициирования [8] и открытие внутрицепных реакций радикала-носителя цепи, ограничивающих рост материальных цепей [9].

Радикальная полимеризация существенно отличается от реакций ступенчатого полиприсоединения (поликонденсации) механизмом роста макромолекул: в случае поликонденсации присоединение новых мономерных звеньев к макромолекулам требует каждый раз преодоление активационного барьера E = 63–84 кДж/моль, свойственного реакциям этерификации, миграционной полимеризации и другим поликонденсационным процессам. Поэтому наблюдается "медленный" рост макромолекул, соизмеримый по времени с продолжительностью самого поликонденсационного процесса. В случае радикальной полимеризации высокий активационный барьер E = 50–126 кДж/моль преодолевается лишь в самом начале роста макромолекул при образовании радикала-инициатора, а дальнейший рост цепи протекает в условиях низких значений $E <$ < 42 кДж/моль, т.е. очень быстро ("мгновенно" по сравнению с продолжительностью самого полимеризационного процесса). Известная теория Флори–Штокмайера, описывающая процесс формирования разветвленных и сетчатых структур (и процесс гелеобразования), разработана применительно к поликонденсации и не пригодна для радикальной полимеризации. Использование радикальной полимеризации как инструмента синтеза ГРП нуждается в соответствующей теории гелеобразования для прогнозирования предельных выходов синтезируемого продукта и формулирования условий синтеза, обеспечивающих максимальный выход. Отсюда возникла проблема разработки новой теории гелеобразования, специально предназначенной для процессов трехмерной радикальной полимеризации. Этой проблеме посвящен цикл теоретических работ, наиболее представительной из которых является публикация [10].

После того как в мире появилось промышленное производство ГРП (пока только в Европе), обозначилась еще одна проблема, непосредственно примыкающая к проблеме химического конструирования: поиск простых и хорошо контролируемых реакций присоединения к функциональным группам промышленно производимых, стандартизованных и хорошо охарактеризованных ГРП с целью их модификации применительно к конкретным практическим задачам. Например, ГРП семейства Boltorn [11] (фирма "Perstorp Speciality Chemicals AB", Швеция) содержит в

макромолекулах в зависимости от марки (H20, H30, H40 и H50) определенное количество гидроксильных групп (16, 32, 64 и 128 соответственно). Очевидно, что наличие большого числа полярных групп обеспечивает хорошее термодинамическое сродство (а следовательно, растворимость и совместимость) только в полярных средах. Этерификация жирными кислотами (или эпоксидированными жирными кислотами) заданного числа гидроксильных групп позволяет в данном случае регулировать уровень термодинамического сродства в широких пределах, включая сродство к слабополярным средам при полной этерификации всех гидроксилов. Эпоксидные группы, если этерификацию проводят с применением эпоксидированных жирных кислот, обеспечивают дополнительное свойство – соответствующую реакционную способность. Таким образом, достаточно узкий ассортимент базовых промышленно производимых ГРП легко расширяется в нужном направлении, если найдены простые и хорошо контролируемые реакции присоединения. Этой проблеме, судя по анализу литературы, уделяется серьезное внимание.

Успешное решение проблемы химического конструирования ГРП неизбежно связано, как показывает анализ литературных источников, с одновременным решением проблемы надежной идентификации топологической структуры и молекулярных параметров макромолекул ГРП (включая гидродинамический объем, форму и т.д.). Данная проблема решается как на основе применения традиционных методов (электронная микроскопия в любых вариантах – "просвечивающая", темнопольная и т.п., ЯМР высокого разрешения на протонах и на ядрах ^{13}C, масс-спектрометрия, ИК-спектрометрия и другие), так и путем разработки специальных методических вариантов, предназначенных именно для ГРП. В первую очередь, это относится к методам измерения ММР методом ГПХ, основанным на пропорциональности ММ и гидродинамических объемов макромолекул. Однако оказалось, что из-за специфической молекулярной упаковки макромолекул ГРП начиная с некоторой величины ММ гидродинамический объем сначала начинает расти медленнее, чем ММ, а затем и вообще остается практически постоянным и нечувствительным к дальнейшему росту ММ. Поэтому классический вариант ГПХ с одним детектором (как правило рефрактометрическим) непригоден для измерения ММР гиперразветвленных полимеров. Для этого случая разработан специальный мультидетекторный вариант ГПХ (с дополнительным ИК-спектроскопическим и, что особенно важно, лазерным детектором для измерения малоуглового или мультиуглового светорассеяния). Используется также и новейший вариант масс-спектрометрии: времяпролетная масс-спектрометрия с матричной лазерной десорбционной ионизацией (MALDI-TOF).

Следует особо отметить, что ЯМР высокого разрешения дает достаточно дифференцированную систему хим. сдвигов для химически мало различающихся фрагментов макромолекул ГРП, таких как, например, разветвленные и неразветвленные звенья, только в случае применения наиболее современных приборов, работающих на частотах не менее 500 МГц для ядер ^{1}H и не менее 300 МГц для ядер ^{13}C.

Следующая проблема – установление корреляции химическая и топологическая структура макромолекул ГРП $\rightleftharpoons$ макроскопические свойства – является чрезвычайно важной и одновременно наименее изученной. Следует напомнить, что аналогичная проблема для менее сложных макромолекул, например линейных (со)полимеров, решается уже несколько десятилетий, и все же до сих пор не создана надежная система прогнозирования макроскопических свойств. В основном огромный накопленный экспериментальный материал анализируется методом инкрементов, позволяющим осуществить лишь интерполяционный прогноз и непригодным для экстраполяционного. В области ГРП пока еще вообще накоплен слишком небольшой объем информации данного типа, плюс к этому топологический фактор в случае ГРП играет более существенную и трудно расшифровываемую роль, чем в случае других полимеров, где превалирует роль фактора химической структуры. В рамках данной проблемы особое место занимает исследование одного из важнейших макроскопических свойств ГРП – сорбционной и десорбционной способности макромолекул ГРП относительно "гостевых" молекул в зависимости от природы среды, в которой протекает сорбционный (или десорбционный) процесс. К сожалению, в публикациях по этому вопросу имеются лишь очень скудные сведения (возможно, из-за высокой практической

значимости информации такого рода и хранения ее как конфиденциальной). Нетривиальность процессов сорбции (десорбции) ГРП заключается в том, что сорбат локализуется во внутренних частях макромолекул ГРП (в сердцевине), а фактором, контролирующим кинетику сорбции (десорбции) служит оболочка из функциональных групп, диффузионная проницаемость которой сложным образом зависит от природы межмолекулярных взаимодействий с участием молекул среды. Чрезвычайная важность исследования закономерностей процесса сорбция–десорбция заключается в том, что на нем основано уникальное свойство ГРП служить в качестве наноконтейнеров нерастворимых сорбатов и наноразмерных частиц в процессах фазопереноса, транспортировки фармакологических препаратов в организме и для равномерного распределения нерастворимых сорбатов и наночастиц в дисперсионных средах.

И, наконец, применение ГРП в полимерном материаловедении (главным образом в качестве модифицирующих добавок) показало, что обеспечение высокой эффективности ГРП связано с решением фундаментальной научной проблемы о влиянии макромолекул ГРП на процессы формирования и свойства полимерных матриц различного типа: от стеклообразных (полиэфирных, полиэпоксидных, полиметакрилатных и т.д.) до полукристаллических (полиолефиновых, поликарбонатных, полиамидных и других). Решение этой проблемы, как показывает анализ литературных источников, находится пока еще на самой начальной стадии: накоплен некоторый объем экспериментального материала, но отсутствуют систематические данные, пригодные для обобщения.

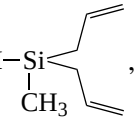
Ниже будут рассмотрены наиболее представительные и основополагающие исследования, касающиеся основных проблем, обсуждавшихся в настоящем разделе.

Вклад отечественных исследователей в решение актуальных проблем в области ГРП

Наиболее успешные и значимые исследования отечественных ученых выполнены в области синтеза ГРП (проблема химического конструирования).

Так, школой акад. Г.А. Разуваева (Нижний Новгород) создано научное направление, позволившее методом одностадийного синтеза получить [12–15] один из первых ГРП – перфторированный полифениленполигерман формулы $[(C_6H_5)_2Ge(C_6H_4)]_n$. В дальнейшем [16, 17] проведена гибридизация данного ГРП с линейными (со)полимерами, приведшая к разработке методов синтеза ГРП усложненной молекулярной архитектуры – наноструктурированных макромолекул с оригинальной топологией. Кроме того, на основе ГРП данного типа синтезированы комплексы редкоземельных металлов (система "гость–хозяин", где гостевая молекула-комплексон располагается в ядре макромолекулы-хозяина ГРП). В аспекте мировой значимости это направление [16–21] оригинально и уникально.

Другим синтетическим направлением, развиваемым А.М. Музафаровым с сотрудниками, является химическое конструирование кремнийорганических ГРП с различной степенью упорядоченности топологической структуры – от предельно регулярной (дендримеры) до статистической, неупорядоченной, характерной для ГРП [22–28].

Наиболее важным достижением этого направления служит разработка метода одностадийного синтеза ГРП поликонденсацией метилдиаллилсилана  , который в данном случае фигурирует как мономер типа AB_2. Реакция образования ГРП в присутствии платинового катализатора количественно протекает за 24 ч при комнатной температуре [25, 28].

Новые высокотермостойкие ГРП – полиэфиримиды и сополиэфиримиды – синтезированы А.А. Кузнецовым с сотрудниками [29–32]. Синтез осуществлен с применением нового оригинального метода – высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве органических кислот.

Применительно к медицине и биологии разработан синтез [33, 34] наноструктурированных сверхразветвленных макромолекул методом гибридизации предварительно сформированных дендримеров на основе аспаргиновой (или глутаминовой) кислоты и линейных высокореакционноспособных полимерных цепей (полиакрилоилхлоридных и т.д.).

К проблеме химического конструирования непосредственно относится цикл теоретических работ [10, 35–39], направленных на решение задач прогнозирования предельных выходов ГРП и формулирование оптимальных условий синтеза. Этот цикл завершился разработкой новой теории гелеобразования, специально предназначенной для случая трехмерной радикальной полимеризации. Известная теория гелеобразования Флори–Штокмайера, разработанная для случая ступенчатой полимеризации (поликонденсации), в данной ситуации неприменима.

Перечисленные выше синтетические направления успешно развиваются и занимают определенную нишу в мировых исследованиях в области ГРП, однако она представляется слишком узкой для такой страны, как Россия с ее традиционно мощной органической и полимерной химией. Такая узость особенно отчетливо прослеживается на фоне небывало интенсивного потока зарубежных исследований. Наряду с объективными причинами, не требующими комментариев, существует и дополнительная, субъективная причина узости отечественного синтетического направления в области ГРП. Это определенная отсталость представлений, касающихся определения самого понятия ГРП (см. выше раздел “Введение”). До сих пор бóльшая часть ведущих отечественных ученых, возглавляющих синтетические направления, придерживаются чисто топологического (“идеального”) определения понятия ГРП, основанного на работах Флори полувековой давности, что естественно резко сужает круг возможных объектов исследования. Одной из целей настоящего обзора является преодоление этой отсталости путем анализа огромного массива данных, полученных зарубежными учеными.

Наряду с синтетическими направлениями имеется значительное число исследований, касающихся и других проблем ГРП из числа рассмотренных в разделе “Формулировка основных проблем”. В основном исследуются либо отдельные свойства ГРП, либо возможность практического использования ГРП данного типа в конкретных изделиях и материалах, либо решаются частные теоретические проблемы [40–44].

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ СИНТЕЗА ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Проблемы, возникающие при синтезе ГРП с заданными характеристиками (ММ, степень разветвленности, форма макромолекул), носят различный характер в зависимости от типа выбранной реакции синтеза. Анализ этих проблем и их классификация приводят к следующей, по-видимому, наиболее рациональной классификации реакций синтеза ГРП, нашедших практическое применение в данной области.

1. Трехмерная полимеризация по механизму ступенчатого полиприсоединения типа поликонденсации (реакции этерификации, эпоксиприсоединения, уретанообразования, присоединения аминов к кратным связям и другие).

2. Трехмерная радикальная полимеризация (**ТРП**) по механизму инициированного цепного полиприсоединения.

3. Трехмерная радикальная полимеризация в режиме “живых” цепей. Это особый случай ТРП, поскольку рост полимерных цепей протекает по тому же самому цепному механизму радикального полиприсоединения, что и при обычной ТРП:

$$R_i(M)_n\dot{M} + M(=) \xrightarrow{k_p} R_i(M)_{n+1}\dot{M}, \qquad (1)$$

где R_i – радикал инициатора, M(=) – кратная связь в молекуле исходного мономера, M – звенья полимерной цепи, $\dot{M}$ – концевое звено со свободной валентностью. Однако существенным отличием от обычной ТРП является вырождение цепного механизма полиприсоединения в ступенчатый, так как из-за акта обратимого ингибирования

$$R_i(M)_{n+1}\dot{M} + X \underset{k_d}{\overset{k_x}{\rightleftarrows}} R_i(M)_{n+1}MX, \qquad (2)$$

обеспечивающего существование режима “живых” цепей, каждому новому акту полиприсоединения (1) неизбежно предшествует акт гомолитического распада $R_i(M)_{n+1}MX$ (реинициирования). При этом реинициирование протекает с достаточно высокой энергией активации E_d = 105–126 кДж/моль, близкой к энергии активации инициирования E_i = 117–126 кДж/моль, типичными инициаторами, например, органическими перекисями и азодинитрилами. Иными словами, в отличие от обычной ТРП, когда после единичного ак-

та инициирования полимерная цепь вырастает в течение очень короткого промежутка времени ($\tau_р < 1$ с) от значения $n_0 = 0$ до $n = n_к$ (где конечная длина цепи $n_к > 10^2$–10^3 звеньев ограничивается актом обрыва цепи), в случае "живой" ТРП каждый акт инициирования сопровождается лишь одним актом полиприсоединения, и для последующих актов полиприсоединения требуется по одному акту реинициирования на каждый акт полиприсоединения. Поскольку $E_d \cong E_i$, ситуация в этом случае ничем не отличается от ступенчатой трехмерной полимеризации типа поликонденсации и время роста (или время жизни) полимерных цепей $\tau_р \geq t_к$, где $t_к$ – полное время протекания полимеризационного процесса (в отличие от обычной ТРП, где время роста полимерных цепей $\tau_р < 1$ с $\ll t_к$). Поэтому "живую" ТРП целесообразно рассматривать как особый случай, имеющий признаки как ступенчатой трехмерной полимеризации, так и обычной ТРП. Приведенная выше классификация по принципу "мгновенный" (цепной, $\tau_р \ll t_к$) или медленный (ступенчатый, $\tau_р \geq t_к$) рост полимерных цепей плюс свободнорадикальный или молекулярный характер реакции полиприсоединения, по-видимому, является наиболее целесообразной по следующим соображениям.

Побочной реакцией, препятствующей разветвлению цепей, является формирование малых циклов за счет взаимодействия реакционноспособных групп соседствующих цепей или же вследствие внутрицепного взаимодействия. Как будет показано ниже, минимизация циклизации в случае ступенчатых и радикально-цепных реакций полиприсоединения достигается принципиально различающимися методами.

Максимально возможный выход C_{lim} целевого продукта (ГРП) в реакциях синтеза определяется рядом параметров (функциональностью исходных реагентов, соотношением их концентраций и т.д.) и прогнозируется расчетом по формулам теории гелеобразования. В случае ступенчатых реакций полиприсоединения применяют широко известную теорию Флори–Штокмайера. Совершенно иной подход требуется в случае радикально-цепного полиприсоединения – здесь используется новая теория гелеобразования, специально предназначенная для ТРП.

Методы управления реакцией синтеза ГРП в случае ступенчатого и радикально-цепного полиприсоединения также существенно различаются. Управляющими факторами при ступенчатом формировании растущих цепей служат лишь температура и иногда добавки катализаторов. В случае радикально-цепных реакций к этим факторам прибавляется "безынерционное" управление путем внешнего облучения светом или ионизирующей радиацией (фото- или радиационное инициирование цепей), а также путем введения добавок специальных веществ-регуляторов (ингибиторов, замедлителей, агентов передачи цепи, катализаторов передачи цепи).

СИНТЕЗ ГРП МЕТОДАМИ СТУПЕНЧАТОЙ ТРЕХМЕРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Ступенчатая трехмерная полимеризация (**СТП**)[2] является наиболее простым по топологическому механизму формирования каскада разветвлений методом синтеза ГРП, особенно если исходным веществом служит мономер типа AB_2.

Мономеры типа AB_2 обладают двумя существенными преимуществами. Во-первых, ветви, растущие от обеих групп B исходной молекулы AB_2, в каждом поколении несут лишь однотипные группы B, неспособные реагировать друг с другом с образованием циклических фрагментов, квалифицируемых в ГРП как структурные дефекты. Лишь одна ветвь, растущая от группы A, будет содержать пару функциональных групп A и B, способных к циклизации. Очевидно, вероятность циклизации в данном случае будет уменьшаться от поколения к поколению из-за увеличения числа групп B при постоянном числе групп A, равном единице, независимо от числа поколений.

Во-вторых, из известной теории гелеобразования Флори–Штокмайера следует, что при СТП мономеров типа AB_2 критическая конверсия (точка геля) $C_{кр}$ превышает величину текущей конверсии C вплоть до полного исчерпания мономера, т.е. в ходе СТП наблюдается $C < C_{кр}$ на всем

[2] В литературе очень часто СТП называется трехмерной поликонденсацией (**ТП**), однако будет точнее термином ТП обозначать только процессы присоединения, сопровождающиеся выделением низкомолекулярных продуктов (H_2O и т.д.). Тогда СТП будет включать ступенчатые реакции двух типов: ТП и процессы присоединения без выделения H_2O или каких-либо других продуктов (уретанообразование, реакция Микаэля и т.п.).

протяжении процесса и поэтому отсутствует опасность гелеобразования, лимитирующего предельно возможный выход целевого продукта при синтезе ГРП. При использовании в качестве исходных мономеров для синтеза ГРП, например бинарных смесей мономеров $A_m + B_n$ (когда условием появления разветвлений является $m > 2$, $n > 2$, $m + n > 4$), величина $C_{кр}$ при определенных значениях m и n в области выбранных для синтеза соотношений концентраций A_m и B_n может оказаться намного меньше 100%-ной конверсии, и, таким образом, именно значение $C_{кр}$ будет представлять собой ограничительный фактор. Современный анализ известных теорий гелеобразования с рассмотрением наиболее рациональных подходов к расчету величин $C_{кр}$, необходимых при прогнозировании максимально возможных выходов ГРП в различных реакциях синтеза, приведен в обзоре В.И. Иржака [39].

Главным недостатком мономеров AB_2 является сложность синтеза их самих. Отсюда их экономическая и технологическая недоступность для производства в промышленных масштабах, особенно когда речь идет о широком ассортименте разнообразных AB_2, необходимом для варьирования в требуемых пределах свойств ГРП, предназначенных для определенных областей практического применения, в каждой из которой востребован тот или иной конкретный комплекс свойств.

В последнее десятилетие был предложен оригинальный подход, включающий разработку внешне одностадийных реакций синтеза ГРП, внутренне протекающих по двустадийному механизму: на первой стадии бинарная смесь количественно превращается в мономер AB_2, а затем уже следует вторая стадия синтеза самого ГРП, сигналом для начала которой обычно служит изменение условий, например повышение температуры. Главное достоинство этого подхода – возможность использования относительно дешевых исходных веществ, как правило, промышленного производства, и при этом обеспечение широкого ассортимента синтезируемых ГРП.

Ниже остановимся на наиболее интересных и перспективных конкретных вариантах синтеза различных ГРП методами СТП, включая методы, уже реализованные в промышленном масштабе.

Синтез на основе мономеров типа AB_2 и AB_n (n = 3–6)

Ступенчатая трехмерная полимеризация мономеров AB_2 по реакциям этерификации, переэтерификации, полимеризации с раскрытием цикла (включая эпоксиприсоединение), миграционной полимеризации с гидридным переносом (включая уретанообразование и реакцию Микаэля) широко использовалась и продолжает использоваться для синтеза ГРП. Таким путем синтезированы гиперразветвленные полифенилены [45–48], простые [49–52] и сложные [53–75] полиэфиры, полиамиды [76–83], поликарбонаты [84], полиэфиркетоны [85–88], полиуретаны [89–94], полиацетофеноны [95, 96] и поликарбсиланы [97–100]. В отдельных случаях исходным мономером служили не AB_2, а AB_n (n = 3–6). Согласно теории Флори–Штокмайера, мономеры с бóльшим, чем 2, числом атомных групп B в молекулах AB_n, также не склонны к гелеобразованию (в отличие от бинарных смесей $A_2 + B_3$ и особенно $A_2 + B_n$, где $n > 3$).

Двустадийная СТП с образованием мономеров AB_2 на первой стадии

Стратегия данного подхода [101–124] базируется на использовании в качестве исходных мономеров для синтеза ГРП бинарной смеси $A_2 + B_3$, но с сильно различающейся реакционной способностью групп A в молекулах A_2 и групп B в молекулах B_3: одна из групп A и одна из групп B должны иметь значительно более высокую реакционную способность в реакции присоединения A + B (обозначим более реакционноспособные группы как A' и B' и мономеры A_2 и B_3 соответственно как A'A и B'B_2). В данном случае удается выбрать достаточно мягкие условия полимеризации, при которых возможна лишь реакция A' + B', а реакции A + B протекают практически с нулевой скоростью (как правило, это достигается за счет достаточно низкой температуры T_1). В таких условиях образуется лишь димерный продукт A'A + B'B_2 ⟶ AB_2. По завершении указанной стадии, контролируемой путем измерения конверсии соответствующими методами, условия синтеза ужесточаются (например, температура повышается от T_1 до T_2, превышающей T_1 на 20–50°C) и далее следует превращение AB_2 в ГРП. Очевидно, что селективное превращение бинар-

ной смеси $A_2 + B_3$ в мономер типа AB_2 произойдет и в том случае, если в A_2 обе группы А будут иметь равную реакционную способность, а в B_3 повышенной реакционной способностью будут обладать две группы В, т.е. $A_2 \equiv A_2$, а $B_3 \equiv BB'_2$. Тогда в результате селективного взаимодействия A + B' образуется мономер A_2B, также превращающийся в ГРП без осложнений, связанных с гелеобразованием, с тем лишь отличием от мономера AB_2, что в одном случае ГРП будет иметь в качестве концевых функциональных групп А (случай A_2B), а в другом – В (случай AB_2).

Наиболее интересные варианты данного подхода, одностадийного в технологическом аспекте и двустадийного по химическому механизму, описаны в работах [102–115].

Также разработаны [102–104, 110–120] перспективные варианты селективного синтеза мономеров A_mB_n ($m + n \geq 3$ при $m = 1$ или $n = 1$), способных превращаться в ГРП с высоким выходом (близким к 100%) без таких осложнений, как гелеобразование. Этот синтез протекает в виде обособленной начальной стадии технологически одностадийного процесса in situ в бинарных смесях $A_m + B_n$ экологически доступных мономеров промышленного производства и позволяет получать технологически перспективными способами широкий ассортимент ГРП с различной химической структурой полимерного каркаса (полиэфиры, полиамиды, полиуретаны, полимочевины, полиаминоамиды, полиэфирамиды и другие) и разнообразным набором концевых функциональных групп (гидроксильные, аминные, сложноэфирные, кратные связи и т.д.). Это обеспечивает широкое варьирование востребованных практикой свойств ГРП применительно к конкретным областям их практического использования.

Еще более широкие возможности продвижения в данном направлении открываются при использовании в качестве исходных смесей для селективного синтеза мономеров A_mB_n (m или n равно единице, $m + n \geq 3$) не двухкомпонентных, а с числом компонентов более двух. В настоящее время для этой цели удалось использовать [116, 121–124] трехкомпонентные смеси, третий компонент в которых служит в качестве удлинителя межузловых цепей в каркасе ГРП.

СТП бинарных смесей $A_2 + B_3$ и другие методы синтеза ГРП

Наибольшие возможности для варьирования химической и топологической структуры ГРП представляет использование бинарных смесей $A_2 + B_3$. В предыдущем разделе был рассмотрен случай, когда из-за разной реакционной способности групп В в молекулах B_3 (или групп А в молекулах A_2) полимеризационный процесс протекает на самом деле по механизму гомополимеризации первоначально образующегося аддукта типа AB_2. В случае равной или близкой реакционной способности этих групп сополимеризация $A_2 + B_3$ осложняется гелеобразованием [125–128]. Поэтому синтез ГРП ограничивается двумя факторами – малым выходом целевого продукта и резким сужением возможного интервала варьирования соотношения A_2/B_3 в исходной смеси. Оба фактора поддаются прогнозированию по теории Флори–Штокмайера, обобщенным и проанализированным недавно в обзоре [39]. Прогнозирование показывает, что при соотношениях компонентов A_2/B_3, обеспечивающих достаточный уровень разветвленности образующихся сополимеров, критическая конверсия (точка геля) оказывается смещенной в область очень малых глубин превращения, следовательно, целевой продукт получается с очень малым выходом. Поэтому синтез [129] ГРП на основе бинарных смесей $A_2 + B_3$ проводится в специальных условиях, препятствующих гелеобразованию, например, при очень малых суммарных концентрациях реагентов (3.3 мас. %) или в плохих растворителях, обеспечивающих непрерывный вывод образующегося ГРП из зоны реакционной системы путем осаждения.

В работах [129–138] фигурируют бинарные смеси $A_2 + B_3$, на основе которых удается синтезировать ГРП с химической структурой, пока еще недосягаемой для синтеза другими методами.

Существуют и другие способы синтеза ГРП методом СТП, например, на основе бинарных смесей $B_n + AB_2$, где $n > 3$, а концентрация B_n очень мала ($[B_n] \ll [AB_2]$). Именно такой способ синтеза используется в технологии промышленного синтеза семейства базовых ГРП типа Boltorn фирмой “Perstorp Speciality Chemicals AB” (Швеция). Он более детально описан в следующем разделе.

Промышленный синтез ГРП

Крупномасштабный промышленный синтез ГРП [11, 139, 140] в настоящее время в мире осуществляется двумя фирмами: шведской фирмой "Perstorp Speciality Chemicals AB" с филиалом "Perstorp Polyols Inc." в США и голландской фирмой "DSM Fine Chemicals". ГРП фирмы "Perstorp" выпускаются под общей торговой маркой Boltorn, а фирмы DSM – Hybrane. Все ГРП семейства Boltorn имеют одинаковый каркас с химической структурой алифатических полиэфиров и различаются числом поколений (от 2 до 5) и $M_w = (2.1–14) \times 10^3$. Тип концевых функциональных групп в серии H20, H30, H40 и H50 (первые цифры в номерах 2, 3, 4 и 5 – число поколений) также одинаковый: –OH. Поэтому данная серия может считаться базовой, легко поддающейся модификации частичным или полным замещением гидроксилов на другие функциональные группы, например, путем их этерификации. Такие модифицированные ГРП также выпускаются фирмой "Perstorp" с сохранением полимерного каркаса неизменным.

Фирма DSM выпускает более широкий ассортимент ГРП, в которых проварьирован не только набор концевых функциональных групп, но и химическая структура каркаса, что, как оказалось, влияет на свойства ГРП не меньше, чем набор функциональных групп.

Фирма "Perstorp" синтезирует ГРП из бинарной смеси пентаэритрит + 2,2-диметилолпропионовая кислота (система $B_4 + AB_2$) по реакции этерификации. В некоторых случаях в качестве полиатомного спирта используется триметилолпропанол (B_3).

Фирма DSM осуществляет синтез иным путем – используя скрыто двустадийный процесс, описанный в разделе "Двустадийная СТП с образованием мономеров AB_2 на первой стадии". Используется бинарная смесь ангидрид двухосновной карбоновой кислоты + аминдиол, реагирующая с образованием аддукта с двумя гидроксильными группами и одной карбоксильной (мономер AB_2). Затем образовавшийся in situ мономер AB_2 по механизму этерификации превращается в ГРП. Первая стадия проходит в мягких условиях: умеренная температура, отсутствие вакуумирования и добавок катализаторов. После завершения первой стадии (по данным конверсионного контроля – спектроскопия или иной метод) условия реакции ужесточаются: повышают температуру, начинают вакуумирование, смещающее равновесие этерификации путем удаления H_2O из реакционной системы, в некоторых случаях вводят добавки катализаторов этерификации. Таким путем инициируется вторая стадия – синтез ГРП из образовавшегося мономера AB_2. Химическую структуру полимерного каркаса ГРП изменяют в пределах следующего набора исходных ангидридов: ангидрид циклогександикарбоной кислоты, ангидрид янтарной кислоты, фталевый ангидрид, янтарный ангидрид с различными заместителями; варьирование концевых функциональных групп ГРП осуществляется в пределах следующего набора: остаток жирных кислот, бензойной, метакриловой или функционализированных кислот.

СИНТЕЗ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДАМИ ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Главное достоинство радикальной полимеризации – цепной механизм роста макромолекул – при синтезе ГРП является одновременно и главным препятствием. Действительно, с одной стороны, цепной механизм обеспечивает высокую скорость процесса, хорошую управляемость путем варьирования концентраций добавок инициаторов, ингибиторов и агентов передачи цепи, чрезвычайно хорошую прогнозируемость на основе большого массива констант скоростей элементарных стадий $k_э$, накопленного к настоящему моменту за счет непрерывного развития все более новых и точных методов их экспериментального измерения и разработки способов достаточно надежного определения $k_э$ чисто расчетным путем [141] на базе наличия ряда универсальных закономерностей, присущих именно радикальным реакциям; плюс разработка новой теории гелеобразования, специально предназначенной для трехмерной радикальной полимеризации (**ТРП**). Но с другой стороны, именно благодаря цепному механизму в процессах ТРП чрезвычайно высока тенденция перехода от образования разветвленных продуктов полимеризации (типа растворимых ГРП) к сетчатым (типа микро- и макрогеля), неплавким и нерастворимым. Так, например, критическая конверсия $C_{кр}$ (или, иными словами, гель-точка), при которой полимеризационная система переходит в гель, в случае радикальной по-

лимеризации (мет)акриловых мономеров M_2, содержащих по две кратные (полимеризационноспособные) связи, при обычных скоростях инициирования $w_i \simeq 10^{-6}$–10^{-8} моль/л с настолько сдвинута в область малых конверсий $C_{кр} \longrightarrow 0$, что экспериментально ее удается измерить только с точностью до верхней границы $C_{кр} < 0.01$. Уточнение $C_{кр}$ расчетом по формулам теории гелеобразования [10, 35–39] приводит к величине $C_{кр} \simeq 10^{-4}$. Иными словами, при обычных условиях синтез ГРП из M_2 методом ТРП возможен только с выходом меньшим 1%. Если же исходным мономером для синтеза ГРП служит еще более полифункциональный, чем M_2, мономер, например M_m (где $m > 2$), то величина $C_{кр}$ еще более уменьшается.

Из теории гелеобразования [10, 35–39] возникает два основных направления изменения условий ТРП, приводящих к увеличению $C_{кр}$ (а следовательно, и выхода ГРП): это снижение средней функциональности Ф исходных мономеров и уменьшение средней длины P растущих полимерных цепей (в данном случае P – число звеньев, т.е. длина материальных цепей, в отличие от длины кинетических цепей ν)[3]. Чтобы уменьшить Ф в случае молекул M_2, необходимо разбавлять M_2 монононенасыщенным (несеткообразующим) мономером M_1, имеющим в молекуле лишь одну полимеризационноспособную двойную связь. Однако при этом имеется ограничительное условие по составу смеси $[M_2]/[M_1]$: как только разбавление мономером M_1 достигает такого уровня, что в цепях, состоящих из P звеньев, содержание M_2 станет ниже трех, коэффициент разветвления в образующемся ГРП станет меньше двух и дальнейшее разбавление приведет к образованию слабо разветвленных полимеров, не обладающих свойствами ГРП. На примере смеси мономеров $M_1 + M_2$ типа (мет)акрилатов легко показать, что при обычных $w_i \simeq 10^{-7}$ моль/л с величина $P \simeq 10^4$ звеньев, а $C_{кр} \longrightarrow 1$ (и соответственно выход ГРП $\longrightarrow$ 100%) при мольном составе смеси $[M_2]/[M_1] \longrightarrow 10^{-5}$. Следовательно, если разбавление мономером M_1 довести до такой степени, что выход растворимого продукта полимеризации повысится до 100%, то этот продукт окажется практически неразветвленным (каждая цепь из 10^4 звеньев будет содержать в среднем по 0.1 звена разветвляющего мономера M_2).

При уменьшении разбавления до уровня $[M_2]/[M_1] = 3 \times 10^{-4}$, обеспечивающего коэффициент разветвления, равный двум, величина $C_{кр}$ снижается до 0.1 (выход ГРП всего 10%). Но даже если удовлетвориться столь малым выходом, то все равно следует иметь в виду, что образующийся при этом ГРП будет существенно отличаться по топологии от типичных ГРП, синтезированных и широко апробированных к настоящему времени. Это топологическое отличие состоит в очень большой длине участков цепей между соседними разветвлениями (так называемых межузловых цепей): в среднем два разветвления на цепь длиной $P = 10^4$ звеньев, т.е. длина межузловых цепей будет близка к 10^3 звеньев. Синтез и исследование ГРП с варьируемой длиной межузловых цепей показали [142], что при длине, превышающей несколько десятков звеньев, свойства ГРП сближаются со свойствами обычных линейных полимеров аналогичной ММ.

Поэтому для успешного решения проблемы синтеза ГРП радикальной полимеризацией подход, основанный на разбавлении полифункциональных мономеров M_m монофункиональными M_1, используется лишь как дополнительный, а основным служит разработка способов уменьшения величины P до нескольких звеньев.

Ниже приведены наиболее эффективные подходы такого рода, позволяющие успешно решать проблемы синтеза ГРП радикальной полимеризацией.

Регулирование длины цепи путем варьирования скорости инициирования

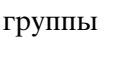
Из теории цепных реакций следует, что длина цепи уменьшается с ростом скорости инициирования w_i. Расчеты показали, что для достижения $P \simeq 3$ необходимо вместо обычно используемых концентраций инициатора $[I] \leq 10^{-2}$ моль/л увеличивать это значение минимум на два порядка, т.е. использовать $[I] \geq 1$ моль/л, соизмеримые с концентрацией мономеров.

Очевидно, что синтезируемые в данных условиях ГРП будут неизбежно содержать большое количество фрагментов инициатора как в межузловых, так и в концевых цепях.

[3] Добавки агентов передачи цепи уменьшают лишь величину P, не влияя при этом на ν.

Успешный синтез ГРП таким способом впервые осуществлен группой японских исследователей под руководством T. Sato [8, 143–148] в 2002–2004 гг. из мономеров M_2 типа диметакрилатов и дивинилбензолов (в некоторых случаях с разбавлением M_1) в присутствии в качестве инициатора диметил-2,2-азо-*бис*-изобутирата (**ДАБИБ**) (с добавкой в некоторых случаях ингибиторов). Авторы назвали разработанный ими процесс синтеза ГРП радикальной полимеризацией с внедрением фрагментов инициатора.

Хорошо охарактеризованные (с применением арсенала самых современных методов исследования свойств ГРП) продукты получены сополимеризацией дивинилбензола (M_2) с этилстиролом (M_1), инициированной ДАБИБ в присутствии бензилоксииминоацетата в качестве замедлителя при 70–80°C (время полного превращения $t_п$ = 8–24 ч) [143], и сополимеризацией диметакрилата этиленгликоля (M_2) с N-метилметакриламидом (M_1), инициированный ДАБИБ при 70–80°C ($t_п$ = = 1–12 ч) с выходом 46–50% [147]. В качестве разветвляющих агентов M_2 кроме дивинилбензола [145] и диметакрилата этиленгликоля [144, 148] был использован также дивиниладипинат [8, 146].

В настоящее время не представляется возможным оценить перспективу метода T. Sato в прикладном аспекте, его конкурентноспособность, так как из публикаций [8, 143–148] неясно, насколько трудоемкой и сложной является процедура выделения ГРП из 50%-ной смеси сопутствующих продуктов. При этом очевидными недостатками метода являются необходимость проведения синтеза в очень разбавленных растворах и большой расход инициатора. Несомненными достоинствами метода являются его универсальность и высокая скорость процесса. Универсальность заключается в возможности получить указанным методом ГРП с любым типом функциональных групп, имеющихся у огромного ассортимента компонентов радикальной сополимеризации M_1 и M_2. Например, только для одного класса M_1-мономеров, метакрилатов формулы CH_2=C(CH_3)COOR, известны соединения с различными R от алкилов с широко варьируемой длиной и степенью разветвленности карбоцепочек до R, содержащих в своей химической структуре атомные группы –OH, $–NH_2$,  плюс еще метакрилаты – носители атомных групп $–C(O)NH_2$ и –COOH (метакриламид и метакриловая кислота).

Регулирование длины цепи добавками агентов и катализаторов передачи цепи

Другой путь уменьшения длины цепи до значений, приемлемых для синтеза ГРП, – интенсификация актов передачи цепи. Этот путь широко использован группой английских ученых под руководством D.C. Sherrington [149–153] При этом передача цепи осуществлялась двумя способами – традиционным и нетрадиционным. Первый – введение добавок веществ П, способных реагировать с радикалом-носителем цепи R с образованием нового также активного радикала $R_п$, инициирующего новую материальную цепь. При этом сами молекулы П погибают, и, следовательно, расход П составляет 1 молекулу на цепь. Из расчетов следует, что для осуществления P = 3–5 звеньев необходимы величины $k_п$[П] лишь в 3–5 раз меньше значений $k_р$[M] (при обычных скоростях инициирования $w_i \simeq 10^{-7}$ моль/л с, в отсутствие ингибиторов). Здесь $k_п$ и $k_р$ – константы скорости передачи и роста цепи. Иными словами, необходимы либо большие $k_п > k_р$ (при малых [П] $\ll$ [M]), либо при $k_п < k_р$ большие [П], соизмеримые с [M]. Вариант $k_п > k_р$ для синтеза ГРП очень неудобен. Легко показать[4], что расход П в данном случае будет опережать расход M, и потребуется непрерывная подпитка П по ходу полимеризационного процесса для поддержания P = = const. Значит, остается вариант применения необычно больших концентраций П или нетрадиционный подход, основанный на использовании явления катализа передачи цепи, открытого нами [7, 154] более двух десятилетий назад и в настоящее время нашедшего широкое применение в мировой науке и практике.

---

[4] Решение системы дифференциальных уравнений $-\frac{d[M]}{dt} = k_р[M][\dot{R}]$ и $-\frac{d[П]}{dt} = k_п[П][\dot{R}]$ дает $[П] = [П]_0 - (1 - C)^{k_п/k_р}$, где $C = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0}$ – конверсия мономера.

D.C. Sherrington с сотрудниками для синтеза ГРП методом трехмерной радикальной (со)полимеризации использовал оба подхода – и традиционный с применением больших концентраций П, и катализ передачи цепи.

Явление катализа передачи цепи было обнаружено нами на примере полимеризации метилметакрилата в присутствии очень малых (каталитических) добавок соединений типа органических макроциклических комплексов кобальта CoL (порфиринов и фталоцианинов кобальта и кобалоксимов). Оказалось, что добавки 10^{-6}–10^{-5} моль/л CoL снижают длину цепей в 10–100 раз, что соответствует в данном случае соотношению $k_п \gg k_р$. Но при $k_п \gg k_р$ действие CoL должно бы быстро исчерпаться уже на самых ранних стадиях полимеризации из-за опережающего расхода CoL по сравнению с М. Однако этого не происходило, и CoL действовал на всем протяжении полимеризационного процесса не расходуясь (о чем свидетельствовали измерения M_n полимеров на различных стадиях полимеризационного процесса) и, следовательно, вел себя как катализатор.

Детальное исследование [155] процесса катализа передачи цепи различными методами (ГПХ, ЯМР, ИК- и УФ-спектроскопия и другие) позволило установить следующий механизм катализа:

$$\dot{R} + CoL \rightleftharpoons [RCoL] \xrightarrow{-R} [HCoL] \longrightarrow CoL + \dot{H}$$

$$\dot{H} + M \longrightarrow \dot{R}$$

Полиметакрилатная цепочка R с концевой двойной связью типа $\sim\!CH_2-\overset{\displaystyle CH_2}{\overset{\|}{C}}-\underset{\displaystyle COOCH_3}{\overset{|}{\ }}$, отличающейся от метакрильной двойной связи $CH_2=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-COOCH_3$, образуется в результате диспропорционирования радикала-носителя цепи $\dot{R}$, акцептированного CoL в виде комплекса [RCoL] с последующим превращением в гидрид CoL, который чрезвычайно нестабилен и практически мгновенно распадается с выделением атомарного водорода и исходного CoL. Образовавшийся $\dot{H}$ исключительно активен и немедленно генерирует новую цепь $\dot{R}$.

Дальнейшее развитие области катализа передачи цепи [156] привело к созданию новых более высокоэффективных комплексов CoL и к разработке многочисленных вариантов практического использования самого катализа передачи цепи.

D.C. Sherrington с сотрудниками использовал подход, основанный на интенсификации передачи цепи обоими методами: и применением больших концентраций П (додецилмеркаптан), и использованием явления катализа передачи цепи. В качестве разветвляющего мономера M_m (где $m = 2$ или 3) фигурировали ди- и три(мет)акрилаты и дивинилбензол, а в качестве M_1 – метилметакрилат [149–153]. Температура сополимеризации 70–80°C, инициатор обычный (ДАК) в концентрациях ~5×10^{-2} моль/л, величина $w_i = 5 \times 10^{-7}$ моль/л с также типичная для радикальной полимеризации. Реакционная среда – слабо полярные растворители (как правило толуол) в концентрации ~60 об. %; выход сополимеров ~90% за 16 ч. Концентрация П во всех случаях выбиралась равной концентрации M_2. Величины $k_п$ (л/моль с) равны ~300 для метакрилатов и ~3500 для акрилатов (величины $k_р$ были соответственно ~500 и ~2000). При замене П на катализатор передачи цепи (комплекс BF_3 с кобалоксимом кобальта) эффективная величина $k_п$ увеличивалась до $(1.5–2) \times 10^7$ л/моль с, что позволяло ограничиться очень малыми добавками катализатора, меньшими, чем [П], в 10^5 раз.

Синтезирован широкий ассортимент сополимеров с выраженным комплексом свойств, характерных для гиперразветвленных структур, что дает основание причислить их к классу ГРП. Ранее было обнаружено [142], что для типичных ГРП с ростом длины межузловых цепей до 10–15 углеродных атомов характеристические свойства ГРП исчезают. В случае сополимеров, синтезированных D.C. Sherrington с сотрудниками, длина межузловых цепей превышает 20–30 атомов С (согласно нашим расчетам по величинам $k_п$[П]). По-видимому, следует полагать, что топологическая структура, образующаяся в условиях радикальной сополимеризации в системах $M_1 + M_2 + П$, представляет собой новый вариант ГРП.

Были синтезированы систематические ряды ГРП с целенаправленно проварьированными параметрами (ММ, число генераций, степень разветвленности, функциональность) и прослежено их влияние на некоторые свойства. В качестве основных функциональных групп во всех случаях обнаружены кратные связи, вследствие чего синтезированные ГРП обладают выраженной реакционной способностью в реакциях радикальной (со)полимеризации, а также могут служить объектом дальнейшей модификации, например, путем присоединения аминов по реакции Микаэля.

Отсутствуют данные о каких-либо аспектах возможного практического применения ГРП данного типа. Перспектива их промышленного производства представляется вполне реальной, судя по достаточно простой процедуре синтеза. О явном нацеливании группы D.C. Sherrington на эту перспективу свидетельствует тематика публикаций 2006 г.: разработка метода получения ГРП сополимеризацией метилметакрилата с дивинилбензолом в водных эмульсиях [157]. Очевидно, что замена органических растворителей на воду в качестве реакционной среды существенно улучшит технологичность процесса (экологическую и пожарную безопасность, экономику).

Синтез ГРП, основанный на внутрицепных реакциях радикала-носителя цепи, ограничивающих рост полимерных (материальных) цепей

В самое последнее время было установлено, что кроме известных реакций передачи цепи в процессах радикальной полимеризации возможны и другие, нетривиальные радикальные реакции, также приводящие к ограничению длины полимерных цепей.

Впервые признаки существования таких реакций были обнаружены очень давно при исследовании термической (в отсутствие вещественных инициаторов) полимеризации стирола [158–161]. Однако установить их детальный механизм, использованный затем для синтеза ГРП [162], удалось только в самое последнее время [163] путем применения сложного методического комплекса, включавшего наряду с ГПХ и ЯМР ^{13}C (300 МГц) и новейший вариант масс-спектрометрии (MALDI-TOF). Это дало возможность в процессе полимеризации стирола при 260–349°C измерить ММР продуктов и идентифицировать обе концевые группы олигомерных цепей.

В результате расшифровки химической структуры всех продуктов полимеризации (включая идентификацию концевых групп олигостиролов) было показано, что при высокотемпературной полимеризации стирола основным механизмом ограничения растущих полимерных цепей является внутрицепная атака концевым радикалом-носителем цепи пятого углеродного атома с отрывом H (возможна также атака третьего углеродного атома). В результате образуется радикал с внутрицепной свободной валентностью, распадающийся затем по одной из соседних углерод-углеродных связей. Кроме того, оказалось [164–167], что полимерные цепи с концевыми двойными связями способны реагировать с радикалом-носителем цепи по механизму так называемого присоединения–фрагментации.

Вклад обнаруженных новых реакций самоограничения длины полимерных цепей растет с повышением температуры полимеризации. Было показано [162, 168–170], что при соответствующем выборе времени τ пребывания реагентов в реакторе можно проводить полимеризацию при столь высокой температуре (260–340°C), что, с одной стороны, получаются полимеры с суперкороткими цепями (меньше 10 звеньев), с другой стороны, не успевают развиться побочные процессы высокотемпературной химической деструкции полимеров и мономеров. Очевидно, что наиболее удобным типом реактора с регулируемой величиной τ является проточный реактор. Приведенные выше данные были использованы в качестве базовых для разработки способа синтеза ГРП высокотемпературной сополимеризацией стирола с дивинилбензолом (**ДВБ**) [162, 168–170]. Синтез ГРП проводили в проточном реакторе. Варьированием температуры, времени и концентрации (c_2, мас. %) ДВБ (коммерческая смесь 80% изомеров *п*-ДВБ и *м*-ДВБ с 20% стирола), а также концентрации растворителя (0–15% ароматиче-

ских углеводородов с температурой кипения 100°C) подбирались оптимальные условия синтеза. Выбор c_2 осуществляли по зависимости M_w полимера от c_2 при фиксации остальных условий (величины M_w определяли, к сожалению, лишь методом ГПХ-1 с рефрактометрическим детектором и поэтому не являются строго количественными). Приближение к критической конверсии $C_{кр}$ (точка геля) проявлялось как резкое увеличение темпа роста M_w с увеличением c_2. В специальных экспериментах по ГПХ-исследованию золь-фракций о приближении $C_{кр}$ судили по изменению знака первой производной функции $M_w = f(c_2)$ с "плюс" на "минус" при определенной концентрации разветвляющего мономера. Эта концентрация (равная 0.106 мас. % ДВБ при 316°C, τ = 15 мин и 15 мас. % растворителя) отождествлялась с критической конверсией $C_{кр}$ (гель-точкой).

В работе [162] получены систематические данные по влиянию условий сополимеризации, контролирующих величину M_w образующихся сополимеров, в виде нескольких серий кривых $M_w = f(c_2)$. Очевидно, что эти данные могут служить в качестве базовых как для оптимизации синтеза ГРП, так и для прогнозирования его результатов при заданных условиях сополимеризации.

Измерение ММР сополимеров показало, что оно при всех степенях разветвления широкое и непрерывно уширяется с ростом разветвленности (с увеличением c_2). С учетом применения в данном случае методики ГПХ-1 (без детектора светорассеяния), занижающей результаты измерений из-за уменьшенных гидродинамических объемов разветвленных макромолекул по сравнению с линейными аналогами с той же ММ, следует ожидать, что в действительности ММР синтезированных сополимеров будет еще шире за счет сдвига в высокомолекулярную область.

Авторы [162, 168, 169] показали, что разработанный ими метод синтеза ГРП является высокоэкономичным и вполне конкурентоспособным, с перспективой реализации в промышленном масштабе. Но пока еще отсутствуют данные о ценных и полезных свойствах ГРП данного класса, во всяком случае, опубликованные.

"ЖИВАЯ" РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КАК РЕАКЦИЯ СИНТЕЗА ГРП

Режим "живых" цепей в радикальной полимеризации существенно трансформирует механизм роста макромолекул с цепного ("мгновенного") на ступенчатый ("медленный"). "Мгновенный" обозначает, что время развития цепи $\tau_р$ от зарождения (инициирования) до гибели (необратимого обрыва, линейного или квадратичного) несоизмеримо мало по сравнению с временем развития полимеризации $t_к$ от нулевой конверсии до конечной, т.е. $\tau_р \ll t_к$. Поэтому процесс протекает как накопление в течение $t_к$ цепей определенной длины ν, образующихся "мгновенно" ($\tau_р \ll t_к$) после каждого акта инициирования, и текущая скорость полимеризации w выражается как произведение текущей скорости инициирования w_i на текущую длину цепи ν:

$$w = w_i\nu$$

Термин "медленный" обозначает, что среднее время роста цепи от зарождения до необратимой гибели $\tau_р$ соизмеримо с $t_к$ (обычно $\tau_р \geq t_к$). Иными словами, цепь удлиняется непрерывно в ходе полимеризационного процесса и прирост конверсии происходит не за счет накопления цепей определенной длины ν, а в результате суммирования приростов всех цепей, зародившихся практически в одно и то же время при $t \longrightarrow 0$ ("мгновенное" инициирование). И самое главное: каждый акт прироста цепи имеет высокий активационный барьер E_ν, соизмеримый с активационным барьером элементарного акта инициирования цепей E_i, т.е. $E_i \simeq E_\nu$. Поэтому каждый акт прироста цепи происходит только после акта реинициирования. В таком смысле цепная, по существу, реакция роста макромолекул идентична ступенчатой реакции полиприсоединения типа поликонденсации, миграционной полимеризации и т.д.

Поскольку именно ступенчатая полимеризация (поликонденсация) мономеров типа AB_2 представляет собой наипростейший вариант синтеза ГРП, это обстоятельство делает перспективным использование "живой" радикальной полимеризации для получения ГРП, при условии синтеза (заранее или непосредственно в (со)полимериза-

ционной системе, in situ) такого исходного ненасыщенного мономера, который будет полимеризоваться подобно AB_2.

Легко убедиться, воспользовавшись формулами из работ [10, 35–39] для определения критической конверсии $C_{кр}$ в процессах "живой" радикальной (со)полимеризации, что простым сочетанием мононенасыщенного мономера (M_1) с разветвляющим (полиненасыщенным) сомономером M_m (m – число двойных связей в молекуле) невозможно решить проблему синтеза ГРП методом "живой" радикальной полимеризации. Несмотря на явно выраженный ступенчатый механизм последней, величина $C_{кр}$ оказывается неприемлемо низкой ($C_{кр} < 5\%$), если задаваться разумной величиной степени разветвленности сополимеров. При более или менее приемлемых величинах $C_{кр} < 50\%$ степень разветвленности сополимеров оказывается столь низкой, что их уже нельзя квалифицировать как ГРП.

В 1995 г. Hawker и Frechet с сотрудниками [171–173] впервые решили проблему синтеза мономера AB_2, полимеризующегося по механизму "живой" радикальной полимеризации. Синтезированный ими мономер при 120–130°C полимеризовался по механизму "живой" радикальной полимеризации подобно AB_2 за счет обратимой гомолитической диссоциации связи NO–C и последующих реакций ступенчатого присоединения образовавшегося углеродцентрированного радикала к двойной связи следующей молекулы. Эти реакции хорошо известны и детально изучены в рамках так называемого алкоксиаминного механизма "живой" радикальной полимеризации [6].

Оригинальный вариант "живой" радикальной полимеризации для синтеза ГРП был предложен в 2000 г. Voit [174] с использованием в качестве исходного мономера типа AB_2 соединения, способного под действием УФ-облучения генерировать свободные радикалы, выполняющие в данном случае функцию обратимого ингибитора.

Наиболее серьезное развитие синтеза ГРП "живой" радикальной полимеризацией функционализированных стиролов получило направление (см. следующий раздел), связанное с использованием соединений типа стиролов, замещенных в *пара*-положении атомной группой CH_2–S–C(S)N$(C_2H_5)_2$.

Получение ГРП "живой" радикальной полимеризацией функционализированных акрилатов и метакрилатов базируется на мономерах, синтез которых описан в литературе [175–185].

Авторы многочисленных обзоров, появившихся в области ГРП в последнее время, объединяют процессы синтеза ГРП на основе функционализированных мононенасыщенных мономеров с функциональной группой, участвующей в формировании разветвлений, в отдельный класс реакций "винильной полимеризации с самоконденсацией". Этот термин настолько часто используется, что его аббревиатура SCVP иногда в публикациях даже не расшифровывается. Однако, поскольку "самоконденсация" может в данном случае протекать по различным механизмам, мы полагаем данную классификацию необоснованной и пользоваться ей не будем.

СИНТЕЗ ГРП И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ "ЖИВОЙ" РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТНЫЕ АТОМНЫЕ ГРУППЫ

Это направление синтеза ГРП оказалось чрезвычайно результативным, позволившим разработать стратегию дизайна гиперразветвленных макромолекул усложненной топологической архитектуры, которые именуются специальным термином "наноструктурированные полимеры". Последние находят применение в самых современных областях техники, например в микроэлектронике в сочетании с наночастицами Ag или Cu в качестве полимерных плазмонов. Родоначальником направления "живой" радикальной полимеризации, базирующегося на использовании соединений с диалкилдитиокарбаматными группами, является T. Otsu с сотрудниками [186–188]. Основные результаты многолетних исследований этой группы японских ученых обобщены в двух обзорах [189, 190].

Японские ученые под руководством K. Ishizu использовали результаты вышеупомянутых исследований для разработки нового направления

синтеза ГРП [191–204]. В качестве исходных мономеров ими были синтезированы стирол и метилметакрилат с N,N-диэтиламинодитиокарбамильными (**ДК**) группами.

Фотополимеризацией (УФ-облучение) этих мономеров в 50%-ных растворах (бензол и т.д.), протекающей по механизму "живой" радикальной полимеризации, установленному T. Otsu [189, 190], удается синтезировать гиперразветвленный ПС и полиметилметакрилат с ДК-группами на концах цепей.

Поскольку цепи с концевыми ДК-группами, согласно механизму T. Otsu, являются "живыми" цепями, открывается возможность их дальнейшего наращивания введением добавок любых других виниловых мономеров после полного исчерпания исходных мономеров. В результате на основе первичных ГРП можно синтезировать вторичные наноструктурированные полимеры, например звездообразные наноразмерные макромолекулы с длинными привитыми цепями [193, 198], наноцилиндры [192] и другие наноструктурированные полимеры усложненной топологической архитектуры [191]. В ряде случаев для синтеза последних не обязательно проводить фотополимеризацию как первую стадию процесса. При фотооблучении ДК-группы обратимо диссоциируют, поэтому обязательно образуются разветвленные макромолекулы. В тех случаях, когда в качестве заготовки для наноструктурированного полимера (случай наноцилиндра) необходима линейная исходная макромолекула с "живыми" точками роста в обрамлении карбоцепей, проводится темновая полимеризация в присутствии обычных инициаторов (например, 2,2'-азо-*бис*-(4-метил–2,4-диметилвалеронитрила), как в работе [192], а уже затем фотополимеризация полимера-заготовки осуществляется в присутствии любого другого мономера, выбранного для формирования данной наноструктуры. Рассматриваемый подход имеет еще одно преимущество: ДК-группы как агенты "живой" радикальной полимеризации нечувствительны к природе двойной связи в виниловых мономерах в отличие, например, от алкоксиаминов. Универсальность ДК-групп позволяет сочетать названные выше мономеры при синтезе ГРП с виниловыми мономерами, содержащими в молекулах любые функциональные группы (гидроксильные, карбоксильные, аминные, амидные и т.д.) и, таким образом, вводить их в молекулы ГРП.

K. Ishizu с сотрудниками этим методом были синтезированы гиперразветвленные ПС [202, 203], ГРП с чередующимися стирол-малеинатными [199] и стирол-малеимидными [197] звеньями, гиперразветвленные полиметакрилаты [194, 195, 204]. Синтез ГРП усложненной молекулярной архитектуры (наноструктурированных полимеров) приведен в работах [191–193, 200]. Получены макромолекулы типа наноцилиндров с гиперразветвленными боковыми цепями [192].

В работе [200] описана модификация ГРП, синтезированного фотополимеризацией диэтилдитиокарбаматных стиролзамещенного мономера, путем использования его как полимера-заготовки для последующей фотополимеризации в присутствии 1-винил-2-пирролидона. ДК-группы в макромолекулах полимера-заготовки при этом служат центрами прививки поливинилпирролидоновых цепей. Образуется амфифильный ГРП усложненной топологической архитектуры с гидрофильными привитыми цепями и гидрофобным каркасом.

В другой работе [193] ГРП, синтезированный фотополимеризацией того же мономера, был модифицирован прививкой поли-*трет*-бутилметакрилатных цепей с последующим гидролизом сложноэфирных групп. Полученный таким образом привитой ГРП с длинными карбоксилсодержащими цепями представлял собой звездообразные наносферы с сильно полярными лучами. Дальнейшее усложнение такой наноструктуры было выполнено за счет электростатического взаимодействия с поли-4-винилпиридином и частично кватернизированным поли-4-винилпиридином.

В работе [198] описан синтез линейных гидроксилсодержащих цепей с "живыми" концевыми группами путем УФ-фотополимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата в присутствии 2-(N,N-диэтилдитиокарбамил)изомасляной кислоты в качестве фотоинициатора. Образующиеся при этом гидрофильные цепи с группами OH на каждом звене и концевой ДК-группой пригодны в ка-

честве структурных элементов при синтезе топологически сложных макромолекул.

В обзоре [191] приведены многочисленные примеры химического конструирования таких макромолекулярных структур. Особое внимание уделено структурам (ГРП и наноструктурированные полимеры типа жестких стержней и щеткоподобной формы), которые остаются не агрегированными даже в очень концентрированных растворах. Это свойство сохраняться в виде отдельных макромолекул является чрезвычайно ценным и востребованным как в технологии литьевого формования (полимерные добавки, не ухудшающие реологические характеристики исходных неотвержденных композиций), так и в самых современных областях техники (нанокапсулы для частиц Ag и Au в полимерных плазмонах, равномерное распределение частиц в нанокомпозитах и т.д.).

Следует особо отметить, что все ГРП и наноструктурированные полимеры, полученные исследовательской группой K. Ishizu, охарактеризованы с использованием комплекса самых современных методов, определены все возможные молекулярные параметры макромолекул, тщательно исследованы их свойства.

СИНТЕЗ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ С КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА

Кислород является чрезвычайно эффективным акцептором углеродцентрированных свободных радикалов: значение константы скорости приведенной ниже реакции лежит в пределах $k_x = 10^6$–10^7 л/моль с

$$\dot{R} + O_2 \xrightarrow{k_x} R\dot{O}_2 \qquad (8)$$

В случае радикальной полимеризации виниловых мономеров O_2 играет роль ингибитора, эффективность которого зависит от реакционной способности двойной связи данного мономера по отношению к радикалу $R\dot{O}_2$. Как правило, численное значение константы скорости реакции (9) k_2 в 10–100 раз меньше, чем константы k_p реакции (10)

$$R\dot{O}_2 + M \xrightarrow{k_2} \dot{R} \qquad (9)$$

$$\dot{R} + M \xrightarrow{k_p} \dot{R}, \qquad (10)$$

где $\dot{R}$ – углеродцентрированный радикал. Очевидно, что чем меньше величина k_2/k_p, тем выше эффективность O_2 как ингибитора. При $k_2/k_p = 1$ ингибирующий эффект O_2 исчезает вовсе. При $k_2/k_p < 1$ присутствие кислорода в полимеризационной системе уменьшает длину цепи и может быть использовано для этой цели в процессах синтеза ГРП вместо агентов передачи цепи типа макроциклических комплексов кобальта, а также вместо всех других способов укорачивания цепей, описанных в предыдущих разделах.

Более того, в присутствии кислорода в полимеризационной системе возникают процессы, квалифицируемые как радикально-инициированное окисление виниловых мономеров. Эти процессы хорошо изучены (см., например, монографию [205]) и приводят к формированию в образующихся полимерах кислородсодержащих функциональных групп: $\rangle$COH, –C(O)OH, $\rangle$COOH, $\rangle$C–O–C$\langle$, $\rangle$C–OO–C$\langle$, альдегидных и кетонных.

И, наконец, в присутствии кислорода в полимеризационной системе образуются вещества, являющиеся радикально-цепными инициаторами (пероксиды, гидропероксиды), поэтому резко снижается или вообще отпадает необходимость применения традиционных инициаторов.

Следовательно, использование при синтезе ГРП самого доступного и дешевого реагента – кислорода воздуха – открывает возможность одновременно и регулировать длину цепи (и соответственно степень разветвленности), и формировать в макромолекулах ГРП кислородсодержащие функциональные группы (плюс снижение дозировки инициаторов или отказ от них).

Первые синтезы ГРП полимеризацией полиненасыщенных мономеров были выполнены [206–209] еще в начале 70-х годов XX века в ходе

исследования кинетики и механизма процессов окислительной полимеризации – направления полимерной науки, созданного и развивающегося в течение нескольких десятилетий под руководством М.М. Могилевича. В качестве полиненасыщенных мономеров были использованы непредельные олигоэфиры акрилового ряда с двумя, четырьмя и шестью двойными связями на молекулу. Полимеризацию проводили в массе при 80–100°C в течение 40–100 мин. С выходом 20–50% получены растворимые продукты, анализ которых (ИК-спектроскопия, ЯМР ^{1}H высокого разрешения, химический анализ) позволил установить, что они представляют собой разветвленные макромолекулы, содержащие (в расчете на мономерное звено) 0.5–2.0 присоединенного кислорода (до 0.5 молекул на прореагировавшую двойную связь), а также до двух и более двойных связей и 0.2–0.8 карбоксильных групп. С высокой степенью вероятности можно утверждать, что были синтезированы ГРП. Однако в то время еще не открыты замечательные свойства сверхразветвленных полимерных структур, поэтому синтезированные продукты не охарактеризованы используемыми в настоящее время для идентификации ГРП специфическими методами.

Стратегия синтеза ГРП в присутствии кислорода воздуха разработана в Институте проблем химической физики РАН под руководством Г.В. Королева на основе математической модели процесса трехмерной окислительной полимеризации мономеров стирольного и метакрилатного ряда. Выбран реактор идеального смешения с регулируемым доступом кислорода воздуха.

Условия полимеризации (температура, концентрация мономеров, тип растворителя, тип и дозировка инициатора) выбираются на основе расчетов, основанных на математической модели процесса. Базовыми данными для математической модели служат константы скорости (или их комбинации) элементарных стадий процессов полимеризации [210–212], окислительной полимеризации [205, 209] и окисления [213], определявшиеся в течение нескольких десятилетий и перепроверявшиеся различными исследовательскими группами. Константы скорости, данные о которых в литературе отсутствуют, оценивались по методу Е.Т. Денисова [141]. В математической модели учтены все основные элементарные акты из известных механизмов полимеризации, окисления и окислительной полимеризации.

К настоящему моменту методом компьютерного эксперимента, проведенного С.А. Курочкиным (ИПХФ РАН, Черноголовка) в широком температурном интервале, получен пакет кинетических данных о процессе окислительной полимеризации, необходимый для экспериментальной реализации процесса синтеза ГРП.

ПРОБЛЕМА ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ И ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ГРП НА ИХ МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. ВОСТРЕБОВАННЫЕ ПРАКТИКОЙ СВОЙСТВА ГРП И СПОСОБЫ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ

Необычная топологическая структура ядро–оболочка с очень высокой локальной концентрацией концов цепей в периферическом слое макромолекул и с очень высокой локальной концентрацией узлов разветвления в сердцевине является источником таких уникальных макроскопических свойств ГРП, как высокая растворимость и термодинамическая совместимость, высокая сорбционная способность в совокупности со способностью транспортировки веществ-сорбатов в средах, в которых сорбат нерастворим. Химическая структура макромолекул ГРП, определяющая природу функциональных групп в “оболочке”, а также длину и гибкость межузловых цепей в “ядре” является не менее существенным фактором формирования макроскопических свойств.

Чрезвычайное разнообразие вариантов практического применения ГРП базируется на столь же разнообразном ассортименте используемых ГРП, поскольку каждый конкретный вариант практического применения требует наличия у ГРП вполне конкретных свойств, определяемых химической и топологической структурой гиперразветвленных макромолекул. В связи с этим уделяется очень большое внимание исследованиям, касающимся идентификации тех химических и топологических структурных элементов ГРП, которые контролируют то или иное свойство. Исследуется связь структура–свойство в рядах ГРП с

последовательно варьируемыми структурными параметрами, в первую очередь такими, как тип функциональных групп, длина и гибкость межузловых цепей, число поколений, молекулярно-массовые характеристики макромолекул. В указанном направлении накоплен достаточно большой объем конкретной информации, позволяющий уже сейчас сделать некоторые обобщения, полезные для разработки методов формирования именно тех свойств, которые необходимо иметь ГРП для успешного применения в данной практической области.

Большой объем информации такого рода содержится в статьях D.C. Sherrington, T. Sato и K. Ishizu с сотрудниками, рассмотренных выше в разделах, посвященных синтезу ГРП. Эти исследователи синтезировали систематические объекты, осуществляли их химическую и топологическую характеризацию и определяли наиболее важные макроскопические свойства. В работе [142] изучено влияние длины химически идентичных межузловых цепей на комплекс отличительных макроскопических свойств ГРП и сделан следующий важный вывод: при увеличении длины цепей выше некоторого предельного значения уникальные отличительные свойства ГРП исчезают (речь идет в первую очередь о таких свойствах, как высокая растворимость, термодинамическая совместимость и высокая сорбционная способность в совокупности со способностью транспортировки веществ-сорбатов в средах, в которых сорбат нерастворим). Предельное значение для выбранной полиоксиэтиленовой структуры межузловых цепей оказалось равным ~10 звеньям.

Ниже рассмотрим наиболее систематические данные [11, 139, 140] типа структура–свойство, полученные на примере двух семейств ГРП, производимых в промышленных масштабах: семейства Boltorn (фирмы “Perstorp Speciality Chemicals AB”, Швеция с филиалом в США, “Perstorp Polyols Inc.”) и Hybrane (“DSM Fine Chemicals”, Нидерланды).

ГРП типа Boltorn представляют собой полиэфиры, синтезированные поликонденсацией мономера AB_2 – 2,2-диметилолпропионовой кислоты (A – COOH, B – OH) – по реакции этерификации и соответственно несущие в качестве концевых функциональных групп, образующих “оболочку”, гидроксилы. Рассматриваемая базовая серия включает марки H20, H30 и H40, различающиеся числом поколений (z = 2, 3 и 4 соответственно), числом функциональных групп OH (Ф = = 16, 32 и 64), величиной M_w (2100, 3500 и 5100), полидисперсностью M_w/M_n (1.3, 1.5 и 1.8), температурой стеклования T_g (31, 38 и 42°C) и вязкостью η расплава при 110°C (7, 40 и 110 Па с). Совокупное влияние факторов z, Ф, M_w и M_w/M_n проявляется в незначительном (но тем не менее систематическом) повышении T_g и в очень сильном росте η (при одновременном увеличении сразу всех факторов z, Ф, M_w и M_w/M_n). Очень сильное изменение T_g, η и растворимости ГРП серии “H” обнаружено при частичном замещении гидроксилов на другие функциональные группы. Так, например, частичная этерификация OH-групп в H20 алифатической монокарбоновой кислотой приводит к очень сильному уменьшению T_g и η.

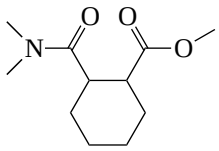
Замещение гидроксилов в ГРП серии “H” длинными алифатическими цепями, способными к кристаллообразованию, приводит к появлению вместо T_g выраженной температуры плавления, свидетельствующей о появлении кристаллической фазы. Расплав исходного H20 ведет себя как псевдотиксотропная (неньтоновская) жидкость. Разрушение тиксотропной структуры происходит лишь при больших скоростях деформирования. Очевидно, что причиной тиксотропии является сильное межмолекулярное взаимодействие за счет водородных связей, образуемых гидроксилами. Замещение ~50 мол. % гидроксилов неполярными алифатическими цепями способствует идеально ньютоновскому поведению. Обнаружено, что с увеличением z, Ф и M_w (при переходе от H20 к H40) отклонение от ньютоновского поведения уменьшается. Возможно, что главная причина этого – увеличение конформационных возможностей макромолекулярных ветвей, несущих OH-группы, при их удлинении (а следовательно, и повышение гибкости) с ростом z. В данном случае из-за накопления большого числа гидроксилов на периферии макромолекул ГРП появляется дополнительная возможность внутримолекулярной реализации водородных связей (вместо межмак-

ромолекулярных) за счет втягивания периферических гидроксилов внутрь макромолекул.

В результате частичного замещения гидроксилов в ГРП серии "Н" их свойства удается варьировать в широких пределах в соответствии с требованиями области применения.

В настоящем исследовании на примере ГРП семейства Boltorn в аспекте химической структуры проварьирована лишь природа концевых функциональных групп, а сам каркас макромолекул оставался неизменным.

В случае ГРП типа Hybrane была проварьирована и химическая структура каркаса. ГРП этого типа представляет собой гиперразветвленные полиэфирамиды, синтезируемые взаимодействием диизопропанола с ангидридом циклогександикарбоновой кислоты (базовый ГРП). Концевыми функциональными группами, образующими "оболочку", как и в случае Boltorn, служат гидроксилы. Повторяющееся звено (межузловая цепь) В имеет химическую структуру



ГРП семейства Hybrane в зависимости от конкретной марки характеризуются величиной $M_n = (1–5) \times 10^3$ (ММР – широкое) и представляют собой при нормальных условиях ($T \simeq 20$°C) либо вязкие жидкости, либо твердые легкоплавкие смолы. Они растворяются в большинстве органических растворителей умеренной полярности. В неполярных (углеводороды) или сильно полярных (вода) жидкостях данные ГРП растворяются только после соответствующей модификации (см. ниже). Полимеры стабильны до 250°C, устойчивы к гидролизу при pH 5–9, обладают выраженной способностью к биодеградации. Путем варьирования набора Ф, химической структуры В и величины M_n удается существенно влиять на следующие свойства: растворимость и термодинамическую совместимость, T_g, поверхностную активность (при использовании в качестве ПАВ) и на реологические свойства. Изменение набора Ф осуществляется этерификацией гидроксилов базового ГРП следующими кислотами: жирными кислотами, бензойной, метакриловой и функционализированными кислотами. В тех случаях, когда требуется растворимость в воде, специально синтезируются ГРП с концевыми функциональными группами $–N(CH_3)_2$ и –COOH. Замещение гидроксилов в базовом ГРП этерификацией жирной (лауриновой) кислотой резко снижает величину T_g. Частичное замещение (~50%) гидроксилов путем этерификации стеариновой кислотой приводит к катастрофическому уменьшению вязкости расплава.

Влияние химической структуры В на свойства ГРП семейства Hybrane изучали, меняя природу одного из исходных компонентов синтеза – ангидрида кислоты в следующем ряду: ангидриды циклогександикарбоновой, янтарной и фталевой кислот, а также ангидрид янтарной кислоты с заместителями $C_{12}H_{29}$ и более сложными.

Оказалось, что состав ангидридных фрагментов блока В очень сильно влияет на растворимость ГРП в воде: последовательное замещение ангидрида циклогександикарбоной кислоты в исходном составе на ангидрид янтарной кислоты на 20, 40, 60, 80 и 100% способствует переходу от полной нерастворимости последовательно к слабому, затем сильному набуханию, частичной и полной растворимости и, наконец, хорошей растворимости.

Вязкость в растворах и композициях также оказалась параметром, хорошо регулируемым с помощью варьирования В: так была достигнута рекордно низкая вязкость 50%-ных растворов ГРП. Очень низкий уровень η в случае ГРП по сравнению с линейными аналогами (что является общим свойством, присущим в большей или меньшей степени всем известным ГРП) открывает значительно более широкие возможности их технического применения, особенно в лакокрасочных составах и полимерных композитах.

Изменение природы концевых функциональных групп в случае Hybrane также привело к достижению некоторых рекордных показателей. При определенном соотношении гидрофильных и гидрофобных Ф в макромолекулах ГРП семейства Hybrane они приобретают свойства ПАВ, причем очень высокоактивных. Например, при

этерификации части гидрофильных групп (гидроксильных) в базовом ГРП жирной кислотой с гидрофобной цепочкой C_{12} (лауриловой) он становится чрезвычайно высокоактивным ПАВ.

Активность ПАВ данного типа, мерилом которой служит поверхностное натяжение, чрезвычайно велика: эффект двукратного понижения последнего достигается уже при [ПАВ] $\simeq 10^{-2}$%. Высокая эффективность гиперразветвленных ПАВ в отличие от ПАВ других типов определяется следующими факторами: очень высокой локальной концентрацией полярных и неполярных групп в объеме одной макромолекулы, возможностью управлять соотношением этих групп в макромолекуле (в плане их оптимального баланса), низкой критической концентрацией мицеллообразования (параметр ККМ).

Соотношение гидрофильных и гидрофобных групп в макромолекулах является главенствующим фактором в определении еще одного свойства ГРП – способности адсорбироваться на поверхности твердых тел (включая полимеры) в виде чрезвычайно высокоплотных пленок (речь идет о плотности заполнения поверхности). Сплошное заполнение поверхности (без дефектов типа оголенных микроучастков), контролируемое современными методами, наблюдается уже при толщине пленки 7–10 нм. Аналогичное заполнение в случае линейных полимеров достигается лишь при толщине 10–20 мкм, т.е. в ~1000 раз (!) толще.

ГРП марки Hybrane уже используются в качестве материалов для электроники и микроэлектроники, для окрашивания (в качестве наноконтейнеров для молекул красителей), в качестве полимерных материалов стоматологического назначения, химикатов в текстильной, бумажной и нефтяной промышленности, в качестве детергентов, в производстве средств личной гигиены.

ГРП марки Hybrane в перспективе предполагается использовать также в качестве адгезивов, носителей (подложек) для катализаторов, вспенивающих и антивспенивающих агентов, эмульгаторов и деэмульгаторов, реологических добавок, диспергаторов, увлажнителей, ускорителей технологических процессов и т.д.

ПРОБЛЕМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГРП С ПОЛИМЕРНЫМИ МАТРИЦАМИ. ГРП КАК МОДИФИКАТОРЫ СТЕКЛООБРАЗНЫХ И ПОЛУКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Проблема взаимодействия ГРП с полимерными матрицами возникла, как это очень часто происходит с фундаментально-научными проблемами, в связи с развитием в полимерном материаловедении практики применения добавок ГРП в качестве высокоэффективных модификаторов. Наиболее развитыми в настоящее время являются два направления такого применения ГРП. Первое – введение добавок ГРП в конструкционные полимерные материалы с целью улучшения их физико-механических характеристик (в основном для уменьшения хрупкости за счет увеличения вязкости разрушения) и улучшения технологичности процесса изготовления материала (главным образом для снижения вязкости исходной смеси, из которой формируется изделие). Второе направление – применение добавок ГРП для создания функциональных полимерных материалов. В этом случае макромолекулы ГРП используются как наноконтейнеры, начиненные “гостевыми” молекулами функциональных веществ (хромотропов типа спиропиранов, сцинтилляторов, кластеров Au и других металлов, включающих несколько атомов, красителей и т.д.) и обеспечивающие идеально равномерное распределение соответствующих веществ в объеме функциональных материалов типа самозатеняющихся органических стекол-хамелеонов, датчиков излучений, полимерных плазмонов, окрашенных органических стекол и т.п.

В любом случае (в особенности при применении ГРП в качестве наноконтейнеров) необходимо знать, изменяется ли уровень молекулярной подвижности внутри макромолекул ГРП после того, как последние оказались заключенными в полимерную матрицу (стеклообразную или полукристаллическую). Иными словами, необходимо знать характер взаимодействия макромолекул ГРП (или их агрегатов, если при формировании матрицы неизбежна агрегация ГРП) с матрицами, поскольку эффективность модификации добавками ГРП решающим образом зависит от степени

сохранения автономности макромолекул ГРП. Действительно, в случае сохранения автономности гиперразветвленные макромолекулы или их агрегаты окажутся способными создавать в матрице наноразмерные очаги с заранее определенным комплексом свойств, заданных химической и топологической структурой выбранного ГРП.

Косвенно практически все многочисленные данные по модификации полимерных матриц добавками ГРП свидетельствуют в пользу сохранения автономности. Имеются и прямые доказательства этого факта [214, 215], полученные путем измерения температур стеклования самих ГРП (T_{g1}), полиэпоксидных полимерных матриц (T_{g2}, причем $T_{g2} > T_{g1}$) и полимерных матриц с добавками ГРП. Оказалось, что в последнем случае наблюдаются две четко разграниченных на температурной шкале области α-перехода (измерения проводили динамомеханическим методом по температурной зависимости $\mathrm{tg}\delta$): низкотемпературная вблизи T_{g1} и высокотемпературная вблизи T_{g2}. При этом интенсивность пика $\mathrm{tg}\delta$, соответствующего T_{g1}, возрастала с повышением концентрации добавки ГРП. Поскольку величины T_g определяются уровнем молекулярной подвижности, на основании данных, приведенных в работах [214, 215], можно утверждать, что ГРП (полиэфиры с концевыми гидроксильными группами) в полимерных (полиэпоксидных) матрицах сохраняют собственный уровень молекулярной подвижности, т.е. сохраняют автономность.

Для полукристаллических полимерных матриц наблюдается чрезвычайно интересный и необычный тип взаимодействия с ГРП: небольшие добавки ГРП в расплав кристаллизующихся полимеров (полиолефинов и поликарбонатов [216–224]) приводили в процессе кристаллизации к формированию очень мелких и почти равноразмерных сферолитов вместо крупных и разноразмерных, формирующихся в отсутствие ГРП. Соответственно резко улучшились физико-механические свойства матриц. Дополнительным положительным эффектом было значительное снижение вязкости расплавов, что существенно облегчало процесс формирования изделий.

Закономерности взаимодействия ГРП со стеклообразными полимерными матрицами детально и систематически исследованы одновременно в нескольких зарубежных лабораториях, оснащенных самой современной техникой, в основном на примере полиэпоксидных матриц. Наиболее представительными являются работы [214, 215, 225–233]. Результаты исследований на этапе до 2001 г. проанализированы и обобщены в обзоре [234].

Анализ всех перечисленных публикаций, касающихся проблемы взаимодействия ГРП со стеклообразными полимерными матрицами, приводит к следующему главному выводу.

В процессе формирования матрицы (полимеризационным путем в случае термореактивных систем или из раствора (расплава) в случае термопластов) добавка ГРП может либо оставаться в растворенном состоянии (если концентрация ГРП мала, а термодинамическое сродство к матричному полимеру велико), либо в результате микрофазоразделения частично или полностью (в зависимости от концентрации и уровня термодинамического сродства) агрегировать в виде достаточно мелких (2–5 микрон) монодисперсных сферических частиц, очень равномерно распределенных в объеме матрицы. Все без исключения авторы полагают (приводя убедительную аргументацию), что именно эти частицы ответственны за эффект снижения хрупкости матриц. Процессы микрофазоразделения свойственны полимерным модификаторам любого типа, а не только ГРП, но именно в случае ГРП, как следует из данных электронной микроскопии, образуется морфологическая структура с наиболее равномерным объемным распределением дисперсной фазы. Очевидно, что такая равномерность, являющаяся отличительной особенностью взаимодействия ГРП с матрицей, как раз и обеспечивает несоизмеримо более высокую эффективность добавок ГРП как модификаторов по сравнению с другими типами полимерных модификаторов.

Преимущества ГРП как высокоэффективных модификаторов в наибольшей степени проявляются в полимерных композитах с высокой степенью наполнения дисперсными частицами или волокнами и тем более в случае нанокомпозитов [235–238]. Действительно, при применении для упрочнения композитов высокодисперсных наполнителей (минеральные частицы, углеродные

микроволокнистые дисперсии и т.д.) основной проблемой является агрегация частиц нанонаполнителей, что приводит к их нежелательному укрупнению (эффективность наполнителей падает с увеличением размера частиц), с одной стороны, и к неравномерному распределению в полимерной матрице композита, с другой стороны. И укрупнение, и неравномерность распределения ограничивают эффект упрочнения. Агрегация усиливается с повышением концентрации наполнителя. На стадии, предшествующей формированию полимерной матрицы, агрегация наполнителя способствует увеличению вязкости исходной композиции, что осложняет необходимые технологические операции.

Применение ГРП является идеальным вариантом подавления агрегации из-за повышенного уровня термодинамической совместимости ГРП и возможности широкого варьирования набора функциональных групп на периферии макромолекул с целью обеспечения оптимального взаимодействия как с поверхностью наполнителей, так и с полимерной матрицей композита, при наилучшей по сравнению с другими полимерными добавками реологии исходной смеси.

Преимущества ГРП еще более возрастают, когда они применяются в нанокомпозитах, поскольку наноразмерные наполнители вследствие более развитой поверхности отличаются несоизмеримо более высокой склонностью к агрегации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Открытие уникальных свойств гиперразветвленных макромолекул привело к бурному развитию области ГРП в течение последнего десятилетия. К настоящему моменту разработаны многочисленные варианты синтеза разнообразных ГРП и методы их идентификации. Изучены топологические особенности макромолекул ГРП, ответственные за их самые важные отличительные свойства: высокий уровень растворимости и термодинамической совместимости, низкая вязкость растворов, устойчивость к агрегации в растворах (включая высококонцентрированные), способность служить в качестве наноконтейнеров для веществ, сорбированных внутри макромолекул. Главная топологическая особенность ГРП – высокая объемная концентрация звеньев цепей внутри макромолекул из-за разветвленности без сшивания, возрастающая с увеличением степени разветвления, и отсюда очень слабая по сравнению с линейными полимерами зависимость гидродинамического объема макромолекул от ММ, поскольку чем выше ММ, тем компактнее становится молекулярная упаковка. Такая компактная упаковка макромолекул ГРП и большое количество свободных концов цепей с функциональными группами на их периферии и является основной структурно-физической причиной появления у ГРП их уникальных свойств.

В области синтеза ГРП методами ступенчатой полимеризации (поликонденсации) к настоящему времени удалось успешно решить основные ключевые проблемы. В результате разработаны разнообразные варианты синтеза, в том числе настолько надежные и технологичные, что в кратчайшие сроки в Европе удалось запустить промышленное производство ГРП нескольких типов: алифатических полиэфиров и полиэфирамидов с разным числом каскадов разветвления и варьируемым набором концевых функциональных групп (гидроксильных в базовых типах и с различной степенью замещения гидроксилов на алифатические, эпоксидные и другие группы в модификатах).

Чрезвычайно быстро ГРП нашли применение в самых разнообразных областях техники, и везде с неизменным положительным эффектом. Особенно высокой эффективность ГРП оказалась в качестве модификаторов полимерных материалов (конструкционных, лакокрасочных, органических стекол, полимерных нанокомпозитов), полимерной основы материалов для электроники, микроэлектроники и источников тока нового поколения (изоляторов с рекордно низкой диэлектрической проницаемостью, полиэлектролитов, полупроводников, полимерных плазмонов), в качестве электрооптических материалов (включая солнечные батареи), наноконтейнеров функциональных добавок (красителей, фототропных и других веществ для оптических органических стекол), в качестве фармакологических наноконтейнеров в медицине, сенсоров для сверхчувствительных анализаторов химического и экологического назначения, наноразмерных реакторов

химического и биохимического назначения. Масштабы прогресса, связанного с применением ГРП, так велики, что это позволяет говорить о революции в полимерном материаловедении [239].

Несмотря на огромный массив данных, уже полученных в области ГРП, по-прежнему актуальными остаются следующие проблемы.

1. Создание методов химического конструирования макромолекул ГРП заданной топологической архитектуры, обеспечивающих синтез широкого ассортимента ГРП с целенаправленно варьируемой степенью разветвленности, функциональности, длиной и природой межузловых цепей. Особо следует отметить тенденцию разработки процессов синтеза ГРП методами радикальной (цепной) полимеризации, которая в отличие от ступенчатой позволяет в значительно более широких пределах варьировать как топологическую структуру макромолекул, так и набор функциональных групп.

2. Поиск простых и хорошо контролируемых реакций присоединения к функциональным группам ГРП, уже производимых в промышленных масштабах, для их химической модификации. При этом ставится цель, используя сравнительно узкий ассортимент промышленных ГРП, существенно расширить его для конкретных условий практического применения.

3. Разработка методов идентификации химической и топологической структуры, а также молекулярных параметров макромолекул ГРП.

4. Установление корреляции свойств молекулярного уровня ГРП (химическая и топологическая структура, молекулярные параметры, функциональность) с макроскопическими свойствами (термодинамическая совместимость, сорбционная способность, устойчивость к ассоциативному взаимодействию и т.д.).

5. Проблема взаимодействия макромолекул ГРП со стеклообразными (полиэфирными, полиэпоксидными, полиметакрилатными и т.п.) и полукристаллическими (полиолефиновыми, полиамидными и т.д.) полимерными матрицами. Решение этой задачи является необходимым условием для разработки научных основ модификации конструкционных полимерных материалов добавками ГРП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Flory P.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 11. P. 2718.
2. *Aulenta F., Hayes W., Rannard S.* // Eur. Polym. J. 2003. V. 39. № 9. P. 1741.
3. *Бочкарев М.Н., Каткова М.А.* // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 9. С. 1106.
4. *Семчиков Ю.Д.* // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 12. С. 45.
5. *Gao C., Yan D.* // Prog. Polym. Sci. 2004. V. 29. № 3. P. 183.
6. *Королев Г.В., Марченко А.П.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
7. *Смирнов Б.Р., Марченко А.П., Королев Г.В., Бельговский И.М., Ениколопян Н.С.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 12. С. 1974.
8. *Sato T., Arima Y., Seno M., Hirano T.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 5. P. 1627.
9. *Campbell J.D., Teymour F., Morbidelli M.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 3. P. 752.
10. *Королев Г.В., Иржак Т.Ф., Иржак В.И.* // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 1. С. 58.
11. Properties and Applications of Boltorn, Dendritic Polymers/Ed. by Pettersson B. Sweden: Perstorp Speciality Chemicals AB, 2001.
12. *Разуваев Г.А., Богуславская Л.С., Барабашина Р.А.* // Журн. орган. химии. 1972. Т. 8. № 8. С. 1601.
13. *Бочкарев М.Н., Силкин В.Б., Майорова Л.П., Разуваев Г.А., Семчиков Ю.Д., Шерстяных В.И.* // Металлоорган. химия. 1988. Т. 1. № 1. С. 196.
14. *Bochkarev M.N.* // Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. 1989. V. 55. № 1. P. 170.
15. *Бочкарев М.Н., Семчиков Ю.Д., Силкин В.Б., Шерстяных В.И., Майорова Л.П., Разуваев Г.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 9. С. 643.
16. *Семчиков Ю.Д., Зайцев С.Д., Каткова М.А., Бочкарев М.Н., Жерненков М.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 9. С. 1464.
17. *Захарова О.Г., Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д., Смирнова Н.Н., Маркин А.В., Бочкарев М.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 9. С. 1573.

18. *Бочкарев М.Н., Брежнева И.И., Каткова М.А., Семчиков Ю.Д., Максимов Г.А., Гущина Ю.Ю., Витухновский А.Г., Лепнев Л.С.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 1. С. 104.

19. *Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н., Цветкова Л.Я., Пестова И.И., Бочкарев М.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 5. С. 849.

20. *Зайцев С.Д., Туршатов А.А., Павлов Г.М., Семчиков Ю.Д., Бочкарев М.Н., Захарова О.Г.* // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 8. С. 1443.

21. *Пестова И.И., Ханов Е.Н., Куликова Т.И., Курский Ю.А., Хоршев С.Я., Муштина Т.Г., Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д., Бочкарев М.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 8. С. 1438.

22. *Музафаров А.М., Ребров Е.А., Папков В.С.* // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1596.

23. *Казакова В.В., Мякушев В.Д., Стрелкова Т.В., Музафаров А.М.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 423.

24. *Рябков М.В., Быкова Т.А., Лебедев Б.В., Горбацевич О.Б., Музафаров А.М.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 9. С. 1531.

25. *Drohmann C., Möller M., Gorbatsevich O.B., Muzafarov A.M.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. № 4. P. 741.

26. *Ozerin A.N., Muzafarov A.M., Gordeliy V.I., Kuklin A.I., Ignat'eva G.M., Krykin M.A., Ozerina L.A., Shumilkina N.A., Islamov A.K., Sharipov E.Y., Mukhamedzynov R.I.* // Macromol. Symp. 2003. V. 195. P. 171.

27. *Быстрова А.В., Татаринова Е.А., Бузин М.И., Музафаров А.М.* // Высокомолек. соед. А. 2005. V. 47. № 8. С. 1452.

28. *Тарабукина Е.Б., Шпырков А.А., Потапова Д.В., Тарасова Э.В., Шумилкина Н.А., Филиппов А.П., Музафаров А.М.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 12. С. 2157.

29. *Бузин П.В., Яблокова М.Ю., Кузнецов А.А., Смирнов А.В., Абрамов И.Г.* // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей Йошкар-Ола, 2003. Вып. X. Ч. 1. С. 24.

30. *Кузнецов А.А., Бузин П.В., Яблоков М.Ю.* // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей Йошкар-Ола, 2004. Вып. XI. Ч. 1. С. 46.

31. *Kuznetsov A., Tsegelskaya A., Kaminsky V., Yablokova M., Semenova G., Buzin P.* // CD-ROM Extended Abstracts of European Polymer Congress. Moscow. 2005 P1.2–28. Ref. 6134.

32. *Kuznetsov A., Tsegelskaya A., Kaminsky V.* // CD-ROM Extended Abstracts of European Polymer Congress. Moscow, 2005. P7.4–15. Ref. 6125.

33. *Билибин А.Ю., Егорова Г.Г., Гирбасова Н.В., Саратовский С.В., Мухина И.В.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 197.

34. *Гирбасова Н.В., Мигунова И.И., Распопова И.Р., Билибин А.Ю.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 4. С. 550.

35. *Королев Г.В., Иржак Т.Ф., Иржак В.И.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 1. С. 5.

36. *Королев Г.В., Иржак Т.Ф., Иржак В.И.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 6. С. 970.

37. *Королев Г.В., Иржак В.И., Иржак Т.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2106.

38. *Korolev G.V., Irzhak T.F., Irzhak V.I.* // Macromol. Symp. 2001. V. 171. P. 11.

39. *Иржак В.И.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 3. С. 275.

40. *Крыкин М.А., Вассерман А.М., Мотякин М.В., Горбацевич О.Б., Озерин А.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 8. С. 1325.

41. *Фадеев М.А., Ребров А.В., Озерина Л.А., Горбацевич О.Б., Озерин А.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 2. С. 290.

42. *Селихова В.И., Неверов В.М., Синевич Е.А., Тихомиров В.С., Чвалун С.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 228.

43. *Власов Г.П., Тарасенко И.И., Валуева С.В., Киппер А.И., Тарабукина Е.Б., Филиппов А.П., Авдеева Е.В., Воробьев В.И.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 5. С. 731.

44. *Люлин С.В., Люлин А.В., Даринский А.А.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 321.

45. *Kim Y.H., Webster O.W.* // Polym. Prepr. 1988. V. 29. № 2. P. 310.

46. *Kim Y.H., Webster O.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. № 11. P. 4592.

47. *Kim Y.H., Webster O.W.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 21. P. 5561.

48. *Kim Y.H., Beckerbauer R.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 7. P. 1968.

49. *Uhrich K.E., Hawker C., Frechet J.M.J., Turner S.R.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 18. P. 4583.

50. *Miller T.M., Neenan T.X., Kwock E.W., Stein S.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 3. P. 356.

51. *Percec V., Kawasumi M.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 15. P. 3843.

52. *Percec V., Chu P., Kawasumi M.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 16. P. 4441.

53. *Hawker C.J., Lee R., Fréchet J.M.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 12. P. 4583.

54. *Kambouris P., Hawker C.J.* // J. Chem Soc., Perkin Trans. 1993. V. 1. № 22. P. 2717.

55. *Wooley K.L., Hawker C.J., Lee R., Frechet J.M.J.* // Polym. J. 1994. V. 26. № 2. P. 187.

56. *Wooley K.L., Frechet J.M.J., Hawker C.J.* // Polymer. 1994. V. 35. № 21. P. 4489.

57. *Turner S.R., Voit B., Walter F.* // Polym. Mater. Sci. Eng. 1993. V. 68. № 1. P. 57.

58. *Turner S.R., Voit B., Mourey T.H.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 17. P. 4617.

59. *Turner S.R., Voit B.* // Polym. Prepr. 1993. V. 34. № 1. P. 79.

60. *Turner S.R.* // Polym. Mater. Sci. Eng. 1996. V. 74. № 3. P. 437.

61. *Turner S.R., Voit B.* // Polym. Prepr. 1992. V. 33. № 1. P. 184.

62. *Turner S.R., Walter F., Voit B., Mourey T.H.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 6. P. 1611.

63. *Malmström E., Johansson M., Hult A.* // Polym. News. 1997. V. 22. № 1. P. 128.

64. *Johansson M., Malmström E., Hult A.* // J. Polym. Sci. Polym., Chem. 1993. V. 31. № 3. P. 619.

65. *Andersson H., Gedde U.W., Hult A.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 5. P. 1649.

66. *Malmström E., Liu F., Boyd R., Hult A., Gedde U.W.G.* // Polym. Bull. 1994. V. 32. № 5–6. P. 679.

67. *Malmström E., Johansson M., Hult A.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 5. P. 1698.

68. *Malmström E., Hult A.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 4. P. 1222.

69. *Malmström E., Hult A.* // Polym. Mater. Sci. Eng. 1995. V. 73. № 2. P. 349.

70. *Magnusson H., Malmström E., Hult A.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 8. P. 3099.

71. *Trolsas M., Hedrick J., Mecerreyes O., Jerome R., Dubois P.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 17. P. 3187.

72. *Kricheldorf H.R., Stoeber O., Luebbers D.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 7. P. 2118.

73. *Kricheldorf H.R., Loehden G., Stoeber O.* // Polym. Prepr. 1995. V. 36. № 2. P. 749.

74. *Kricheldorf H.R., Stukenbrock T.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 13. P. 2347.

75. *Trollsas M., Hedrick J.L.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 13. P. 4390.

76. *Uhrich K.E., Boegeman S., Fréchet J.M.J., Turner S.R.* // Polym. Bull. 1991. V. 25. № 5. P. 551.

77. *Kricheldorf H.R., Bolender O.* // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 1998. V. 35. № 6. P. 903.

78. *Kim Y.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 12. P. 4947.

79. *Yang G., Jikei M., Kakimoto M.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 7. P. 2215.

80. *Yang G., Jikei M., Kakimoto M.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 17. P. 5964.

81. *Ishida Y., Sun A.C.F., Jikei M., Kakimoto M.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 7. P. 2832.

82. *Hobson L.J., Kenwright A.M., Feast W.J.* // Chem. Commun. 1997. № 19. P. 1877.

83. *Hobson L.J., Feast W.J.* // Polymer. 1999. V. 40. № 10. P. 1279.

84. *Bolton D.H., Wooley K.L.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 7. P. 1890.

85. *Hawker C.J., Chu F.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 12. P. 4370.

86. *Morikawa A.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 18. P. 5999.

87. *Shu C.F., Leu C.M., Huang F.Y.* // Polymer. 1999. V. 40. № 23. P. 6591.

88. *Shu C.F., Leu C.M.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 1. P. 100.

89. *Spindler R., Fréchet J.M.J.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 18. P. 4809.

90. *Kumar A., Ramakrishnan S.A.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993. № 18. P. 1453.

91. *Kumar A., Ramakrishnan S.A.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 5. P. 839.

92. *Versteegen R.M., Sijbesma R.P., Meijer E.W.* // Polym. Prepr. 1999. V. 40. № 2. P. 839.

93. *Karger-Kocsis J., Frohlich J., Gryshchuk O., Kautz H., Frey H., Mulhaupt R.* // Polymer. 2004. V. 45. № 4. P. 1185.

94. *Gryshchuk O., Jost N., Karger-Kocsis J.* // Polymer. 2002. V. 43. № 17. P. 4763.

95. *Londergan T.M., You Y., Thompson M.E., Weber W.P.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 9. P. 2784.

96. *Lu P., Paulasaari J.K., Weber W.P.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 27. P. 8583.

97. *Mathias L.J., Carothers T.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 10. P. 4043.

98. *Muzafarov A., Golly M., Möller M.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 24. P. 8444.

99. *Yoon K., Son D.Y.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 16. P. 5210.

100. *Lach C., Frey H.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 7. P. 2381.

101. *Gao C., Yan D.Y.* // Chem. Commun. 2001. № 1. P. 107.

102. *Gao C., Xu Y.M., Zhang H., Yan D.Y.* // Polym. Prepr. 2003. V. 44. № 2. P. 845.

103. *Gao C., Xu Y.M., Yan D.Y., Chen W.* // Biomacromolecules. 2003. V. 4. № 3. P. 704.

104. *Gao C., Yan D.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 3. P. 613.

105. *Yan D., Gao C.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 21. P. 7693.

106. *Yan D.Y., Gao C., Tang W., Zhu X.Y., Wang Z.J., Zhu P.F., Tao P.* // Proc. CCS Congress. China, 2000. P. 573.

107. *Gao C., Yan D.Y.* // Chem. World (Suppl.). 2001. V. 42. № 2. P. 229.

108. *Gao C., Yan D.Y., Zhu X.Y., Huang W.* // Polymer. 2001. V. 42. № 18. P. 7603.

109. *Gao C., Yan D.Y., Tang W.* // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 12. P. 2623.

110. *Gao C., Yan D.Y.* // Chem. J. Chin. Univ. 2002. V. 23. № 11. P. 2202.

111. Пат. 02111579.6 Китай. 2002.

112. *Kou H.G., Shi W.F.* // Acta Polymerica Sinica. 2000. № 5. P. 554.

113. Пат. 02111578.8 Китай. 2002.

114. *Muscat D.M., Henderickx H., Kwakkenbos G., van Benthem R., de Koster C.G., Fokkens R., Nibbering N.M.M.* // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2000. V. 11. № 3. P. 218.

115. Пат. 02145100.1 Китай. 2002.

116. *Gao C., Tang W., Yan D.Y.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. № 14. P. 2340.

117. Пат. 02145097.8 Китай. 2002.

118. *Wang K.C., Gao C., Huang W., Yan D.Y.* // Polym. Prepr. 2003. V. 44. № 2. P. 583.

119. *Koster S., de Koster C.G., van Benthem R.A.T.M., Duursma M.C., Boon J.J., Heeren R.M.A.* // Int. J. Mass. Spectrom. 2001. V. 210. № 1–3. P. 591.

120. *Wang K.C., Gao C., Huang W., Yan D.Y.* // Polym. Prepr. 2003. V. 44. № 2. P. 888.

121. *Gao C., Yan D.Y.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 1. P. 156.

122. *Gao C., Tang W., Yan D.Y., Zhu P.F., Tao P.* // Polymer. 2001. V. 42. № 8. P. 3437.

123. *Gao C., Yan D.Y., Tang W.* // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 15. P. 3035.

124. *Gao C., Tang W., Yan D.Y., Wang Z.J., Zhu P.F., Tao P.* // Sci. China. Chem. 2001. V. 44. № 1. P. 207.

125. *Flory P.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1941. V. 63. № 11. P. 3091.

126. *Flory P.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1941. V. 63. № 11. P. 3096.

127. *Walling C.* // J. Am. Chem. Soc. 1945. V. 67. № 3. P. 441.

128. *Flory P.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 1. P. 30.

129. *Jikei M., Chon S.H., Kakimoto M., Kawauchi S., Imase T., Watanabe J.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 6. P. 2061.

130. *Emrick T., Chang H.T., Fréchet J.M.J.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 19. P. 6380.

131. *Emrick T., Chang H.T., Fréchet J.M.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. № S1. P. 4850.

132. *Dai L.M., Winkler B., Dong L.M., Tong L., Mau A.W.N.* // Advanced Materials. 2001. V. 13. № 12–13. P. 915.

133. *Dai L., Huang S., Lu J., Mau A.W.H., Zhang F.* // Polym. Prepr. 1998. V. 39. № 1. P. 171.

134. *Lin T., He Q., Bai F., Dai L.* // Thin Solids Films. 2000. V. 363. № 1. P. 122.

135. *Tanaka S., Takeuchi K., Asai M., Iso T., Ueda M.* // Synth. Metals. 2001. V. 119. № 1–3. P. 139.

136. *Fang J.H., Kita H., Okamoto K.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 13. P. 4639.

137. *Chen H., Yin J.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. № 21. P. 3804.

138. *Hao J., Jikei M., Kakimoto M.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 14. P. 5372.

139. *Froehling P.E.* // J. Polymer Sci., Polym. Chem. 2004. V. 42. № 13. P. 3110.

140. *Muscat D., van Benthem R.A.T.M.* // Top. Curr. Chem. 2001. V. 212. P. 41.

141. *Denisov E.T., Denisova T.G.* Handbook of Free-Radical Initiators. New Jersey: Wiley, 2003.

142. *Behera G.C., Ramakrishnan S.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 26. P. 9814.

143. *Sato T., Sato N., Seno M., Hirano T.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2003. V. 41. № 19. P. 3038.

144. *Sato T., Hashimoto M., Seno M., Hirano T.* // Eur. Polym. J. 2004. V. 40. № 2. P. 273.

145. *Sato T., Higashida N., Hirano T., Seno M.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2004. V. 42. № 7. P. 1609.

146. *Sato T., Arima Y., Seno M., Hirano T.* // Polym. Int. 2004. V. 53. № 8. P. 1138.

147. *Sato T., Ihara H., Hirano T., Seno M.* // Polymer. 2004. V. 45. № 22. P. 7491.

148. *Sato T., Miyagi T., Hirano T., Seno M.* // Polym. Int. 2004. V. 53. № 10. P. 1503.

149. *O'Brien N., McKee A., Sherrington D.C., Slark A.T., Titterton A.* // Polymer. 2000. V. 41. № 15. P. 6027.

150. *Costello P.A., Martin I.K., Slark A.T., Sherrington D.C., Titterton A.* // Polymer. 2002. V. 43. № 2. P. 245.

151. *Slark A.T., Sherrington D.C., Titterton A., Martin I.K.* // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. № 11. P. 2711.

152. *Isaure F., Cormack P.A.G., Sherrington D.C.* // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. № 11. P. 2701.

153. *Isaure F., Cormack P.A.G., Sherrington D.C.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 6. P. 2096.

154. *Смирнов Б.Р., Марченко А.П., Королев Г.В., Бельговский И.М., Ениколопян Н.С.* // Высокомолек. соед. А. 1981. V. 23. № 5. P. 1042.

155. *Смирнов Б.Р.* // Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение/Под ред. Ениколопяна Н.С. М.: Наука, 1987. С. 290.

156. *Gridnev A., Ittel S.* // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 12. P. 3611.

157. *Baudry R., Sherrington D. C.* // Macromolecules. 2006. V. 39. № 4. P. 1455.

158. *Hui A., Hamielec A.E.* // J. Appl. Polym. Sci. 1972. V. 22. № 3. P. 749.

159. *Hussain A., Hamielec A.E.* // J. Appl. Polym. Sci. 1972. V. 22. № 5. P. 1207.

160. *Hamielec A.E., MacGregor J.F., Webb S., Spychaj T.* // Polymer Reaction Engineering/Ed. by Reichert K.H., Geisler W. New York: Huthig and Wepf, 1986. P. 185.

161. *Spychaj T., Hamielec A.E.* // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. № 8. P. 2111.

162. *Campbell J.D., Teymour F., Morbidelli M.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 3. P. 752.

163. *Campbell J.D., Allaway J.A., Teymour F., Morbidelli M.* // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 94. № 3. P. 890.

164. *Fisher J.P., Luders W.* // Makromol. Chem. 1972. B. 155. № 1. S. 239.

165. *Meijs G.F., Rizzardo E., Thang S.H.* // Macromolecules. 1988. V. 21. № 10. P. 3122.

166. *Meijs G.F., Rizzardo E.* // Makromol. Chem. 1990. B. 191. № 7. S. 1545.

167. *Meijs G.F., Morton T.C., Rizzardo E., Thang S.H.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 12. P. 3689.

168. *Campbell J.D., Teymour F.* Пат. 5,986,020 USA. 1999.

169. *Campbell J.D., Teymour F.* Пат. 6,265,511 USA. 2001.

170. *Guan Z.* Пат. 5,767,211 USA. 1998.

171. *Hawker C.J., Fréchet J.M.J., Grubbs R.B., Dao J.* // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 43. P. 10763.

172. *Weimer M.W., Fréchet J.M.J., Gitsov I.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 6. P. 955.

173. *Gaynor S.G., Edelman S., Matyjaszewski K.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 3. P. 1079.

174. *Voit B.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. № 14. P. 2505.

175. *Matyjaszewski K., Gaynor S.G., Muller A.H.E.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 23. P. 7034.

176. *Cheng G., Simon P.F.W., Hartenstein M., Müller A.H.E.* // Macromol. Rapid. Commun. 2000. V. 21. № 12. P. 846.

177. *Matyjaszewski K., Gaynor S.G., Kulfan A., Podwika M.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 17. P. 5192.

178. *Yoo S.H., Yooh T.H., Jho J.Y.* // Macromol. Rapid. Commun. 2001. V. 22. № 16. P. 1319.

179. *Yoo S.H., Lee J.H., Lee J.-C., Jho J.Y.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 4. P. 1146.

180. *Bibiao J., Yang Y., Xiang J., Rongqi Z., Jianjun H., Wenyun W.* // Eur. Polym. J. 2001. V. 37. № 10. P. 1975.

181. *Bibiao J., Yang Y., Jian D., Shiyang F., Rongqi Z., Jianjun H., Wenyun W.* // Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. № 10. P. 2114.

182. *Hong C.Y., Pan C.Y.* // Polymer. 2001. V. 42. № 23. P. 9385.

183. *Matyjaszewski K., Gaynor S.G.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 23. P. 7042.

184. *Matyjaszewski K., Pyun J., Gaynor S.G.* // Macromol. Rapid. Commun. 1998. V. 19. № 12. P. 665.

185. *Hong C.H., Pan C.Y., Huang Y., Xu Z.D.* // Polymer. 2001. V. 42. № 16. P. 6733.

186. *Otsu T., Yoshida M., Kuriyama A.* // Polym. Bull. 1982. V. 7. № 1. P. 45.

187. *Otsu T., Kuriyama A., Yoshida M.* // Kobunshi Robunshu. 1983. V. 40. № 11. P. 583.

188. *Otsu T., Kuriyama A.* // Polym. Bull. 1984. V. 11. № 2. P. 135.

189. *Otsu T., Matsumoto A.* // Adv. Polym. Sci. 1998. V. 136. P. 75.

190. *Otsu T.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. № 12. P. 2121.

191. *Ishizu K., Tsubaki K., Mori A., Ushida S.* // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. № 1. P. 27.

192. *Ishizu K., Ohta Y.* // J. Mater. Sci. Let. 2003. V. 22. № 9. P. 647.

193. *Ishizu K., Kojima T., Ohta Y., Shibuya T.* // J. Colloid Interface Sci. 2004. V. 272. № 1. P. 76.

194. *Ishizu K., Shibuya T., Park J., Uchida S.* // Polym. Int. 2004. V. 53. № 3. P. 259.

195. *Ishizu K., Shibuya T., Kawauchi S.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 10. P. 3505.

196. *Ishizu K., Park J., Ohta Y., Shibuya T.* // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 89. № 9. P. 2490.

197. *Ishizu K., Takashimizu C., Shibuya T., Uchida S.* // Polym. Int. 2003. V. 52. № 6. P. 1010.

198. *Ishizu K., Khan R.A., Ohta Y., Furo M.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2004. V. 42. № 1. P. 76.

199. *Ishizu K., Mori A., Shibuya T.* // Polymer. 2001. V. 42. № 18. P. 7911.

200. *Ishizu K., Mori A., Shibuya T.* // Designed Monomers Polymers. 2002. V. 5. № 1. P. 1.

201. *Ishizu K., Mori A.* // Polym. Int. 2001. V. 50. № 8. P. 906.

202. *Ishizu K., Mori A.* // Macromol. Rapid. Commun. 2000. V. 21. № 10. P. 665.

203. *Ishizu K., Ohta Y., Kawauchi S.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 9. P. 3781.

204. *Ishizu K., Shibuya T., Mori A.* // Polym. Int. 2002. V. 51. № 5. P. 424.

205. *Могилевич М.М., Плисс Е.М.* Окисление и окислительная полимеризация непределеьных соединений. М.: Химия, 1990.

206. *Суханова Н.А.* Дис. … канд. хим. наук. Иваново: Ивановский химико-технологический ин-т, 1971.

207. *Могилевич М.М., Суханова Н.А., Яблонский О.П., Королев Г.В.* // Изв. вузов. Сер. химия и хим. технология. 1973. Т. 16. № 12. С. 1898.

208. *Могилевич М.М., Суханова Н.А., Королев Г.В.* // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 7. С. 1478.

209. *Могилевич М.М.* Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования. Л.: Химия, 1977.

210. *Бемфорд К., Барб У., Дженкинс А., Оньон П.* Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.

211. *Уоллинг Ч.* Свободные радикалы в растворе. М.: Изд-во иностр. лит., 1971.

212. *Багдасарьян Х.С.* Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.

213. *Денисов Е.Т.* Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971.

214. *Ratna D., Varley R., Singh Raman R.K., Simon G.P.* // J. Mater. Sci. 2003. V. 38. № 1. P. 147.

215. *Ratna D., Simon G.P.* // Polymer. 2001. V. 42. № 21. P. 8833.

216. *Xu G., Shi W.F., Gong M., Yu F., Feng J.* // Eur. Polym. J. 2004. V. 40. № 3. P. 483.

217. *Muscat D., van Benthem R.A.T.M.* // Top. Curr. Chem. 2001. V. 212. P. 41.

218. *Jannerfeldt G., Tornqvist R., Rambert N., Boogh L., Manson J.A.E.* // Appl. Composite Mater. 2001. V. 8. № 5. P. 327.

219. *Bergbreiter D.E., Boren D., Kippenberger A.M.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 23. P. 8686.

220. *Fu Z.W., Tang L.M., Guo B.H., Liu D.S.* // Acta Polymerica Sinica. 2003. № 5. P. 754.

221. *Xu N., Zou J.H., Shi W.F., Feng J.P., Gong M.* // Polym. Adv. Technol. 2005. V. 16. № 5. P. 378.

222. *Tang L.M., Qu T., Tuo X.L., Zhang X.L., Liu D.S.* // Polym. J. 2002. V. 34. № 3. P. 112.

223. *Zhang X.L., Tang L.M., Qiu T., Fu Y.Z., Liu D.S.* // Chem. J. Chinese Universities-Chinese. 2001. V. 22. № 10. P. 1761.

224. *Berbreiter D.E., Franchina J.G., Kabza K.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 15. P. 4993.

225. *Ratna D., Varley R.J., Simon G.P.* // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 89. № 9. P. 2339.

226. *Mezzenga R., Manson J.A.E.* // J. Mater. Sci. 2001. V. 36. № 20. P. 4883.

227. *Cicala G., Recca A., Restuccia C.* // Polym. Eng Sci. 2005. V. 45. № 2. P. 225.

228. *Varley R.J.* // Polym. Int. 2004. V. 53. № 1. P. 78.

229. *Frohlich J., Kautz H., Thomann R., Frey H., Mulhaupt R.* // Polymer. 2004.V. 45. № 7. P. 2155.

230. *Varley R.J., Tian W.* // Polym. Int. 2004. V. 53. № 1. P. 69.

231. *Sangermano M., Malucelli G., Bongiovanni R., Priola A., Harden A.* // Polym. Int. 2005. V. 54. № 6. P. 917.

232. *Sangermano M., Priola A., Malucelli G., Bongiovanni R., Quaglia A., Voit B., Ziemer A.* // Macromol. Mater. Eng. 2004. V. 289. № 5. P. 442.

233. *Sangermano M., Malucelli G., Bongiovanni R., Vescovo L., Priola A., Thomas R.R., Kim Y., Kausch C.M.* // Macromol. Mater. Eng. 2004. V. 289. № 8. P. 722.

234. *Mezzenga R., Boogh L., Månson J.A.E.* // Composites Sci. Technol. 2001. V. 61. № 5. P. 787.

235. *Ratna D., Becker O., Krishnamurthy R., Simon G.P., Varley R.J.* // Polymer. 2003. V. 44. № 24. P. 7449.

236. *Rodlert M., Plummer C.J.G., Leterrier Y., Manson J.A.E., Grunbauer H.J.M.* // J. Rheology. 2004. V. 48. № 5. P. 1049.

237. *Rodlert M., Plummer C.J.G., Garamszegi L., Leterrier Y., Grunbauer H.J.M., Manson J.A.E.* // Polymer. 2004. V. 45. № 3. P. 949.

238. *Plummer C.J.G., Garamszegi L., Leterrier Y., Rodlert M., Manson J.A.E.* // Chem. Mater. 2002. V. 14. № 2. P. 486.

239. *Королев Г.В., Бубнова М.Л.* Гиперразветвленные полимеры – новый мощный стимул дальнейшего развития области трехмерной полимеризации и революция в полимерном материаловедении. Черноголовка: Редакционно-издательский отдел Института проблем химической физики РАН, 2006.

Synthesis, Properties, and Practical Application of Hyperbranched Polymers

G. V. Korolev and M. L. Bubnova

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

e-mail: bml@icp.ac.ru

Abstract—The methods of synthesis of hyperbranched polymers are considered and systematized with main attention focused on modern and promising living crosslinking free-radical polymerization procedures. A synthetic approach to hyperbranched polymers via free-radical oxidative polymerization is first advanced. The main problems concerning these polymers are formulated, and the recent advances in this field are generalized and elucidated.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия С, 2007, том 49, № 7, с. 1389–1425

УДК 541.64

МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГРУППЫ С ПОДВИЖНЫМ АТОМОМ ВОДОРОДА[1]

© 2007 г. Б. А. Розенберг

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

Приведены результаты экспериментального и теоретического исследования процессов анионной полимеризации эфиров и амидов акриловой и метакриловой кислот, содержащих в молекуле мономера группы с подвижным атомом водорода. На базе развитых представлений о кинетике и механизме изученных процессов и структуре продуктов полимеризации определены пути практического использования полученных полимеров с разнообразной молекулярной архитектурой. Синтезировано и охарактеризовано новое семейство водорастворимых акриламидных мономеров и продуктов их радикальной полимеризации.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение

2. Кинетика и механизм анионной полимеризации гидроксиалкил(мет)акрилатов

2.1. Инициирование полимеризации

2.1.1. Алкоголяты щелочных металлов

2.1.2. Щелочные металлы

2.2. Рост цепи

2.3. Межцепной обмен

2.3.1. Моделирование обменных реакций

2.4. Математическое моделирование роста цепи

2.5. Конкуренция реакций роста цепи и межцепного обмена

2.6. О роли гидроксильной группы в механизме полимеризации

3. Кинетика и механизм анионной полимеризации акриламидных мономеров, содержащих группы с подвижными атомами водорода

3.1. Синтез новых акриламидных мономеров, содержащих группы с подвижными атомами водорода

3.2. Строение и некоторые свойства продуктов полимеризации

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах РАН (коды проектов 04-12-131, 06-4 и 06-8), Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 03-03-97007а, 04-03–32674а и 05-08-50087а) и Международного научно-технического фонда (проект 1918).

E-mail: rozen@icp.ac.ru (Розенберг Борис Александрович).

3.3. Молекулярно-массовые характеристики

3.4. Термодинамические и кинетические особенности анионной полимеризации акриламидных мономеров

4. Пути использования продуктов анионной полимеризации гидроксиалкилакрилатов

4.1. Макромономеры контролируемой структуры на основе гидроксиалкил(мет)акрилатов

4.2. Синтез ди(мет)акрилатов полиэфирдиолов

4.3. Аддукты на основе ди(мет)акрилатов полиэфирдиолов с аминами

4.4. Ди(мет)акрилаты полиэфирдиолов и их аддукты с аминами как модификаторы полимерных матриц для высокопрочных композитов

4.4.1. Модификация эпоксидных полимерных матриц

4.4.2. Модификация высоконаполненных полимерных материалов типа “Корian”

4.5. Новое поколение полимерных электролитов для литиевых аккумуляторов

4.6. Другие возможные пути применения продуктов анионной и радикальной полимеризации акриловых мономеров, содержащих группы с подвижным атомом водорода

4.6.1. Краунподобные макроциклы

4.6.2. Амфифильные сетчатые сополимеры

4.6.3. Новые адсорбенты и катализаторы

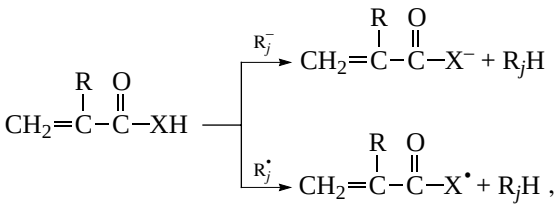
5. Заключение

6. Список литературы

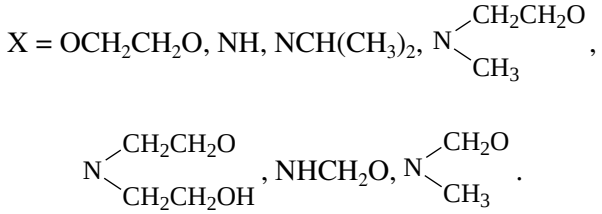
1. ВВЕДЕНИЕ

Начиная с пионерских работ фирмы “DuPont” [1, 2], в которых было обнаружено, что при анионной полимеризации акриламида вместо ожидаемого полиакриламида образуется поли-β-аланин, стало понятно, что мономеры акрилового ряда, содержащие группы с подвижными атомами водорода, являются весьма привлекательными объектами для исследования как с научной, так и с практической точки зрения, поскольку открывается новый путь получения гетероцепных полимеров при полимеризации виниловых мономеров. Однако обзор современного состояния проблемы [3] показывает, что, несмотря на очевидную привлекательность предложенного подхода с точки зрения синтетической полимерной химии, фактически он развивался весьма слабо. Это связано с большими трудностями, с которыми столкнулись синтетики при изучении сложной смеси различных продуктов полимеризации в подобных системах, и прежде всего с недостаточным пониманием кинетики и механизма протекающих при полимеризации реакций.

Уже в ранних исследованиях стало ясно, что наличие групп с подвижным атомом водорода в молекулах мономера делает их способными к реакциям передачи цепи в процессах анионной полимеризации [1, 2]. Нами было обнаружено, что передача цепи на мономер имеет место и при радикальной полимеризации гидроксиалкилакрилатов [4–6]:



где R = H, CH_3; R_j^- и R_j – активные растущие центры при анионной и радикальной полимеризации соответственно;



Здесь перечислены две группы мономеров акрилатного и акриламидного ряда, которые были объектами наших исследований. Синтезы акриламидных мономеров, кроме акриламида и N-изопропилакриламида, были описаны лишь в единичных публикациях [7–12], которые к тому же носили противоречивый характер. Это потребовало ревизии условий синтеза этих мономеров, разработки методов их очистки и анализа. Перечисленные высоко гидрофильные мономеры представляют большой интерес для создания на их основе новых "умных" гидрогелей, линейных и сетчатых амфифильных блок-сополимеров, способных реагировать путем изменения конформации цепей на внешние воздействия (температуру, pH и ионную силу раствора), и поэтому интересных для применения в различных технических и биомедицинских устройствах.

Протекание реакций передачи цепи в ходе полимеризации придает указанным мономерам способность к множественной реакционной способности и образованию макромолекул с различной архитектурой.

Основные усилия были направлены на решение фундаментальной проблемы физикохимии полимеров, связанной с пониманием механизма процессов формирования структуры получаемых полимеров. С этой целью были подробно изучены кинетика и механизм полимеризации акрилатных и акриламидных мономеров, содержащих группы с подвижным атомом водорода. Полученные знания дали возможность определить ряд путей практического использования полученных продуктов полимеризации.

Ниже изложены основные результаты работы, с деталями которых читатель может ознакомиться в оригинальных публикациях.

2. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГИДРОКСИАЛКИЛ (МЕТ)АКРИЛАТОВ (ГАА)

2.1. Инициирование полимеризации

2.1.1. Алкоголяты щелочных металлов. Алкоголяты щелочных металлов являются эффективными инициаторами полимеризации гидроксилсодержащих (мет)акрилатов, однако только некоторые из них пригодны для практического использования [3, 13–17]. Это обусловлено тем, что инициирование полимеризации протекает как путем обменного взаимодействия алкоголята с гидроксильными группами мономера, так и путем прямого присоединения алкоксидного иона к двойной связи мономера. В последнем случае часть молекул, содержащая в качестве концевой алкоксидную группу от инициатора, с точки зрения функциональности концевых групп являются дефектными, поскольку реакционноспособная двойная связь макромономера, образующаяся при инициировании по первой реакции, теряется. Поэтому практически приемлемыми являются только алкоголяты, не способные из-за пространственных затруднений взаимодействовать с двойной связью гидроксиалкилакрилатных мономеров [17–20]. К аналогичному заключению пришли и авторы работ [2, 21] при полимеризации акриламидных мономеров. Такой вывод полностью согласуется и с известным фактом, что алкоголяты *трет*-бутилового спирта не способны инициировать анионную полимеризацию алкил(мет)акрилатов, однако с успехом используются в качестве лигандных добавок, регулирующих стабильность и реакционную способность мономеров, инициаторов и активных растущих центров при анионной полимеризации алкил(мет)акрилатов [13, 22].

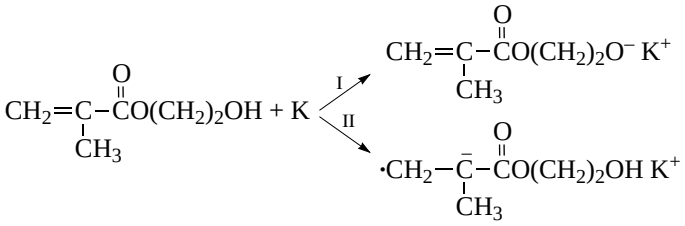
2.1.2. Щелочные металлы. Полимеризация 2-гидроксиэтилакрилата (**ГЭА**) и 2-гидроксиэтилметакрилата (**ГЭМА**) под действием щелочных металлов легко протекает в массе или в растворе кипящего ТГФ [13]. Полимеризация ГЭМА при 100°C под действием калия после растворения последнего протекает гомогенно. К моменту полного растворения калия в реакционной системе расходуется 13% двойных связей. Кинетика полимеризации ГЭМА с учетом тепла, выделенного при растворении калия, представлена на рис. 1. Кинетическая кривая расходования двойных связей в ходе полимеризации практически совпадает с

кривой накопления гель-фракции в полимеризующейся системе. Полимеризация протекает с максимальной скоростью в начале процесса; эффективная константа скорости $k = 2.3 \times 10^5 \exp(-35.4/RT$ л/моль с) [13, 15–18, 23, 24].

В результате полимеризации ГЭМА образуется не растворимый в хлористом метилене, ТГФ и в кипящем ДМФА сшитый, каучукообразный полимер с температурой стеклования 13°C. Доля сшитого полимера существенно уменьшается при понижении температуры полимеризации и при использовании растворителя. В последнем случае сшитый полимер может отсутствовать вовсе.

Щелочной гидролиз сшитого каучукообразного полимера приводит к его полному растворению в воде; это свидетельствует о том, что сшивка осуществляется за счет цепей, содержащих в своем составе сложноэфирные связи.

Инициирование полимеризации протекает по двум реакциям [13, 17, 18]. В дополнение к реакции инициирования по гидроксильной группе (I) имеет место образование анион-радикала за счет прямого взаимодействия щелочного металла с двойной связью молекулы мономера (II).



Мы не детализируем здесь дальнейший механизм превращений анион-радикала, который сам был предметом многочисленных исследований [25]. Можно лишь определенно утверждать, что кроме роста цепи на дианионе (продукте рекомбинации первоначальных анион радикалов) обязательно образуется димерный анион-радикал (продукт присоединения мономера к первоначальному анион-радикалу) с локализованными на концах растущими анионом и радикалом.

Как будет показано ниже, при рассмотрении механизма роста цепи, радикальная составляющая в процессе полимеризации играет роль лишь на начальных стадиях реакции во время растворения металла, и, по существу, процесс полимеризации развивается в основном на активных центрах анионного типа.

Таким образом, исходный активный центр при анионной полимеризации (мет)акрилатов, содержащих гидроксильную группу, представляет собой алкоголят соответствующего металла, образующийся при взаимодействии мономера с известными инициаторами анионной полимеризации (щелочными металлами, их гидридами, алкилами или алкоксидами). В зависимости от свойств среды в качестве активных центров выступают ионные (свободные анионы или ионные пары) или молекулярные формы алкоголята. В дальнейшем для простоты записи мы будем представлять активные центры в виде свободных анионов.

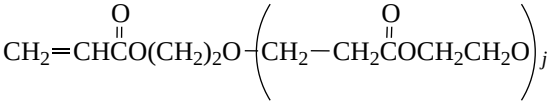
2.2. Рост цепи

Анализ положения сигналов и соотношения интегральных интенсивностей в спектрах ЯМР ^{1}H олигомера ГЭА свидетельствует о наличии в продукте олигомеризации ГЭА четырех неэквивалентных метиленовых групп, что соответствует фрагменту цепи [13, 15–18]

$$-O-\overset{1}{C}H_2-\overset{2}{C}H_2-C(O)-O-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H_2-O-$$

При этом полностью отсутствуют сигналы групп $-CH_2-CH-$ (δ = 1–2 м.д.), которые должны были бы появиться, если бы полимеризация протекала с образованием карбоцепного полимера. Каждая молекула продукта олигомеризации ГЭА содержит также виниловые $CH_2=CH-$ (δ = 5.5–6.1 м.д.) и гидроксильные (δ = 4.60 м.д.) группы.

Результаты анализа данных ЯМР соответствуют следующей химической структуре олигомера ГЭА:

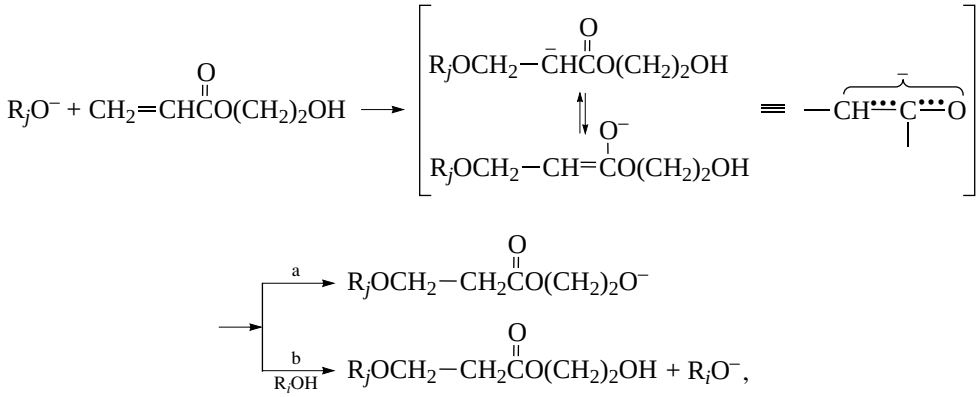


Аналогичное химическое строение имеет и олигомер ГЭМА [15–18].

Итак, образующиеся олигомеры представляют собой макромономеры, содержащие те же концевые группы, что и исходные мономеры. ИК-спектроскопическое исследование (рис. 2) и результаты химического анализа [13] полностью подтверждают указанный вывод.

Однако, как показали результаты жидкостной хроматографии в критических условиях, сделанный вывод справедлив лишь частично, поскольку в условиях анионной полимеризации интенсивно протекает реакция межцепного обмена (см. ниже).

Анализ полученных результатов и по структуре образующихся продуктов анионной полимеризации ГАА дает основание для вывода о том, что каждый акт роста цепи акрилатов, содержащих в составе молекулы подвижный атом водорода, сопровождается актом передачи протона с указанной группы на растущий анион. Именно поэтому такие реакции называют реакциями полимеризации с передачей протона [26–34]. Механизм роста цепи можно представить в виде двустадийной схемы:



где $R_jO^- = CH_2{=}CHCO(CH_2)_2O{-}(CH_2CH_2COCH_2CH_2O)^-_{j-1}$, $j = 1, 2, 3\ldots$.

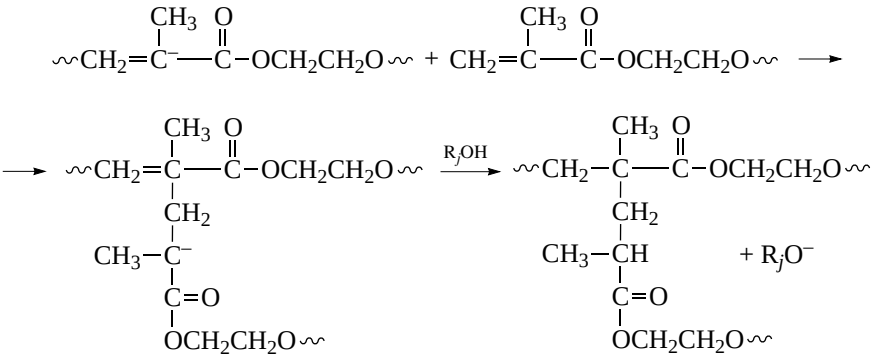
При присоединении растущего активного центра, представляющего собой в случае гидроксилсодержащих α,β-ненасыщенных эфиров алкоксильный анион, к двойной связи мономера образуется карбанион, который из-за сопряжения с карбонильной группой в основном существует в виде значительно более устойчивого енолятного аниона. Отметим, что именно наличие сопряжения в производных α,β-ненасыщенных кислот приводит к аномальному (вопреки правилу Марковникова) нуклеофильному присоединению к двойной связи. Последующий перенос протона может осуществляться внутримолекулярно при благоприятной геометрии мономера (путь а) и(или) межмолекулярно (путь б). Меж- или внутримолекулярный перенос протона на промежуточный енолятный анион (на схеме в квадратных скобках) ведет к регенерации растущего активного центра и карбонильной группы за счет перегруппировки неустойчивой гидроксильной группы у двойной углерод-углеродной связи.

В каждом акте роста цепи расходуется двойная связь и гидроксильная группа и в конечном счете формируется продукт изомеризации поли-2-гидроксиэтилакрилата. Фактически при анионной полимеризации ГЭА появляется тот же продукт, что и при поликонденсации β-оксипропионовой кислоты и этиленгликоля или при чередующейся сополимеризации β-пропиолактона и окиси этилена.

Такой сравнительно простой механизм роста цепи при анионной полимеризации ГАА, приводящий к образованию линейных полиэфиров, реализуется при умеренных температурах с катионом лития в качестве противоиона. Использование противоионов большего размера приводит к

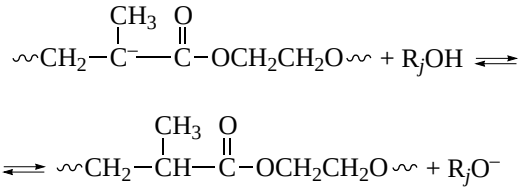
макромолекулам со сверхразветвленной структурой [24].

При полимеризации ГЭМА под действием калия первоначально образовавшийся при присоединении растущего алкоксидного аниона к двойной связи карбанион может не только присоединять протон, но и взаимодействовать с двойной связью другой молекулы. При этом возникает карбоцепной фрагмент и регенерируется карбанион, который в конце концов отрывает протон от любой гидроксильной группы. Результаты ЯМР однозначно подтверждают такой механизм образования карбоцепных фрагментов, которые приводят к формированию полимера со сверхразветвленной структурой:



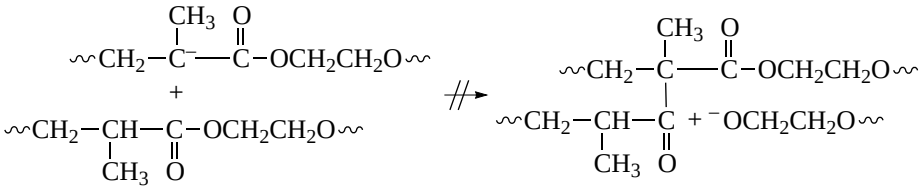
Анализ спектров ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{13}C олигомера свидетельствует о том, что при полимеризации появляются структуры двух типов, одна из которых соответствует гетероцепному, а другая – карбоцепному полимеру. Вклад каждой из структур был оценен прямым измерением доли четвертичного ($\delta = 46.8$ м.д.) и третичного ($\delta = 35.8$ м.д.) атомов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C. Соотношение указанных структур оказалось практически одинаковым [24].

Образование карбоцепных фрагментов подавляется из-за протекания значительно более быстрой реакции переноса протона на карбанион:



Тем не менее, с ростом глубины превращения, т.е. по мере расходования гидроксильных групп, равновесие этой реакции постепенно смещается влево и роль реакции, ведущей к карбоцепным разветвлениям, возрастает.

Отсутствие в спектрах ЯМР ^{13}C в полимере сигнала кетогруппы с $\delta_C \sim 208$–210 м.д. указывает на то, что формирование карбоцепных фрагментов по возможной реакции сложноэфирной клайзеновской конденсации не протекает [24]:



Это означает, что нуклеофильная атака карбаниона на карбонильный атом углерода сложноэфирной группы является пространственно затрудненной по сравнению с аналогичной атакой

на стерически более доступную метиленовую группу двойной связи.

Химическое строение мономера сильно влияет на топологическую структуру полимера, формирующегося при анионной полимеризации ГАА. Как и ожидалось, наличие электронодонорной метильной группы на α-атоме двойной связи ГЭМА приводит к высокому содержанию карбоцепных фрагментов в полимере по сравнению с полимером на основе ГЭА, не имеющим такого заместителя. Полимеры при анионной полимеризации ГАА имеют структуру сополимеров со сверхразветвленной топологической структурой, поскольку в этих условиях они ведут себя не только как мономеры типа АВ, но и как мономеры типа $АВ_2$.

На количество карбоцепных фрагментов существенное влияние оказывает природа используемого инициатора: чем больше противоион, тем выше содержание карбоцепных фрагментов в полимере [17, 18, 24].

Как отмечалось выше, при анионной полимеризации ГЭМА под действием калия образуется полимер не только со сверхразветвленной структурой, но и с сетчатой, которая формируется только при совместной полимеризации ГЭМА на карбанионах и реакции межцепного обмена (см. ниже).

2.3. Межцепной обмен

Реакция межцепного обмена, протекающая по механизму переэтерификации, является одной из возможных побочных реакций, которые могут идти при анионной полимеризации ГАА. Ее результатом является перераспределение макромолекул по размерам и типу функциональных концевых групп. Идентификация подобных реакций является весьма сложной задачей, поскольку они не изменяют средние характеристики полимера, такие как ММ, характер основной цепи, концентрация и природа концевых групп [18–20, 35]. Поэтому традиционные методы исследования средних характеристик полимеров не позволяют

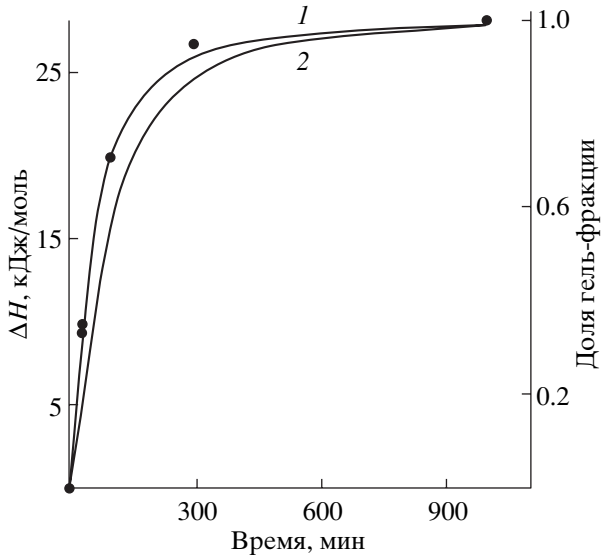


Рис. 1. Кинетические кривые тепловыделений при полимеризации ГЭМА под действием калия ($[I]_0 : [M]_0$ = 0.128 моль/моль) при 100 (*1*) и 80°С (*2*). Точками показана доля гель-фракции полимера при 100°С.

идентифицировать реакции межцепного обмена даже качественно. В то же время знание реального распределения макромолекул по типу их концевых функциональных групп является чрезвычайно важным особенно для реакционноспособных олигомеров, поскольку определяет свойства конечных отвержденных полимерных материалов.

Эта проблема была изучена нами с использованием метода жидкостной хроматографии в критических условиях [18–20, 36–42], т.е. в пограничной области между адсорбционным и эксклюзионным режимами разделения. В критической области удерживаемые объемы макромолекул не зависят от длины цепи и определяются лишь природой и концентрацией концевых функциональных групп [36–38].

Установлено, что наряду с основным целевым продуктом анионной полимеризации – макромономером, содержащим одну концевую двойную связь и одну гидроксильную группу, образуются также макромолекулы с двумя ненасыщенными и двумя гидроксильными группами:

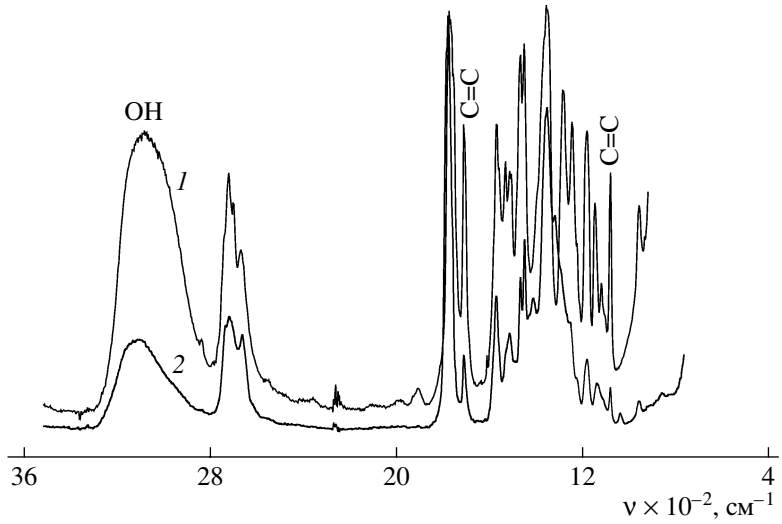
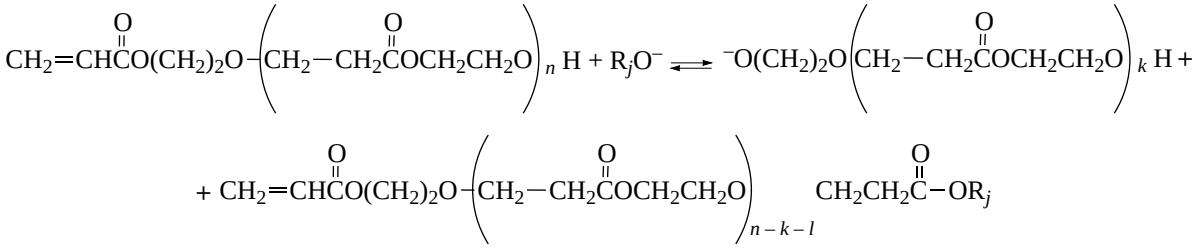
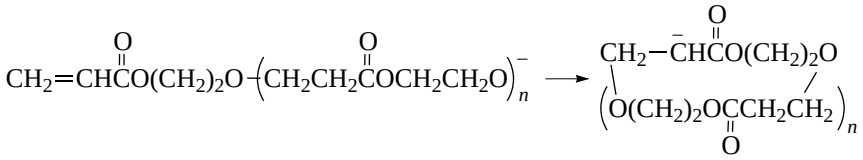


Рис. 2. ИК-спектры ГЭА (*1*) и продукта его олигомеризации (*2*).



При внутримолекулярной атаке растущего алкоксидного аниона на двойную связь собственной цепи образуется также небольшое количество макроциклов:



При этом внутримолекулярная атака растущего активного центра на любую сложноэфирную связь собственной цепи приводит к образованию лишь линейных цепей, но не макроциклов.

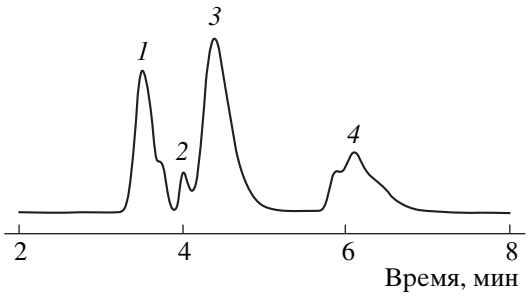


Рис. 3. Типичная хроматограмма продуктов анионной полимеризации ГЭА под действием *трет*-BuOLi. Обозначения пиков даны в табл. 1.

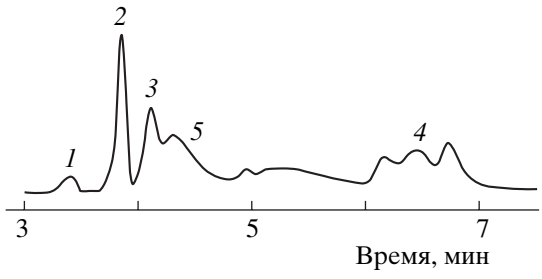


Рис. 4. Типичная хроматограмма продуктов анионной полимеризации ГЭМА под действием калия. Обозначения пиков даны в табл. 1.

Типичная хроматограмма продуктов анионной полимеризации ГЭА представлена на рис. 3.

При анионной полимеризации ГЭМА под действием калия наряду с четырьмя типами гетероцепных макромолекул появляется пятая фракция, содержащая карбоцепные фрагменты. Эта фракция частично разрешена также по ММ. Типичная хроматограмма такого типа показана на рис. 4.

Молекулярно-массовые характеристики зольфракций изученных полимеров при конверсии 90% представлены в табл. 1.

Коэффициент полидисперсности полимера достаточно высок, что указывает на предгелевое состояние золя.

Кинетика накопления всех типов макромолекул при анионной полимеризации ГЭМА под действием калия, зафиксированная методом ВЭЖХ в условиях, близких к критическим, представлена на рис. 5. Видно, что все кинетические кривые за исключением кривой накопления макромолекул с карбоцепными фрагментами имеют экстремальный характер. Подобное поведение указывает на то, что карбоцепные фрагменты макромолекул образуются в основном за счет расходования макромономера и полиэфирди(мет)акрилатов.

Следует заметить, что анионная полимеризация ГЭМА, сопровождающаяся переносом протона в каждом акте роста цепи, даже при наличии в реакционной системе диметакрилатов и дианионов (или в протонированной форме диолов) приводит к возникновению только линейных цепей.

Формирующийся при полимеризации сетчатый полимер имеет структуру сополимера из короткоцепных карбо- и гетероцепных фрагментов ГЭМА. Дополнительно в пользу указанной структуры свидетельствует энтальпия его образования. Экспериментально измеренная величина составляет –27.7 кДж/г-экв. Энтальпия полимеризации этилметакрилата равна –58.9 кДж/моль [25]. С высокой точностью можно принять, что энтальпия полимеризации ГЭМА, приводящая к карбоцепным фрагментам, будет такой же. Рассчитанная нами величина энтальпии полимеризации ГЭМА с образованием гетероцепного полимера равна –7.2 кДж/моль. Рассчитанная на основании аддитивного подхода и экспериментально измеренных величин энтальпии полимеризации ГЭМА доля карбоцепной структуры составляет 0.42, а гетероцепной – 0.58, что хорошо согласуется с данными прямых измерений этих параметров методами ЯМР и РТФ (табл. 2).

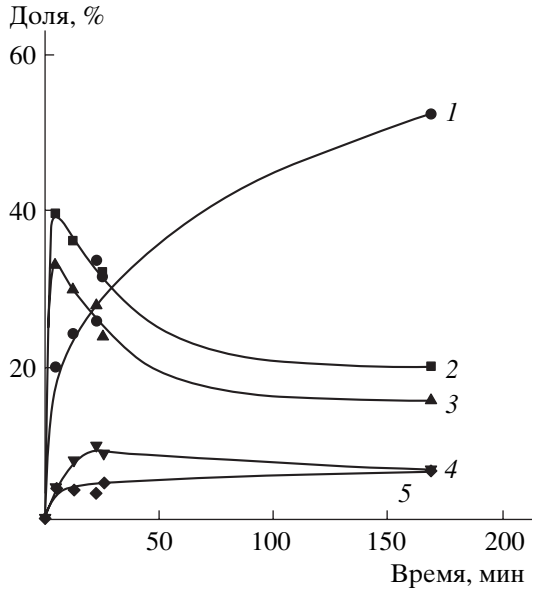


Рис. 5. Кинетика накопления макромолекул с карбоцепными фрагментами (*1*), макромономера (*2*), полиэфирдиметакрилатов (*3*), макроциклов (*4*) и полиэфирдиолов (*5*) при анионной полимеризации ГЭМА под действием калия (0.128 моль/моль) при 80°C.

Состав сополимера можем рассчитать также на основании данных о температуре стеклования

Таблица 1. Молекулярные характеристики продуктов анионной полимеризации ГЭА и ГЭМА

[ГЭА]([ГЭМА])/[*t*-BuOL]	*T*, °C	Конверсия	Содержание олигомеров*, %				M_n	M_w	M_w/M_n
			1	2	3	4			
34.0	20	0.80	19.5	9.8	48.4	22.3	1120	1800	1.61
45.6	60	0.93	24.5	4.9	12.9	6.3	1870	5800	3.15

* 1 – полиэфирдиакрилаты, 2 – макроциклы, 3 – макромономеры, 4 – полиэфирдиолы, 5 – карбоцепные полимеры (см. рис. 3 и 4).

Таблица 2. Некоторые структурные характеристики сетчатого полимера, полученного полимеризацией ГЭМА под действием металлического калия при 100°C

ПГЭМА	ΔH, кДж/моль	T_c, °C	ЯМР ^{1}H, доли	РТФ, доли
Сетчатый	–27.7	13	0.5	0.4
Карбоцепной*	–58.9 (0.42)	85 (0.42)	–	–
Гетероцепной**	–7.2 (0.58)	–39 (0.58)	0.5	0.6

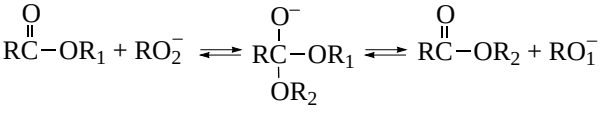
Примечание. В скобках приведены значения долей соответствующих структур в сетчатом полимере.
* Экспериментальные значения ΔH и T_c.
** Расчетные значения ΔH и T_c.

полимерной сетки, которая равна 13°C. Расчет температуры стеклования фрагментов сетки, выполненный с использованием компьютерной программы Cheops-4, основанной на аддитивной схеме [43], показал, что для карбоцепного полимера она равна 77°C, а для гетероцепного – 39°C. Имеющееся в литературе экспериментально измеренное значение температуры стеклования карбоцепного полимера составляет 85°C [44]. Вычисленное на основании приведенных расчетных и экспериментальных данных по температуре стеклования значение доли фрагментов карбо- и гетероцепного полимеров в сетке равно 0.42 и 0.58 соответственно, что также вполне удовлетворительно согласуется с оценками, сделанными другими прямыми и косвенными методами (табл. 2) [13, 23].

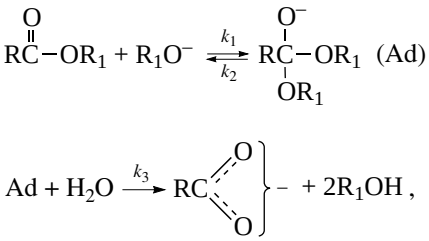
Таким образом, ГАА являются типичными представителями производных α,β-ненасыщенных кислот с группой, имеющей лабильный атом водорода. В условиях анионной полимеризации подобные мономеры могут реагировать как АВ*-инимер (здесь А несет двойную связь, а В* представляет собой инициирующий активный центр) и быть использованы как новый тип виниловых мономеров, способных к так называемой самоконденсирующейся полимеризации или сополимеризации [45, 46] с традиционными виниловыми мономерами для получения сверхразветвленных полимеров. Сочетание этих свойств со способностью легко вступать в реакцию межцепного обмена создает уникальные условия для получения сшитых полимеров путем анионной полимеризации ГЭМА или его сополимеризации с другими виниловыми мономерами.

2.3.1. Моделирование обменных реакций. Хотя реакции карбонильной группы карбоновых кислот и их производных хорошо известны, некоторые вопросы их механизма остаются не до конца ясными до сих пор.

Эксперименты по изучению распределения ^{18}O в продуктах реакции при использовании нуклеофильных реагентов, содержащих изотопы ^{18}O [47, 48], позволили сделать вывод, что продукты их присоединения к производным карбоновых кислот являются истинными промежуточными продуктами с тетраэдрическим атомом углерода, а не переходными состояниями. Применительно к реакции переэтерификации (алкоголиза) при нуклеофильном катализе этот механизм реакции можно выразить следующей хорошо известной схемой:



Для получения количественной информации о кинетике и термодинамике образования тетраэдрического интермедиата в реакции переэтерификации при нуклеофильном катализе изучена кинетика щелочного алкоголиза модельного низкомолекулярного сложного эфира [40]. Алкоголиз проводили в большом избытке спирта, содержащего небольшие примеси влаги. В этих условиях кинетическую схему можно записать в виде двух последовательных реакций:



где R = CH_3; $R_1 = C_2H_5$; k_1, k_2 и k_3 – константы скорости реакций. Для указанной схемы должны

быть справедливы такие соотношения констант скорости $k_2[Ad] \gg k_1 \ll k_3$ и $k_2 \ll k_3[H_2O]$, поскольку в результате гидролиза образуется резонансно стабилизированный ацетат анион.

В квазистационарном приближении по концентрации тетраэдрического промежуточного продукта скорость расходования этилацетата (EtOAc) можно записать следующим образом:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{k_1 k_3 [EtOAc]_0 (1 - \alpha\beta)(1 - \alpha)[H_2O]}{k_2 + k_3[H_2O]}$$

(α – глубина превращения этилацетата)

$$\alpha = ([EtOAc]_0 - [EtOAc])/[EtONa]_0$$

$$\text{и} \quad \beta = [EtONa]_0/[EtOAc]_0$$

При $k_3[H_2O] \gg k_2$ скорость расходования этилацетата

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1[EtOAc]_0(1 - \alpha\beta)(1 - \alpha)$$

После интегрирования имеем

$$\frac{\ln(1 - \alpha\beta) - \ln(1 - \alpha)}{1 - \beta} = k_1[EtOAc]_0 t$$

Экспериментальные результаты, приведенные на рис. 6, удовлетворительно описываются этим уравнением. Вычисленное значение константы скорости реакции образования промежуточного комплекса при 20°C равно $k_1 = (1.1 \pm 0.1) \times \times 10^{-3}$ л/моль с.

Полученные результаты подтвердили правильность кинетической схемы, основанной на образовании при нуклеофильном катализе реакции переэтерификации малоустойчивого промежуточного комплекса.

2.4. Математическое моделирование реакции роста цепи

В настоящем разделе мы приведем результаты анализа кинетической схемы, которая была сформулирована на основании изложенных выше данных. Основной акцент был сделан на анализе ММР образующегося полимера. Полученные результаты по теоретическому характеру зависимости средней степени полимеризации и коэффициента полидисперсности сопоставлены с экспериментальными данными [20, 23, 49, 50].

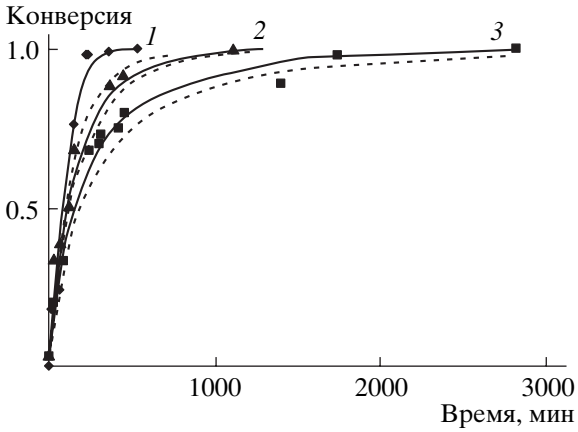
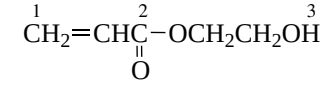


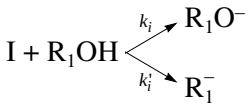
Рис. 6. Кинетические кривые расходования этилацетата при его взаимодействии с этилатом натрия в растворе этанола при 20°C. Пунктир – расчетные кривые. $[EtOAc]_0 = 0.089$ (*1*), 0.103 (*2*) и 0.119 моль/л (*3*); $[EtONa]_0 = 0.075$ (*1*), 0.059 (*2*) и 0.041 моль/л (*3*).

Гидроксиалкил(мет)акрилаты в условиях анионной полимеризации проявляют множественную реакционную способность по отношению к инициирующим и растущим анионам одновременно в трех точках, указанных на схеме:

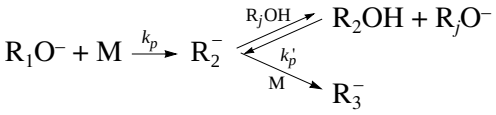


Подобная множественная реакционная способность, определяющая механизм полимеризации, может быть суммирована в виде следующей упрощенной кинетической схемы.

Инициирование



Рост цепи



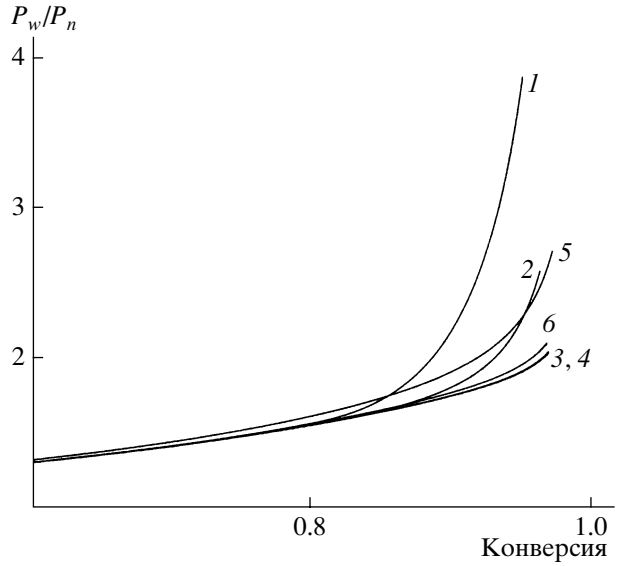


Рис. 7. Влияние реакционной способности и концентрации енолятных анионов на ММР полимера. $[I]_0 : [M]_0 = 0.2$; $k_p = 1$; $k_H/k_p = 10^3$; $k_C/k_p = 1$ (*1*), 0.1 (*2*), 0.01 (*3–6*); $k'_H/k_p = 10^3$ (*1–3*), 10^2 (*4*), 10 (*5*) и 1 (*6*).

$$R_iO^- + M \xrightarrow{k_p} R^-_{i+1} \begin{array}{l} \xrightarrow{R_jOH} R_{i+1}OH + R_jO^- \\ \xrightarrow[M]{k'_p} R^-_{j+2} \end{array}$$

$$j = 1, 2, 3\ldots \quad i = 1, 2, 3\ldots$$

$$R_iO^- + R_jOH \overset{K}{\rightleftharpoons} R_j^- + R_iOH$$
$$\downarrow k_p \qquad\qquad \downarrow k'_p$$
$$R_{i+j}O^- \qquad\qquad R^-_{i+j}$$

Перенос протона

$$R_jO^- + R_iOH \rightleftharpoons R_iO^- + R_jOH$$

Передача цепи на полимер

$$R_jO^- + R_iOH \rightleftharpoons (\text{аддукт})^- \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons R_iOCH_2CH_2COOR_{j-k} + {}^-OCH_2CH_2OR_{k-1}OH$$

Здесь R_j обозначает *j*-мер с концевой двойной связью, а R_j^- – это карбанион, образующийся при присоединении любого аниона к двойной связи или по реакции кислотно-основного равновесия с константой равновесия *K*.

Ниже процесс анионной полимеризации ГАА описан следующими четырьмя основными реакциями:

$$R(i, j, l, m) + R(i', j', l', m') \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{cases} \xrightarrow{mk_H} R(i, j, l+1, m-1) + R(i', j', l'-1, m'+1) \\ \xrightarrow{mk^1_H} R(i, j, l+1, m-1) + R(i', j'-1, l', m') \\ \xrightarrow{jk_C} R(i+i', j+j', l+l', m+m') \\ \xrightarrow{lk_p} R(i+i', j+j'+1, l+l'-1, m+m') \end{cases}$$

Здесь $R(i, j, l, m)$ обозначает концентрацию макромолекул, содержащих *i* звеньев мономера (степень полимеризации), *j* – енолятных анионов, *l* – оксианионных центров и *m* – групп ОН.

Результаты численного решения системы уравнений, описывающих процесс анионной полимеризации ГАА при варьировании начальных условий и кинетических параметров элементарных реакций, подробно проанализированы в работе [55]. Отметим лишь следующие важные выводы.

Кинетика расходования двойных связей весьма чувствительна к скорости передачи протона на енолятный анион (k'_H). Эта реакция завершает присоединение макромономера к растущему алкоксианиону и приводит к его регенерации. Как и следовало ожидать, скорость полимеризации повышается с ростом величины k'_H, однако при относительной скорости передачи протона на енолятный анион $k'_H/k_p \geq 10^2$ скорость расходования двойных связей становится нечувствительной к дальнейшему повышению скорости передачи протона. Иными словами, если это соотношение выполняется, то скорость полимеризации определяется скоростью присоединения алкоксианиона к двойной связи макромономера. Когда скорость передачи протона ниже этой критической величины, т.е. стабильность енолятного аниона достаточно высока, полимеризация протекает на обоих типах активных центров одновременно. Именно такая ситуация, как уже упоминалось выше, характерна для анионной полимеризации ГЭМА.

Повышение конкурентоспособности и концентрации енолятного аниона по сравнению с алкоксианионом, как и следовало ожидать, приводит к увеличению индекса полидисперсности об-

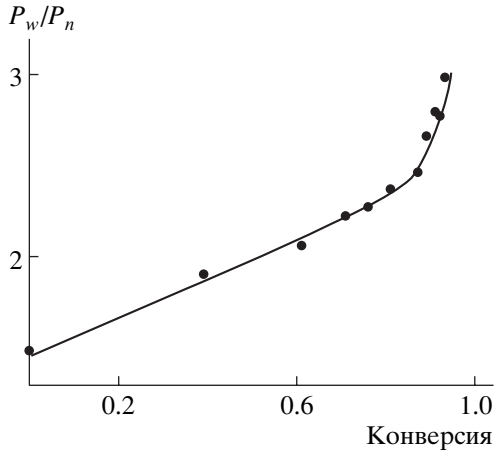


Рис. 8. Кинетика изменения индекса полидисперсности P_w/P_n при полимеризации ГЭА в массе под действием *трет*-бутоксида лития ($[I]_0 : [M]_0 = 0.0167$) при 23°C.

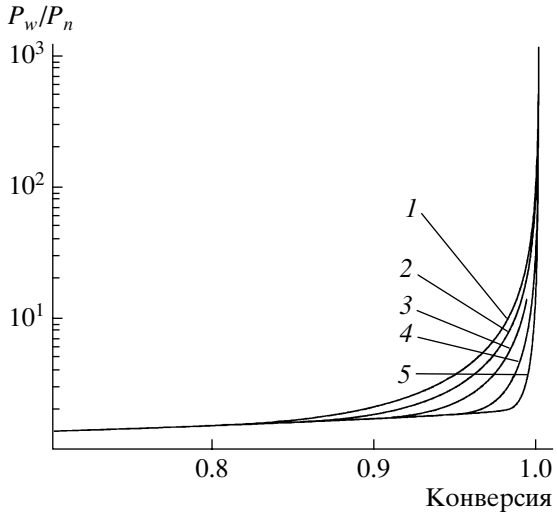


Рис. 9. Влияние концентрации инициатора на ММР полимера. $k_p = 1$; $k_C/k_p = 1$; $k_H/k_p = k'_H/k_p = 10^3$; $([I]_0 : [M]_0$ равно 0.2 (*1*), 0.15 (*2*), 0.1 (*3*), 0.05 (*4*) и 0.02 (*5*).

разующегося полимера, причем, чем выше данное различие, тем при меньшей глубине превращения начинается рост P_w/P_n (рис. 7), что полностью согласуется с экспериментальными наблюдениями (рис. 8).

Аналогичным образом ведет себя и индекс полидисперсности полимера как функция глубины превращения при повышении концентрации растущих цепей (рис. 9).

Наличие реакции обмена протоном приводит к тому, что, как и в классическом варианте реакции поликонденсации, среднечисленная степень полимеризации является однозначной функцией глубины превращения и не зависит от кинетических параметров: концентрации активных центров и величины констант скорости элементарных реакций (рис. 10).

Полученные экспериментальные и расчетные результаты и выявленный механизм роста цепи свидетельствуют о том, что анионная полимеризация ГАА является типичным ступенчатым процессом. Цепной механизм может быть реализован только при гетерогенном развитии процесса, когда продукты реакции R_jOH с $j \geq 2$ выделяются в отдельную фазу вследствие роста гидрофобности образующегося макромономера при увеличении длины его цепи. Наличие в реакционной системе двух типов активных центров (алкокси- и

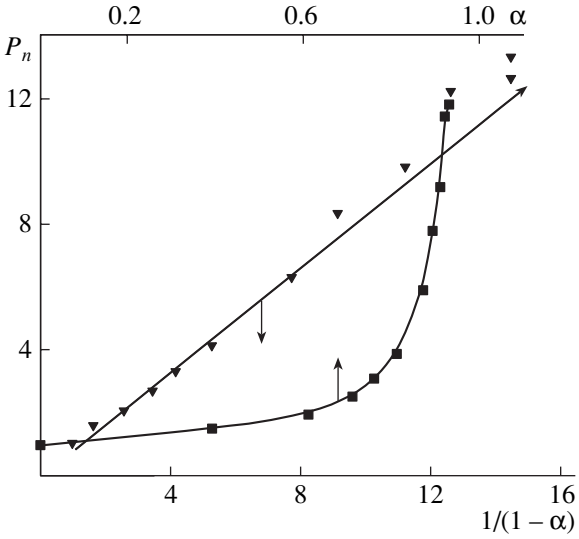


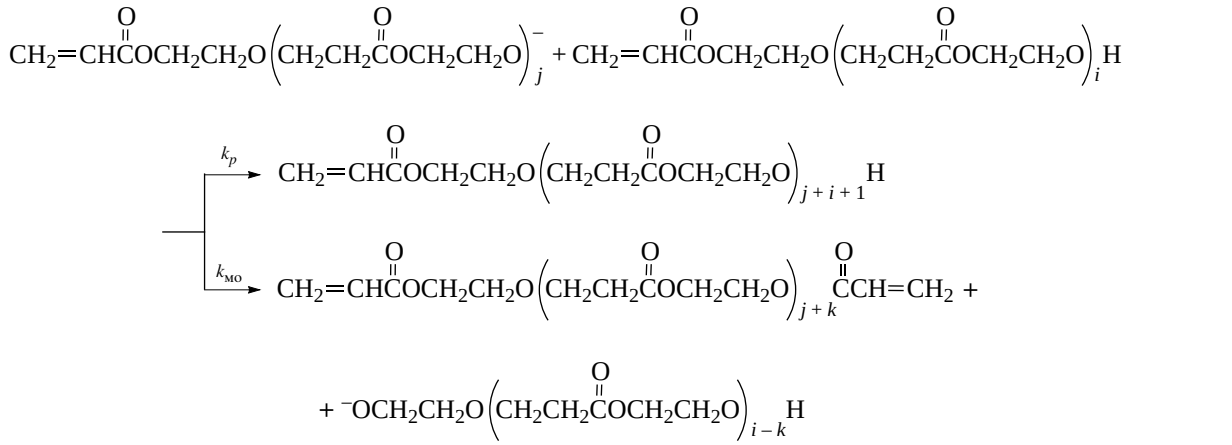
Рис. 10. Кинетика изменения среднечисленной ММ при полимеризации ГЭА в массе под действием *трет*-бутоксида лития ($[I]_0 : [M]_0 = 0.0167$) при 23°C.

енолятный анионы) приводит к необычной зависимости характера роста индекса полидисперсности полимера с глубиной превращения. При полимеризации ГЭА этот параметр резко растет при больших глубинах превращения вместо того, чтобы стремиться к наиболее вероятному ММР, как в классической поликонденсации. Кинетические расчеты показали, что такое поведение связано

со следующим фактом: в результате расходования гидроксильных групп равновесие реакции между алкокси- и енолятными анионами сдвигается в сторону последних. При этом роль полимеризации на енолятных анионах, приводящих к формированию разветвлений с карбоцепными фрагментами, возрастает, а полимеризации на алкоксианионах падает. Поскольку различие в реакционной способности алкокси- и енолятных анионов при полимеризации ГЭА достаточно велико ($k_p/k_c \geq 10^2$), после того, как гидроксильные группы практически расходованы, полимеризация на алкоксианионах прекращается и начинается интенсивный рост цепи на енолятных анионах, т.е. характер роста цепи резко меняется в узком интервале конверсий. При полимеризации ГЭМА под действием металлического калия соотношение реакционной способности алкокси- и енолятных анионов соизмеримо ($k_p/k_c \sim 1$), т.е. образование карбоцепных фрагментов начинается с самого начала полимеризации.

2.5. Конкуренция реакций роста и межцепного обмена

При анионной полимеризации ГЭА при 60–100°C равновесное распределение макромолекул по типам функциональности концевых групп устанавливается уже при небольшой глубине превращения [3]. Это позволяет считать, что реакция межцепного обмена успешно конкурирует с реакцией роста цепи, т.е. константы скорости обеих реакций при указанных выше температурах соизмеримы:



В то же время хорошо известно [22, 51, 52], что при анионной полимеризации ММА скорость побочных реакций растущего карбаниона со сложноэфирной группой, как мономера, так и полимера, резко падает при снижении температуры вплоть до полного "вымораживания" данных реакций. Именно поэтому при низких температурах процесс может быть реализован в режиме "живой" полимеризации [22, 51, 52]. Для выяснения возможности подавления реакции межцепного обмена при снижении температуры, а также с целью более детального количественного изучения конкуренции указанных основополагающих реакций при анионной полимеризации ГЭА была исследована кинетика накопления макромолекул с различными функциональными концевыми группами наряду с кинетикой роста средней степени полимеризации цепей при температурах, близких к комнатной [19].

В начальный момент наблюдается быстрое расходование мономера и образуются главным образом продукты переэтерификации ГЭА: диакрилат этиленгликоля (**ДАЭ**) и этиленгликоль, а также макроциклы. Уже через 5 мин концентрация ДАЭ достигает квазиравновесного значения (рис. 11). Макромономер формируется со значительно меньшей скоростью. Кинетика накопления макроциклов носит экстремальный характер, что свидетельствует об участии циклов в обменных реакциях сложноэфирных групп и в реакции роста цепи (рис. 11, кривая *2*).

На рис. 12 и 13 представлены кинетические кривые накопления полиэфирдиакрилата – одно-

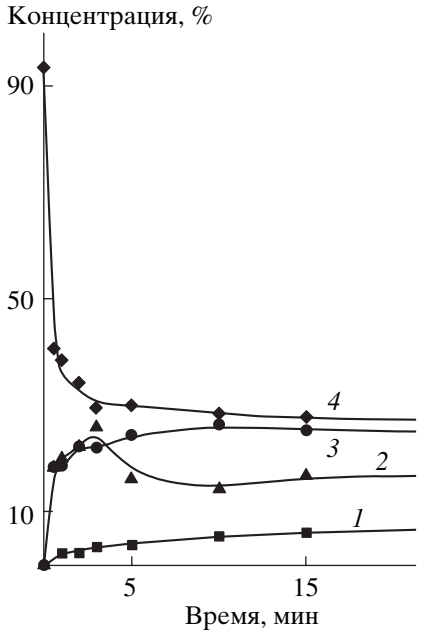


Рис. 11. Кинетика накопления продуктов при анионной полимеризации ГЭА (8.2 моль/л) под действием *трет*-бутоксида лития ($[M]_0 : [I]_0 \approx 60$) при 20°C: *1* – макромономер, *2* – макроциклы, *3* – ДАЭ, *4* – ГЭА.

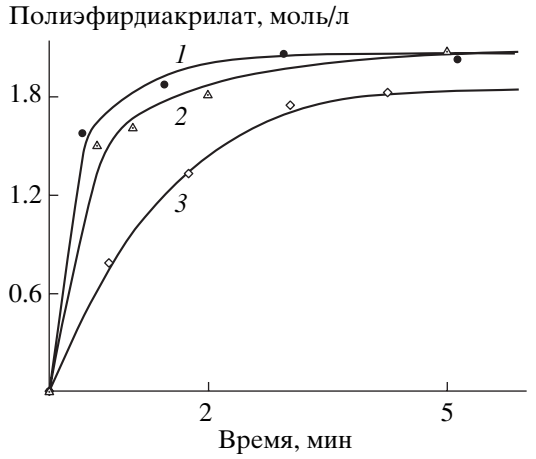


Рис. 12. Кинетические кривые накопления полиэфирдиакрилатов при анионной полимеризации ГЭА (8.2 моль/л) под действием *трет*-бутоксида лития (0.14 моль/л) при 30 (*1*), 20 (*2*) и 11°C (*3*).

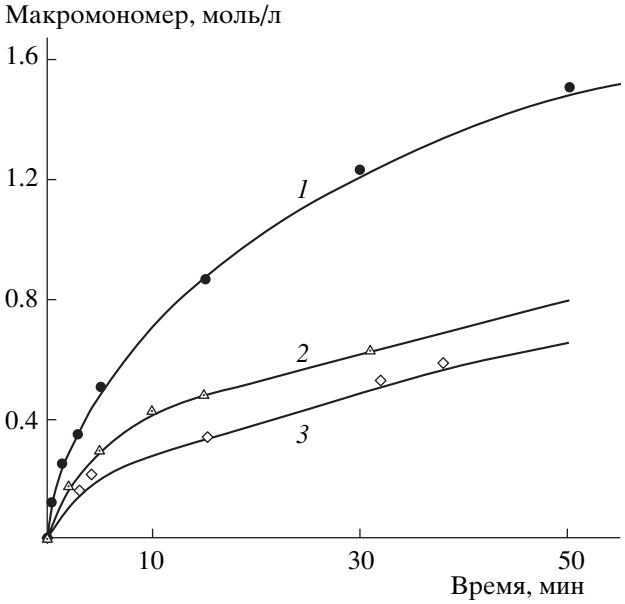


Рис. 13. Кинетические кривые накопления макромономера при анионной полимеризации ГЭА (8.2 моль/л) под действием *трет*-бутоксида лития (0.14 моль/л) при 30 (*1*), 20 (*2*) и 11°C (*3*).

го из продуктов реакции межцепного обмена и макромономера соответственно.

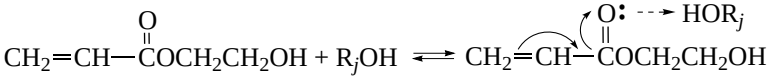
Эффективная константа скорости реакции межцепного обмена $k_{мо}$, оцененная по величине начальной скорости накопления ДАЭ при исследованных температурах (рис. 12), равна $k_{мо} = 4.3 \times \times 10^7 \exp(-12000/RT)$ л/моль с, а эффективная константа скорости роста цепи (k_p), найденная по начальной скорости накопления макромономера (рис. 13), равна $k_p = 2.3 \times 10^8 \exp(-15000/RT)$ л/моль с.

Результат, близкий к рассмотренному выше, был получен польскими исследователями [53, 54]. С помощью метода масс-спектрометрии при анионной полимеризации ГЭМА под действием *трет*-бутилата лития или гидрида натрия при 80–100°C они также наблюдали быстрое накопление диметакрилата этиленгликоля и этиленгликоля при значительно меньшей скорости накопления продуктов большей ММ.

Как отмечалось ранее, "живая" анионная полимеризация ММА может быть реализована только при существенном снижении температуры полимеризации, при которой реакции сложноэфирной группы подавляются, т.е. при анионной полимеризации ММА $(E_p - E_{мо}) < 0$. Наблюдаемое нами "аномальное" соотношение энергий активации реакций роста цепи и межцепного обмена $(E_p - E_{мо} > 0)$ при анионной полимеризации ГЭА может быть понято только при учете особенностей электронной и пространственной структуры исходного мономера, образующегося полимера и соответствующих активных растущих центров, которые мы рассмотрим ниже.

2.6. О роли гидроксильной группы в механизме полимеризации

Ранее была отмечена определяющая роль гидроксильной группы в инициировании полимеризации, в актах роста цепи, приводящей к ее изомеризации, и в придании полимеризующейся системе "живущего" характера из-за наличия обратимой реакции между растущими алкоксидными анионами и концевыми гидроксильными группами [13]. Здесь мы подчеркнем, что при наличии гидроксильной группы в исходном мономере появляется два различных по реакционной способности типа двойных связей и карбонильных групп: исходных и активированных за счет образования межмолекулярных ассоциатов гидроксильной группы с карбонильной группой:



Наличие подобного взаимодействия четко видно по характеру поглощения C=O сложноэфирной группы в ИК-спектре мономера. На рис. 14 показана полоса поглощения карбонильной группы в молекуле ГЭА. Эта широкая полоса представляет собой дублет с максимумами при 1735 и 1724 $см^{-1}$, соответствующими свободной и ассоциированной с гидроксильной группой карбонильным группам соответственно. Как и следовало ожидать, добавки третичного амина вследствие перекомплексообразования приводят к подавлению пика поглощения ассоциированной формы карбонильной группой, и при определенной концентрации добавки третичного амина наблюдается лишь одна узкая полоса поглощения с максимумом 1735 $см^{-1}$.

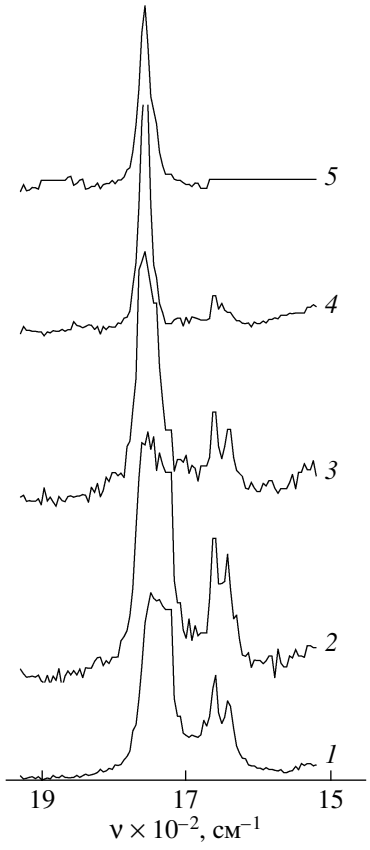


Рис. 14. ИК-спектры ГЭА в области поглощения карбонильной группы без добавки (*1*) и с добавкой 3.5 (*2*), 5.8 (*3*), 6.2 моль/л диметилбензиламина (*4*); *5* – в разбавленном растворе CCl_4. [ГЭА] = 6.2×10^{-4} моль/л.

Тот факт, что разбавление мономера четыреххлористым углеродом вызывает аналогичный эффект, указывает на следующее: внутримолекулярная водородная связь в ГЭА отсутствует; это полностью согласуется с результатами квантовохимического расчета [60].

Наличие активированных карбонильных групп и сопряженных с некоторыми из них двойных связей с повышенным частичным положительным зарядом на карбонильном и концевом метиленовом атомах должно резко повышать их реакционную способность в реакциях нуклеофильного присоединения. Иными словами, наряду с реакциями со свободными (не ассоциированными с гидроксильными группами) молекулами мономера ("некаталитическими" реакциями) с активированными мономерами протекают "каталитические" реакции роста цепи и межцепного обмена [19].

Образование межмолекулярной водородной связи гидроксильной группы с любой (концевой и срединной) карбонильной группой ускоряет реакцию межцепного обмена любого звена полимера. В то же время катализ реакции роста цепи имеет место лишь при активации тех двойных связей, которые сопряжены с карбонильной группой, ассоциированной с гидроксильной, т.е. относитель-

ная эффективность катализа межцепного обмена выше, чем реакции роста цепи.

Заметим также, что доля каталитических реакций роста цепи и межцепного обмена, определяемая равновесной реакцией образования ассоциата, падает с глубиной превращения вследствие расходования гидроксильных групп в каждом акте роста цепи.

Присутствие гидроксильной группы должно влиять и на реакционную способность растущего алкоксидного аниона из-за его связывания с ней:

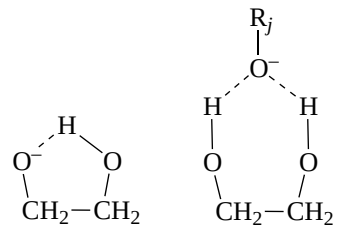
$$R_iO^- \dashrightarrow HOR_j$$

Естественно, что нуклеофильность, а следовательно, и реакционная способность данного ассоциата должны быть понижены по сравнению со свободным алкоксидным анионом. Поэтому интегральное влияние комплексообразования обоих реагентов на скорость реакций роста и межцепного обмена не очевидно из-за разнонаправленного их действия.

Тот факт [19], что порядок реакции анионной полимеризации ГЭА по концентрации двойных связей равен двум вплоть до $\alpha \le 0.6$, а затем с увеличением глубины превращения он падает, подтверждает правильность приведенных рассуждений о двойственном механизме (каталитическом и некаталитическом) роста цепи и межцепного обмена.

Расходование гидроксильных групп в ходе полимеризации приводит не только к изменению характера кинетических закономерностей процесса, но и к изменению самого механизма роста цепи. При высоких глубинах превращения наряду с гетероцепными макромолекулами, растущими на алкоксидных центрах, появляются макромолекулы, содержащие карбоцепные фрагменты [2–5, 9], формируемые при росте цепи на промежуточном енолятном анионе, время жизни которого увеличивается с убылью гидроксильных групп при полимеризации.

Наконец, особое значение могут иметь комплексы растущего алкоксидного аниона с гидроксильной группой в самом начале полимеризации. Вследствие быстрого межцепного обмена в самом начале реакции появляются моноалкоголят этиленгликоля и этиленгликоль. Как показывают результаты квантово-химических расчетов [55], оба продукта образуют особо прочные циклические комплексы с водородной связью



Наличие данных комплексов, которые находятся в динамическом равновесии с ациклическими формами ассоциатов алкоксидных ионов, должно понижать эффективную концентрацию растущих активных центров и соответственно скорость реакций, в которых последние принимают участие – роста цепи и межцепного обмена. С образованием таких комплексов связано наблюдаемое торможение этих реакций сразу после быстрого их начала. Вторая причина падения приведенной скорости с глубиной полимеризации связана со снижением роли реакции роста цепи на активированных центрах.

3. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДНЫХ МОНОМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГРУППЫ С ПОДВИЖНЫМИ АТОМАМИ ВОДОРОДА

Хотя мономеры акриламидного ряда, как указано выше, были первыми, на которых открыли реакцию анионной полимеризации с переносом протона, сопровождающуюся изомеризацией образующегося полимера, детальный механизм процесса оставался не ясным до недавнего времени. В данном разделе мы главным образом на примере анионной полимеризации N-изопропилакриламида (**ИПАА**) приведем основные результаты исследований, направленных на восполнение этого пробела. Особый интерес представляло выяснение роли реакций межцепного обмена при анионной полимеризации акриламидов. Можно было ожидать, что их роль будет меньше, чем при полимеризации ГАА как из-за большей устойчивости амидной связи по сравнению со сложноэфирной к нуклеофильному расщеплению, так и по причине существенно более низкой нуклеофильности растущего активного центра.

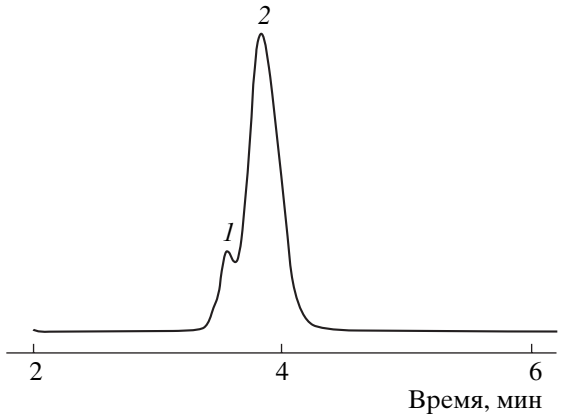


Рис. 15. Хроматограмма в критических условиях продукта анионной полимеризации ИПАА при 60°C. $[ИПАА]_0 : [t\text{-BuOLi}]_0 = 10$.

Также приведены результаты исследований анионной полимеризации ряда новых водорастворимых мономеров акриламидного ряда. Указанные полимеры представляют значительный интерес для получения новых продуктов, обладающих способностью реагировать на изменения внешней среды и способных найти практическое применение в технике и в медицине.

3.1. Синтез новых акриламидных мономеров, содержащих группы с подвижными атомами водорода

Среди акриламидных мономеров для анионной полимеризации особый интерес представляют мономеры, имеющие два различных по кислотности атома водорода в амидной и спиртовой группе. Это должно обеспечить разную скорость передачи протона на активный растущий центр и, как следствие, разную молекулярную структуру изомеризованных цепей. Большой интерес для синтеза сверхразветвленных полимеров представляют также мономеры, содержащие несколько гидроксильных групп в N-замещенных производных акриламида. Поэтому наши усилия были сосредоточены на синтезе N-метилолакриламида (**МАА**), N-метилолметакриламида (**ММАА**), N-метил, N-этанолакриламида (**МЭАА**), N-метил, N-этанолметакриламида (**МЭМАА**), N-диэтанолакриламида (**ДЭАА**) и N-диэтанолметакриламида (**ДЭМАА**).

Первые два мономера получали взаимодействием акриламидов с водным раствором формалина в нейтральной среде, остальные мономеры – из соответствующих этаноламинов и хлорангидридов кислот в присутствии избытка гидроксиалкиламина.

Попытки синтеза этих мономеров предпринимались и ранее [7–12]. Однако выход не превышал 60% или мономеры использовали для дальнейшей полимеризации без их выделения и очистки. В работах не приводятся физико-химические характеристики мономеров и отсутствуют какие-либо сведения о составе реакционной смеси.

В то же время очевидно, что наличие в молекулах гидроксиалкиламинов двух или трех центров, способных реагировать с ацилирующими агентами, должно приводить к протеканию реакции по нескольким каналам, а именно, возможно одновременное протекание N- и O-ацилирования. Особенно важно выяснение присутствия в реакционной смеси полифункциональных по двойным связям соединений – эфироамидов, которые при полимеризации мономеров могут привести к нежелательному гелеобразованию. Кроме того, возможно протекание реакции присоединения амина по акрилатной двойной связи (реакция Михаэля) [56, 57].

Проведенные нами исследования [58] показали, что все указанные реакции протекают в реагирующей системе. Высокая селективность N-ацилирования (90% и более) достигается лишь в том случае, когда в качестве акцептора хлористого водорода используется избыток соответствующего гидроксиалкиламина в отсутствие других оснований. Установлено, что при синтезе акриламидов интенсивно протекает реакция присоединения амина к двойной связи, что приводит к существенному снижению выхода целевого продукта. Вследствие частичного протекания реакции O-ацилирования в продуктах реакции содержится также до 10% амидоэфиров с двумя двойными связями в молекуле. Показана возможность практически полного удаления этих примесей и получения мономеров с чистотой 95–97% [58].

Таблица 3. T_c и $T_{пл}$ продуктов анионной полимеризации акриламидных мономеров и кинетические характеристики процессов их образования

Мономеры	Растворитель	T_c, °C	$T^*_{пл}$, °C	$k_p^{эф} \times 10^4$, л/моль с (при 60°C)	$E_a^{эф}$ кДж/моль
ИПАА	ДМФА, ТГФ	58	167	4.4	72.7 ± 7.1
Акриламид	Пиридин	–	143/129	12.6	43.9 ± 2.1
МАА	ТГФ	33	86	122	35.1 ± 5.8

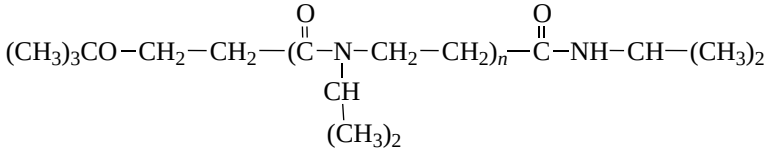
* В числителе температура плавления растворимой в воде фракции полимера, в знаменателе – температура плавления не растворимой в воде фракции полимера.

3.2. Строение и некоторые свойства продуктов полимеризации

Продукт анионной полимеризации ИПАА представляет собой белый порошок, частично растворимый в воде, но растворимый в ТГФ, хлороформе, хлористом метилене, четыреххлористом углероде, ацетонитриле, спиртах и ДМСО [59]. Полимер МАА не растворим в воде и органических растворителях, но растворим в спиртовых смесях, в частности, в смеси этиленгликоль–вода–изопропанол.

При анионной полимеризации акриламида выпадает белый осадок, который примерно наполовину растворим в воде. Не растворяющаяся в воде фракция растворяется в ДМСО, уксусной кислоте, кипящем этиленгликоле и в смеси этилацетата с LiCl. Спектры ИК обеих фракций практически идентичны, что свидетельствует об их одинаковой химической природе, а различная растворимость фракций обусловлена разной степенью кристалличности. Аналогичное заключение сделано в работе [2] на основании данных рентгеноструктурного анализа. В табл. 3 приведены данные о температурах плавления и стеклования полимеров, полученных анионной полимеризацией исследованных мономеров.

Характер распределения макромолекул по типу функциональности был изучен с помощью метода жидкостной хроматографии в условиях, близких к критическим. Хроматограмма образующегося олигомера характеризуется наличием одного пика (*2*), содержащего небольшое плечо (пик *1*) (рис. 15) [59]. Такой вид хроматограммы указывает на отсутствие распределения образующихся макромолекул по функциональности концевых групп, и, следовательно, на отсутствие реакций межцепного обмена при анионной полимеризации ИПАА, что полностью соответствует нашим ожиданиям. В полимере, однако, содержится около 12% слабо адсорбирующегося, не имеющего двойных связей вещества (пик *1*). Анализ с помощью адсорбционной и эксклюзионной хроматографии в сочетании с УФ-спектроскопией, ПМР и масс-спектрометрией, подробно описанными в работе [59], показал, что этот пик характеризует смесь димерных линейных и циклических продуктов олигомеризации. Масс-спектрометрический анализ (рис. 16) свидетельствует о том, что имеются следовые количества вещества с массой, соответствующей массе продукта присоединения *трет*-бутоксидного радикала к двойной связи димера:



Образование олигомеров аналогичной структуры при анионной полимеризации N,N-диэтилакриламида под действием *н*-бутоксида лития наблюдалось в работе [60]. Эти факты указывают

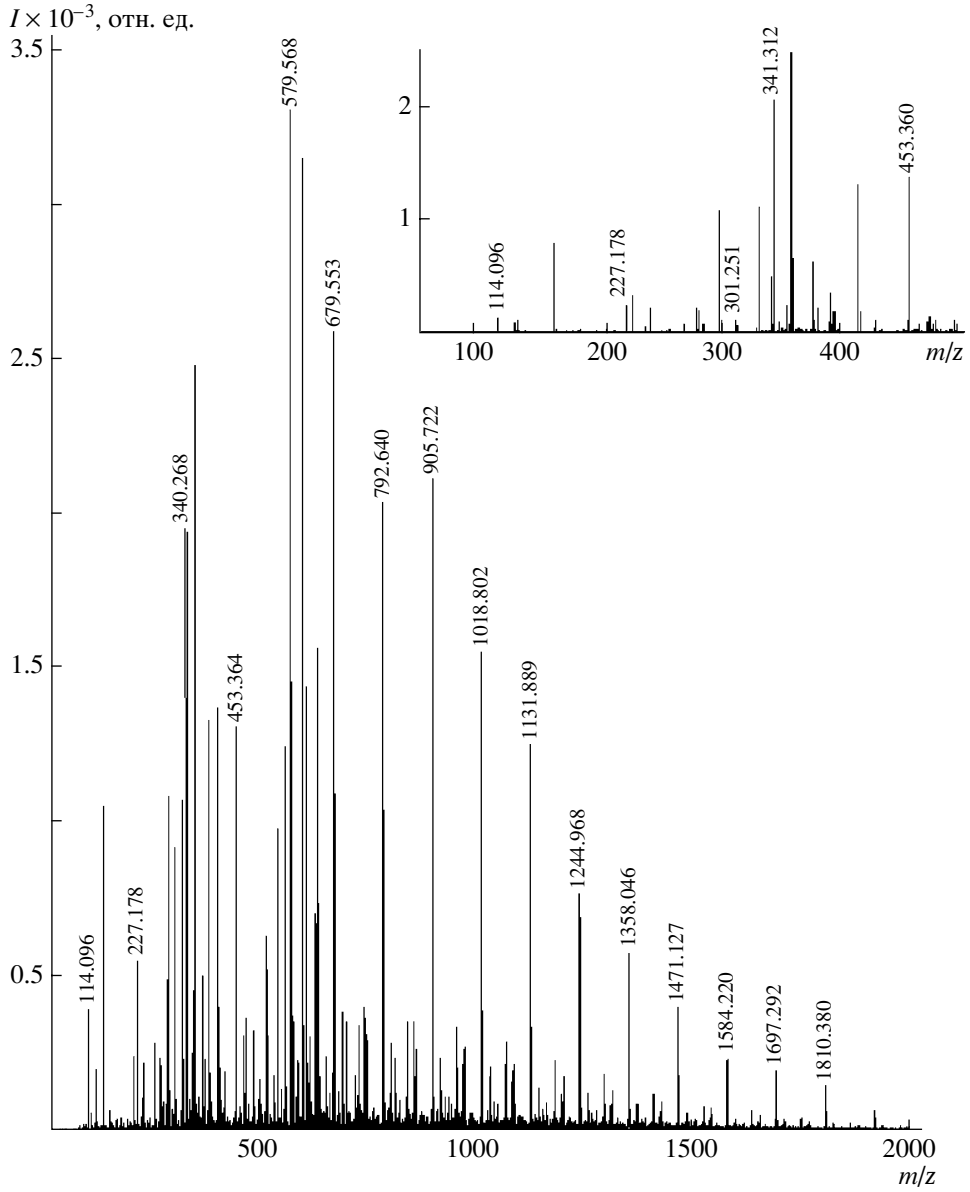
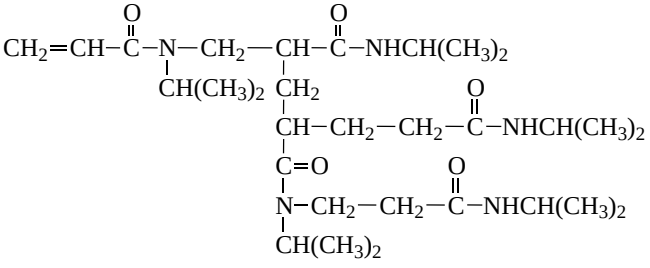


Рис. 16. Масс-спектр продукта анионной полимеризации ИПАА, полученного при 60°C в ТГФ. $[ИПАА]_0$: : $[t\text{-BuOLi}]_0 = 10$.

на принципиальную возможность инициирования анионной полимеризации акриламидов непосредственно при взаимодействии *трет*-бутоксидного аниона инициатора с двойной связью мономера.

Как уже было отмечено, при анионной полимеризации акриламида и гидроксиэтилакрилата под действием *трет*-бутоксида лития продуктов присоединения бутоксидной группы к двойной связи обнаружено не было [2, 13].

Результаты анализа ПМР-спектров (рис. 17) [59] однозначно свидетельствуют о том, что продуктом реакции является сополимер, в котором чередуются фрагменты гетероцепной (полиамидной) структуры с фрагментами карбоцепной (полиакриламидной) структуры:



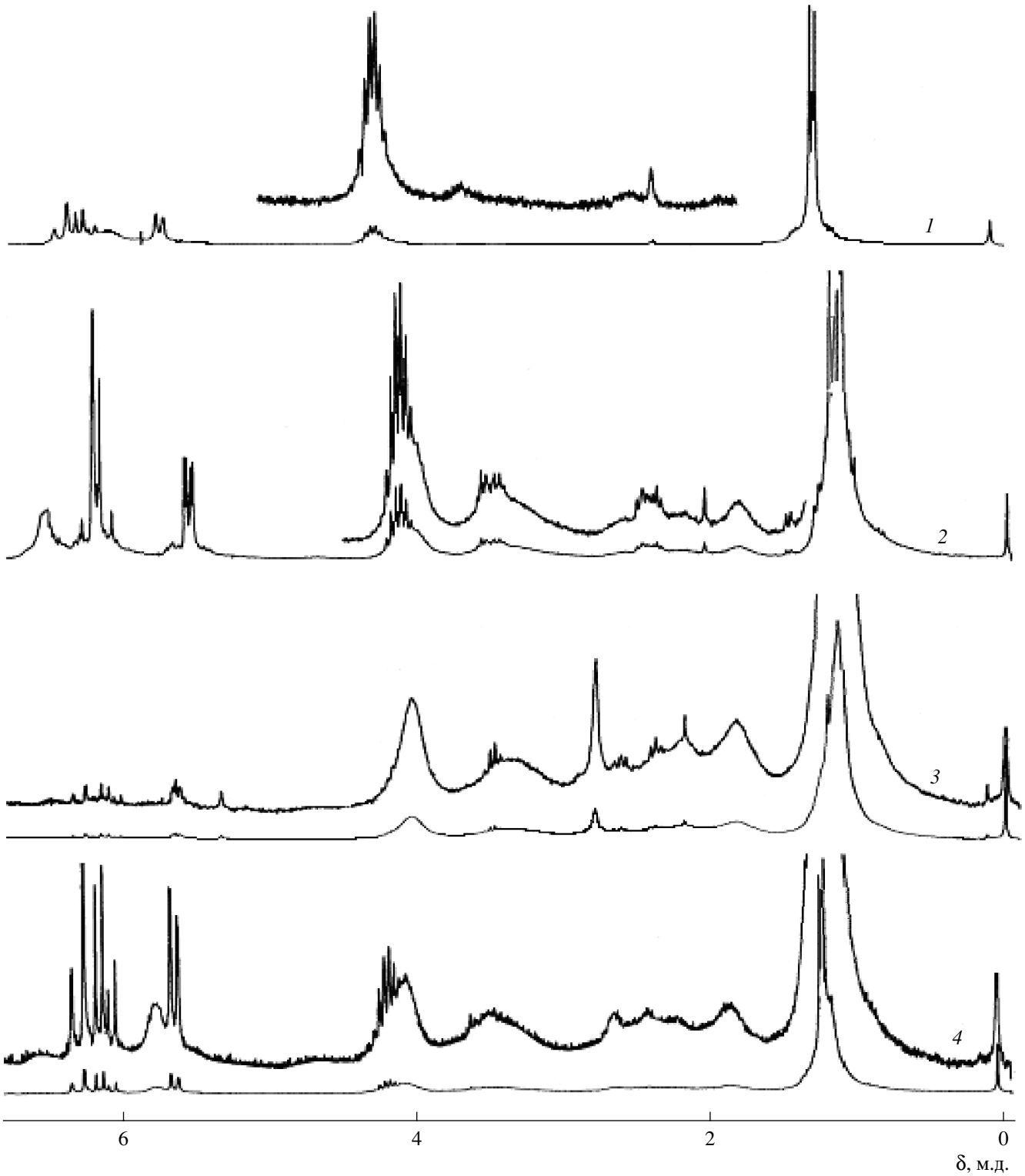
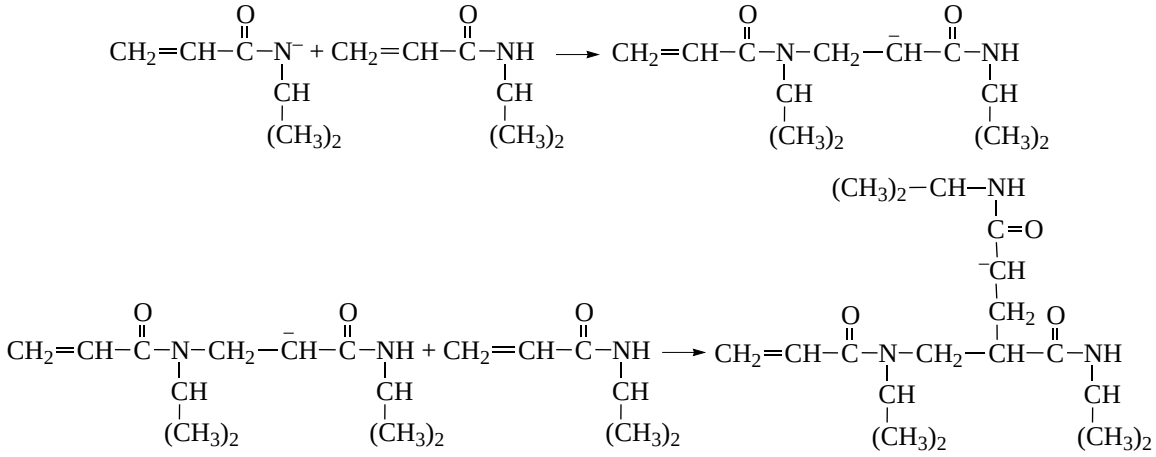


Рис. 17. Спектры ЯМР ^{1}H продуктов, образующихся в процессе анионной полимеризации ИПАА при 60°C в ТГФ. $[ИПАА]_0 : [t\text{-BuOLi}]_0 = 10$; конверсия $\alpha = 0.2$ (*1*), 0.5 (*2*), 0.79 (*3*) и 0.96 (*4*).

Гетероцепные и карбоцепные фрагменты цепей образуются по реакциям



3.3. Молекулярно-массовые характеристики

Экспериментальные значения P_n продуктов анионной полимеризации линейно возрастают с конверсией α и описываются формулой (рис. 18)

$$P_n = \frac{\alpha[M]_0}{[I]_0},$$

где $[M]_0$ и $[I]_0$ – начальные мольные концентрации мономера и инициатора (*t*-BuOLi) соответственно.

Предельные значения $P_{n,\infty}$ изученных акриламидных мономеров (табл. 4) близки к расчетным значениям. Это свидетельствует о том, что растущие полимерные цепи развиваются по кинетическому закону, характерному для "живых" цепей, а сама полимеризационная система в отсутствие агентов обрыва и передачи является "живущей". Следует, однако, отметить, что при уменьшении мольной доли инициатора наблюдается некоторая тенденция к уменьшению среднечисленной ММ.

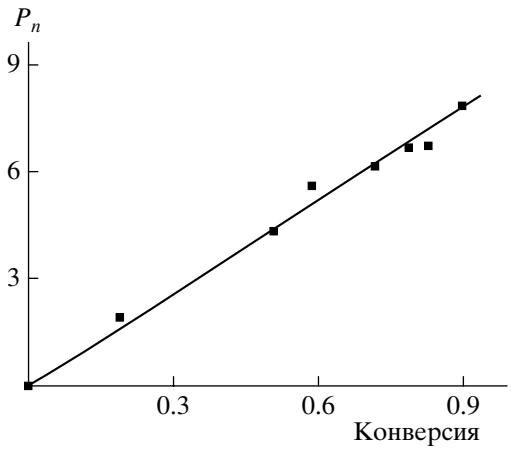


Рис. 18. Зависимость экспериментальной степени полимеризации продукта анионной полимеризации ИПАА от конверсии при 60°C. $[ИПАА]_0 : [t\text{-BuOLi}]_0 = 10$.

3.4. Термодинамические и кинетические особенности анионной полимеризации акриламидных мономеров

Энтальпии полимеризации изученных мономеров при анионной и радикальной полимеризации, измеренные методами изотермической калориметрии и ДСК, суммированы в табл. 5. Здесь же приведены расчетные значения энтальпий полимеризации, полученные с использованием метода инкрементов [23, 43]. В соответствии с ожидаемым, величины ΔH анионной полимеризации ниже, чем энтальпии радикальной полимеризации. Однако они существенно превышают энтальпии полимеризации, рассчитанные в предположении об образовании гетероцепных полимеров. В качественном отношении эти результаты указывают на то, что при анионной полимеризации образуются цепи, содержащие фрагменты как гетероцепной, так и карбоцепной структуры. Доли фрагментов обоих типов (табл. 5), рассчитанные с использованием аддитивного подхода [43], находятся в полном согласии со структурой мономеров. Действительно, при полимеризации акриламида образуется сополимер с ~20% карбоцепных фрагментов. В то же время введение электронодонорного алкильного заместителя в амидную группу в ИПАА, повышающего нуклеофильность промежуточно образующегося карба-

ниона при присоединении растущего амидного аниона к двойной связи мономера, приводит к формированию сополимера с содержанием карбоцепных фрагментов ~60%.

При анионной полимеризации МАА активным растущим центром является алкоксидный анион, При этом образуется сополимер, включающий ~40% карбоцепных фрагментов. Примерно такой же результат был получен при анионной полимеризации ГЭА [13, 17–20], близкого по строению к МАА.

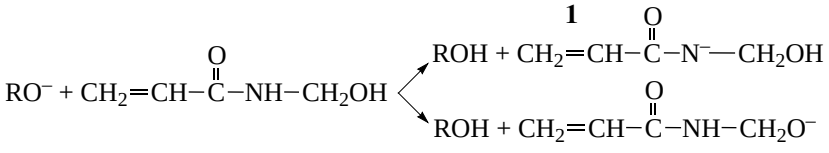
Анионная полимеризация ИПАА протекает с явно выраженным автоускорением, которое нивелируется при увеличении концентрации инициатора (рис. 19). Наблюдаемый характер кинетических кривых свидетельствует об относительно низкой скорости инициирования, но достаточной, чтобы считать, что к моменту достижения максимальной скорости весь инициатор превращается в растущие активные центры полимеризации. Как следует из данных рис. 20 [59], приведенное значение максимальной скорости полимеризации $(w/M)_{max}$ описывается выражением

$$\left[\frac{w}{M}\right]_{max} = k_p^{эф}[t\text{-BuOLi}]_0,$$

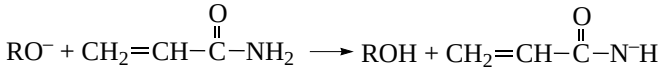
где $k_p^{эф}$ – эффективная константа скорости роста цепи. Здесь мы не конкретизируем типы действующих активных центров. Зависимости приведенной скорости полимеризации акриламида и МАА от концентрации инициатора также линейны (рис. 20). Вычисленные эффективные значения констант скорости полимеризации изученных мономеров и эффективные энергии активации процессов приведены в табл. 3. Величины констант скорости анионной полимеризации акриламидных мономеров убывают, а энергии активации возрастают в ряду МАА–акриламид–ИПАА. Такая закономерность, очевидно, объясняется строением акриламидных мономеров и соответственно строением образующихся активных центров, которые можно представить так:

Таблица 4. Среднечисленная ММ олигомеров, полученных анионной полимеризацией ИПАА, акриламида и МАА под действием *t*-BuOLi

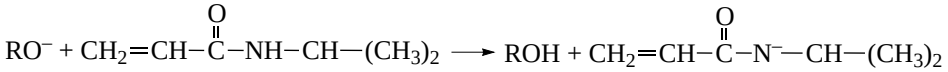
Мономер	Расчет	Эксперимент
ИПАА	9.9	9.1
	15.0	7.6
	19.8	7.4
	30.2	7.1
	40.0	6.6
Акриламид	13.1	12.6
	23.1	21.5
	57.7	56.5
	58.4	48.5
	65.5	58.3
МАА	36.8	34.6



1 **2**



3



4

Для простоты записи активные центры представлены в виде свободных анионов.

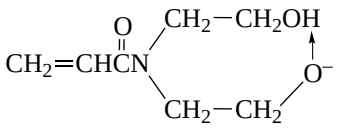
МАА содержит два типа лабильных атома водорода в гидроксильной и амидной группах и может образовывать два типа активных центров: анион с зарядом на атоме азота амидной группы (1) и алкоксианион (2). Очевидно, что вследствие значительно большей кислотности атома водорода в группе ОН по сравнению с группой

Таблица 5. Энтальпии анионной полимеризации некоторых акриламидных мономеров

Мономер	$-\Delta H_{эксп}$, кДж/моль	$-\Delta H_{расчет}$, кДж/моль (гетероцепные фрагменты)	$-\Delta H_{эксп}$, кДж/моль (карбоцепные фрагменты)	Доля гетеро- и карбоцепных фрагментов
Акриламид	36.5 ± 2.0	25.5	76.0 ± 2.5	0.78/0.22
ИПАА	52.3 ± 2.0	17.1	76.0 ± 2.5	0.40/0.60
МАА	42.5 ± 2.0	15.5	86.0 ± 2.5	0.61/0.39

NH полимеризация в основном инициируется через алкоксидный активный центр 2. При полимеризации акриламида перенос протона от амидной группы мономера происходит легче, и ведущий полимеризацию анион 3 более реакционноспособен, чем аналогичный активный центр ИПАА 4, в котором подвижный протон стерически экранирован присутствием объемной изопропильной группы.

При попытке провести анионную полимеризацию ДЭАА и ДЭМАА под действием *t*-BuOLi тепловыделения не было обнаружено вовсе, что вместе с фактом отсутствия расходования групп C=C свидетельствует о неспособности данных мономеров к анионной полимеризации. Это легко понять, если учесть очевидную стерическую недоступность промежуточно образующегося енолятного аниона, экранируемого двумя гидроксиэтильными группами в случае ДЭАА, а в случае ДЭМАА экранирование осуществляется еще и метильной группой. Более важной причиной инертности указанных мономеров является низкая реакционная способность алкоксианиона, который должен был бы играть роль растущего активного центра. Из-за образования прочного внутримолекулярного комплекса с соседней гидроксильной группой происходит практически полная дезактивация нуклеофильных свойств этого алкоксианиона:



Такой вывод подтверждается результатами ИК-спектроскопического исследования суспензии

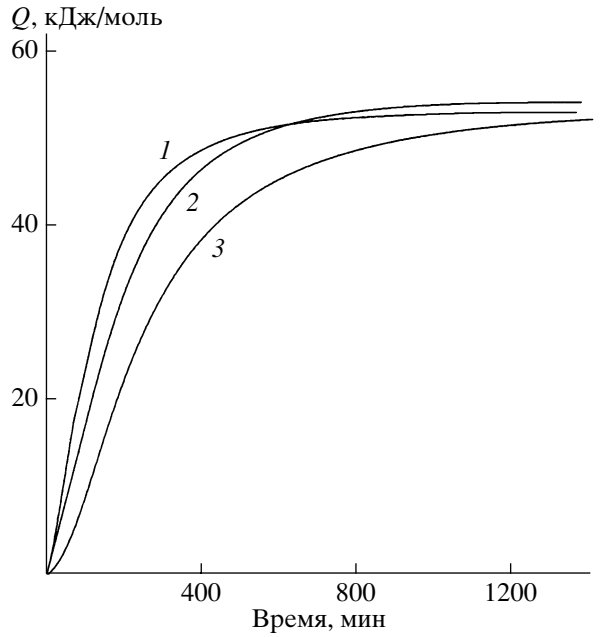


Рис. 19. Кинетические кривые анионной полимеризации ИПАА при 60°C в ТГФ при мольном соотношении $[ИПАА]_0 : [t\text{-BuOLi}]_0 = 10$ (*1*), 20 (*2*) и 30 (*3*).

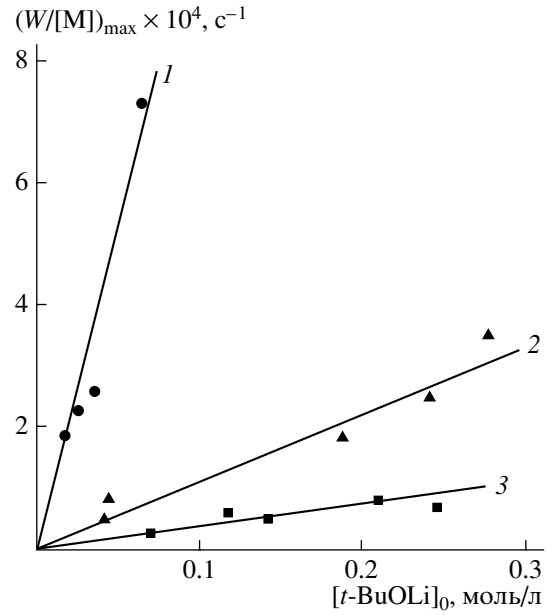


Рис. 20. Зависимость отношения приведенной максимальной скорости к максимальной концентрации мономера при анионной полимеризации МАА (*1*), акриламида (*2*) и ИПАА (*3*) от $[t\text{-BuOLi}]_0$ при 60°C.

ДЭАА + *t*-BuOLi, полученной при смешении при комнатной температуре компонентов в мольном соотношении 1 : 1. В ИК-спектре наблюдается значительное повышение фона в области 2400–2500 $см^{-1}$, свидетельствующее о присутствии в системе группировки водородных связей $–O^{-}\cdots H–O$ [61].

Из приведенных результатов следует, что продукты анионной полимеризации представляют собой сверхразветвленные полимеры, содержащие в своей структуре гетероцепные и карбоцепные фрагменты с концевыми связями C=C и амидными группами. Реакция межцепного обмена, весьма характерная для анионной полимеризации акрилатов, при анионной полимеризации акриламидных мономеров отсутствует.

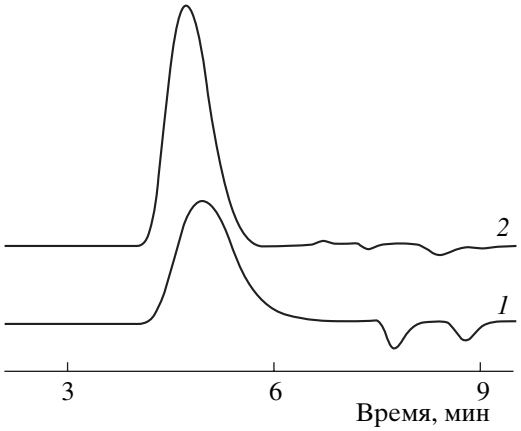


Рис. 21. Эксклюзионные хроматограммы макромономера, полученного полимеризацией КЛ при отношении [КЛ] : [ГЭМА] = 19.6 под действием дибутиллаурината олова (0.133 моль/л) при 90°C после нейтрализации и промывки водой (*1*), а также после дополнительной обработки метанолом, диэтиловым эфиром и сушки в вакууме (≤0.004 мм рт. ст.) при ≤80°C (*2*).

4. ПУТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГАА

Анионная полимеризация ГАА сопровождается реакцией обменного взаимодействия полимерных цепей, которая приводит к образованию смеси полиэфирных цепей с различными концевыми функциональными группами: полиэфирди(мет)акрилатов, полиэфирдиолов и полиэфиров, имеющих одну концевую ненасыщенную группу и одну гидроксильную группу (макромономеров). В незначительной мере протекает также реакция макроциклизации. Таким образом, в результате образуется сложная смесь полиэфиров с разными концевыми функциональными группами. Разделение этой смеси, содержащей ценные полимерные продукты различного строения, в настоящее время представляется весьма проблематичным, главным образом по экономическим соображениям.

В то же время все молекулы, содержащие концевые гидроксильные группы, могут быть легко превращены в полиэфирди(мет)акрилаты или полиэфируретанди(мет)акрилаты с использованием хорошо известных методов уретанообразования и (мет)акрилирования. Продукты с двумя концевыми (мет)акрилатными группами, несомненно, представляют большой практический интерес для производства покрытий, конструкционных, оптических, герметизирующих и других материалов и изделий и т.п. Но прежде, чем мы перейдем к данному вопросу, рассмотрим разработанный нами альтернативный метод получения высокочистого макромономера – наиболее ценного компонента, образующегося при анионной полимеризации гидроксиалкил(мет)акрилатов с выходом до 50%.

4.1. Макромономеры контролируемой структуры на основе ГАА

Метод основан на близкой по механизму реакции анионно-координационной полимеризации ε-капролактона (**КЛ**) в присутствии спиртов, где роль спирта играет ГАА [62]. При этом образуются полиэфирные цепи, содержащие на концах остаток спирта и гидроксильную группу. Предполагалось, что при использовании ГАА будут возникать макромономеры с контролируемой структурой, поскольку одна гидроксильная группа в условиях анионно-координационной полимеризации КЛ рождает одну полиэфирную цепь:

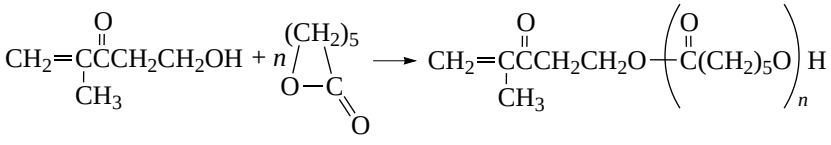


Таблица 6. Физико-химические характеристики олигомеров ОГЭА и ОГЭМА

Исходный олигомер*	P_w/P_n	Содержание олигомеров**, %				T_c, °C
		1	2	3	4	
ОГЭА-730	2.04	27.6	3.4	45.7	23.3	–46.8
ОГЭА-1860	2.00	20.9	10.4	50.3	18.4	–46.8
ОГЭМА-250	1.2	50.7	–	48.1	–	–

* Цифрами указана среднечисленная ММ.
** Обозначения олигомеров 1–4 даны в табл. 1.

Такие макромономеры могут найти широкое применение для синтеза гребнеобразных, сверхразветвленных полимеров, амфифильных статистических и блок-сополимеров с водорастворимыми виниловыми мономерами с регулируемой гидрофобностью и т.п.

Выполненное нами исследование [62] показало, что в действительности целевая реакция получения макромономера сопровождается анионной гомополимеризацией гидроксиалкилакрилата и способствует образованию всего спектра побочных продуктов. Иными словами, часть ГАА расходуется на побочные реакции и в инициировании полимеризации КЛ принимает лишь оставшаяся часть ГАА. Это приводит к завышенной ММ образовавшегося макромономера по сравнению с расчетным значением. Естественно, что роль побочных реакций падает с ростом соотношения [КЛ] : [ГЭМА].

Более того, анализ коммерческого макромономера, полученного из эквимольной смеси реагентов (фирма “Aldrich”), с помощью метода ВЭЖХ в критическом режиме [62] показал, что в действительности в нем содержится лишь около 50% целевого продукта в смеси с олигомерами с разными концевыми группами на основе ГЭМА.

К счастью, как и следовало ожидать, оказалось, что растворимость низкомолекулярных примесей и макромономера в воде и в органических растворителях существенно различается и удается получить высокочистый мономер (рис. 21).

4.2. Ди(мет)акрилаты полиэфирдиолов

Полиэфируретанди(мет)акрилаты синтезированы взаимодействием эквифункциональных количеств диизоцианата с гидроксильными группами и продуктов анионной полимеризации ГАА [63, 64]. В табл. 6 приведены некоторые физико-химические характеристики исходных олимеров на основе ГЭА (**ОГЭА**) и ГЭМА (**ОГЭМА**), а в табл. 7 – энтальпии реакции уретанообразования и некоторые свойства ди(мет)акрилатов полиуретанэфирдиолов.

Полученные на основе ГЭА и ГЭМА соединения представляют собой кристаллические воскообразные продукты с явно выраженными двумя (на основе ГЭА) и тремя (на основе ГЭМА) температурами плавления (табл. 7). Они хорошо растворимы в ТГФ, хлористом метилене и несколько хуже в толуоле. Выход продуктов реакции практически количественный.

Олигоэфируретанди(мет)акрилаты – вязкие прозрачные жидкости светло-желтого цвета с низкой температурой стеклования – медленно кристаллизуются при стоянии при комнатной температуре. По данным термооптического метода в поляризованном свете, продукт имеет признаки ЖК-состояния. Содержание диакрилатов составляет 96%.

Сетчатые полимеры на основе полиэфирди(мет)акрилатов, полученные радикальной полимеризацией, являются эластомерами с температурой стеклования –15…–30°C.

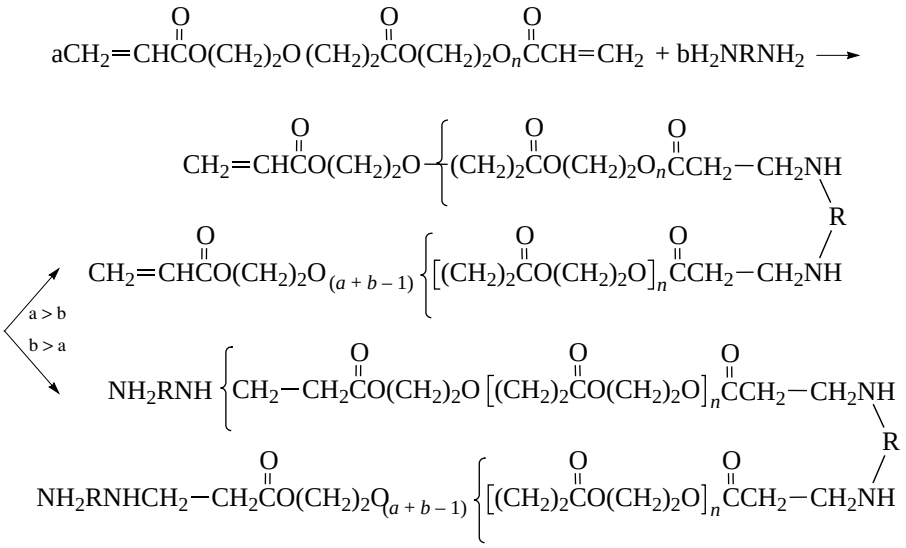
Таблица 7. Энтальпии реакции уретанообразования и некоторые свойства продуктов взаимодействия ГАА и продуктов их олигомеризации с 4,4'-дициклогексилметандиизоцианатом

Диметакрилаты полиэфирдиолов на основе	$-\Delta H$, кДж/моль	Свойства продуктов		
		M_n (эксперимент/расчет)	$T^*_{пл}$, °C	T_c, °C
ГЭА	65.2	480/494	53.6 (91.4) 69.8 (8.6) 57.0 (94.6)	–32
ГЭМА	62.0	524/522	73.0 (3.1) 85.0 (2.3)	–29
ОГЭА-730	50.9	1990/1720	–	36.3
ОГЭА-1860	68.4	4050/3980	–	36.8
ОГЭМА-250	58.5	570/760	–	–60

* В скобках указано содержание вещества в мас. %.

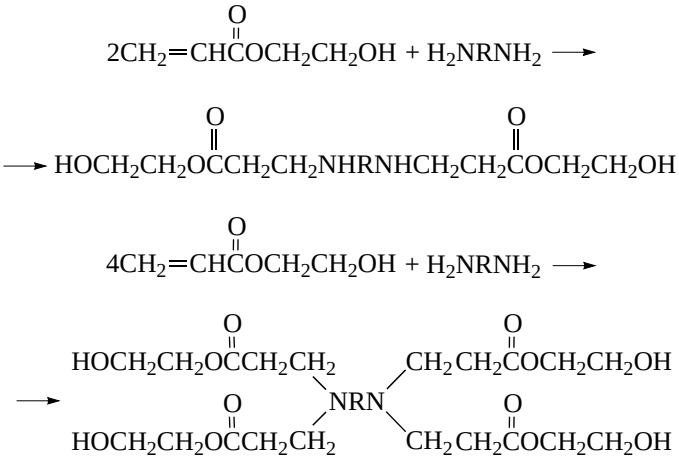
4.3. Аддукты на основе ди(мет)акрилатов полиэфирдиолов с аминами

Синтез полиэфирди(мет)акрилатов с достаточно высокой и контролируемой ММ и заданными концевыми функциональными группами осуществляли по реакции Михаэля [56, 57]. В качестве аминов были использованы первичный диамин 4,4'-диаминодициклогексил метан (**ДАДЦГМ**) и вторичный диамин – пиперазин. Синтез полимеров с различными концевыми реакционноспособными группами показан на схеме



Получаемые по этой реакции полиамины с контролируемой ММ и заданными концевыми группами могут представлять интерес как полупродукты для органического синтеза, как модификаторы вязкости разрушения и ударной вязкости хрупких полимерных матриц и компози-

тов, а также для других целей. Так, например, данная реакция может быть весьма полезна для синтеза новых алифатических диолов и тетраолов:



Хотя реакция Михаэля достаточно хорошо изучена, ее использование в полимерной химии ограничено лишь несколькими примерами. Поэтому кроме самих полимеров нас интересовали кинетические и термодинамические характеристики изученных реакций.

Предварительные исследования показали, что скорость реакции в значительной мере определяется природой используемого ненасыщенного соединения. Так, реакция ГЭА с ДАДЦГМ начинается уже при комнатной температуре очень бурно и сопровождается повышением температуры до 60–70°C. Менее интенсивно протекает реакция диуретандиакрилатов с ДАДЦГМ, а реакция с участием диуретандиметакрилатов требует нагревания. Наконец, акрилаты (нонилакрилат, метилакрилат), не содержащие в молекуле групп с подвижным атомом водорода, при умеренных температурах с аминами не реагируют вовсе. Для изучения кинетики быстропротекающих реакций была использована специально разработанная

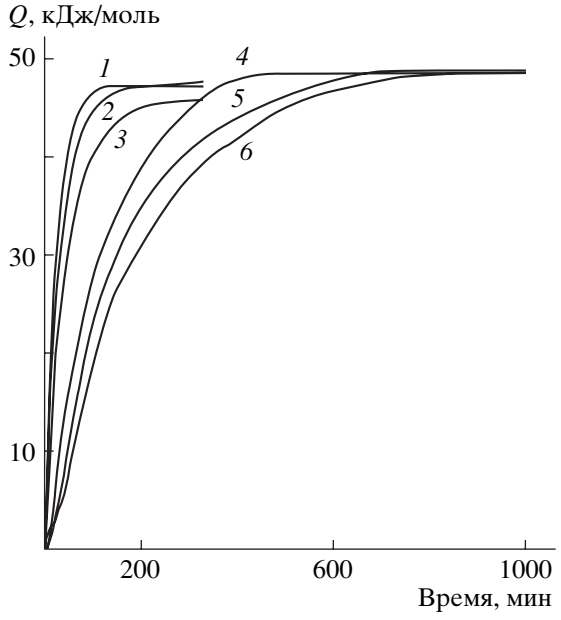


Рис. 22. Кинетические кривые взаимодействия диуретанакрилатов на основе ГЭА (*1–3*) при 40°C и ГЭМА (*4–6*) при 80°C с ДАДЦГМ при мольном соотношении акрилатных и аминогрупп 1 : 1 (*1*, *4*), 3 : 2 (*2*, *5*) и 2 : 1 (*3*, *6*).

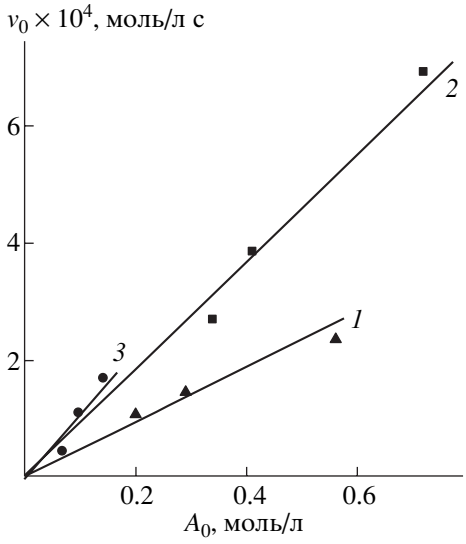


Рис. 23. Зависимость начальной скорости реакции от концентрации амина при взаимодействии ГЭМА (*1*), ОГЭА (*2*) и ГЭА (*3*) с ДАДЦГМ.

Таблица 8. Кинетические параметры реакции Михаэля для некоторых систем

Система	$k \times 10^4$, л/моль с	T, °C	E, кДж/моль
Диуретанакрилат на основе ГЭА + ДАДЦГМ	3.0	40	18.4
Диуретанакрилат на основе олигомера ГЭА + ДАДЦГМ	2.3	30	33.6
Диуретанметакрилат на основе ГЭМА + ДАДЦГМ	9.5	80	40.6
Диуретанакрилат на основе ГЭА + аминопропилтриэтоксисилан	7.2	60	–

калориметрическая методика смешения предварительно термостатированных реагентов непосредственно в ячейке калориметра. Типичный вид кинетических кривых взаимодействия диакрилатов с аминами показан на рис. 22. Как и следовало ожидать, максимальная скорость реакции наблюдается при стехиометрическом соотношении реагирующих акрилатных и аминных групп. При уменьшении этого соотношения скорость реакции падает. Тепловой эффект реакции диакрилатуретана на основе ГЭМА с диамином составляет 48.0 ± 3.0 кДж/моль. Высокая скорость реакции уретанакрилатов с аминогруппой связана с наличием подвижного атома водорода в уретановом фрагменте. Действительно, при использовании диакрилата, не содержащего уретановый фрагмент, реакция не протекает вовсе (рис. 22).

Начальная скорость реакции пропорциональна концентрации амина (рис. 23).

В табл. 8 приведены кинетические параметры реакции Михаэля для некоторых исследованных систем [63].

Установлено также, что при взаимодействии первичных аминогрупп с акрилатами в реакции принимают участие также и образующиеся вторичные аминогруппы, хотя скорость их присоединения к акрилатным группам в ~1.5 раза ниже, чем первичных аминогрупп. Именно поэтому в отдельных образцах синтезированных полимеров обнаруживается нерастворимая гель-фракция. Чтобы избежать такой нежелательной реакции, применяли вторичный диамин – пиперазин.

С использованием различных полиэфирдиакрилатов по реакции Михаэля синтезированы аддукты на основе ди(мет)акрилатов полиэфирдиолов и полиуретанэфирдиолов с аминами с ММ до 20000 и T_c –46…–49°C [63]. Температура стеклования аддуктов может быть значительно увеличена превращением всех или части аминогрупп в четвертичные аммониевые соли.

4.4. Ди(мет)акрилаты полиэфирдиолов и их аддукты с аминами как модификаторы полимерных матриц для высокопрочных композитов

4.4.1. Модификация эпоксидных полимерных матриц. Эпоксиаминные полимерные матрицы широко применяются для получения высокопрочных и теплостойких конструкционных стекло- и углепластиков, используемых при создании аэрокосмических высокоскоростных летательных аппаратов, конструкционных клеев, изделий электронной техники и т.п. Однако им присущи следующие недостатки: высокая хрупкость, низкая вязкость разрушения и низкая стойкость к ударным нагрузкам, которые ограничивают области их применения. Синтезированные нами ди(мет)акрилаты полиэфирдиолов и их аддукты с аминами оказались достаточно эффективными модификаторами эпоксиаминных полимерных матриц (табл. 9–11).

Как следует из полученных данных (табл. 9), с повышением концентрации модификатора до 20 мас. % модуль упругости и разрушающее напряжение при растяжении материала не снижаются. Ударная вязкость при этом возрастает на 30–40%, а вязкость разрушения практически не изменяется. Все исследованные полиэфирдиакрилаты (**ПЭДА**) оказывают пластифицирующее действие, снижая температуру стеклования полимеров на 30–50°C, причем, как и следовало ожидать, максимальный пластифицирующий эффект проявляется при добавке наиболее низкомолекулярного ПЭДА.

Таблица 9. Физико-механические характеристики полимерной матрицы на основе диглицидилового эфира бисфенола А и ДАДЦГМ с добавками диакрилатов ПЭДА

ПЭДА*, мас. %	$E_р$, ГПа	$\sigma_р$, МПа	$\varepsilon_р$, %	a, кДж/м^2	K_{1c}, МПа м$^{1/2}$	$T_с$, °С
0	1.6 ± 0.1	72 ± 14	4.8 ± 1.4	19.9 ± 4.5	0.9 ± 0.1	155
5 (800)*	1.7 ± 0.2	73 ± 8	4.4 ± 0.5	25.5 ± 4.0	1.0 ± 0.2	116
10 (800)	1.7 ± 0.1	79 ± 1	5.0 ± 0.4	26.6 ± 5.6	1.1 ± 0.1	100
15 (800)	2.2 ± 0.2	80 ± 1	3.8 ± 0.1	28.2 ± 4.9	1.1 ± 0.2	95
20 (800)	2.0 ± 0.5	83 ± 9	4.4 ± 0.7	30.0 ± 2.7	1.2 ± 0.1	87
5 (1700)	1.7 ± 0.1	79 ± 17	4.4 ± 1.6	27.1 ± 5.3	1.2 ± 0.2	131
10 (1700)	1.8 ± 0.3	79 ± 16	4.7 ± 0.8	27.0 ± 7.0	1.0 ± 0.1	124
15 (1700)	2.0 ± 0.4	78 ± 19	4.1 ± 0.6	26.7 ± 2.6	1.1 ± 0.3	102
19 (1700)	–	–	–	27.8 ± 3.6	1.2 ± 0.1	99
5 (3400)	1.0 ± 0.1	65 ± 10	6.7 ± 1.0	23.0 ± 2.6	0.89 ± 0.01	140
10 (3400)	1.0 ± 0.3	61 ± 11	7.5 ± 1.4	25.3 ± 2.3	1.1 ± 0.04	131
15 (3400)	1.0 ± 0.1	64 ± 5	8.5 ± 0.9	27.8 ± 3.6	1.0 ± 0.04	125
19 (3400)	1.0 ± 0.1	63 ± 2	9.4 ± 0.5	29.0 ± 4.5	0.95 ± 0.02	122

Примечание. $E_р$, $\sigma_р$ и $\varepsilon_р$ – модуль упругости, напряжение и деформация при разрыве при растяжении, a – удельная ударная вязкость и K_{1c} – вязкость разрушения.
* В скобках дана среднечисленная молекулярная масса модифицирующей добавки.

Таблица 10. Физико-механические характеристики полимерной матрицы на основе диглицидилового эфира бисфенола А и 4,4'-диаминодифенилметана с добавками 10% аддукта на основе ПЭДА-3400 + ДАДЦГМ

Аддукт	$E_р$, ГПа	$\varepsilon_р$, %	$\sigma_р$, МПа	a, кДж/м^2	K_{1c}, МПа м$^{1/2}$	$T_с$, °С
Без аддукта	1.2 ± 0.2	5 ± 1.4	56 ± 5.3	16.5 ± 4.4	1.0 ± 0.1	161
1 : 2*	1.8 ± 0.2	3.6 ± 0.5	56 ± 6.7	27.4 ± 6.6	1.1 ± 0.2	136
1 : 1*	2.1 ± 0.2	3.2 ± 0.3	61 ± 7.0	29.3 ± 4.7	0.9 ± 0.1	134
1.05 : 1*	1.8 ± 0.3	3.4 ± 0.9	55 ± 13	25.5 ± 5.0	1.0 ± 0.1	130

* Соотношение функциональных групп реагентов при синтезе аддукта.

Таблица 11. Физико-механические характеристики системы ДГЭБА–4,4'-диаминодифенилметан–ПЭДА-4250

ПЭДА, мас. %	$E_р$, ГПа	$\sigma_р$, МПа	$\varepsilon_р$, %	a, кДж/м^2	K_{1c}, МПа м$^{1/2}$	$T_с$, °С
0	1.2 ± 0.2	55.6 ± 5.3	5.0 ± 1.4	16.5 ± 4.4	1.1	161
5	1.1 ± 0.1	65.4 ± 3.3	6.1 ± 0.2	25.8 ± 3.0	1.1	134
10	1.0 ± 0.1	64.0 ± 19.4	7.5 ± 2.0	35.2 ± 3.3	0.9	131
15	1.2 ± 0.1	79.9 ± 13.6	7.1 ± 1.5	29.3 ± 4.2	1.0	98
20	1.1 ± 0.1	65.2 ± 14.2	6.7 ± 1.8	28.4 ± 5.3	0.9	70

Аналогично ведут себя и аддукты ПЭДА-3400 и ДАДЦГМ при разных соотношениях акрилатных и аминогрупп (табл. 10). Наблюдается устойчивый модифицирующий эффект. В обеих сериях опытов (табл. 9 и 10) выделения добавки в отдельную фазу не происходило.

В следующей серии опытов (табл. 11) чтобы индуцировать фазовый распад в ходе отверждения и усилить модифицирующий эффект, был взят ПЭДА-А с более высокой ММ, а также добавлен 1% пероксида бензоила (ПЭДА-Б) и изменен температурный режим отверждения. На первой низкотемпературной стадии протекала главным образом радикальная полимеризация ПЭДА. С повышением температуры начиналось отверждение эпоксидных групп. При этом ожидалось фазовое разделение первоначально возникающей сетки, индуцированной радикальной поли-

меризацией, с образованием структуры типа взаимопроникающих сеток. Такой подход обеспечил более чем трехкратное повышение ударной вязкости при содержании модификатора 5 мас. % и сохранении или даже некотором увеличении других механических характеристик. Как и ожидалось, уменьшилась также депрессия температуры стеклования при модифицировании.

На рис. 24 приведены результаты по модификации другой эпоксидной композиции, отверждаемой по катионному механизму. Явно выраженный положительный модифицирующий эффект сочетается в этом случае с тем фактом, что добавка модификатора служит также в качестве активного разбавителя высоковязкой исходной системы.

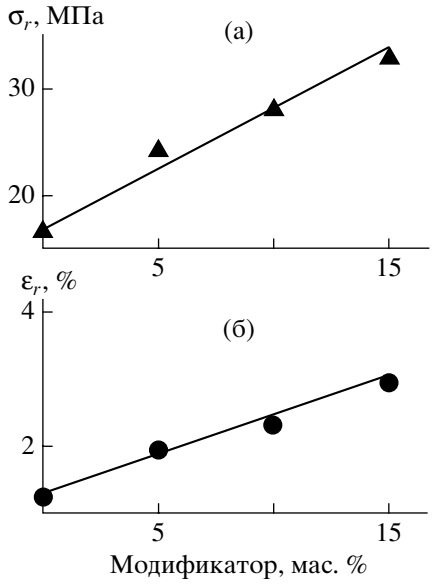


Рис. 24. Зависимость напряжения (а) и деформации растяжения при разрыве (б) от содержания модификатора.

4.4.2. Модификация высоконаполненных полимерных материалов. Полимерные материалы типа "Кориан" представляют собой высоконаполненные композиты на основе гидроокиси алюминия с полиметилметакрилатной полимерной матрицей. Основной недостаток материалов такого типа заключается в повышенной хрупкости из-за недостаточного взаимодействия малополярной полимерной матрицы с высокополярным наполнителем на границе раздела фаз. Один из очевидных путей устранения этого недостатка заключается в использовании макромолекул, имеющих в качестве одной концевой группы высокополярную функциональную группу, которая могла бы обеспечить хорошее межмолекулярное взаимодействие с поверхностными гидроксильными группами наполнителя. В качестве второй группы такая добавка должна содержать метакрилатную группу, способную вступать в реакцию сополимеризации с ММА, т.е. по существу эта добавка играет роль аппрета (рис. 25).

Полученные нами результаты показывают, что особенно чувствительна к введению добавок модификаторов ударная вязкость композита. Данная величина с отдельными модификаторами может быть повышена в 1.5 раза. При этом остальные свойства композита практически не меняются. Следует учесть также, что максимальное количество добавки, которое использовали в экспериментах, составляло 10% в расчете на органическую часть композита или 4% на весь композит.

4.5. Новое поколение полимерных электролитов для литиевых батарей и аккумуляторов

Предложены и разработаны новые гель-электролиты для литиевых источников тока на основе диакрилатов полиэфирдиолов – продуктов анионной полимеризации ГЭА. Ранее был показан положительный эффект добавки краун-эфиров на электрохимические характеристики полимерных гель-электролитов на основе полиэтиленоксида и других полимерных электролитов [65, 66]. Добавки краун-эфиров ускоряют перенос катиона лития как в объеме электролита, так и на границе с электродом. Однако практическое использование этого подхода вызывает значительные трудности не только из-за экономических соображений, но и вследствие повышенной пожароопасности и ограниченного температурного диапазона действия получаемых источников тока.

Использование диакрилатов полиэфирдиолов, содержащих в своем составе до 10% циклических краунподобных эфиров, образующихся непосредственно в ходе анионной полимеризации ГЭА, позволило создать дешевый, высокопроводящий, технологичный, малогорючий гель-электролит нового поколения. Разработанные гель-

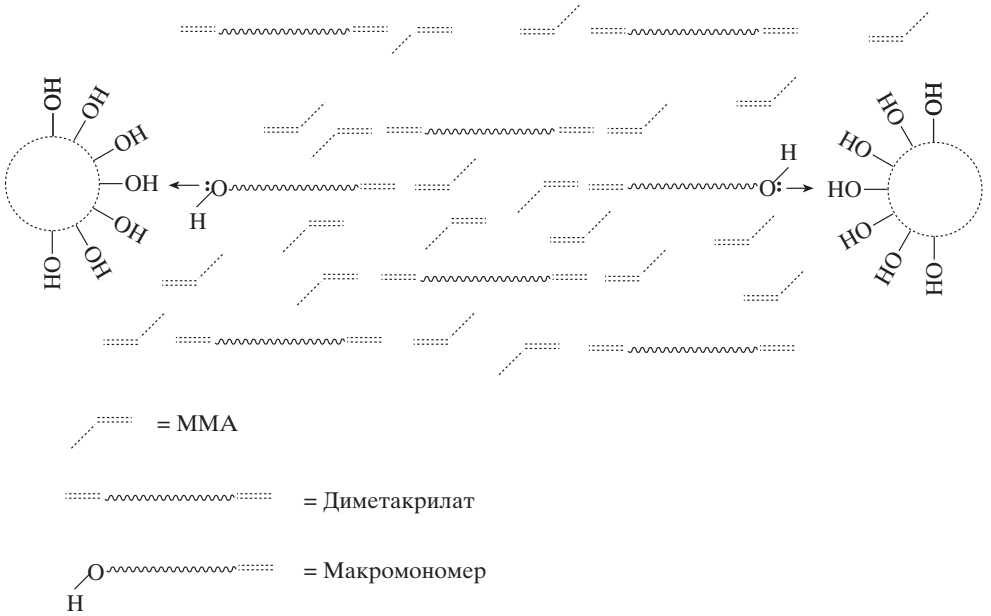
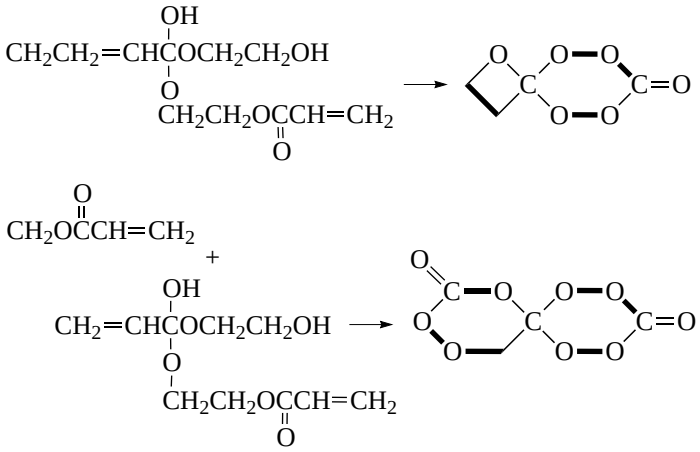


Рис. 25. Схема, иллюстрирующая механизм модификации материалов типа “Кориан”.

электролиты способны сохранять высокие эксплуатационные электрохимические характеристики не только в объеме, но и на границе с электродом в широком температурном диапазоне (–24…+50°C) [67–69]. Проводимые в настоящее время длительные испытания дадут возможность оценить одну из важнейших характеристик литий-полимерных аккумуляторов – возможное количество зарядно-разрядных циклов. Предварительные испытания показали, что по сравнению с другими полимерными электролитами разработанные системы обеспечивают высокую обратимость электродной реакции на литиевом электроде (наименьшее сопротивление переноса заряда 20 Ом см^2) [67].

4.6. Другие возможные пути применения продуктов анионной и радикальной полимеризации акриловых мономеров, содержащих группы с подвижным атомом водорода

4.6.1. Краунподобные макроциклы. Мы уже упоминали об образовании макроциклов при полимеризации ГАА. Строение этих макроциклов пока окончательно не установлено. Они могут иметь характер моноциклов, как было указано ранее, или бициклических соединений. Схемы, иллюстрирующие механизмы образования краунподобных бициклических макроциклов при анионной полимеризации ГАА, приведены ниже.



(▬ = CH_2CH_2).

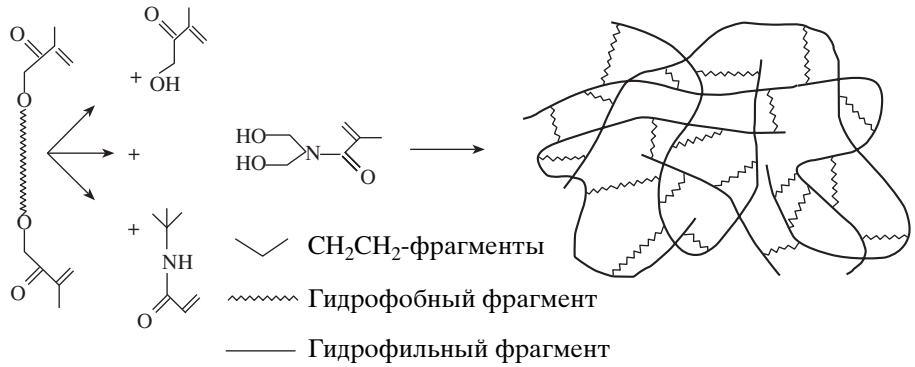


Рис. 26. Схема, иллюстрирующая синтез амфифильных сополимерных сеток на основе полиэфирди(мет)акрилатов и водорастворимых виниловых мономеров.

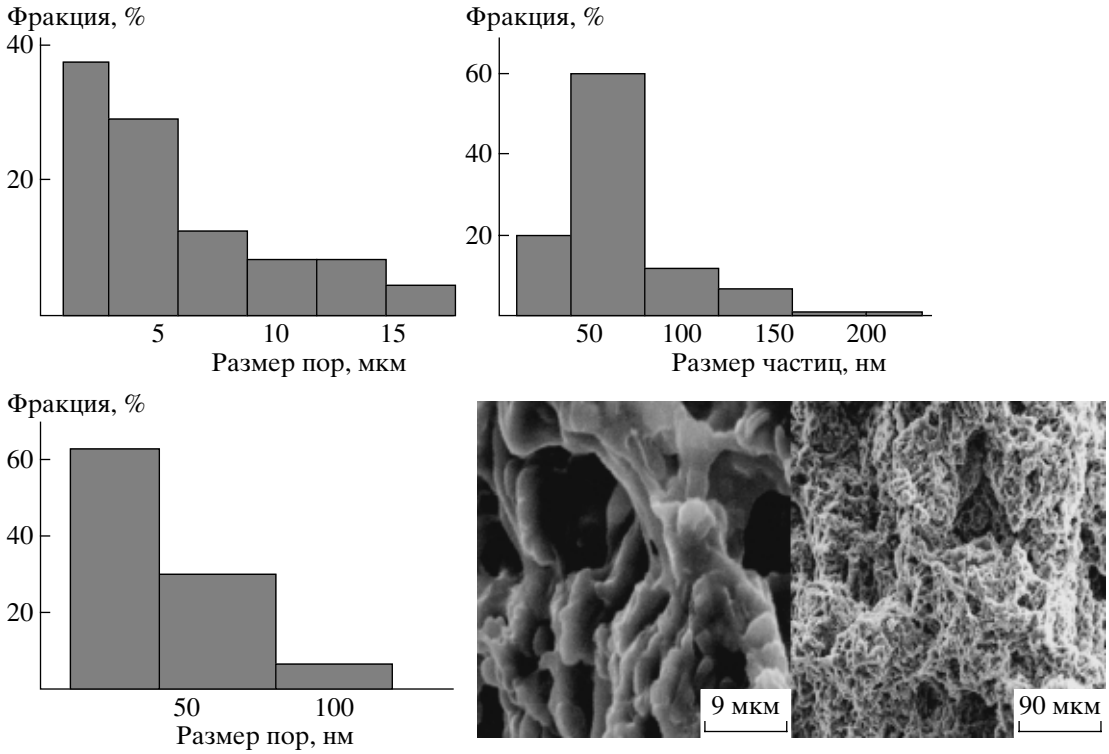


Рис. 27. Структура ω-полимера на основе ГЭА, полученная с использованием методов просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии.

Нами проведено исследование по выделению и идентификации краунподобных макроциклов из продуктов анионной полимеризации ГАА. Макроциклы были выделены путем их экстракции из предварительно сшитого полимера, полученного радикальной полимеризацией продуктов анионной полимеризации ГЭА. Разработанный способ концентрирования и выделения указанных продуктов может представлять самостоятельный практический интерес как новый способ получения краунподобных макроциклов.

4.6.2. Амфифильные сетчатые сополимеры. Синтезированные нами полиэфирди(мет)акрилаты могут быть использованы для получения гидрофобных блоков амфифильных сополимерных сеток, а новые водорастворимые акриламидные мономеры – в качестве гидрофильных бло-

ков подобных сополимерных сетчатых полимеров (рис. 26).

4.6.3. Новые адсорбенты и катализаторы. Проведенные исследования механизма ω-полимеризации гидроксиалкилакрилатов [4, 5] и морфологии образующихся ω-полимеров [6] показали, что последние обладают нанопористой структурой фрактального типа с сообщающимися порами (рис. 27). Это дает основание полагать, что на их основе могут быть разработаны эффективные сорбенты и иммобилизованные катализаторы [70].

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анионная полимеризация производных акриловой и метакриловой кислот, содержащих группы с подвижным атомом водорода, протекает с формированием множественных активных центров с разной реакционной способностью. Это различие связано не только с образованием карбо- и гетероанионов (алкоксидных и амидных), но и тем фактом, что эти анионы дают меж- и внутримолекулярные комплексы с водородной связью, приводящие к полной инертности ГАА в анионной полимеризации.

Анионная полимеризация производных акриловой и метакриловой кислот, содержащих группы с подвижным атомом водорода, является одним из тех редких примеров в полимерной химии, когда образуется сополимер на основе одного и того же мономера. Интенсивность этой реакции и соответственно состав сополимера определяются подвижностью атома водорода в мономере. Чем ниже кислотность группы, содержащей подвижный атом водорода, тем меньше вклад передачи цепи и соответственно меньше гетероцепных фрагментов в сополимере.

С кинетической точки зрения полимеризационные системы при анионной полимеризации рассматриваемых мономеров характеризуются “живущим” характером. В отсутствие специально введенных агентов обрыва цепей эти системы сохраняют квазиживущий характер, в которых каждая “мертвая” макромолекула, содержащая группу с подвижным атомом водорода, может быть “оживлена”.

Наконец, особенностью рассмотренных систем является принципиальная возможность протекания реакций межцепного обмена, зависящая от легкости расщепления группы, несущей подвижный атом водорода, под действием нуклеофильных реагентов. Эти реакции легко протекают при анионной полимеризации ГАА, но не имеют места при полимеризации акриламидных мономеров.

Детальное исследование кинетики и механизма анионной полимеризации мономеров, содержащих группы с подвижным атомом водорода, и структуры полимеров позволило найти ряд перспективных путей использования полученных продуктов с различной молекулярной архитектурой, в том числе: как интересных полупродуктов в органическом синтезе, как эффективных модификаторов при создании высокопрочных композиционных материалов. Кроме того, продукты анионной полимеризации ГАА могут быть использованы в качестве сополимеров с регулируемым гидрофильно-липофильным балансом, которые могут найти широкое применение в процессах создания неорганических наночастиц и нанокомпозитов с контролируемыми характеристиками. Сам процесс анионной полимеризации ГАА может быть использован как новый простой и дешевый способ получения краунподобных макроциклов, а процесс радикальной полимеризации ГАА в режиме ω-полимеризации – для получения пористых наносорбентов. Наконец, полиэфирдиакрилаты, полученные на основе продуктов анионной полимеризации ГАА, являются высокоэффективными связующими для создания нового поколения полимерных гель-электролитов и электродов для литиевых аккумуляторов.

Автор глубоко признателен всем друзьям и коллегам, внесшим свой вклад в выполнение данной работы. Автор также благодарен Э.Ф. Олейнику и Р.П. Тигеру за ценные советы при чтении рукописи, а Н.Ф. Суркову – за помощь в оформлении статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Matlack A.S.* Pat. US 2672480. 1954.
2. *Breslow D.S., Hulse G.E., Matlack A.S.* // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 14. P. 3760.
3. *Розенберг Б.А., Богданова Л.М., Джавадян Э.А., Комаров Б.А., Бойко Г.Н., Гурьева Л.Л., Эстрина Г.А.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 1. С. 5.

4. *Розенберг Б.А., Джавадян Э.А.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 12. С. 1982.

5. *Розенберг Б.А., Джавадян Э.А., Кузина С.И., Михайлов А.И.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 12. С. 1973.

6. *Rozenberg B.A., Chalykh A.E.* // Macromol. Symp. 2005. V. 227. P. 373.

7. *Laschewsky A., Rekaý E.D., Wischerhoff E.* // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 2. P. 276.

8. *Jones G.D.* Pat. US 2593888. 1952.

9. *Jones G.D.* Pat. US 2508717. 1950.

10. *Gunderson L.O., Grove M., Kerst H.* Pat. US 3285886. 1966.

11. *Strohalm A., Kopeček J.* // Angew. Makromol. Chem. 1978. B. 70. № 1. S. 109.

12. *Mohamed M.M., Abd El-Hai F.* // J. Molec. Catalysis. A. 2004. V. 211. № 2. P. 199.

13. *Розенберг Б.А., Бойко Г.Н., Богданова Л.М., Джавадян Э.А., Комаров Б.А., Кущ П.П., Эстрина Г.А.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1429.

14. *Розенберг Б.А., Комаров Б.А., Бойко Г.Н., Джавадян Э.А., Гурьева Л.Л., Перехрест А.И., Эстрина Г.А.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 8. С. 1299.

15. *Rozenberg B.A.* //Proc. Eur. Polymer Federation Congress. CD-ROM. Eindhoven, The Netherlands, 2001. P. CL–3.

16. *Rozenberg B.A.* // Prepr. IUPAC Polymer Conference on the Mission and Challenges of Polymer Science and Technology. Kyoto, Japan, 2002. P. 325.

17. *Rozenberg B.A.* // Int. J. Plastics Technol. 2003. Т. 6. № 1. P. 17.

18. *Rozenberg B.A.* // Macromol. Symp. 2003. V. 199. P. 443.

19. *Розенберг Б.А., Комаров Б.А., Зуев М.Б., Ткачук А.И., Гурьева Л.Л., Эстрина Г.А.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 2. С. 206.

20. *Rozenberg B.A.* // Proc. 7 Int. ISTC Seminar "Scientific Advances in Chemistry: Heterocycles, Catalysis and Polymers as Driving Forces". Ekaterinburg, Russia, 2004. P. 185.

21. *Iwamura T., Tomita I., Suzuki M., Endo T.* // React. Funct. Polym. 1999. V. 40. № 2. P. 115.

22. *Zune C., Jerome R.* // Prog. Polym. Sci. 1999. V. 24. № 5. P. 631.

23. *Rozenberg B.A.* // Designed Monomers and Polymers. 2004. V. 7. № 1–2. P. 135.

24. *Розенберг Б.А., Бойко Г.Н., Гурьева Л.Л., Джавадян Э.А., Комаров Б.А., Эстрина Г.А.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 3. С. 405.

25. *Берлин Ал.Ал., Вольфсон С.А.* Кинетический метод в синтезе полимеров. М.: Химия, 1973.

26. *Tsunetsugu T., Matsuo T., Furukawa J.* // Makromol. Chem. 1967. B. 107. № 2. S. 222.

27. *Wexler H.* // Makromol. Chem. 1968. V. 115. № 2. S. 262.

28. *Guaita M., Camino G., Trossarelli L.* // Makromol. Chem. 1970. B. 131. № 2. S. 309.

29. *Iwamura T., Tomita I., Suzuki M., Endo T.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 9. P. 1491.

30. *Saegusa T., Kobayashi S., Kimura Y.* // Macromolecules. 1974. V. 7. № 2. P. 256.

31. *Yamada Y., Matsushita T., Otsu T.* // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1976. V. 14. № 5. P. 277.

32. *Saegusa T., Kobayashi S., Kimura Y.* // Macromolecules. 1975. V. 8. № 6. P. 950.

33. *Kobayashi S., Kadokawa J., Yen I.-F., Uyama H., Shoda S.* // Macromolecules. 1992. V. 5. № 24. P. 6690.

34. *Kadokawa J., Kaneko Y., Yamada S., Ikuma K., Tagaya H., Chiba K.* // Macromol. Rapid Commun. 2000. V. 21. № 7. P. 362.

35. *Розенберг Б.А., Иржак В.И., Ениколопян Н.С.* // Межцепной обмен в полимерах. М.: Химия, 1975.

36. *Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузаев А.И.* Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985.

37. *Entelis S.G., Evreinov V.V., Gorshkov A.V.* // Adv. Polym. Sci. 1987. V. 76. P. 129.

38. *Berek D.* // Macromol. Symp. 1996. V. 10. P. 33.

39. *Эстрина Г.А., Комаров Б.А., Эстрин Я.И., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 207.

40. *Розенберг Б.А., Гурьева Л.Л., Джавадян Э.А., Эстрина Г.А.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1454.

41. *Rozenberg B.A., Estrin Ya.I., Estrina G.A.* // Int. J. Polym. Analysis Characterization. 2004. V. 9. № 4. P. 197.

42. *Estrin Ya.I., Estrina G.A., Komarov B.A., Rozenberg B.A.* // Proc. 7 Int. ISTC Seminar "Scientific Advances in Chemistry: Heterocycles, Catalysis and Poly-

mers as Driving Forces". Ekaterinburg, Russia, 2004. P. 274.

43. *Аскадский А.А., Кондращенко В.И.* Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999.

44. *Zaldivar D., Peniche C., Bulay A., San Roman J.* // Polym. Degrad. Stab. 1993. V. 40. № 3. P. 625.

45. *Frechet J.M.J., Henmi M., Gitsov I., Aoshima S., Leduk M.R., Grubbs R.B.* // Science. 1995. V. 269. P. 1080.

46. *Litvinenko G.I., Simon P.F.W., Muller A.H.E.* // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 2418.

47. *Bender M.L.* // Chem. Rev. 1960. V. 60. P. 53.

48. *Becker Heinz G.O.* // Einfunrung in die Elektrontheorie Organishe-Chemisher Reactionen. Berlin: Ver Deutscher Verlag Der Wissenschaften, 1974.

49. *Розенберг Б.А., Иржак В.И., Комаров Б.А., Эстрина Г.А.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 3. С. 403.

50. *Rozenberg B.A.* // Polym. Bull. 2007. V. 58. № 1. P. 127.

51. *Zundel T., Jerome R., Teyssie Ph.* // Polymer. 2002. V. 43. № 25. P. 7179.

52. *Lijima M., Nagasaki Y., Kato M., Kataoka K.* // Polymer. 1997. V. 38. № 5. P. 1197.

53. *Korytkovska A., Barszczewska-Rybarek I., Gibas M.* // Designed Monomers and Polymers. 2001. V. 4. № 1. P. 27.

54. *Gibas M., Korytkovska-Walach A.* // Polymer. 2003. V. 44. № 14. P. 3811.

55. *Зуев М.Б., Розенберг Б.А.* // Изв. РАН. Сер. хим. (в печати).

56. *Ласло П.* Логика органического синтеза. М.: Мир, 2001. Т. 1.

57. *Patai S., Rappoport Z.* The Chemistry of Alkenes / Ed. by Patai S. New York: Wiley, 1964.

58. *Эстрин Я.И., Розенберг Б.А., Комратова В.В., Эстрина Г.А., Лодыгина В.П., Бойко Г.Н.* // Изв. РАН. Сер. хим. (в печати).

59. *Гурьева Л.Л., Ткачук А.И., Джавадян Э.А., Эстрина Г.А., Сурков Н.Ф., Сулименков И.В., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. (в печати).

60. *Freitag R., Baltes T., Eggert M.* // J. Polym. Sci, Polym. Chem. 1994. V. 32. № 16. P. 3019.

61. *Hadzy D., Bratos S.* // The Hydrogen Bond. Recent Developments in Theory and Experiments / Ed. by Schuster P., Zundel G., Sandorfy C. Amsterdam; New York; Oxford: North-Holland Publ. Co, 1976. V. 2. P. 565.

62. *Комаров Б.А., Джавадян Э.А., Эстрина Г.А., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 3. С. 405.

63. *Розенберг Б.А., Богданова Л.М., Бойко Г.Н., Гурьева Л.Л., Джавадян Э.А., Сурков Н.Ф., Эстрина Г.А., Эстрин Я.И.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 6. С. 952.

64. *Bogdanova L.M., Gur'eva L.L., Dzhavadyan E.A., Estrina G.A., Estrin Ya.I., Rozenberg B.A.* // Proc. 7 Int. ISTC Seminar "Scientific Advances in Chemistry: Heterocycles, Catalysis and Polymers as Driving Forces". Ekaterinburg, Russia, 2004. P. 284.

65. *Ярмоленко О.В., Ефимов О.Н., Оболонкова Е.С., Пономаренко А.Т., Котова А.В., Матвеева И.А., Западинский Б.И.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 8. С. 1292.

66. *Ярмоленко О.В., Ефимов О.Н.* // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 5. С. 646.

67. *Efimov O.N., Yarmolenko O.V., Bogdanova L.M., Dzhavadyan E.A., Rozenberg B.A.* // Proc. 7 Int. ISTC Seminar "Scientific Advances in Chemistry: Heterocycles, Catalysis and Polymers as Driving Forces". Ekaterinburg, Russia, 2004. P. 202.

68. *Баскакова Ю.В., Ярмоленко О.В., Ефимов О.Н., Богданова Л.М., Джавадян Э.А., Розенберг Б.А.* // Сб. докл. VI Междунар. конф. "Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики". Саратов, 2005. С. 35.

69. *Efimov O.N., Rozenberg B.A., Yarmolenko O.V., Baskakov Yu.V.* // Proc. Int. conf. "Electrochem-2004." Leicester, UK, 2004. P. 37.

70. *Rozenberg B.A.* // Proc. ICCE-11. Eleventh Annual International Conference on Composites/Nano Engineering. Hilton Head Island, South Carolina, USA, 2004. Paper 623.

Macromolecular Design with the Use of Acrylic Monomers Containing Groups with a Mobile Hydrogen Atom

B. A. Rozenberg

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

Abstract—The review covers the experimental and theoretical studies devoted to the anionic polymerization of ester and amides of acrylic and methacrylic acids containing groups with the mobile hydrogen atom. Within the framework of ideas concerning the kinetics and mechanism of the processes of interest and the structure of polymerization products, directions of the practical application of the polymers with diverse molecular architectures are discussed. A new family of water-soluble acrylamide monomers and of the products of their free-radical polymerization is synthesized and characterized.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия С, 2007, том 49, № 7, с. 1426–1447

УДК 541.64:542.954

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ФЕНИЛХИНОКСАЛИНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2007 г. Н. М. Беломоина*, А. Л. Русанов*, M. Bruma**

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

*** Institute of Macromolecular Chemistry Allee Ghica Voda, 41 A, 6600 Iasi, Romania*

Систематизированы новейшие данные, касающиеся модификации полимеров, содержащих фенилхиноксалиновые циклы, и получения полимерных материалов на их основе. Показано, что создание кремний- и фторсодержащих, а также сульфированных полифенилхиноксалинов позволяет существенно улучшить перерабатываемость полимеров и отдельные эксплуатационные характеристики материалов на их основе.

ВВЕДЕНИЕ

В ряду полигетероариленов (**ПГА**), интенсивно разрабатываемых на протяжении последних десятилетий [1–10], значительное внимание привлекли полифенилхиноксалины (**ПФХ**) [11–15]. Эти полимеры в отличие от большинства ПГА растворимы в зациклизованном виде в ряде органических растворителей (*м*-крезоле, N-метил-2-пирролидоне (**МП**), бензиловом спирте, хлороформе), что снимает необходимость проведения стадии высокотемпературной полициклизации форполимеров; кроме того, указанным полимерам присущи высокие термические и электроизоляционные характеристики [11–15]. В последние годы значительно возрос интерес к ПФХ и другим фенилхиноксалинсодержащим полимерам, модифицированным соответствующим образом, с целью придания им тех или иных свойств, позволяющих расширить области их практического применения.

Для решения этой проблемы наиболее часто привлекались такие подходы, как создание кремнийсодержащих ПФХ, синтез фторсодержащих ПФХ и получение ПФХ с сульфокислотными группами.

Анализу основных достижений в данной области посвящен настоящий обзор.

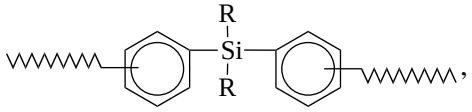
E-mail: bel@ineos.ac.ru (Беломоина Наталия Михайловна).

КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПФХ

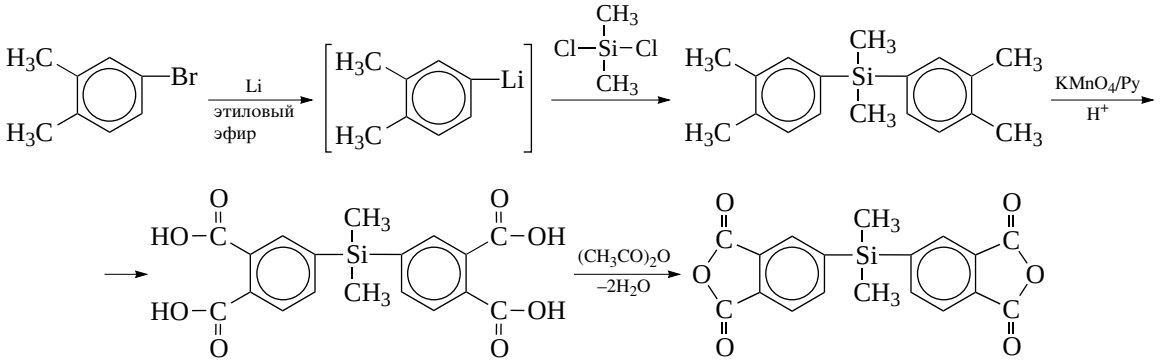
Введение связей Si–C (например, в виде силариленовых групп) в ароматические полимеры позволяет существенно повысить их растворимость при сохранении высокой термостабильности. Хотя энергии связей C–C и Si–C сопоставимы, можно было ожидать, что введение связей Si–C в ароматические полимеры повысит их термостойкость вследствие поляризованности связи Si–C; последнее объясняется меньшей электрофильностью Si по сравнению с C [16, 17].

Дополнительным фактором, определяющим интерес к кремнийсодержащим ароматическим полимерам, является потенциальная возможность их использования для получения материалов для электроники и оптоэлектроники – фоторезистов и электролюминесцентных устройств. Вследствие способности Si проявлять при определенных условиях координационное число более четырех, атомы Si, помещенные между соседними ароматическими циклами, образуют σ-π-сопряжение и способствуют транспорту электронов [18].

Фенилхиноксалинсодержащие полимеры, включающие силариленовые группы

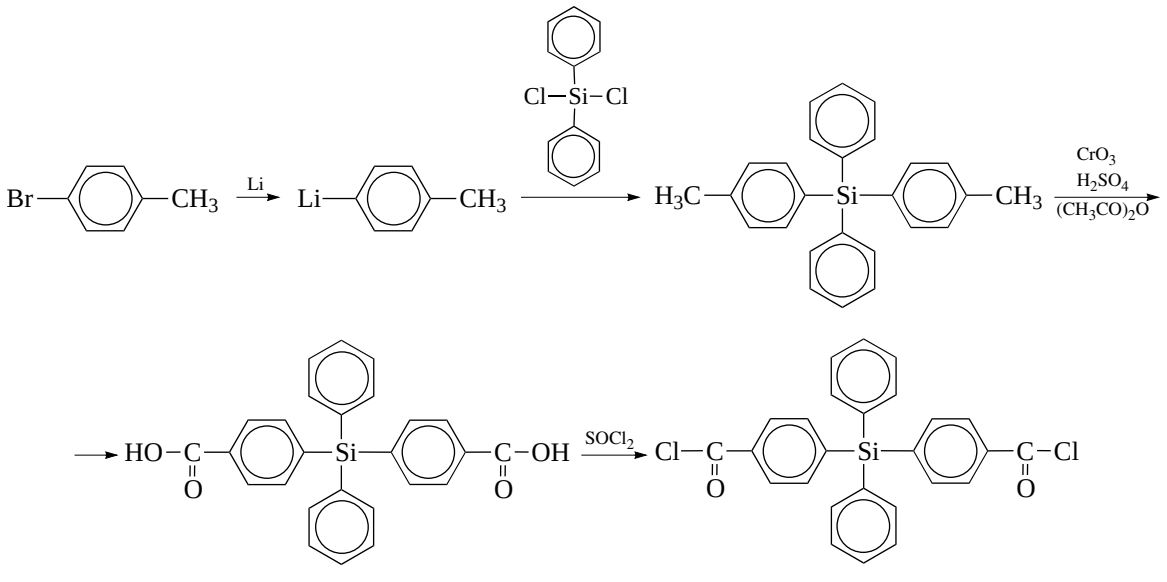


обычно получают поликонденсацией мономеров, по меньшей мере один из которых содержит упомянутую выше группу [19]. Подобные мономеры были синтезированы на основе диметил- и дифенилдихлорсиланов, вводимых во взаимодействие с литийароматическими соединениями. Так, диангидрид *бис*-(3,4-дикарбоксифенил)диметилсилана был получен в результате постадийного синтеза [20, 21], включающего взаимодействие 4-бром-*о*-ксилола с литием; реакцию полученного таким образом литий-*о*-ксилола с диметилдихлорсиланом, приводящую к *бис*-(3,4-диметилфенил)диметилсилану; окисление последнего до *бис*-(3,4-дикарбоксифенил)диметилсилана; дегидратацию полученной тетракарбоновой кислоты до соответствующего диангидрида. Эта последовательность реакций, иллюстрируемая схемой (1), приводила к целевому ангидриду высокой степени чистоты.



(1)

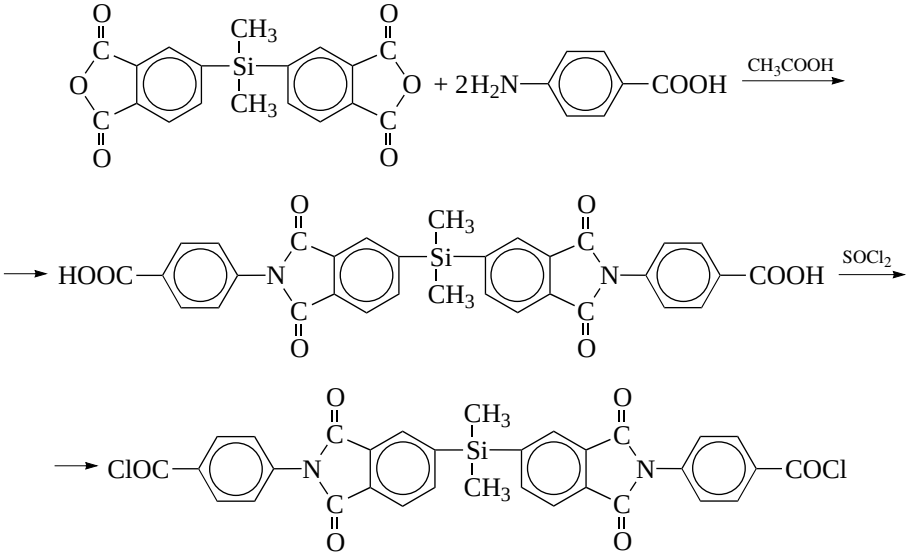
Близкая последовательность реакций, а именно, обработка *п*-бромтолуола литием; взаимодействие полученного таким путем *п*-толиллития с дифенилдихлорсиланом, приводящее к *бис*-(*п*-толил)дифенилсилану; окисление *бис*-(*п*-толилдифенил)силана до *бис*-(*п*-карбоксифенил)дифенилсилана, а также обработка полученной дикарбоновой кислоты тионилхлоридом, приводила к образованию дихлорангидрида *бис*-(*п*-карбоксифенил)дифенилсилана [22, 23]



(2)

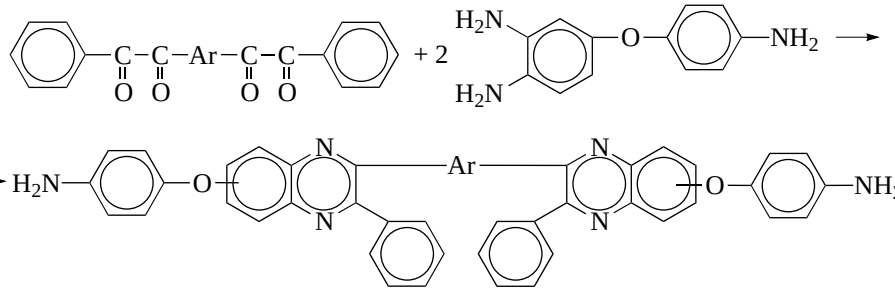
Дихлорангидрид еще одной кремнийсодержащей дикарбоновой кислоты с имидными циклами был получен взаимодействием диангидрида *бис*-(3,4-дикарбоксифенил)диметилсилана с

двукратным мольным количеством *п*-аминобензойной кислоты и последующей обработкой образующейся дикарбоновой кислоты тионилхлоридом [24]

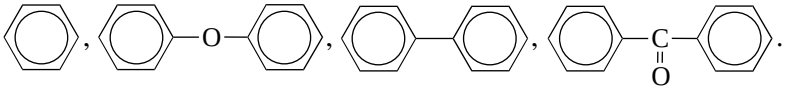


(3)

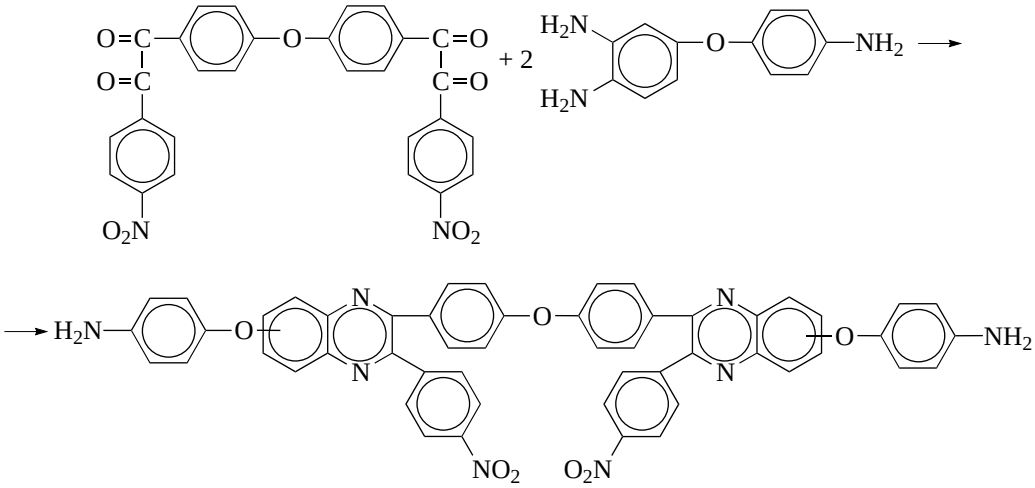
Для получения фенилхиноксалинсодержащих полимеров на основе перечисленных кремнийсодержащих кислотных мономеров был осуществлен синтез различных типов фенилхиноксалинсодержащих диаминов. Так, диаминофенилхиноксалины, содержащие ароматические радикалы между фенилхиноксалиновыми циклами, получены взаимодействием различных *бис*-α-дикетонов – 1,4-*бис*-(фенилглиоксалил)бензола, 4,4'-*бис*-(фенилглиоксалил)дифенила, 4,4'-*бис*-(фенилглиоксалил)дифенилоксида и 4,4'-*бис*-(фенилглиоксалил)бензофенона с двукратным мольным количеством 3,4,4'-триаминодифенилоксида [25, 26]:



(4)

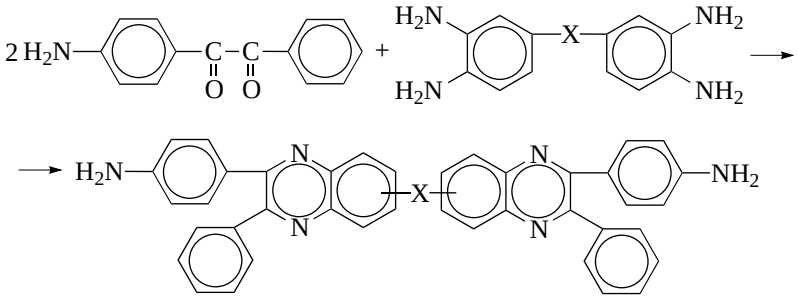
где Ar =  .

Синтез диаминофенилхиноксалина, содержащего нитрогруппу в фенильных заместителях, был проведен взаимодействием 4,4'-*бис*-(*п*-нитрофенилглиоксалил)дифенилоксида с двукратным мольным количеством 3,4,4'-триаминодифенилоксида [27]



(5)

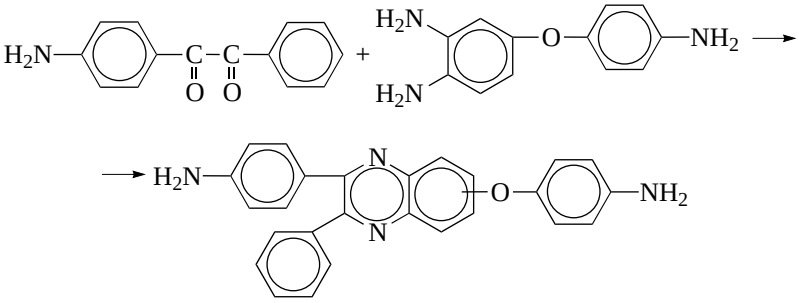
Диаминофенилхиноксалины, содержащие простые эфирные, метиленовые или сульфоновые группы между двумя хиноксалиновыми циклами, были получены взаимодействием различных *бис-о*-фенилендиаминов – 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида, 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилсульфона – с двукратным мольным количеством *п*-аминобензила в кипящем этаноле [28]:



(6)

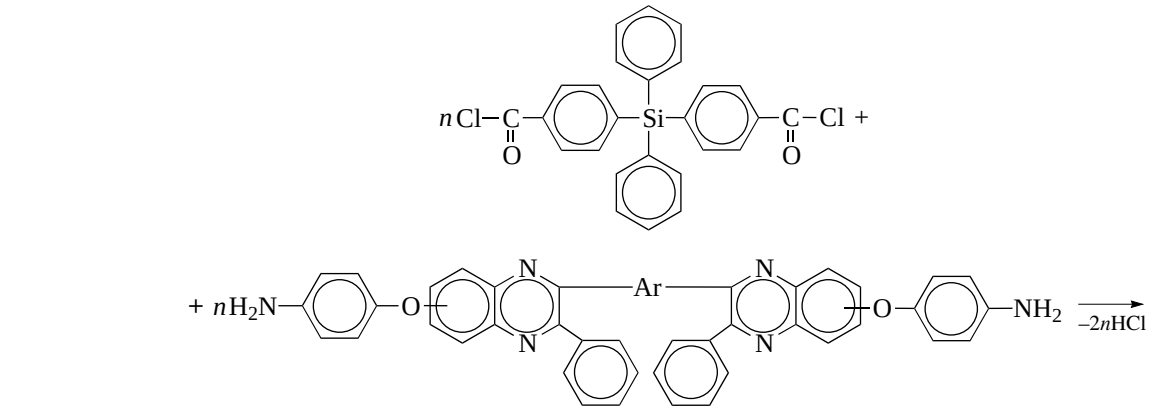
(X = O, CH_2, SO_2).

Наконец, диаминофенилхиноксалин, содержащий лишь один фенилхиноксалиновый цикл, был синтезирован взаимодействием 3,4,4'-триаминодифенилоксида с *п*-аминобензилом [29, 30] в соответствии со схемой

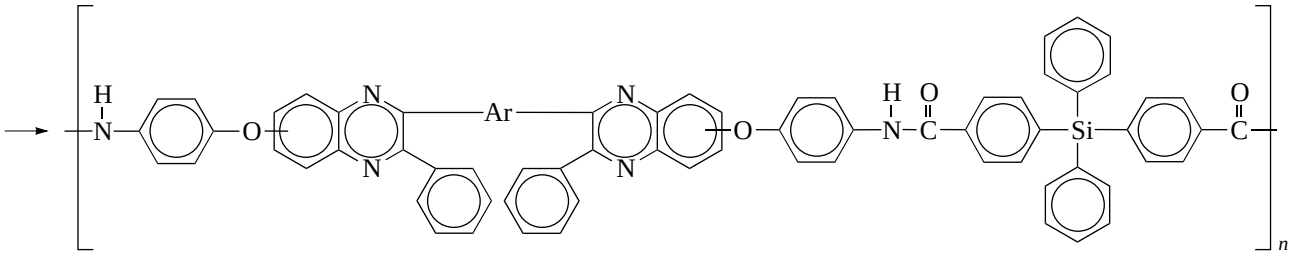


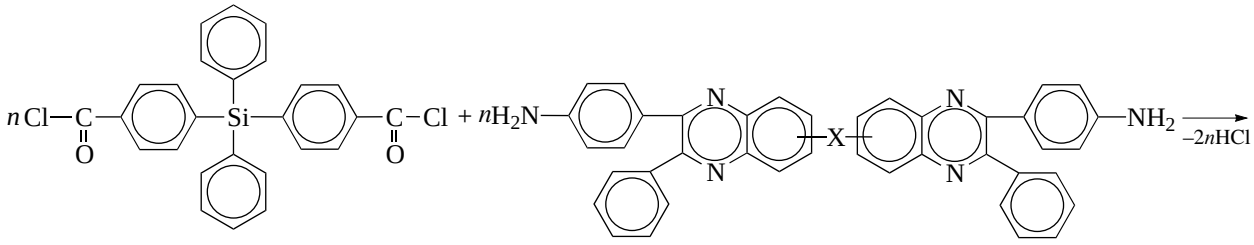
(7)

Взаимодействием диаминов, содержащих фенилхиноксалиновые циклы, с дихлорангидридом *бис*-(*п*-карбоксифенил)дифенилсилана были получены кремнийсодержащие полифенилхиноксалинамиды [31–35]

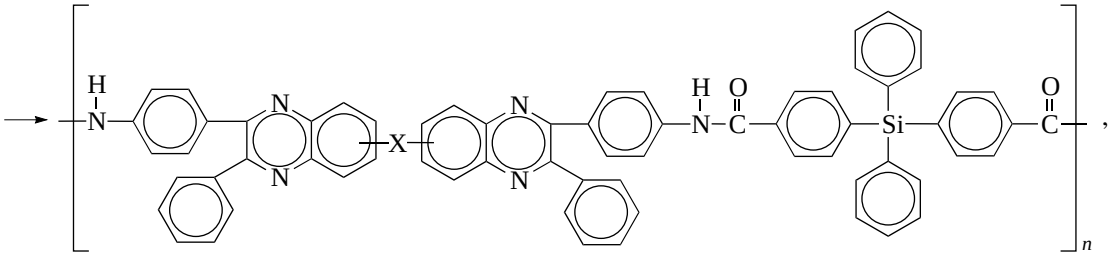


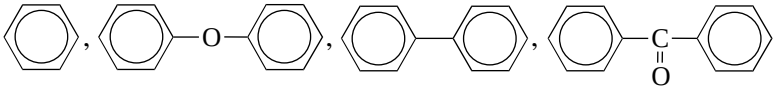
(8)





(8')



где Ar =  ; X = O, CH_2, SO_2.

Полимеры синтезировали с помощью метода низкотемпературной (–10°C) поликонденсации в среде МП. Реакции полиамидирования протекали гомогенно и приводили к образованию высокомолекулярных полимеров. Структура полимеров была подтверждена данными ИК-спектроскопии, в частности, наличием максимумов поглощения при 1430, 1120 и 730–700 $см^{-1}$, характерных для фенилсилановых групп. Кроме того, в спектрах всех полимеров содержатся максимумы поглощения в областях 1350 и 1315 $см^{-1}$, относящиеся к хиноксалиновым циклам. Наконец, в спектрах полимеров имеются широкие полосы поглощения при 3450 и 3350 $см^{-1}$ и 1680–1660 $см^{-1}$, соответствующие колебаниям NH и C=O амидных связей.

Типичный ИК-спектр полиамида, содержащего фенилхиноксалиновые и дифенилсилильные группы, приведен на рис. 1.

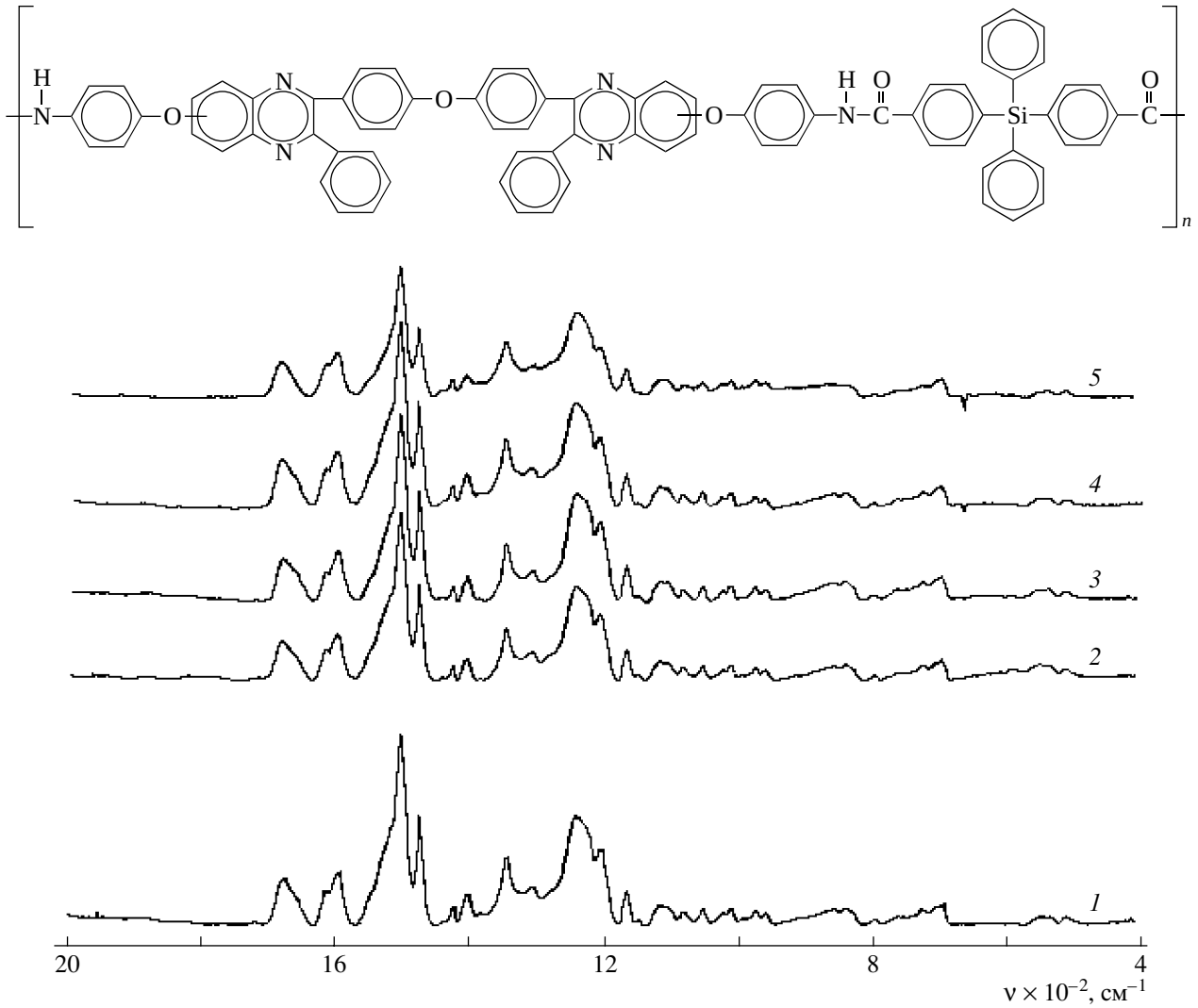


Рис. 1. ИК-спектр пленки из кремнийсодержащего полифенилхиноксалинамида. *1* – до термической обработки, *2–5* – после обработки при 250 (*2*), 300 (*3*), 350 (*4*) и 400°C (*5*).

Данные полимеры в большинстве своем растворимы в полярных амидных растворителях – МП, ДМФА, ДМАА, а также в ТГФ и $CHCl_3$. Хорошая растворимость полимеров объясняется наличием в них фенилхиноксалиновых циклов и дифенилсилильных групп.

Молекулярное моделирование подобных полимеров показало, что они далеки от жесткого линейно-цепного строения, характерного для ароматических полиимидов, полиоксадиазолов и других гетероциклических полимеров. Типичная модель молекулы полиамида, содержащего фенилхиноксалиновые и дифенилсилильные группы, представлена на рис. 2 [24]. "Рыхлая" упаковка полимеров позволяет растворителям легко диффундировать вглубь полимера, облегчая и ускоряя его растворение.

Высокие ММ и хорошая растворимость синтезированных полимеров определили возможность получения на их основе прочных и эластичных пленок (табл. 1). Термические и электрофизические характеристики некоторых пленок приведены в табл. 2. Пленки полимеров нанометровой толщины, нанесенные на силиконовую поверхность, были исследованы методом АСМ [24]. Согласно данным АСМ, полученные пленки компактны, гомогенны и практически бездефектны. Они обладают сильной адгезией к кремнию и могут применяться в микроэлектронике.

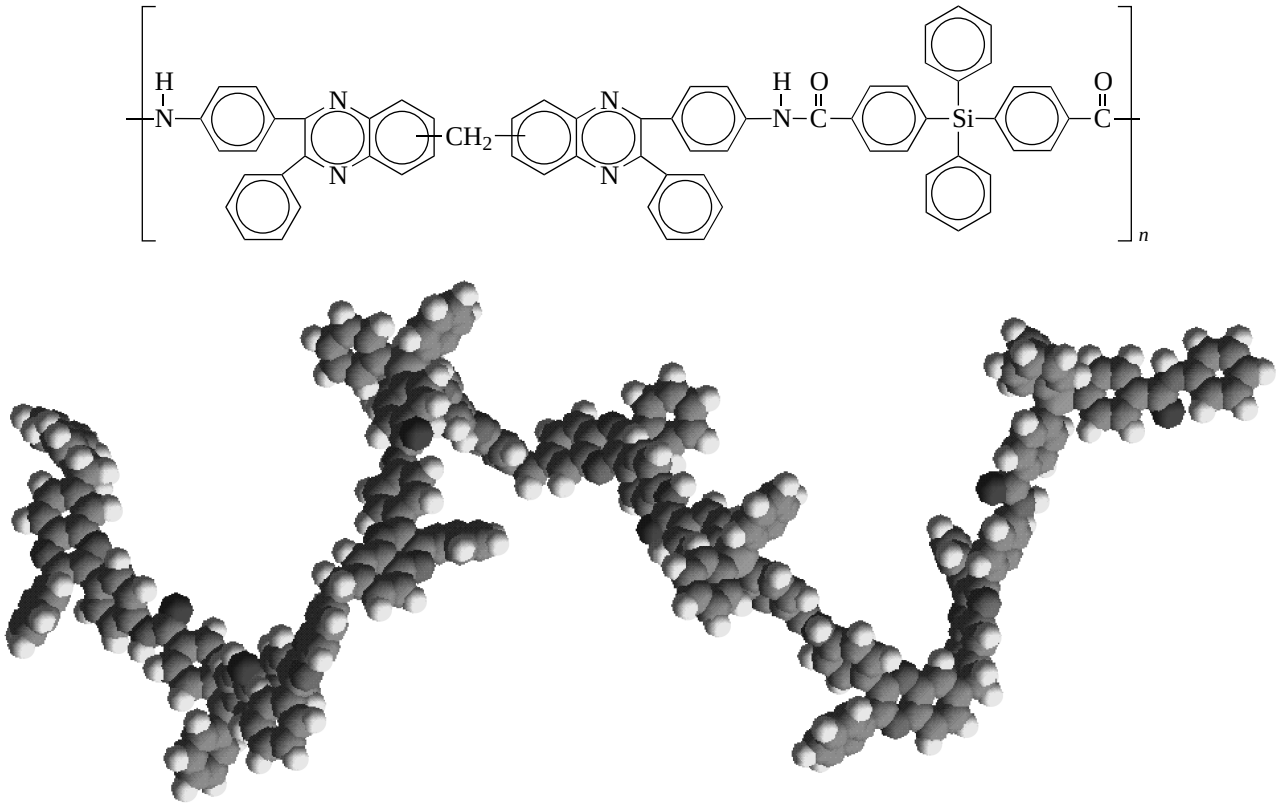
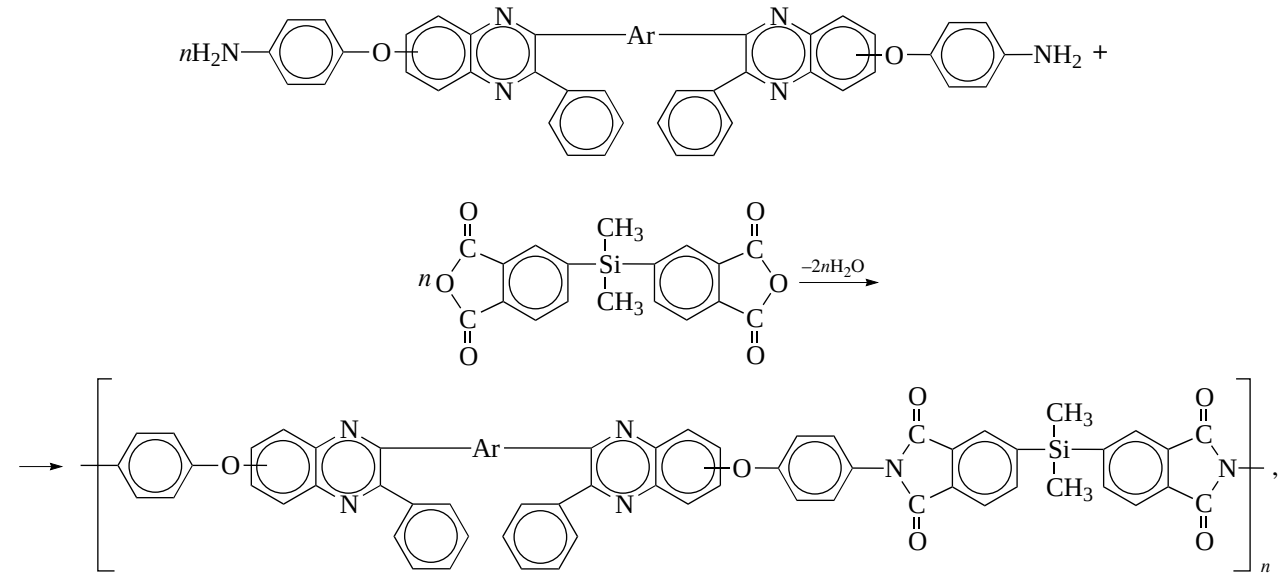


Рис. 2. Модель молекулы кремнийсодержащего полифенилхиноксалинамида.

Взаимодействием фенилхиноксалинсодержащих диаминов с диангидридом *бис*-(3,4-дикарбоксифенил)диметилсилана были синтезированы диметилсилилсодержащие полиимиды с фенилхиноксалиновыми циклами [21, 24]:



(9)

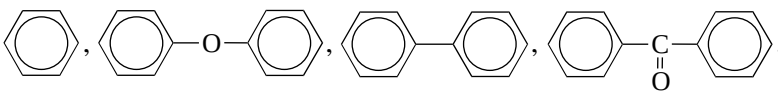
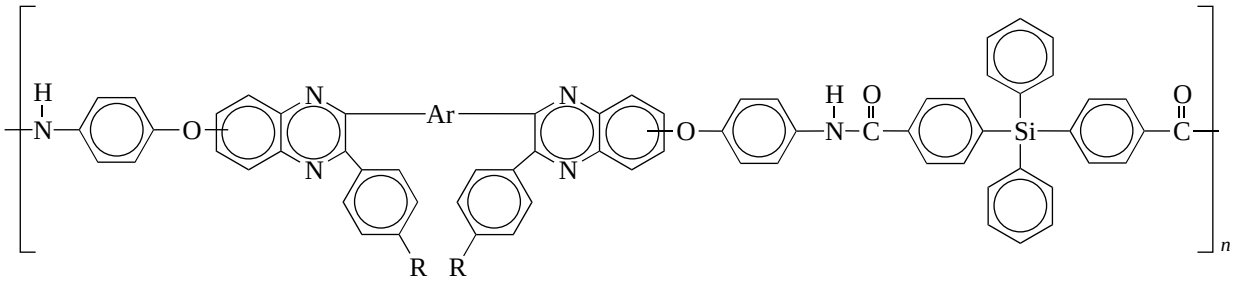
где Ar =  .

Таблица 1. Механические свойства пленок на основе кремнийсодержащих полифенилхиноксалинамидов общей формулы [31]



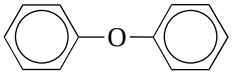
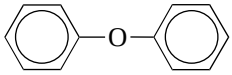
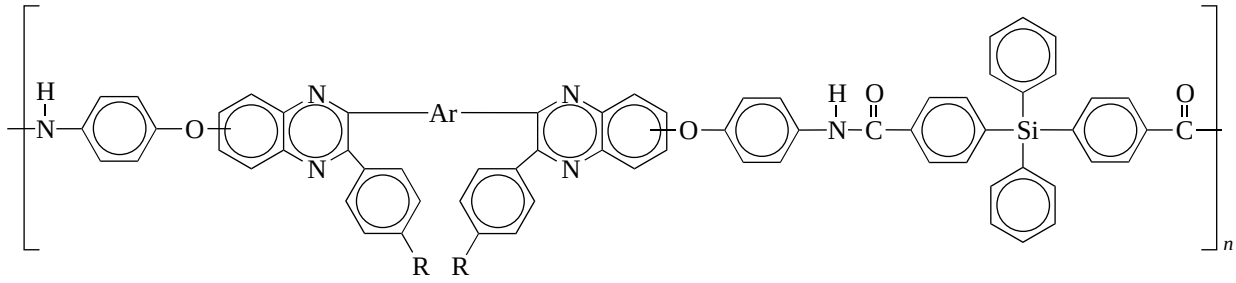
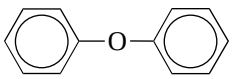
Ar	R	Разрывное удлинение, %	Разрывная прочность, МПа	Разрывной модуль, МПа
	H	38	101	386
	H	61	100	180
	NO_2	26	74	297

Таблица 2. Термические и электрофизические характеристики кремнийсодержащих полиамидофенилхиноксалинов общей формулы [31]



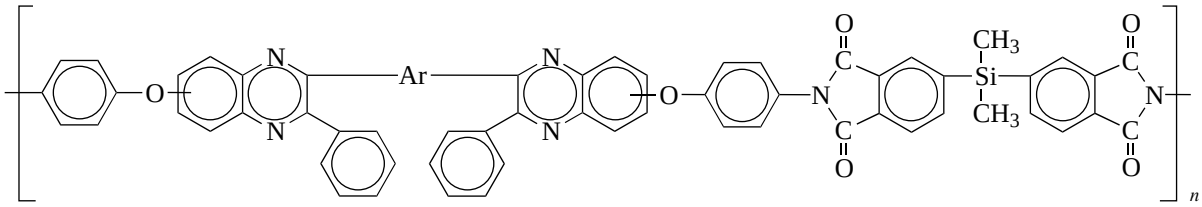
Ar	R	Температура, °C		Диэлектрическая постоянная ε
		стеклования	5%-ной потери массы	
	H	253	455	3.48
	H	255	460	3.49

Эти полиимиды получены высокотемпературной полициклоконденсацией в среде МП без выделения форполимерных полиамидокислот; процессы их синтеза завершались за 2–3 ч при 180–190°C.

Строение полимеров подтверждено методом ИК-спектроскопии, и, в частности, наличием в спектрах максимумов поглощения в области 1240 и 810 $см^{-1}$, характерных для групп $Si–CH_3$.

Все синтезированные полимеры хорошо растворимы в полярных амидных растворителях – МП, ДМФА, ДМАА. Из растворов полимеров получены прочные эластичные пленки, термические и электрофизические характеристики которых представлены в табл. 3.

Таблица 3. Термические и электрофизические характеристики кремнийсодержащих полиимидофенилхиноксалинов общей формулы [21]



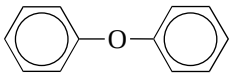
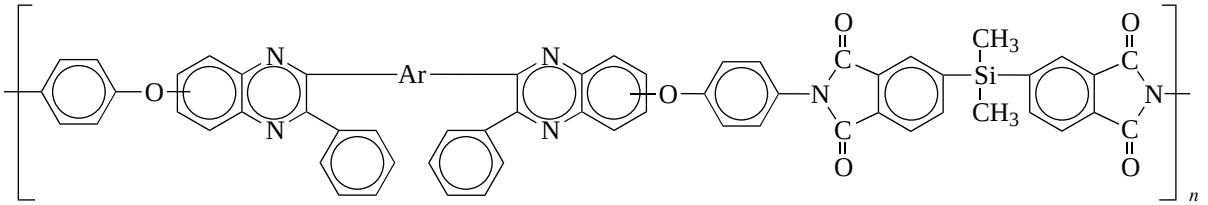
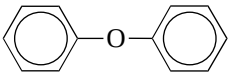
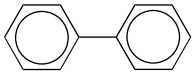
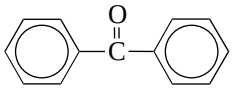
Ar	Температура, °C		Диэлектрическая постоянная ε
	стеклования	5%-ной потери массы	
	265	485	2.94
	266	492	2.97

Таблица 4. Максимумы спектров УФ-поглощения и флуоресценции кремнийсодержащих полифенилхиноксалинимидов общей формулы [21]



Ar	УФ-поглощение, нм		Флуоресценция, нм	
	раствор	пленка	раствор	пленка
	374	374	415	425
	369	374	420	425
	374	380	420	425
	363	372	420	425

Исследование спектральных характеристик кремнийсодержащих полифенилхиноксалинимидов показало (табл. 4, рис. 3), что все полимеры демонстрируют голубую флуоресценцию в растворах; максимумы поглощения этих полимеров в растворах находятся в интервале 363–374 нм, а в пленках – 372–380 нм. Максимумы флуоресценции в растворах лежат в области 415–420 нм, а в пленках – 425 нм. Интенсивность флуоресценции для большинства полимеров примерно равна и составляет ~4000 $с^{-1}$; исключением является полимер, содержащий бензофеноновый фрагмент, интенсивность флуоресценции которого на порядок ниже, чем у других полимеров, что связано с "тушением" флуоресценции карбонильной группой. Потенциально данные полимеры могут найти применение при создании устройств с голубой эмиссией.

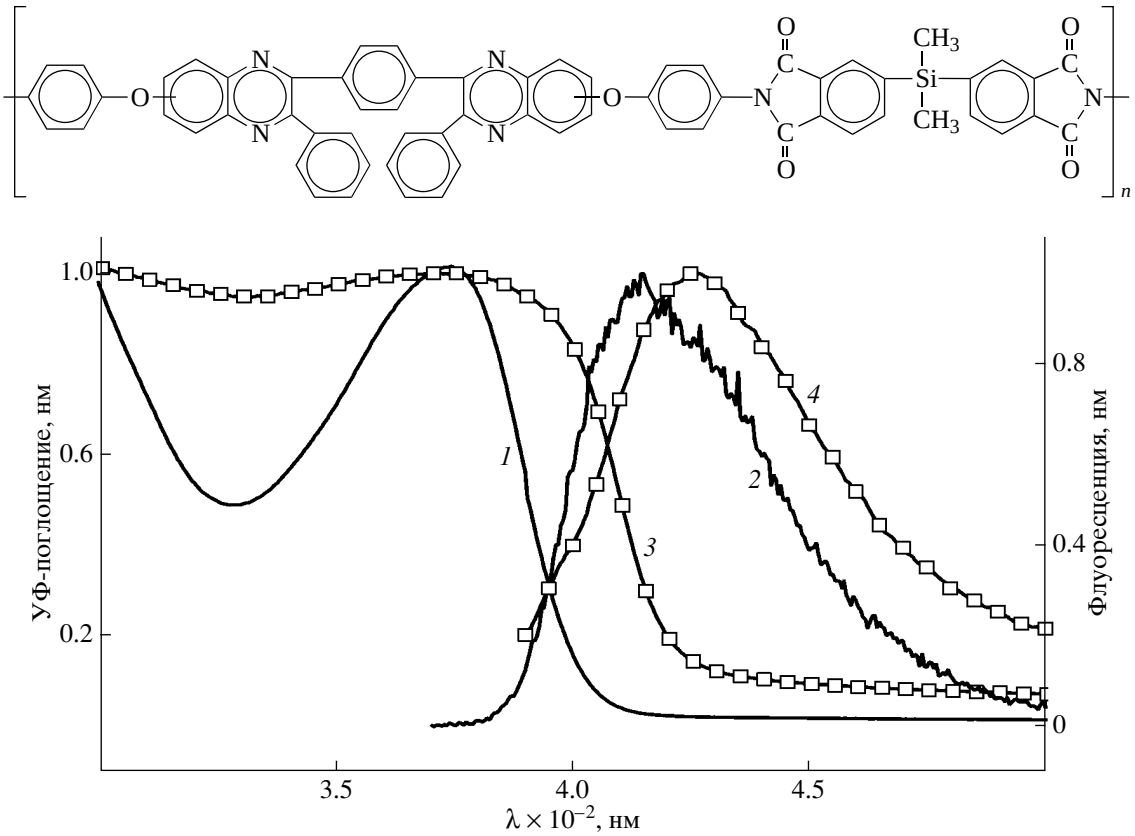
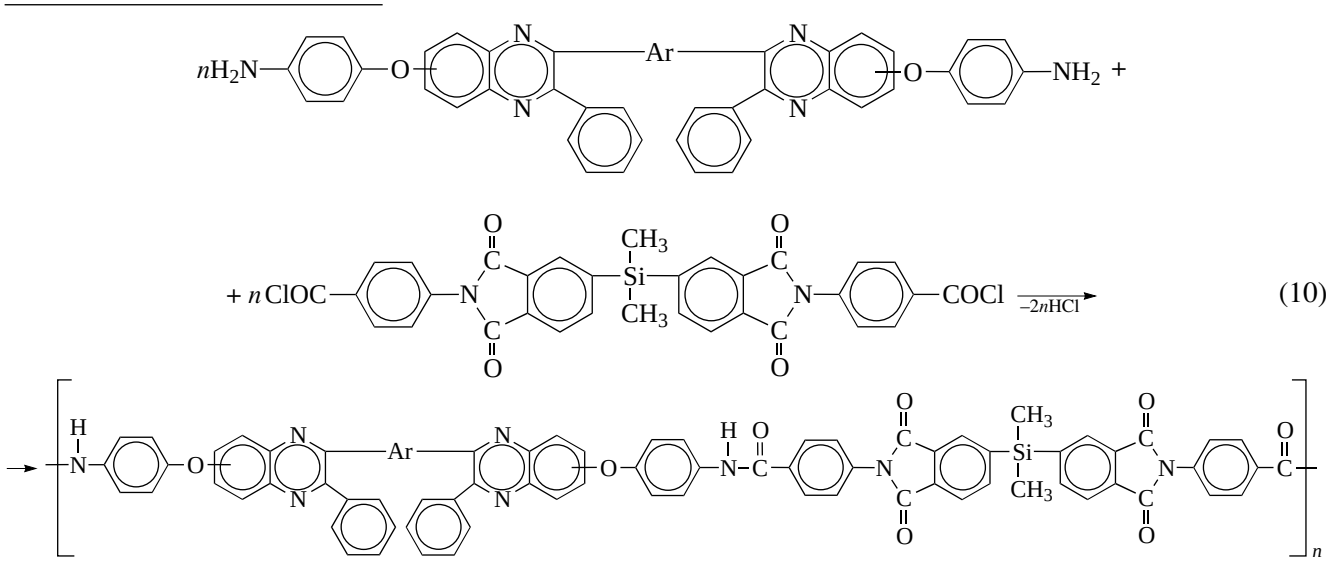


Рис. 3. Спектры УФ-поглощения и флуоресценции полифенилхиноксалинимида. *1*, *2* – раствор, *3*, *4* – пленка.

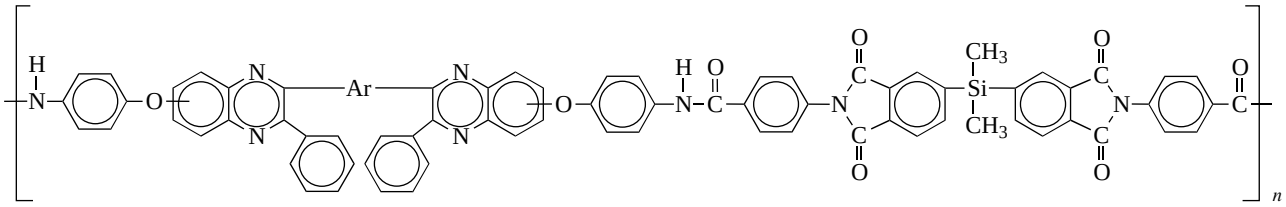
Кремнийсодержащие полифенилхиноксалинамидоимиды были получены взаимодействием дихлорангидрида бисимиддикарбоновой кислоты, синтезированной согласно схеме (3), с диаминами, содержащими фенилхиноксалиновые циклы [24, 36]:



(10)

Полимеры синтезировали методом низкотемпературной реакции поликонденсации в среде МП. Все они растворимы в МП, ДМФА, ДМАА, а некоторые из них в ТГФ и хлороформе. Для них

Таблица 5. ММ характеристики кремнийсодержащих полифенилхиноксалинимидоамидов общей формулы [24]



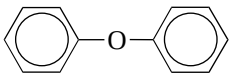
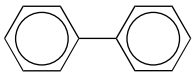
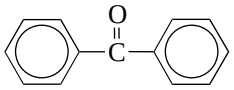
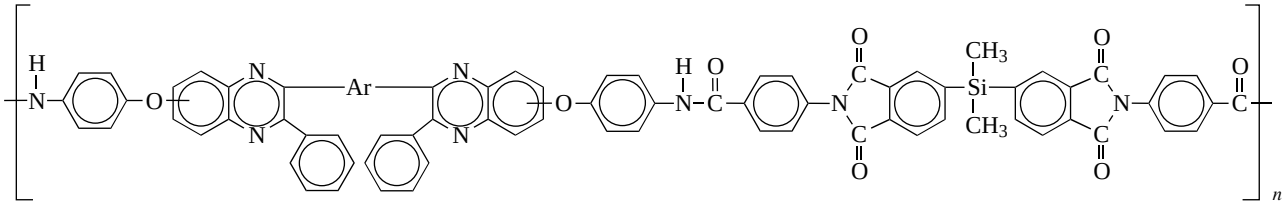
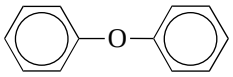
Ar	$\eta_{лог}$ (МП, 25°C), дл/г	$M_w \times 10^{-4}$	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n
	0.4	3.7	2.0	1.8
	0.88	7.4	3.9	1.9
	0.38	5.4	3.0	1.8
	0.58	5.1	2.5	2.0

Таблица 6. Термические характеристики кремнийсодержащих полифенилхиноксалинамидоимидов общей формулы [24]



Ar	Температура, °C	
	стеклования	5%-ной потери массы
	280	452
	278	466

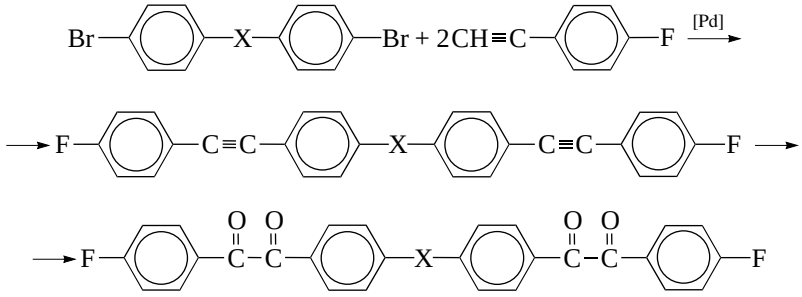
характерны умеренные вязкостные характеристики ($\eta_{лог}$ = 0.38–0.88 дл/г), соответствующие $M_w = (3.7–7.4) \times 10^4$ и $M_n = (2.0–3.9) \times 10^4$ (табл. 5). Из растворов полимеров получены прочные и эластичные пленки, термические характеристики которых приведены в табл. 6.

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПФХ

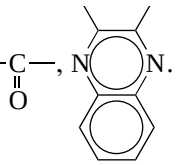
Обычно введением фтора в различные полимеры достигается улучшение их растворимости, повышение огнестойкости, улучшение цветности [37], однако в последние десятилетия фторсодержащие полимеры привлекают все большее внимание исследователей, работающих над созданием материалов с низкой диэлектрической проницаемостью [38, 39] для нужд современной электроники и микроэлектроники.

Поли-4-фторфенилхиноксалины (**ПФФХ**) [40] синтезированы взаимодействием *бис*-(4-фторфенилглиоксалил)ариленов с *бис-о*-фенилендиаминами. Исходные *бис*-(4-фторфенилглиоксалил)арилены были получены в две стадии, вклю-

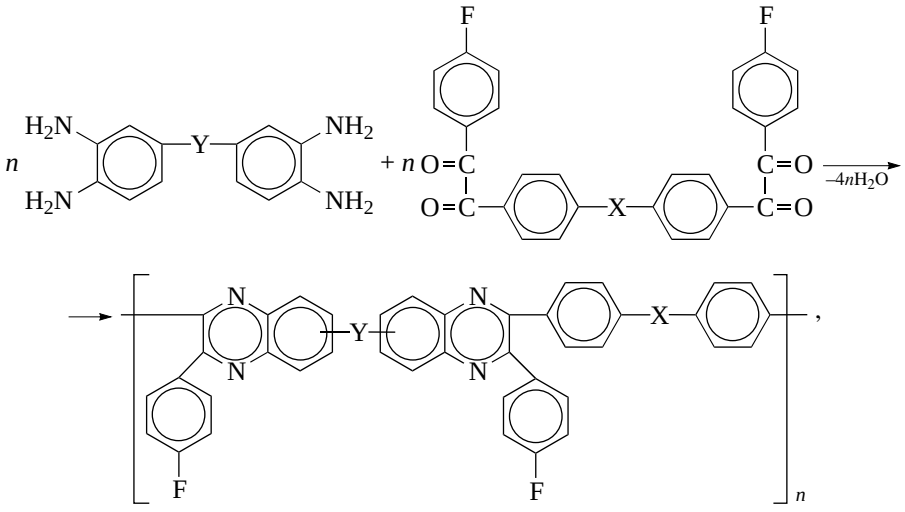
чающие взаимодействие дигалоидариленов с 4-фторфенилацетиленом [41] с использованием реакции Pd-катализируемого кросс-сочетания [42–45] и последующее окисление *бис*-(4-фторфенилглиоксалилэтинилен)ариленов [41]:



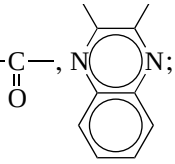
(11)

Здесь –X– =  .

ПФФХ синтезировали следующим образом [40]:



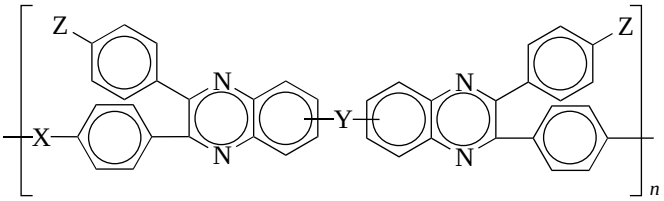
(12)

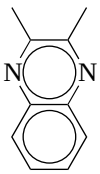
где –X– =  ; Y = –, O, CH_2, SO_2.

Синтез ПФФХ проводили в *м*-крезоле при максимальной температуре 120°C; в результате были получены полимеры, растворимые не только в хлороформе и фенольных растворителях, но и в МП. Некоторые характеристики ПФФХ представлены в табл. 7, в которой для сравнения приведены характеристики соответствующих ПФХ, свободных от фтора [46, 47]. Как следует из этих данных, фторсодержащие и свободные от фтора ПФХ с карбонильными "мостиками" обладают более высокими вязкостными характеристиками, и, следовательно, более высокими ММ, нежели аналогичные полимеры с хиноксал-2,3-диильными группами.

Сравнение кислородных индексов полимеров показало, что введение фтора повышает указан-

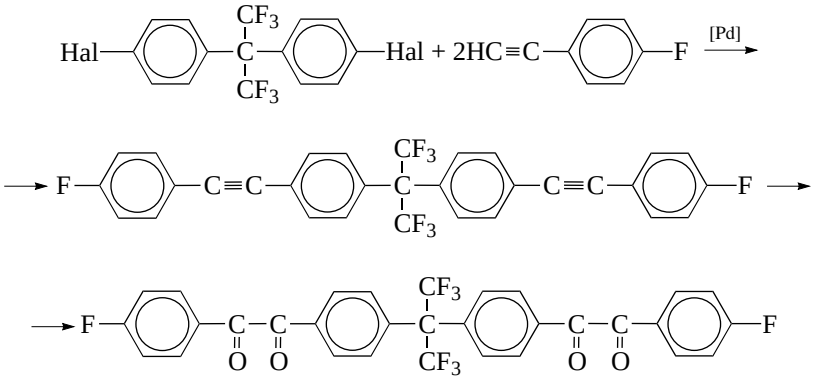
Таблица 7. Некоторые характеристики поли-4-фторфенилхиноксалинов и полифенилхиноксалинов общей формулы [40]



–X–	Y	Z	$\eta_{прив}$ (*м*-крезол, 25°C), дл/г	Температура, °C		Механические свойства пленок (25°C)	
				размягчения	10%-ной потери массы (ТГА, ΔT = 4.5 град/мин)	σ, МПа	ε, %
—C(=O)—	–	F	1.20	320	500	80.5	82.0
	O	F	1.15	280	500	84.5	132.0
	CH_2	F	1.15	265	475	67.5	122.0
	SO_2	F	1.20	310	500	64.5	15.0
	–	F	0.35	350	540	–	–
	O	F	0.50	315	500	–	–
	CH_2	F	0.40	305	490	–	–
	SO_2	F	0.35	345	520	–	–
—C(=O)—	–	H	1.05	320	530	90.0	30
	O	H	1.65	280	500	67.0	40
	CH_2	H	1.60	270	480	64.0	47
	SO_2	H	0.78	300	450	65.0	10
	–	H	0.52	355	550	–	–
	O	H	0.42	315	530	–	–
	CH_2	H	0.52	305	490	–	–
	SO_2	H	0.53	335	520	–	–

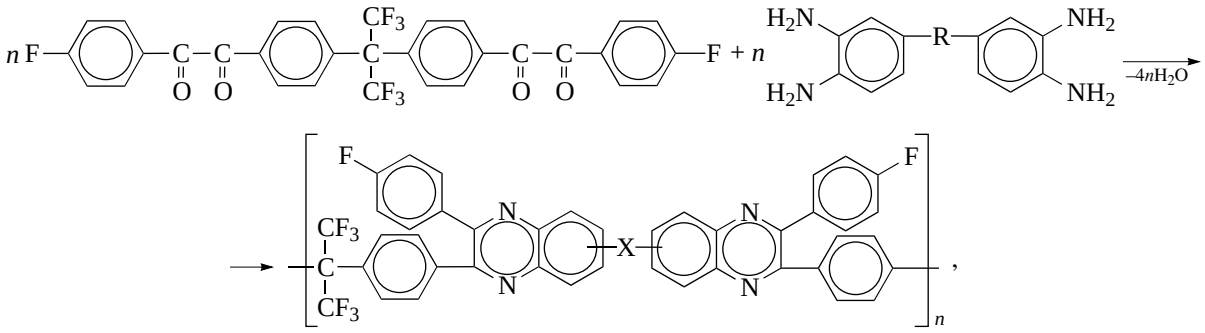
ный параметр ПФХ от 40–41 до 48–49, что согласуется с имеющимися представлениями о влиянии атомов галоидов на огнестойкость полимеров [48–50].

Кроме того, по термическим характеристикам ($T_с$ и $T_{дестр}$) ПФХ и не содержащие фтора полимеры мало отличаются друг от друга. Очень незначительные различия были обнаружены и при сравнении диэлектрических постоянных этих полимеров: ε при относительной влажности 50% для ПФХ составляет 2.80–2.90, а для ПФФХ – 2.78–2.88. Таким образом, введение двух атомов фтора на элементарное звено ПФХ недостаточно для достижения низких диэлектрических постоянных. Как следствие, был осуществлен синтез ПФХ, содержащих фтор как в фенильных заместителях, так и в виде гексафторизопропиленовых групп [51]. В качестве исходного соединения использован 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-*бис*-[4-фторфенилглиоксалил(*n*-фенилен)]пропан, полученный по схеме [52]



(13)

Взаимодействием этого соединения с рядом *бис-о*-фенилендиаминов с применением высокотемпературной полициклоконденсации синтезирован ряд фторсодержащих ПФХ [51]:



(14)

где X = –, O, CH_2, $C(CF_3)_2$.

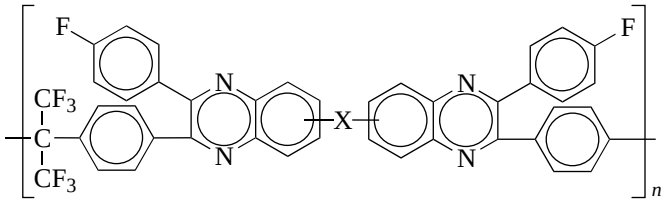
Фторсодержащие ПФХ получали в *м*-крезоле при максимальной температуре 120°C; все реакции протекали гомогенно и приводили к образованию полимеров с относительно высокими значениями вязкости растворов ($\eta_{прив}$ = 0.48–0.54 дл/г) и $M_w = (5.7–4.2) \times 10^4$, $M_n = (3.1–1.9) \times 10^4$ (метод ГПХ).

Согласно данным РСА, фторсодержащие ПФХ аморфны, что, по-видимому, связано с их "изомерной разнозвенностью" и наличием гексафторизопропилиденовых групп [53, 54]. Это предопределяет хорошую растворимость полимеров не только в хлороформе и фенольных растворителях, но и в МП, ДМФА, ДМАА, ТГФ.

Некоторые характеристики фторсодержащих ПФХ представлены в табл. 8. Видно, что температура стеклования этих полимеров составляет 272–329°C; согласно данным динамического ТГА (ΔT = 10 град/мин), полимеры теряют 10% массы при 570–590°C на воздухе и при 574–601°C в аргоне. Из растворов полимеров в хлороформе были получены пленки, исследование диэлектрических постоянных которых показало, что наименьшая ε (2.60) присуща полимерам на основе 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-*бис*-[(3,4-диаминофенил)]пропана, а наибольшая (2.78) – полимеру на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида.

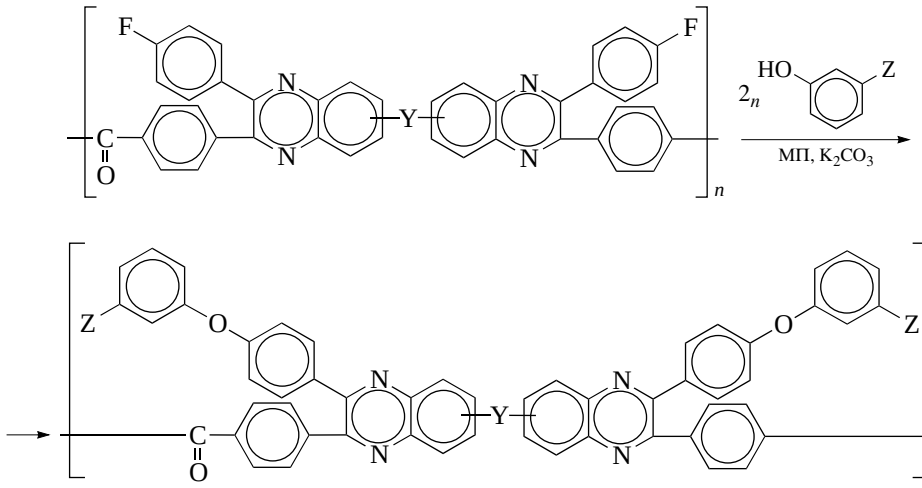
Наряду с понижением диэлектрических постоянных введение атомов фтора в ПФХ определяет возможность использования их в различных полимераналогичных превращениях. Поскольку хиноксалиновый цикл является активатором атомов фтора [55, 56], последние легко вступают в реакции ароматического замещения под действием различных нуклеофилов.

Таблица 8. Некоторые характеристики фторсодержащих полифенилхиноксалинов общей формулы [51]



X	$\eta_{прив}$ (*м*-крезол, 25°C), дл/г	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	Температура, °C		
				стеклования	10%-ной потери массы (ТГА, ΔT = 4.5 град/мин)	
					воздух	аргон
–	0.54	56.8	31.6	329	585	595
CH_2	0.49	47.2	23.4	272	570	574
O	0.48	42.2	19.5	287	578	590
$C(CF_3)_2$	0.52	47.1	21.2	302	590	601

В частности, ПФФХ были введены в реакции взаимодействия с фенолом и *м*-крезолом, в результате чего получены полихиноксалины, содержащие диарилэфирные заместители [57, 58]

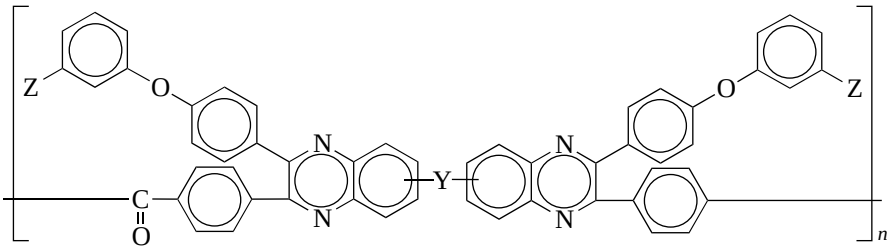


(15)

(Z = H, CH_3; Y = –, O, CH_2, SO_2).

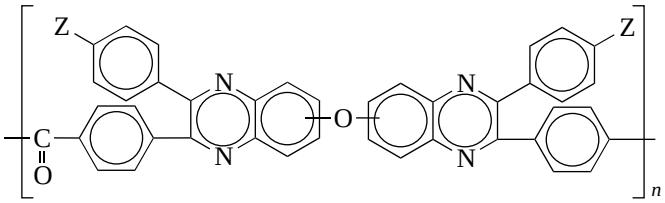
Реакции нуклеофильного замещения осуществляли в МП при 180°C в течение 20 ч. Все они протекали гомогенно и приводили к образованию полифенилхиноксалинов, содержащих диарилэфирные заместители наряду с остаточными атомами фтора. Согласно данным спектроскопии ЯМР ^{1}H, степень замещения составляла 65–75%. Некоторые свойства полученных полимеров приведены в табл. 9.

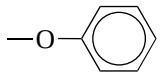
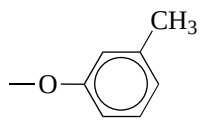
Таблица 9. Некоторые характеристики полифенилхиноксалинов, содержащих диарилэфирные группы, отвечающих общей формуле [58]



Y	Z	$\eta_{прив}$ (*м*-крезол, 25°C), дл/г	Температура, °C		Механические свойства пленок (25°C)	
			размягчения	10%-ной потери массы (ТГА, ΔT = 4.5 град/мин)	σ, МПа	ε, %
–	H	1.42	265	510	67.0	21.0
O	H	1.20	230	520	54.0	19.5
CH_2	H	0.92	225	500	55.0	16.0
SO_2	H	0.75	255	500	55.0	5.0
O	CH_3	1.02	245	480	57.0	20.5

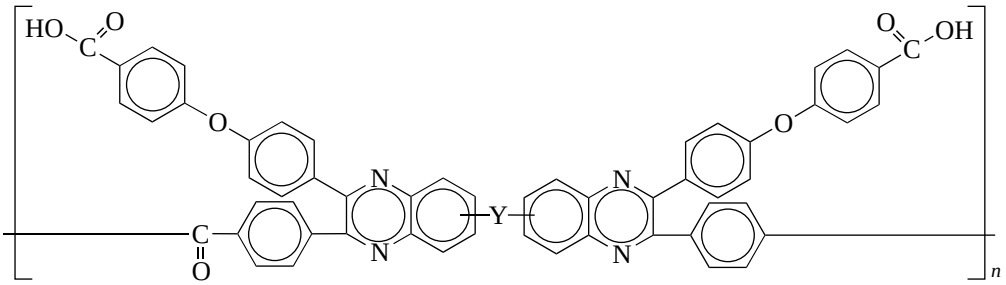
Таблица 10. Сравнительные характеристики незамещенного и замещенных полифенилхиноксалинов общей формулы [58]



Z	$\eta_{прив}$ (*м*-крезол, 25°C), дл/г	Диэлектрическая постоянная ε (расчет)	Температура, °C		Механические свойства пленок (25°C)	
			размягчения	10%-ной потери массы (ТГА, ΔT = 4.5 град/мин)	σ, МПа	ε, %
H	1.30	3.39	260	500	67.0	21.0
F	1.15	3.35	280	500	54.0	19.5
	1.20	3.23	235	470	55.0	16.0
	1.05	3.23	245	480	55.0	5.0

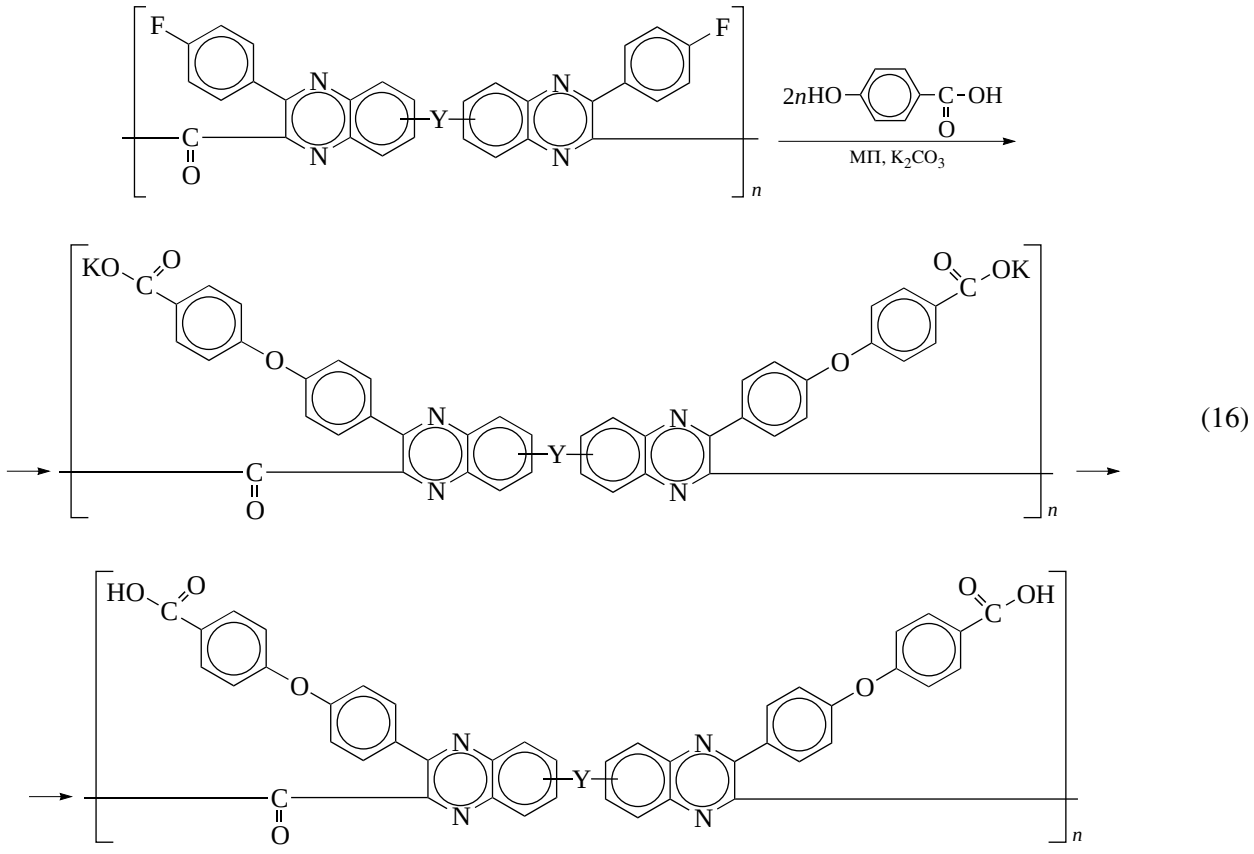
В табл. 10 сравниваются свойства ПФХ, ПФФХ, поли-4-феноксифенилхиноксалина и поли-4-*м*-крезилоксифенилхиноксалина [57, 58]. Видно, что диарилоксидзамещенные полихиноксалины сочетают высокие термические характеристики с пониженными по сравнению с незамещенными ПФХ и поли-4-фторфенилхиноксалинами диэлектрическими постоянными.

Таблица 11. Некоторые характеристики и растворимость полифенилхиноксалинов, содержащих 4-*п*-карбоксифеноксидные заместители, отвечающих общей формуле [58]



Y	$\eta_{прив}$, (*м*-крезол, 25°C), дл/г	Растворимость				
		м-крезол	МП	CF_3COOH	$CHCl_3$	H_2SO_4
–	1.46	р	р	р	н.р	р
O	1.32	р	р	р	н.р	р
CH_2	1.39	р	р	р	н.р	р
SO_2	1.40	р	р	р	н.р	р

При замене фенола и *м*-крезола (схема (15)) на *п*-оксибензойную кислоту были синтезированы ПФХ, содержащие 4-*п*-карбоксифеноксидные заместители [58]:



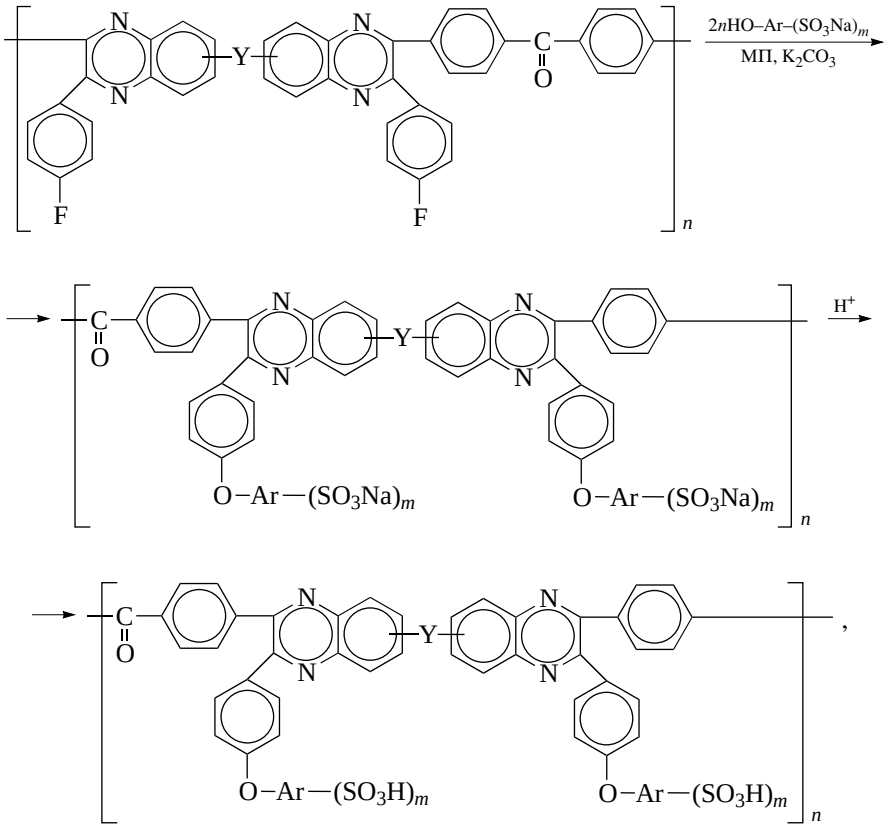
(16)

Полученные таким образом высокомолекулярные и растворимые в различных средах (табл. 11) полимеры представляют потенциальный интерес в качестве сепараторов для щелочных электролизеров воды [59–61].

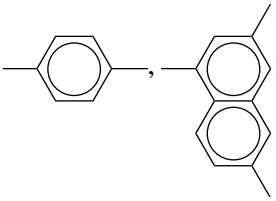
Рассматриваемый подход к введению в ПФХ протогенных групп имел дальнейшее развитие применительно к созданию полимеров, содержащих сульфокислотные группы и представляющих интерес в качестве протонопроводящих мембран для топливных элементов [62–66].

ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ СУЛЬФОКИСЛОТНЫЕ ГРУППЫ

Распространение подходов, представленных схемами (15) и (16), на синтез ПФХ, содержащих сульфокислотные группы, было осуществлено путем использования в качестве сореагентов поли-4-фторфенилхиноксалинов солей фенил- и нафтолсульфокислот [58]:



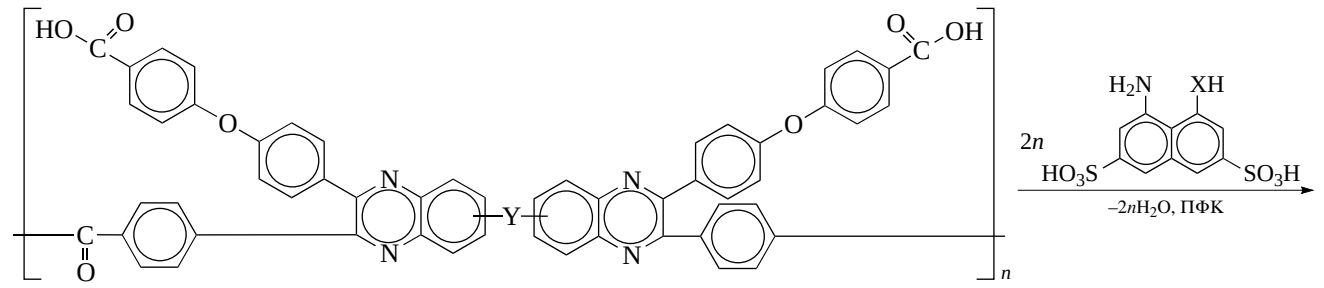
(17)

где –Ar– =  , m = 1, 2; Y = –, O, CH_2, SO_2.

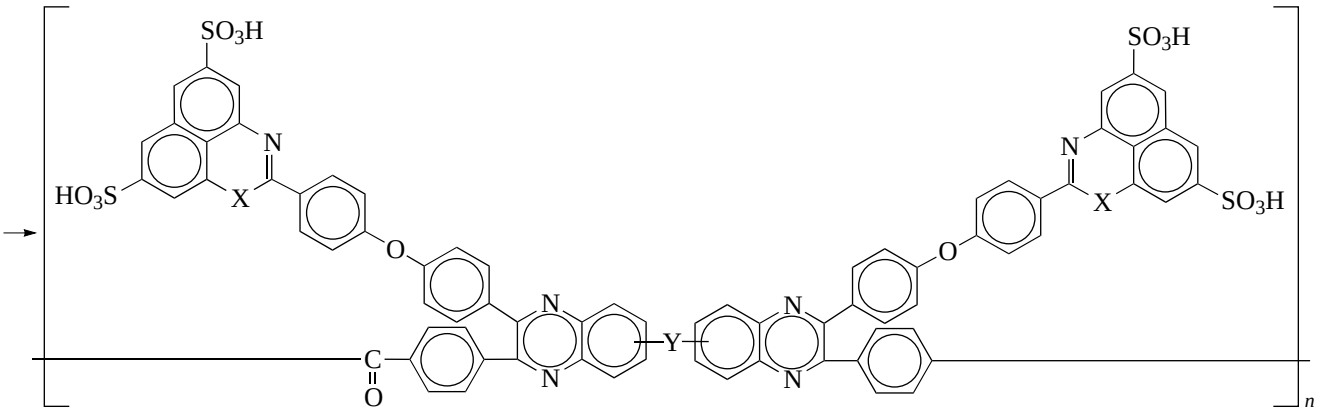
Реакции нуклеофильного замещения, приводящие к образованию ароксисульфированных ПФХ, были осуществлены в МП с использованием K_2CO_3 при 140°C в течение 7 ч. Все синтезированные ПФХ с ароксисульфированными заместителями растворимы в *м*-крезоле, МП, H_2SO_4 и CF_3COOH. Высокие вязкостные характеристики этих полимеров в сочетании с растворимостью их в органических растворителях, определяют возможность изготовления на их основе высококачественных пленок.

Альтернативный путь создания сульфированных ПФХ сводится к взаимодействию ПФХ с 4-*п*-

карбоксифеноксидными заместителями (схема (16)), с пери-аминонафтол- и пери-фенилендиаминами, содержащими по две сульфокислотные группы [67]:



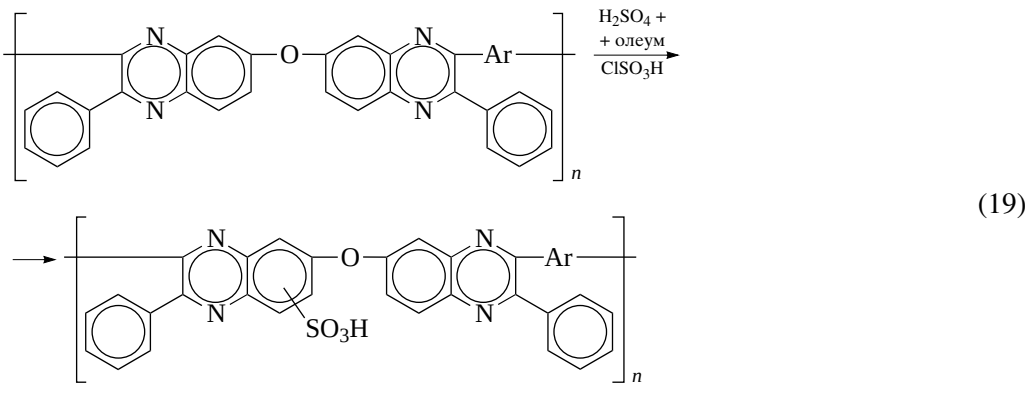
(18)



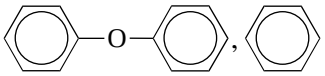
Здесь Y = –, O, CH_2, SO_2; X = O, NH.

Реакции, представленные на схеме (18), осуществляли в среде полифосфорной кислоты (**ПФК**) и приводили к образованию ПФХ, содержащих в качестве заместителей нафтоксазин- и перимидиндисульфокислотные группы. Полимеры имели высокие вязкостные характеристики ($\eta_{прив}$ = 1.18–1.64 дл/г) и растворялись в *м*-крезоле и МП, что в комплексе определяет возможность получения на их основе высококачественных мембран, обладающих протонной проводимостью.

Значительно более простой путь создания ПФХ с сульфокислотными группами базируется на постсульфировании высокомолекулярных полимеров этого класса серной кислотой с олеумом [68–70] или хлорсульфоновой кислотой [71]



(19)

(R = –, O; Ar = ) либо пропиткой полифенилхиноксалиновых пленок H_2SO_4 с последующим "запеканием" полученных продуктов [72]. Степень сульфирования ПФХ зависит от условий реакции и может достигать величины, равной двум сернокислотным остаткам на элементарное звено полимера.

Сульфирование ПФХ сопровождалось заметным изменением их основных характеристик, в частности, уменьшалась термостойкость ПФХ [69, 73]: согласно данным динамического ТГА, эти полимеры теряют 5–7% массы уже при 450°C; кроме того, повышалась T_c полимеров на 40–70°C в зависимости от степени сульфирования; также сульфирование ПФХ сопровождается появлением у них растворимости в амидных растворителях, тогда как растворимость в хлороформе исчезает с увеличением степени сульфирования [69].

Исследования электрохимических свойств [74–76] сульфированных ПФХ показали, что эти полимеры обладают высокой протонной проводимостью при повышенной влажности. Параметры работы мембран из этих ПФХ сопоставимы с параметрами работы мембран из коммерческих полиперфторсульфокислот (Nafion) [77].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cassidy P.E.* Thermally Stable Polymers. New York: Marcel Dekker, 1980.
2. *Critchley J.P., Knight G.J., Wright W.W.* Heat Resistant Polymers. New York: Plenum Press, 1983.
3. *Powers E.J., Serad G.A.* // High Performance Polymers. Their Origin and Development / Ed. by Seymour R.B., Kirschenbaum C.S. Amsterdam: Elsevier, 1986.
4. *Sillion B.* // Comprehensive Polymer Science / Ed. by Allen G., Bevington J. Oxford: Pergamon Press, 1989. P. 499.
5. Progress in Polyimides Chemistry / Ed. by Kricheldorf H.R. Berlin: Springer, 1990. Pt. 1.
6. *Wilson D., Stenzenberger H.D.* // Polyimides / Ed. by Hergenrother P.M. London: Blackie, 1990.
7. *Sroog C.E.* // Prog. Polym. Sci. 1991. V. 16. P. 561.
8. Polyimides and Other High Temperature Polymers. Synthesis, Characterization and Applications / Ed. by Mittal K.L. Utrecht-Boston: VSP, V. 1. 2001.
9. Polyimides and Other High Temperature Polymers. Synthesis, Characterization and Applications / Ed. by Mittal K.L. Utrecht-Boston: VSP, V. 2. 2003.
10. Polyimides and Other High Temperature Polymers. Synthesis, Characterization and Applications / Ed. by Mittal K.L. Utrecht-Boston: VSP, V. 3. 2005.
11. *Hergenrother P.M.* // Angew. Makromol. Chem. 1986. B. 145–146. S. 323.
12. *Hergenrother P.M.* // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering / Ed. by Mark H.F., Bikales N., Overberger C., Mendes G. New York: Willey, 1988. V. 13. P. 55.
13. *Elce E., Hay A.S.* // Polymer. 1996. V. 37. № 9. P. 1745.
14. *Кронгауз Е.С.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 227.
15. *Bruma M.* // Handbook of Thermoplastics / Ed. by Olabisu O. New York: Marcel Dekker, 1997. P. 771.
16. *Armitage D.A.* // Comprehensive Heterocyclic Chemistry / Ed. by Katritzky A.R. Oxford: Pergamon Press, 1984. V. 1. P. 573.
17. *Bruma M., Hamciuc E., Sava I., Belomoina N.M.* // Russ. Chem Bull. 2004. V. 53. № 9. S. 1813.
18. *Bruma M., Schulz B.* // J. Macromol. Sci. C. 2001. V. 41. № 1–2. P. 1.
19. *Bruma M., Русанов А.Л., Беломоина Н.М.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 574.
20. *Pratt J.R., Thames S.F.* // J. Org. Chem. 1973. V. 38. № 25. P. 4271.
21. *Hamciuc E., Schulz B., Kopnick T., Kaminorz Y., Bruma M.* // High Perform. Polym. 2002. V. 14. № 1. P. 63.
22. *Ghatge N.D., Jadhav J.Y.* // Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 1984. V. 14. № 1. P. 83.
23. *Bruma M., Schulz B., Kopnick T., Robison J.* // High Perform. Polym. 2000. V. 12. № 3. P. 429.
24. *Schulz B., Hamciuc E., Kopnick T., Kaminorz Y., Bruma M.* // Macromol. Symp. 2003. V. 199. P. 391.
25. *Korshak V.V., Krongauz E.S., Belomoina N.M., Raubach H., Hein D.* // Acta Polymerica. 1983. B. 34. № 4. S. 213.
26. *Korshak V.V., Krongauz E.S., Belomoina N.M., Babich S.A., Bruma M., Sava I., Hamciuc E.* // Acta Polymerica. 1988. B. 39. № 8. S. 409.
27. *Bruma M., Sava I., Hamciuc E., Belomoina N.M., Krongauz E.S.* // Angew. Makromol. Chem. 1991. B. 193. S. 113.

28. *Коршак В.В., Кронгауз Е.С., Кофман Н.М., Фроммельт Х., Раубах Х., Хайн Д.* А. с. 540461 СССР // Б. И. 1977. № 37. С. 205.

29. *Korshak V.V., Krongauz E.S., Kofman N.M., Frommelt H., Raubach H., Hein D.* Pat. 138015 GDR. 1979.

30. *Bruma M., Sava I., Daly W.H., Mercer F.W., Belomoina N.M., Negulescu I.I.* // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 1993. V. 30. P. 789.

31. *Sava I., Bruma M., Schulz B., Mercer F., Reddy V.N., Belomoina N.M.* // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 65. № 8. P. 1533.

32. *Sava I., Szesztay M., Bruma M., Mercer F., Schulz B.* // Angew. Makromol. Chem. 1997. B. 253. S. 169.

33. *Bruma M., Schulz B., Kopnick T., Dietel R., Stiller B., Mercer F., Reddy V.N.* // High Perform. Polym. 1998. V. 10. № 2. P. 207.

34. *Bruma M., Schulz B., Kopnick T., Stiller B., Belomoina N.M., Mercer F.* // Eur. Polym. J. 1999. V. 35. № 7. P. 1253.

35. *Bruma M., Schulz B., Kopnick T., Stiller B., Mercer F.* // Mater. Sci. Eng. C. 1999. № 8–9. P. 361.

36. *Hamciuc C., Hamciuc E., Bruma M., Ronova I.A.* // High Perform. Polym. (in press).

37. *Пономаренко В.А., Круковский С.П., Алыбина А.Ю.* Фторсодержащие гетероцепные полимеры. М.: Наука, 1973.

38. *Русанов А.Л., Стадник Т.А., Мюллен К.* // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 8. С. 760.

39. *Maier G.* // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. P. 3.

40. *Русанов А.Л., Кештов М.Л., Беломоина Н.М., Микитаев А.К.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1584.

41. *Русанов А.Л., Кештов М.Л., Беломоина Н.М., Микитаев А.К., Саркисян Г.Б., Кештова С.В.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 4. С. 810.

42. *Sonogashira K.* // Comprehensive Organic Syntesis / Ed. by Trost B.M., Fleming I. Oxford: Pergamon Press, 1991. V. 3. Ch. 24.

43. *Sonogashira K., Tohda Y., Hagihara N.* // Tetrahedron Lett. 1975. № 50. P. 4467.

44. *Sonogashira K.* // J. Organomet. Chem. 2002. V. 653. № 1–2. P. 46.

45. *Sonogashira K., Takahashi S.* // J. Synt. Org. Chem. Jpn. 1993. V. 51. P. 1053.

46. *Русанов А.Л., Кештов М.Л., Беломоина Н.М., Будылина О.Н., Микитаев А.К., Mercer F.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 11. С. 1797.

47. *Русанов А.Л., Беломоина Н.М., Кештов М.Л., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 9. С. 1590.

48. *Cullis C.F., Hirschler M.M.* The Combustion of Organic Polymers. Oxford: Clarendon Press, 1981.

49. *Rusanov A.L., Serkov B.B., Bulycheva E.G., Kolosova T.N., Lekae T.V., Ponomarev I.I., Matvelashvili N.G.* // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1993. V. 74. P. 189.

50. *Rusanov A.L., Serkov B.B., Kazakova G.V., Bulycheva E.G., Kolosova T.N., Dzhashiashvili T.K., Matvelashvili G.S.* // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1993. V. 74. P. 303.

51. *Кештов М.Л., Русанов А.Л., Ронова И.А., Беломоина Н.М., Петровский П.В., Щеголихин А.Н., Шифрина З.Б., Меньшов В.М., Аверина М.С.* // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 9. С. 1595.

52. *Кештов М.Л., Русанов А.Л., Кештова С.В., Щеголихин А.Н., Петровский П.В.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2071.

53. *Cassidy P.E., Aminabhavi T.M., Farley J.M.* // J. Macromol. Sci. C. 1989. V. 29. № 2–3. P. 365.

54. *Cassidy P.E.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1990. V. 31. № 1. P. 338.

55. *Labadie J.W., Kim S.Y., Mc Kean D.R., Hedrick J.L.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1991. V. 32. № 1. P. 357.

56. *Labadie J.W., Hedrick J.L.* // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1992. V. 54–55. P. 313.

57. *Русанов А.Л., Кештов М.Л., Беломоина Н.М., Петровский П.В.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 1. С. 66.

58. *Rusanov A.L., Keshtov M.L., Belomoina N.M., Likhatchev D.Yu.* // High Perform. Polym. 2005. V. 17. № 3. P. 449.

59. *Renaud R., Le Roy R.L.* // Int. J. Hyd. Energy. 1982. V. 7. № 2. P. 155.

60. *Harris F.W., Korleski J.E.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1992. V. 33. № 1. P. 982.

61. *Русанов А.Л., Кештов М.Л., Беломоина Н.М.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 8. С. 1461.

62. *Higuchi M., Minoura N., Kinoshita T.* // Chem. Lett. 1994. P. 227.

63. *Rikukawa M., Sanui K.* // Prog. Polym. Sci. 2000. V. 25. P. 1463.

64. *Kerres J.* // J. Membr. Sci. 2001. V. 185. P. 3.

65. *Русанов А.Л., Лихачев Ю.Д., Мюллен К.* // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 9. С. 862.

66. *Rusanov A.L., Likhatchev D.Yu., Kostoglodov P.V., Muellen K., Klapper M.* // Adv. Polym. Sci. 2005. V. 197. P. 83.

67. *Rusanov A.L., Bulycheva E.G., Likhatchev D.Yu., Leikin A.Yu.* // Proc. 7 Eur. Tech. Symp. on Polyimides and Other High Performance Functional Polymers. Montpellier, France, 2005. P. 113.

68. *Кронгауз Е.С., Беломоина Н.М., Русанов А.Л., Кирш Ю.Э., Януль Н.А., Смирнов С.А.* Пат. 1819418 Россия. 1995.

69. *Беломоина Н.М., Русанов А.Л., Януль Н.А., Кирш Ю.Э.* // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 2. С. 355.

70. *Rusanov A.L., Belomoina N.M., Yanul' N.A., Likhatchev D.Yu.* // Proc. Conf. "Advances in Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Cystems". Asilomar, CA, 2003. Prepr. 15.

71. *Wei J., Stone C., Steck A.E.* Pat. 5422411 USA. 1995.

72. *Kopitzke R.W., Linkous C.A., Nelson G.L.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. P. 1197.

73. *Kopitzke R.W., Linkous C.A., Anderson H., Nelson G.L.* // Polym. Degr. Stab. 2000. V. 67. P. 335.

74. *Кирш Ю.Э., Януль Н.А., Беломоина Н.М., Русанов А.Л.* // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 2. С. 169.

75. *Yanul' N.A., Belomoina N.M., Rusanov A.L., Kirsh Yu.E.* // Abstrs. Int. Conf. on Membranes Electrochemistry. Anapa, Russia, 1994. P. 18.

76. *Kopitzke R.W., Linkous C.A., Anderson H.R., Randolph N., Gordon L.* // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 145. № 5. P. 1677.

77. *Steck A.E., Stone C.* // Proc. 2 Int. Symp. on New Materials for Fuel Cells and Modern Battery Systems / Ed. by Sawadogo O., Roberge P.O. Montreal, Canada, 1997. P. 792.

Modified Phenylquinoxaline-Containing Polymers and Materials on Their Basis

N. M. Belomoina[a], A. L. Rusanov[a], and M. Bruma[b]

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

[b] *Institute of Macromolecular Chemistry, Allee Ghica Voda, 41 A, 6600 Iasi, Romania*

e-mail: bel@ineos.ac.ru

Abstract—The latest data concerning modification of polymers containing phenylquinoxaline rings and manufacture of polymer materials on their basis are systematized. It has been shown that the design of silicon- and fluorine-containing and sulfated polyphenylquinoxalines makes it possible to significantly improve the processability of polymers and some performance characteristics of the related materials.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 10, с. 1864–1869

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОЛСТЫХ ПЛЕНОК АНИЛИН-ФОРМАЛЬДЕГИДНОГО СОПОЛИМЕРА И ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 2007 г. Vinodini Shaktawat, Neeraj Jain, N. S. Saxena, Kananbala Sharma, T. P. Sharma

Semiconductor and Polymer Science Laboratory, Department of Physics,
University of Rajasthan
Jaipur 302 004

Поступила в редакцию 30.10.2006 г.
Принята в печать 26.04.2007 г.

Изучены температурные зависимости комплексного модуля упругости и фактора механических потерь ($\mathrm{tg}\delta$) для толстых пленок из анилин-формальдегидного сополимера и ПММА, полученных путем диспергирования в ПММА порошка сополимера, играющего роль наполнителя, при двух значениях концентрации. Показано, что комплексный модуль уменьшается с повышением температуры вследствие теплового расширения пленок. Кроме того, $\mathrm{tg}\delta$ возрастает до определенной характеристической температуры, выше которой наблюдается тенденция к его снижению вплоть до момента плавления. Обнаружено, что температура перехода (T_c) образца S_1 (чистого ПММА) составляет 80°C. У образца S_2 (содержащего 1 мас. % сополимера) пик $\mathrm{tg}\delta$ при более низкой температуре (66°C) соответствует T_c матрицы ПММА, а пик при более высокой температуре (107.8°C) – T_c полимерных цепей, ограниченных частицами наполнителя. Дальнейшее увеличение концентрации частиц наполнителя (до 10 мас. %) приводит к образованию более компактной структуры, и происходит смещение температурного перехода к более высокой температуре (122.2°C). Это смещение температуры перехода толстых пленок смесей сополимера и ПММА зависит от концентрации частиц наполнителя в образцах.

ВВЕДЕНИЕ

Проводящие полимеры, особенно на основе ароматических соединений, в последние годы привлекают внимание многих исследователей из-за возможности их технологического применения [1, 2] в различных областях (оптика, защита от коррозии, электро-хроматические дисплеи, оптоэлектроника, микроэлектроника, перезаряжаемые батареи, проводящие покрытия для текстильной промышленности и т.д.) [3–6]. Разработка атмосферо, химически и электрически устойчивых перерабатываемых проводящих полимеров открывает возможности нового применения для полимеров.

Среди проводящих полимеров наибольший интерес у исследовательского сообщества вызывают полианилин и его производные, смеси и сополимеры на его основе. Основной недостаток данного проводящего полимера – плохие механические свойства. Плохие механические свойства полианилина и полипиррола, издавна известных как полимеры с наибольшими значениями внутренней проводимости, стали отправной точкой для существенного развития в области композиционных материалов [7], в которых эти проводящие полимеры диспергировались в матрице из другого полимера с хорошими механическими свойствами.

В настоящем исследовании толстые пленки из ПММА и анилин-формальдегидного сополимера были получены при помощи диспергирования частиц сополимера в матрице ПММА. В последние годы значительные усилия были направлены на разработку новых методов синтеза полианилина и смесей на основе его производных для достижения лучших механических свойств при сохранении высокой проводимости. Исследования механических свойств, таких как модуль и температура перехода, имеют большое значение, поскольку они дают ценную информацию об условиях переработки и возможности применения в разных об-

E-mail: s_vinodini@rediffmail.com (Vinodini Shaktawat).

ластях. ПММА – крупнотоннажный термопластичный полимер, и его использование является предпочтительным по сравнению с другими полимерами вследствие его низкой стоимости и легкой перерабатываемости. Однако не многие исследователи сосредоточивали свое внимание на механических свойствах пленок смесей такого проводящего полимера с ПММА. Цель данного исследования – изучение влияния дисперсии частиц анилин-формальдегидного сополимера на механические свойства матрицы ПММА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение материалов

Получение сополимера. Сополимер анилина и формальдегида синтезировали окислением анилин-формальдегидного конденсата с помощью $FeCl_3$ в кислой среде при комнатной температуре. Анилин-формальдегидный конденсат получали реакцией анилина и формальдегида, как описано в работе [8].

В этом синтезе 0.1 моля анилина добавляли к 37%-ному формальдегидному раствору в стехиометрическом соотношении. Конденсацию проводили в течение 2 суток, пока цвет раствора не становился темно-красным. При непрерывном перемешивании добавляли кислый раствор $FeCl_3$ (0.5 моля) для окисления анилин-формальдегидного конденсата. Затем перемешиваемую смесь нейтрализовали 10%-ным раствором NaOH с получением нерастворимого осадка сополимера анилина и формальдегида. Осадок промывали дистиллированной водой и высушивали под динамическим вакуумом в течение 6 ч [9].

Получение толстых пленок из смеси сополимер–ПММА. В типичном случае образец S_1 (чистый ПММА) получали поливом раствора 2 г ПММА в ацетоне и высушиванием под лампой в течение 2–3 суток. Образец S_2 (содержащий 1 мас. % сополимера) готовили поливом раствора 2 г ПММА в ацетоне (5 мл) и оставляли на ночь. В этой смеси диспергировали 0.02 г порошка сополимера, после чего ее высушивали под лампой в течение 2–3 суток. Полученную пленку использовали для механических измерений. Образец S_3 (содержащий 10 мас. % сополимера) готовили тем же способом при изменении количества порошка сополимера (0.2 г) в соответствии со стехиометрией.

Способы измерений

Динамический механический анализ (**ДМА**) является чувствительным методом определения механического отклика материалов при помощи слежения за изменением свойств в зависимости от температуры и частоты приложенного синусоидального напряжения. В этом методе к образцу прикладывается усилие и измеряются амплитуда и фаза результирующего смещения. ДМА использует линейный исполнительный механизм, в котором приложенное к образцу усилие (напряжение) рассчитывается из сигнала, подаваемого на электромагнитные катушки двигателя [10]. Синусоидальное напряжение, которое прикладывается к образцу, создает синусоидальную деформацию или смещение. Это прикладываемое напряжение (усилие) выбирается таким малым, чтобы не изменить анализируемый материал. Измеряя как амплитуду деформации в пике синусоидальной волны, так и разность фаз между синусоидальными волнами напряжения и деформации, можно рассчитать такие величины, как модуль, вязкость и затухание. Когда отклик материала на приложенное колебание является совершенно упругим, входной сигнал находится в фазе с выходным, т.е. фазовое запаздывание $\delta = 0°$, в то время как вязкий отклик дает расхождение фаз, т.е. $\delta = 90°$. Вязкоупругие материалы находятся между этими двумя предельными случаями, т.е. $0° < \delta < 90°$ [10, 11].

Данный метод разделяет динамический отклик материалов на две различные части – упругую часть E' и вязкостную компоненту E'': $E^* = E' + iE''$, где комплексный модуль E^* определяется как мгновенное отношение фазового или упругого отклика E' (который пропорционален восстановимой или запасенной энергии) к вязкостному отклику E'' (который пропорционален невосстановимой или рассеянной энергии).

Тангенс угла механических потерь $\mathrm{tg}\delta$ – еще один полезный параметр для сравнения вязкоупругих откликов различных материалов: $\mathrm{tg}\delta = E''/E'$, где $\mathrm{tg}\delta$ (фактор затухания) является отношением диссипированной и запасенной энергий. Данный метод завоевал большую популярность вследствие его быстроты и высокой точности, а также способности сканировать материалы в широкой области температур и частот.

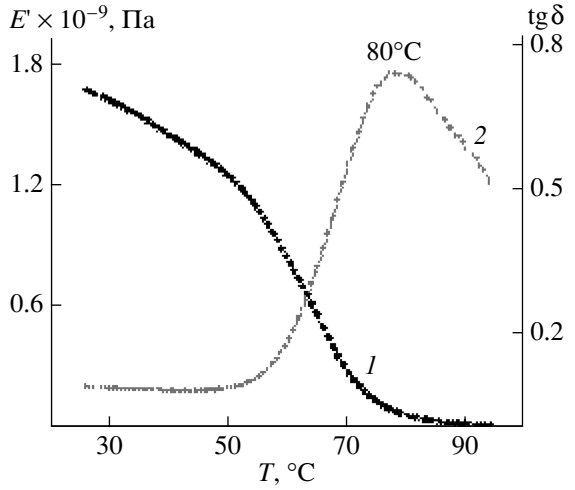


Рис. 1. Температурные зависимости динамического модуля E' (*1*) и фактора потерь tgδ (*2*) для образца S_1.

Образцы для ДМА были нарезаны из пленок. Их ширина 4–6 мм и длина 20 мм соответствовали размерным ограничениям для зажимов, работающих в режиме изгиба одиночной консоли. Средняя толщина каждого образца основывалась на раздельных измерениях, полученных на двух его концах.

После закрепления образца в зажиме одиночной консоли открывали печь и проводили сканирование в температурной области от комнатной до 180°C. Образец выдерживали при этой температуре в течение 5 мин. Скорость нагревания/охлаждения составляла 2 К/мин для всех измерений. Частота колебаний была фиксированной (1 Гц), а амплитуда деформации (0.01 мм) лежала в области линейной вязкоупругости. Во время этих испытаний были определены модуль накопления E', модуль потерь E'' и фактор механических потерь tgδ в зависимости от температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости динамического модуля и фактора механических потерь чистого для ПММА (т.е. образца S_1) показаны на рис. 1. Модуль первоначально демонстрирует небольшое уменьшение с ростом температуры до ~50°C. При дальнейшем увеличении температуры модуль резко снижается, а затем достигает постоянного значения при более высокой температуре. Это является следствием того факта, что молекулы могут рассматриваться как ансамбль подвижных сегментов, имеющих определенную степень свободного движения. При более низкой температуре молекулы твердого материала имеют более низкие значения кинетической энергии, и вследствие того факта, что их колебания относительно среднего положения малы, материал является сильно сжатым. Поэтому в данном состоянии недостаток свободного объема ограничивает возможность движения в различных направлениях, и, следовательно, молекулы не способны отвечать на приложенную нагрузку (напряжение), которой подвергается образец [10], что дает высокое значение модуля (бóльшую жесткость). Однако при повышенной температуре свободный объем сегментов цепей возрастает, приводя к увеличению подвижности молекулярных сегментов. Движение таких цепей создает бóльшую деформацию в образце с приложенной нагрузкой, поэтому модуль образца снижается от 1.7 ГПа до почти 17.7 МПа в области 30–95°C.

Из температурной зависимости tgδ следует, что tgδ для чистого ПММА возрастает до максимального значения 0.75, а затем уменьшается при дальнейшем увеличении температуры выше характеристической температуры, которая идентифицируется как температура стеклования T_c (или как температура α-перехода). T_c представляет основной переход для многих полимеров, когда материал трансформируется из твердого стеклообразного состояния в вязкое [10]. Было установлено, что для чистого ПММА T_c составляет 80°C. Однако в литературе [6, 12] описано, что T_c для обычного ПММА находится вблизи 105°C. Такое различие в значениях T_c может быть объяснено следующим образом. Обычно во время процедур отливки и сушки бóльшая часть ацетонового раствора удаляется из образцов, и они становятся сухими. Однако вследствие образования водородных связей вдоль остова полимерной цепи формируются рыхлые структуры. Это приводит к пластификации образца, что сдвигает данный переход к более низкой температуре по сравнению с температурой, наблюдавшейся разными исследователями в случае толуола в качестве растворителя [12].

В настоящей работе мы хотели исследовать влияние предельных составов сополимера на матрицу ПММА. Диспергирование порошка сополи-

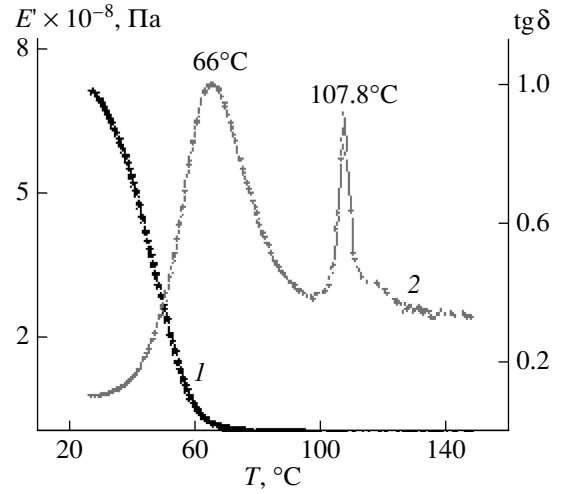


Рис. 2. Температурные зависимости динамического модуля E' (*1*) и фактора потерь tgδ (*2*) для образца S_2.

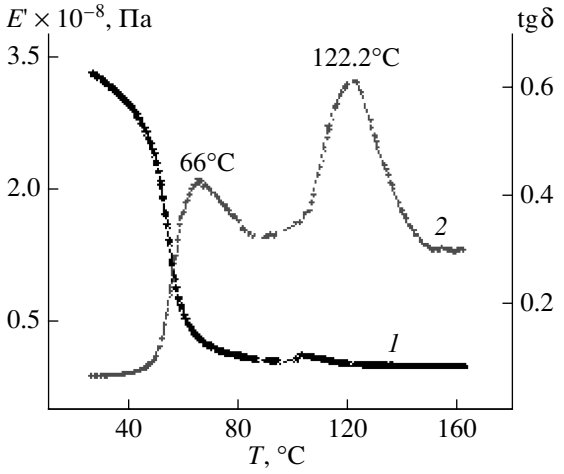


Рис. 3. Температурные зависимости динамического модуля E' (*1*) и фактора потерь tgδ (*2*) для образца S_3.

мера в матрицу ПММА приводит к изменению модуля толстой пленки. Зависимости модуля и tgδ от температуры для образца S_2 показаны на рис. 2. Величина модуля при комнатной температуре у образца S_2 (0.72 ГПа) ниже, чем у чистого ПММА (1.77 ГПа). Поскольку смеси сополимера с ПММА являются несовместимыми, дисперсия сополимера снижает модуль или жесткость образца лишь незначительно, что приписывается уменьшению числа конформаций цепей на межфазной границе и энергетическому взаимодействию цепей с поверхностью. Следовательно, гибкость цепей на поверхности должна понижаться из-за конформационного сопротивления, создаваемого частицами, вызывая снижение модуля [13].

Обычно для несовместимых смесей температурные кривые tgδ показывают наличие двух пиков потерь, соответствующих температурам переходов индивидуальных полимеров [14]. С другой стороны, для полностью совместимых смесей данная кривая показывает одиночный пик между температурами переходов полимерных компонентов. На рис. 2 наблюдается два пика tgδ при 66 и 107.8°C для двух различных полимеров. Следовательно, пик tgδ при более низкой температуре (66°C) соответствует T_c матрицы ПММА с небольшим количеством дисперсии сополимера, тогда как пик tgδ при более высокой температуре (107.8°C) отвечает T_c жестких структур полимерных цепей, ограниченных частицами наполнителя сополимера [15]. Более высокое значение tgδ при 66°C (1.0) показывает преобладание характеристик матрицы ПММА в данном образце, а резкий пик T_c сополимера, объединенного с цепями ПММА, имеет более низкое значение tgδ.

Аналогично образец S_3 демонстрирует дальнейшее снижение модуля вплоть до 0.325 ГПа и наличие двух температурных переходов при 66 и 122.2°C, как показано на рис. 3. Еще большее снижение модуля происходит из-за большого количества частиц наполнителя (дисперсной фазы) в пленке, что повышает конформационное сопротивление и в свою очередь снижает модуль пленки. Более высокое значение tgδ при 122.2°C (0.62) приписывается наличию α-перехода. Интенсивность пиков tgδ при температуре стеклования отражает степень подвижности сегментов макромолекулярных цепей при этой температуре [14]. Увеличение интенсивности пика tgδ ПММА в образце S_2 по сравнению с образцом S_3 является следствием увеличения свободного объема, что повышает подвижность (поскольку она меньше ограничивается присутствием частиц наполнителя) молекулярных сегментов ПММА в образце S_2.

Чтобы исследовать необычный "двойной пик tgδ полимерных смесевых композитов", Tsagaropoulos и Eisenburg [16] предложили модель фазово-разделенной морфологии. Согласно этой мо-

дели, пик tgδ полимерной пленки при более низкой температуре соответствует T_c полимерной матрицы, а пик при более высокой температуре – T_c полимерной цепи, ограниченной наполнителем. Следовательно, температура перехода при 66°C, отвечающая ПММА в пленке, является номинально одной и той же независимо от концентрации наполнителя (1 или 10 мас. %). Однако различия в концентрации частиц наполнителя влияют на интенсивность и природу пика tgδ. При более низкой концентрации частицы наполнителя разбросаны по матрице в толстой пленке, увеличивая подвижность, а также интенсивность пика tgδ. Более низкая концентрация частиц наполнителя приводит к несколько более компактной структуре образца, и, следовательно, переход сдвигается к температуре 107.8°C. Бóльшая концентрация наполнителя в пленке ведет к снижению подвижности и интенсивности tgδ, а также образованию более компактной структуры. Это результат того, что частицы наполнителя, добавленные к матрице ПММА в более высокой концентрации, выделяются с образованием локализованной плотной системы. Поэтому температура перехода T_c сдвигается в сторону более высоких температур (т.е. 122.2°C).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Свободный объем сегментов цепей возрастает с повышением температуры, что приводит к увеличению их подвижности и, следовательно, к снижению модуля упругости. При введении частиц сополимера появляется два пика tgδ, что было объяснено на основе модели фазово-разделенной морфологии. Уширение пика tgδ в случае более высокой концентрации частиц наполнителя в матрице ПММА является следствием более высокого ограничения подвижности полимерных цепей.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность фирме “DRDO” (New Delhi) за финансовую поддержку настоящей работы. Один из авторов, Vinodini Shaktawat, благодарен также Vibhav K. Saraswat, Vimal Kishore, Dinesh Patidar и Rashmi Saxena за их разнообразную помощь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nalwa H.S.* Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers. New York: Wiley, 1997. V. 2.
2. *Wessling B.* // Synth. Met. 1998. V. 93. P. 143.
3. *Chehimi M.M., Abdelijalil E.* // Synth. Met. 2004. V. 145. P. 15.
4. *Yoneyama H., Wakamoto K., Tamura H.* // J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. P. 2414.
5. *Thackeray J.W., White H.S., Wrighton M.S.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 5133.
6. *Fried J.R.* Polymer Science and Technology. New Delhi: Prentice Hall India, 1999. P. 289, 461.
7. *Diaconu I., Coman P., Robila G.* // Proc. 43rd Int. Scientific Colloquium, 2004.
8. *Kuo P.L., Wey B.S., Chen W.H.* // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 48. P. 1953.
9. *Jain N., Shaktawat V., Kishore V., Sharma K., Saxena N.S.* // Proc. XV National Symp. on Thermal Analysis. Jaipur, India, 2006. P. 243.
10. *Menard K.* // Dynamic Mechanical Analysis. A Practical Introduction. Boca Raton: CRC Press LLC. 1999. Ch. 4, 5. P. 61, 94.
11. *Kampf G.* Characterization of plastic by physical method, experimental technique and practical application. Munich: Hanser, 1986.
12. *Blackwell R.I., Mauritz K.A.* // Polymer. 2004. V. 45. P. 3457.
13. *Chand N., Vashishtha S.R.* // Bull. Mater. Sci. 2000. V. 23. № 2. P. 103.
14. *Perera M.C.S., Rowen C.C.* // Polymer. 2000. V. 41. P. 323.
15. *Sung Y.T., Kum C.K., Lee H.S., Byon N.S., Hoon H.G., Kim W.N.* // Polymer. 2005. V. 46. № 15. P. 5656.
16. *Tsagaropoulos G., Eisenburg A.* // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 6067.

Thermomechanical Investigation of a Thick Film of Aniline–Formaldehyde Copolymer and Poly(methyl methacrylate)

Vinodini Shaktawat, Neeraj Jain, N. S. Saxena, Kananbala Sharma, and T. P. Sharma

Semiconductor and Polymer Science Laboratory, Department of Physics,
University of Rajasthan,
Jaipur 302 004, India
e-mail: s_vinodini@rediffmail.com

Abstract—A thick film of aniline–formaldehyde copolymer and PMMA is synthesized via dispersion of aniline–formaldehyde copolymer powder as filler particles in PMMA with two different concentrations. Variation of the complex elastic modulus and mechanical loss factor (tanδ) with temperature is studied. It is observed that the complex elastic modulus decreases with temperature owing to thermal expansion of films. On the other hand, tanδ increases up to a characteristic temperature beyond which it shows a decreasing trend toward melting. Transition temperature T_g of sample S_1 (pure PMMA) is found to be 80°C. In sample S_2 (1 wt % aniline formaldehyde copolymer), the peak of tanδ at a lower temperature (66°C) corresponds to glass transition temperature T_g of the PMMA matrix, while the peak of tanδ at a higher temperature (107.8°C) corresponds to T_g of a polymer chain restricted by filler particles of aniline–formaldehyde copolymer. A further increase (10 wt % aniline–formaldehyde copolymer) in the concentration of filler particles of aniline–formaldehyde copolymer results in a more compact structure and a shift of T_g to a higher temperature, 122.2°C. This shift in the glass transition temperature of thick films of aniline–formaldehyde copolymer and PMMA is dependent upon the concentration of filler particles in the sample.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 10, с. 1870–1875

УДК 541.64:536.7:547.39

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ И ДИФФУЗИЯ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ НОНИЛАКРИЛАТА, АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ИХ ГОМО- И СОПОЛИМЕРОВ[1]

© 2007 г. Ю. М. Михайлов, Л. В. Ганина, В. П. Рощупкин, Н. В. Шапаева

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

Поступила в редакцию 27.12.2006 г.
Принята в печать 27.03.2007 г.

Микроинтерференционным методом в интервале 20–100°C исследованы фазовое равновесие и диффузия в системах нонилакрилат, акриловая кислота – гомополимеры и сополимеры различного состава на основе этих мономеров. Для систем с ограниченной растворимостью компонентов построены диаграммы фазового состояния. Установлено, что с ростом содержания карбоксильных групп в сополимерах коэффициенты диффузии и термодинамическая совместимость мономеров снижаются. Высказано предположение, что обнаруженный нелинейный характер зависимостей коэффициентов диффузии от содержания акриловой кислоты в сополимерах связан преимущественно с изменением типа водородных связей и образованием димеров карбоксилов при переходе к полиакриловой кислоте. В качестве параметра, увязывающего изменение термодинамической совместимости, диффузионных констант мономеров с интенсивностью и типом водородных связей в изученных сополимерах, может служить концентрация карбоксильных групп. Наличие водородных связей и их тип были оценены на основании данных ИК-спектрального анализа рассмотренных гомо- и сополимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что варьирование природы и содержания функциональных групп в сополимерах оказывает большое влияние на тип и интенсивность межмолекулярных взаимодействий и открывает широкие возможности для регулирования их свойств [1, 2]. В этой связи особый интерес представляют сополимеры на основе мономеров с резко отличающейся способностью к специфическим взаимодействиям и образованию межмолекулярных связей [3, 4]. Большое значение для формирования представлений о закономерностях получения таких сополимеров имеют абсолютные значения и соотношение диффузионных констант, характеризующих подвижность сомономеров, фазовое состояние реакционной среды на различных стадиях ее превращения [5]. Подобные сведения для реакционных систем на основе наиболее распространенных сомономеров и продуктов реакции, т.е. сополимеров, практически отсутствуют. Для ограниченного круга модельных систем они приводятся, например, в работах [6, 7].

Определенный интерес в этой связи представляют сополимеры на основе нонилакрилата (**НА**) и акриловой кислоты (**АК**). Существенное влияние их состава на процесс взаиморастворения с различными низкомолекулярными растворителями и олигомерами установлено ранее [8].

Цель настоящей работы – исследование фазового равновесия и диффузии в системах на основе указанных сополимеров разного состава и образующих их мономеров, оценка межмолекулярных взаимодействий в гомо- и сополимерах, а также установление корреляции между параметрами, которые их характеризуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили сополимеры НА и АК с содержанием АК 10 (**I**), 20 (**II**), 30 (**III**) и 40 мас. % (**IV**), а также их гомополимеры

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-97230-р2004).

E-mail: ganina@icp.ac.ru (Ганина Людмила Владимировна).

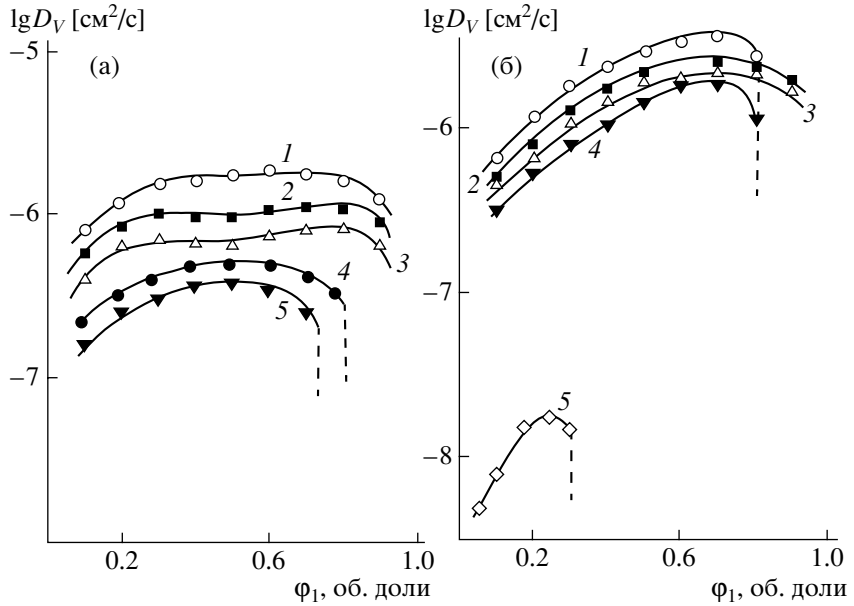


Рис. 1. Концентрационная зависимость коэффициентов взаимодиффузии при 80°C в системах с НА (а) и АК (б).
а: *1* – ПНА, *2–5* – сополимеры I–IV соответственно;
б: *1* – ПНА, *2–4* – сополимеры I, II и IV соответственно, *5* – ПАК.

полинонилакрилат (**ПНА**) и полиакриловая кислота (**ПАК**). Гомо- и сополимеры получали радикальной полимеризацией по методике [9]. При этом эффективные константы сополимеризации r_1 и r_2 сомономеров в соответствии с работой [9] близки к единице, а сформированные сополимеры характеризуются статистическим распределением мономерных звеньев по цепи. По данным ГПХ, $M_n \cong 10^5$, $M_w/M_n = 3–4$.

Для исследования процесса взаиморастворения компоненты приводили в контакт в термостатируемой ячейке микроинтерференционной установки, которая с помощью цифровой видеокамеры позволяет in situ наблюдать распределение концентрации компонентов в области возникших растворов. Методика обработки интерферограмм не отличалась от описанной в работе [10]. На основании полученных данных о распределении концентрации компонентов в диффузионной зоне по методу Матано–Больцмана с точностью не хуже 8 отн. % рассчитывали коэффициенты взаимодиффузии. Сведения о составе растворов на межфазной границе при различных температурах в случае ограниченной растворимости компонентов использовали для получения диаграмм фазового состояния [11].

ИК-спектры гомо- и сополимеров регистрировали с помощью спектрофотометра “Specord IR-75”. Образцы для этих исследований готовили поливом из 2%-ных растворов гомо- и сополимеров в хлороформе на пластинах с KBr в виде пленок толщиной 10–30 мкм. Полное удаление следов растворителя достигали прогревом пленок в вакууме ($p_{ост} \sim 10^{-4}$ Па) при 100°C в течение 2 ч. Остаточное содержание растворителя в пленках не превышало 0.2 мас. %, влаги ~0.2 мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные в ходе исследований концентрационные зависимости коэффициентов диффузии D_V для сополимеров различного состава и исходных мономеров представлены на рис. 1. Во всех случаях наблюдается подобный характер кривых, описывающих изменение коэффициентов диффузии с составом и температурой [12]. В ограниченно совместимых системах D_V изменяются по плавным выпуклым кривым и резко спадают при подходе к бинодали в соответствии с соотношением [13]

$$D_V = D_1^* \frac{\varphi_1 \partial \ln(\Delta\mu_1)}{\partial \varphi_1},$$

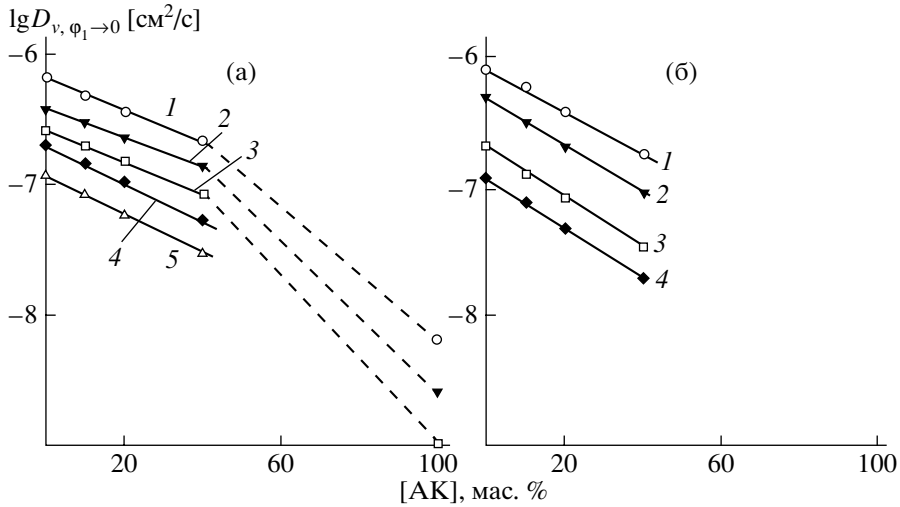


Рис. 2. Зависимость D_V мономеров АК (а) и НА (б) при $\varphi_1 \longrightarrow 0$ в сополимерах от содержания АК в сополимере. T = 100 (*1*), 80 (*2*), 60 (*3*), 40 (*4*), 15°C (*5*).

где D_1^* – коэффициент самодиффузии, μ_1 – термодинамический параметр растворимости, φ_1 – концентрация низкомолекулярного компонента.

Наибольшие изменения D_V претерпевают в области концентрированных растворов, близких по составу к чистым полимерам. Исходя из представлений термодинамики необратимых процессов [13] и результатов систематических исследований диффузии в полимерных средах [11], именно в этой области составов растворов значения D_V практически не испытывают на себе влияния термодинамического вклада и определяются в основном подвижностью низкомолекулярного компонента. При $\varphi_1 \longrightarrow 0$ величины D_V почти совпадают с коэффициентами самодиффузии диффузанта D_1^* и могут быть использованы для оценки их транспортных свойств в диффузионной полимерной матрице [12].

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что с ростом содержания звеньев АК в сополимерах для обоих сомономеров (рис. 2) значения $\lg D_{V,\varphi_1\to 0}$ снижаются. С учетом большого объема литературных данных [14–16] можно констатировать, что подвижность низкомолекулярных веществ в полимерной матрице тем выше, чем больше в ней доля свободного объема.

Для рассматриваемых сополимеров, которые характеризуются наличием водородных связей, можно предположить, что с ростом концентрации узлов физической сетки водородных связей и увеличением их прочности вследствие повышения содержания карбоксильных групп доля свободного объема снижается. Это предположение вытекает из аналогии с химически сшитыми полимерными системами, в которых доля свободного объема закономерно падает с ростом плотности узлов химической сетки [12].

Экспоненциальная зависимость коэффициентов диффузии мономеров от содержания АК в сополимерах, которая следует из зависимости рис. 2, ранее для диффузантов иной природы уже была объяснена, исходя из предположения пропорционального снижения доли свободного объема с ростом АК в сополимерах [17]. В соответствии с этим предположением

$$D_i \simeq D_0 \exp^{-A[\mathrm{COOH}]}, \qquad (1)$$

где D_i – коэффициент диффузии с i-м содержанием АК, D_0 – коэффициент диффузии в чистом ПНА.

Соотношение (1) в первом приближении учитывает вклад карбоксильных групп в образование водородных связей и влияние на долю свободного объема сополимеров. При относительно невысоком содержании карбоксильных групп в сополимере [17] оно удовлетворительно описывает зависимости скорости массопереноса от содержания АК в сополимере.

При диффузии АК (рис. 2а) обращает на себя внимание то, что в интервале содержания звеньев АК в сополимерах 0–40 мас. % темп снижения коэффициентов диффузии с ростом АК в сополимерах менее выражен, чем в сополимерах, близких по составу к чистой ПАК. Это проявляется в том, что экспериментальные значения коэффициентов диффузии АК в ПАК ниже, чем полученные экстраполяцией зависимости $\lg D_{V,\varphi_1\to 0}$–содержание АК в сополимере.

Можно предположить, что нелинейность зависимости $\lg D_{V,\varphi_1\to 0}$–содержание АК при переходе от ПНА к ПАК (рис. 2а) обусловлена изменением типа водородных связей.

Такие предположения подтверждаются данными ИК-спектров сополимеров при изменении их состава (рис. 3). При переходе от чистого ПНА к сополимерам с содержанием АК 10 и 20 мас. % появляется полоса в области 3275 $см^{-1}$, что свидетельствует о наличии водородных связей по типу –COOH….–O=C–, образованных гидроксилами карбоксильных групп, а также карбонильным кислородом АК и НА (взаимодействие по типу 1) [18]. Характерно, что поглощение свободных гидроксильных групп при 3610 $см^{-1}$ [19] практически отсутствует при всех значениях концентрации COOH в сополимерах.

При увеличении содержания звеньев АК свыше 20 мас. % в ИК-спектре наблюдаются характерные полосы поглощения димеров карбоксильных групп (взаимодействие по типу 2) и рост их интенсивности. В то же время снижается интенсивность полосы поглощения комплексов, образованных по типу взаимодействия 1 (рис. 3). ИК-спектр сополимера IV приближается по форме к спектру ПАК (рис. 3, кривая *1*). О снижении доли свободного объема с увеличением карбоксильных групп в сополимерах свидетельствуют также данные работы [8]. В ней на основании смещения полосы, характеризующей маятниковые колебания групп CH_2, показано, что боковые цепи C_9H_{19} меняют свою конформацию от вытянутых как в ПНА до свернутых в сополимерах.

Таким образом, из полученных и литературных данных следует, что по мере повышения содержания звеньев АК в сополимере происходит существенное изменение распределения межмолекулярных связей по типам взаимодействия.

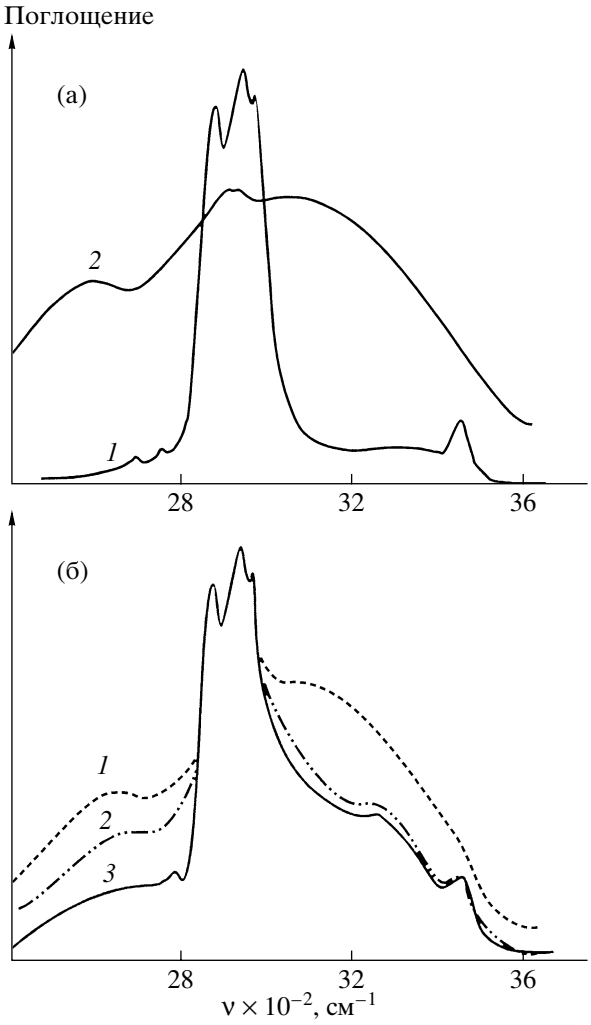


Рис. 3. ИК-спектры ПНА (*1*) и ПАК (*2*) (а), а также сополимеров I, II и IV (*1–3* соответственно) (б).

Увеличение содержания звеньев АК в составе сополимеров, приводящее к росту концентрации димеров, также сказывается на термодинамической совместимости с мономерами. В результате исследований было установлено, что сополимеры с содержанием АК 10 и 20 мас. % в диапазоне 20–120°C полностью термодинамически совместимы с НА. Сополимеры с содержанием АК выше 30 мас. % ограниченно совмещаются с НА, а НА в ПАК практически не растворяется. Полученные диаграммы фазового состояния для ограниченно совместимых систем представлены на рис. 4. Из них следует, что области стабильных растворов во всех рассмотренных системах растут с повышением температуры.

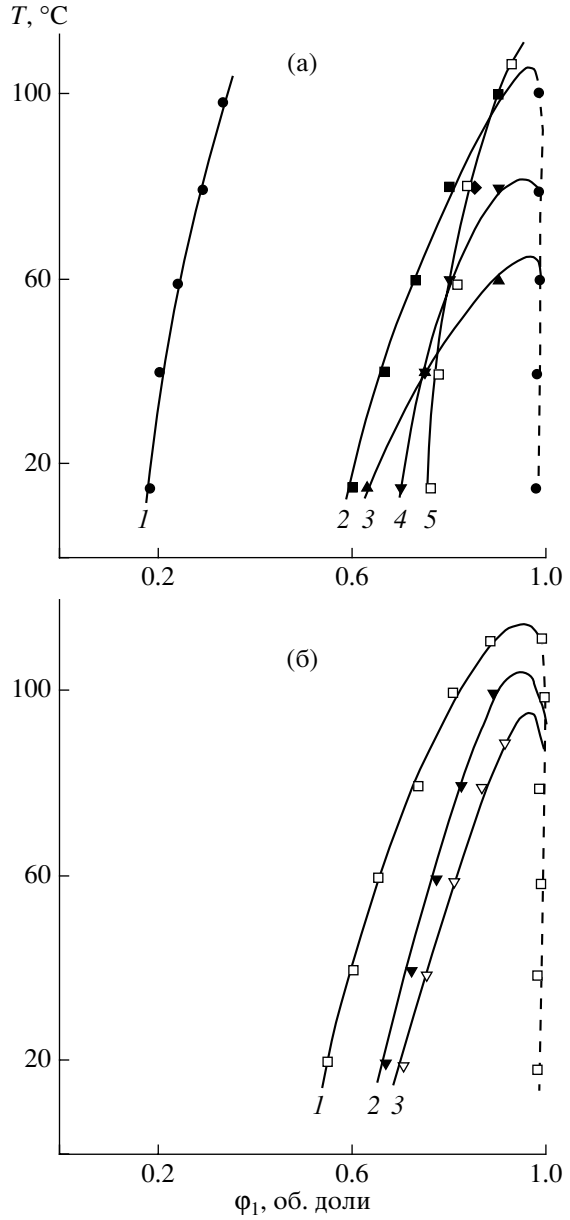


Рис. 4. Диаграммы фазового состояния в системах на основе АК (а) и НА (б). а: *1* – ПАК, *2* – сополимер IV, *3* – сополимер IV и АК с 2 мас. % ДМФА, *4* – сополимер III, *5* – ПНА; б: *1* – сополимер IV, *2* – сополимер IV и АК с 2 мас. % ДМФА, *3* – сополимер III.

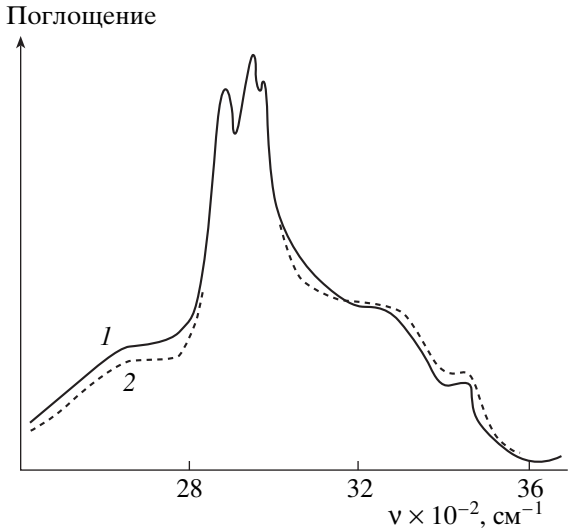


Рис. 5. Влияние температуры на ИК-спектр сополимера II в области валентных колебаний групп COOH. T = 25 (*1*) и 120°C (*2*).

Бинарные системы на основе сополимеров и АК характеризуются сложной зависимостью способности к взаимной растворимости от состава полимерной матрицы. Чистый ПНА ограниченно совместим с АК (рис. 4). Введение 10 и 20 мас. % АК в сополимер приводит к полному взаиморастворению этих сополимеров с АК. При увеличении содержания карбоксильных групп в составе сополимера до 30–40 мас. % появляется область термодинамически неустойчивых растворов. При переходе к чистой ПАК наблюдается дальнейшее снижение термодинамической совместимости.

Данные о влиянии температуры на ИК-спектры изученных сополимеров (рис. 5) также свидетельствует о взаимосвязанном изменении ИК-спектров и термодинамической совместимости с ростом температуры. Так, повышение температуры вызывает уменьшение интенсивности ИК-поглощения, обусловленное циклическими димерами (взаимодействие по типу 2), и одновременное увеличение поглощения при 3275 $см^{-1}$, соответствующее взаимодействию по типу 1. Это показано на примере сополимера с содержанием АК 20 мас. %. Анализ ИК-спектров и для сополимеров с содержанием 40 мас. % АК также свидетельствует о том, что повышение температуры приводит к уменьшению связей по типу 2 и увеличению связей по типу 1 [20].

Косвенным подтверждением определяющего влияния водородных связей на взаимную растворимость компонентов может служить наблюдаемый эффект добавления в мономеры АК и НА незначительных количеств веществ, активно разрушающих водородные связи [21]. В частности, введение 2 мас. % ДМФА в сомономеры АК и НА способствует росту их растворимости в сополимерах. На примере сополимера IV (рис. 4) показано снижение значения ВКТС со 105 до 65°C для АК и со 115 до 105°C для НА.

В заключение отметим, что закономерности изменения изученных физико-химических параметров в зависимости от состава сополимеров на основе НА и АК являются, по-видимому, отражением сложной иерархии межмолекулярных взаимодействий, которая проявляется, в частности, в трансформации одного типа водородных связей в другой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мягченков В.А., Френкель С.Я.* Композиционная неоднородность сополимеров. Л.: Химия, 1988.
2. *Френкель С.Я., Ельяшевич Г.К.* Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977.
3. *Королев Г.В., Могилевич М.М., Голиков В.В.* Сетчатые полиакрилаты. Микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства. М.: Химия, 1995.
4. *Роговина Л.З., Васильев В.Г., Чурочкина Н.А., Пряхина Т.А., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 644.
5. *Mikhailov Yu.M., Ganina L.V., Kurmaz S.V., Smirnov V.S., Roshchupkin V.P.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2002. V. 40. № 13. P. 1383.
6. *Tonge M.P., Stubbs J.M., Monteiro M.J., Gilbert R.G.* // Polymer. 2000. V. 41. № 10. P. 3659.
7. *Траченко Д.В., Лачинов М.Б.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 1. С. 109.
8. *Михайлов Ю.М., Ганина Л.В., Рощупкин В.П., Шапаева Н.В., Сучкова Л.И.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 9. С. 1583.
9. *Королев Г.В., Махонина Л.И., Грачев В.П., Батурина А.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36. № 12. С. 70.
10. *Malkin A., Askadsky A., Chalych A., Kovriga V.* Experemental Methods of Polymer Physics. New York: Prentice-Hall Inc., 1983.
11. *Чалых А.Е., Герасимов В. К., Михайлов Ю.М.* Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
12. *Чалых А.Е.* Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
13. *Haase R.* Thermodinamik der Irreversiblen Prozasse. Darmstadt: Steinkopff, 1963.
14. *Fujita H., Koshimoto A.* // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. № 2. P. 393.
15. *Vrentas J.S., Duda J.L.* // J.Polym. Sci. Polym. Phys. 1977. V. 15. № 3. P.417.
16. *Будтов В.П., Консетов В.В.* Тепломассоперенос в полимеризационных средах. Л.: Химия, 1983.
17. *Mikhailov Yu.M., Ganina L.V., Makhonina L.I., Smirnov V.S., Shapayeva N.V.* // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. № 10. C. 2353.
18. *Кочнева И.С., Рощупкин В.П.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2235.
19. *Бахшиев Н. Г.* Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Химия, 1972.
20. *Иогансен А.В.* // Водородная связь / Под ред. Соколова Н.Д. М.: Химия, 1981.
21. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984.

Phase Equilibrium and Diffusion in Binary Systems Based on Nonyl Acrylate, Acrylic Acid, and Their Homo- and Copolymers

Yu. M. Mikhailov, L. V. Ganina, V. P. Roshchupkin, and N. V. Shapaeva

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

e-mail: ganina@icp.ac.ru

Abstract—The phase equilibrium and diffusion in systems based on nonyl acrylate, acrylic acid, and their homopolymers and copolymers of different compositions have been studied in the range of 20–100°C by the microinterference technique. For the systems with the limited solubility of components, the phase diagrams have been constructed. It has been established that, with a rise in the content of carboxyl groups in the copolymers, the diffusion coefficients and the thermodynamic compatibility of the monomers decrease. It is suggested that the nonlinear pattern of a variation in the diffusion coefficient with the content of acrylic acid in the copolymers is predominantly associated with a change in the type of hydrogen bonds and the formation of carboxyl dimers upon the transition to poly(acrylic acid). The concentration of carboxyl groups may serve as a parameter indicating variations in thermodynamic compatibility and diffusion constants of the monomers with the intensity and type of hydrogen bonds in the polymers under study. The presence of hydrogen bonds and their type are estimated on the basis of the IR spectra of the homo- and copolymers of interest.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 10, с. 1876–1877

УДК 541.64:539.3

ВКЛЮЧЕНИЕ АНОМАЛЬНО БОЛЬШОГО КОЛИЧЕСТВА ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ПРОЦЕССЕ ВЫТЯЖКИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В ЖИДКИХ СРЕДАХ[1]

© 2007 г. Е. Г. Рухля*, Л. М. Ярышева, А. Л. Волынский**, Н. Ф. Бакеев*, ****

** Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук 117393 Москва, Профсоюзная ул., 70*

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

Поступила в редакцию 31.01.2007 г.
Принята в печать 17.05.2007 г.

Показано, что деформирование ПЭТФ по механизму крейзинга в ААС, содержащих ПЭГ с $M < 1 \times 10^6$, сопровождается их проникновением в пористую структуру матричного полимера. При этом содержание ПЭГ в ПЭТФ превышает его концентрацию, определенную из простого заполнения пористой структуры раствором полимера, что, очевидно, связано с его адсорбцией на высокоразвитой поверхности крейзов.

Мы исследовали возможности создания полимер-полимерных нанокомпозитов путем включения второго полимерного компонента в крейзованную полимерную матрицу. Ранее такие попытки были реализованы путем введения в полимерную матрицу мономера с последующей его полимеризацией in situ. Были получены полимер-полимерные нанокомпозиты на основе несовместимых полимерных пар, таких как ПЭВП–ПС, ПЭВП–ПММА, ПП–ПС и т.д., обладающие комплексом необычных механических, физико-химических и других свойств [1–3]. Указанный путь получения нанокомпозитов достаточно сложный и трудоемкий.

Ранее [4] было показано, что в процессе крейзинга ПЭТФ и ПЭВП в жидких средах возможно введение высокомолекулярных соединений, например ПЭГ и ППГ с $M = 400$–3000. Представляло интерес оценить, возможно ли введение полимеров более высокой ММ в крейзованную полимерную матрицу, формирующуюся в процессе вытяжки в среде. Заметим, что среднеквадратичный радиус клубка макромолекулы в растворе, например ПЭГ с $M = 1.2 \times 10^6$ около 60 нм [5], в то время как эффективный диаметр пор в крейзованном ПЭТФ, определенный методом малоуглового рентгеновского рассеяния и методом проницания жидкостей под действием градиента давления, не превышает 5–10 нм [6]. На примере некоторых сорбентов неорганической природы (пористое стекло) с диаметром пор 5–10 нм было показано, что макромолекулы ПЭГ $M < 1.3 \times 10^6$ способны проникать в пористую структуру [7]. Однако этот процесс осуществлялся из разбавленных растворов в статических условиях и проходил в течение длительного времени. В настоящей работе сделана попытка введения в крейзуемую полимерную матрицу (ПЭТФ) второго несовместимого (ПЭГ) полимерного компонента в динамических условиях, т.е. непосредственно в процессе вытяжки полимера в среде и формирования в нем пористой структуры. С этой целью проводили деформацию ПЭТФ пленок в растворах ПЭГ в смесях этанол–вода (с концентрацией ПЭГ 5.5, 12 и 18.6%). Состав растворителя подбирали таким образом, чтобы, с одной стороны, в нем растворялось бы значительное количество ПЭГ (соотношение вода : спирт = 1 : 7.5), а с другой, этот же растворитель вызывал бы эффективный крейзинг ПЭТФ. После деформирования пленок ПЭТФ (толщина 100 мкм, ширина 6.15 и длина 20 мм) в таком рас-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта "Государственной поддержки ведущих научных школ" (НШ-4897.2006.3).

E-mail: katrin310@yandex.ru (Рухля Екатерина Геннадьевна).

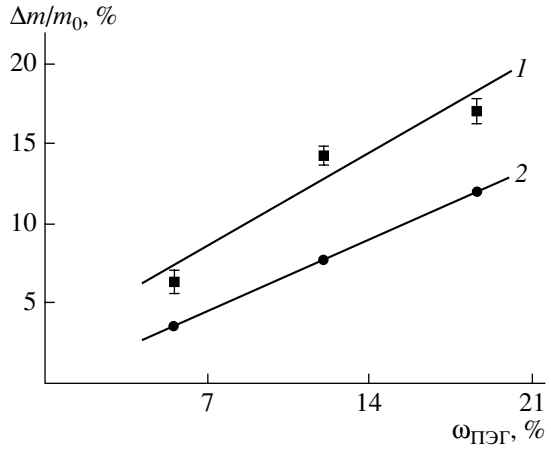


Рис. 1. Зависимость количества ПЭГ с $M = 4 \times \times 10^5$, включенного в ПЭТФ в процессе растяжения в его водно-спиртовом растворе, от концентрации этого раствора (*1*), а также теоретически вычисленная зависимость количества ПЭГ, которое может быть включено в ПЭТФ из предположения о максимальном заполнении пористой структуры крейзов раствором ПЭГ (*2*).

творе ПЭГ с $M = 4 \times 10^5$ со скоростью 6 мм/мин на 100% образцы извлекали из зажимов растягивающего устройства, высушивали до постоянной массы и определяли количество ПЭГ, введенного в ПЭТФ, весовым методом. Ошибка измерения не превышала 1.5%.

Неожиданно оказалось, что ПЭГ столь высокой ММ эффективно проникает в пористую структуру ПЭТФ в процессе его крейзинга. Более того (рис. 1), количество проникающего ПЭГ в процессе крейзинга значительно превышает его содержание, рассчитанное из предположения полного заполнения пор раствором полимера с исходной концентрацией, которая взята в качестве крейзующей среды. Другими словами, существует некий механизм обогащения раствора ПЭГ, проникающего в пористую структуру ПЭТФ, развивающуюся в процессе его крейзинга при деформации в растворе второго полимерного компонента. Причины обнаруженного явления, возможно, связаны с адсорбцией полимера на высокоразвитой поверхности пор и будут в дальнейшем выясняться.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Волынский А.Л., Штанчаев А.Ш., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2374.
2. *Волынский А.Л., Лопатина Л.И., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 398.
3. *Volynskii A.L., Bakeev N.F.* // Advances in Interpenetrating Polymer Networks / Ed. by Klempner D., Frisch K.C. Lancaster, Pennsilvania: Technomic Publ., 1991. V. 3. P. 53.
4. *Рухля Е.Г., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 5. С. 920.
5. *Masami Kawaguchi, Masaaki Mikura, Akira Takahashi* // Macromolecules. 1984. V. 17. № 10. P. 2063.
6. *Долгова А.А.* Дис. … канд. хим. наук. М.: МГУ, 1975.
7. *Grull H., Shaulitch R., Yarushalmi-Rozen R.* // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 8315.

Incorporation of Abnormally High Amount of Poly(ethylene glycol) into Poly(ethylene terephthalate) during Tensile Drawing in Liquid Media

E. G. Rukhlya[a], L. M. Yarysheva[b], A. L. Volynskii[b], and N. F. Bakeev[a, b]

[a] *Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia*

[b] *Faculty of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

e-mail: katrin310@yandex.ru

Abstract—Tensile drawing of PET via the mechanism of solvent crazing in adsorption-active media containing poly(ethylene glycol) with $M < 1 \times 10^6$ is accompanied by their penetration into the porous structure of the matrix polymer. In this case, the amount of PEG in PET exceeds its concentration calculated on the assumption that the porous structure is filled with the polymer solution. This exceeding is evidently due to the adsorption of PEG on the highly developed surface of crazes.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 10, с. 1878–1884

УДК 541.64:532.72

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ФРАГМЕНТАМИ

© 2007 г. М. Н. Видякин*, Ю. Н. Лазарева*, А. Ю. Алентьев*, Д. А. Русов*, Ю. П. Ямпольский*, И. А. Ронова**, М. Л. Кештов**

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

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

Поступила в редакцию 13.03.2007 г.
Принята в печать 07.05.2007 г.

Изучены транспортные свойства нового класса мембранных материалов – ряда полифенилхиноксалинов с гетероциклическими фрагментами в основной цепи. Такие полимеры имеют общие фрагменты химической структуры. Поэтому можно проследить, как изменяются транспортные параметры при введении различных фрагментов в основную цепь. Определены коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости для газов H_2, He, O_2, N_2, CO, CO_2, CH_4, а также факторы разделения по соответствующим парам газов. Результаты сопоставлены с изученными ранее полимерами ряда полифенилхиноксалинов.

ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение полимерных мембранных материалов во многих областях науки и техники стимулирует исследования новых рядов полимеров в качестве потенциальных материалов мембран. Такие исследования часто проводятся с целью поиска материалов, способных работать в жестких условиях: при повышенных температуре, давлении и т.д.

К настоящему времени проведено исследование большого числа стеклообразных полимеров, полученных реакцией поликонденсации и включающих ароматические циклы с гетероатомами в основную цепь [1, 2]. Ранее нами были определены транспортные параметры ряда полифенилхиноксалинов (**ПФХ**) [3], рассмотрена группа полиимидов с фенилхиноксалиновыми фрагментами (**ПИФХ**) [4]. Транспортные свойства полифенилхиноксалинов с гетероциклическими фрагментами в основной цепи (гетероциклические полифенилхиноксалины – **ГПФХ**) до настоящего момента не изучались. Химические и физико-химические свойства таких полимеров также очень мало исследованы, известно лишь, что синтез ГПФХ ориентирован на перспективу их применения в оптоэлектронике.

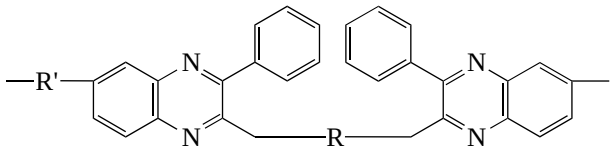
E-mail: MVidyakin@ips.ac.ru (Видякин Михаил Николаевич).

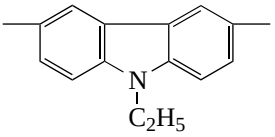
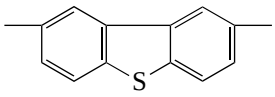
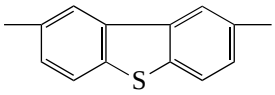
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Структурные формулы, а также некоторые физико-химические параметры изученных ГПФХ приведены в табл. 1. ГПФХ, содержащие N-этилкарбазольные (ГПФХ-1) и дибензотиофеновые (ГПФХ-2 и ГПФХ-3) фрагменты в основной цепи, получали реакцией поликонденсации соответствующих тетракетонов и тетрааминов в *м*-крезоле при 220–250°C в атмосфере аргона в течение 20 ч, затем высаждали в избыток метанола. Пленкообразующие свойства наблюдались только у изученных в данной работе полимеров ГПФХ-1–ГПФХ-3, а полимеры, родственные исследованным, механически прочных тонких пленок не образовывали.

Пленки ГПФХ готовили методом полива 6–8%-ного раствора полимера в хлороформе на целлофановую подложку с последующим медленным испарением растворителя и доведением образца в вакуумном шкафу до постоянной массы.

Таблица 1. Структура и некоторые физические свойства изученных ГПФХ



Полимер	R	R'	ρ, г/см^3	T_g, °C	*FFV*, %	*CED*, кДж/см^3	A_{fr}, Å	A_h, Å	C_∞
ГПФХ-1		$-CH_2-$	1.23	299.6	9.38	0.42	17.58	28.12	1.33
ГПФХ-2		$-CH_2-$	1.32	319.3	6.22	0.45	15.35	25.02	1.195
ГПФХ-3		–O–	1.33	308.5	7.00	0.44	16.69	27.20	1.31

Потеря массы пленок вследствие удаления остаточного растворителя не превышала 4–6 мас. %. Транспортные свойства пленок ГПФХ изучали на масс-спектрометре "Balzers QMG-420" с помощью стандартной методики [5]. Эксперименты проводили при 23 ± 2°C, давлении в надмембранном и подмембранном пространстве 0.7–0.9 атм и 10^{-3} мм рт. ст. соответственно. В условиях проведения эксперимента обратной диффузией газа пренебрегали.

Для газов H_2, He, O_2, N_2, CO, CO_2, CH_4 определяли коэффициенты проницаемости P, диффузии D и растворимости S.

Коэффициент проницаемости P вычисляли по формуле

$$P = J_S l/\Delta p, \quad (1)$$

где J_S – удельный поток пермеата через единицу поверхности мембраны, см^3/с см^2; Δp – перепад парциального давления через мембрану, см рт. ст.; l – толщина мембраны, см.

Коэффициенты диффузии определяли по методу Дейнеса–Баррера с учетом времени запаздывания θ, а коэффициенты растворимости $S_i = P_i/D_i$ и идеальные селективности разделения α_{ij} рассчитывали из экспериментальных значений P_i и D_i.

Температуру стеклования T_g определяли методом ДСК при скорости нагревания образцов 10 К/мин. Плотность полимеров ρ (г/см^3) оценивали с помощью метода гидростатического взвешивания путем сравнения веса образца полимера на воздухе и в изопропаноле.

Плотность энергии когезии рассчитывали по соотношению

$$CED = E_{cog}\rho/M \quad (2)$$

Здесь E_{cog} – энергия когезии, вычисленная по методу групповых вкладов, кДж/моль [6]; M – ММ мономерного звена полимера.

Долю свободного объема *FFV* оценивали по методу Бонди [7]:

$$FFV = 1 - 1.3V_W/V_{sp}, \quad (3)$$

где V_W – ван-дер-ваальсов объем мономерного звена, оцененный по методу групповых вкладов Аскадского [6]; $V_{sp} = M/\rho$ – занятый объем полимера (M – молекулярная масса мономерного звена).

Таблица 2. Коэффициенты проницаемости ГПФХ для различных газов

Газ	Значения P (Баррер) для полимеров		
	ГПФХ-1	ГПФХ-2	ГПФХ-3
H_2	20.1	18	11.2
He	15.8	13.9	9.83
N_2	0.590	0.422	0.36
O_2	2.67	2.20	1.10
CO	0.920	0.720	0.433
CO_2	13.0	12.1	5.50
CH_4	0.503	0.485	0.310

Конформационные параметры полимерных молекул (сегмент Куна, в предположении свободного вращения A_{fr} [8], с учетом заторможенности вращения A_h [9] и характеристическое соотношение C_∞) вычисляли с помощью метода Монте-Карло.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ГПФХ-1 и ГПФХ-2 содержат в своей структуре одинаковую развязку $–CH_2–$, в то время как в ГПФХ-2 и ГПФХ-3 в основную цепь входят S-содержащие фрагменты, которые различаются развязками R' ($–CH_2–$ и –O–) для ГПФХ-2 и ГПФХ-3 соответственно (табл. 1). Характерно, что доля свободного объема ГПФХ варьируется в узких пределах и имеет небольшие значения (6.0–9.4%). Далее сравнение физико-химических и транспортных свойств целесообразно проводить в парах ГПФХ-1–ГПФХ-2 и ГПФХ-2–ГПФХ-3, имеющих общие фрагменты структуры.

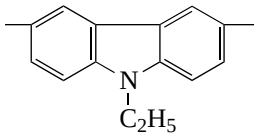
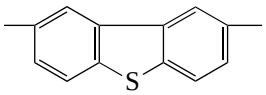
Для изученного ряда ГПФХ величина *CED* практически постоянна (с учетом точности оценки энергии когезии E_{cog}). Вследствие этого упаковка цепей, а следовательно, физико-химические и транспортные свойства ГПФХ, должны зависеть от кинетической жесткости цепей, мерой которых в предположении постоянства *CED* может служить температура стеклования T_g. Действительно, с изменением числа и вида развязок в элементарном звене происходит некоторое изменение T_g полимера (табл. 1). При этом для пары ГПФХ-1 и ГПФХ-2, имеющей общий фрагмент $–CH_2–$ в основной цепи, замена объемного заместителя  на серосодержащий  приводит к изменению физико-химических свойств (табл. 1). При этом с ростом T_g в ряду ГПФХ-1–ГПФХ-3–ГПФХ-2 снижаются значения *FFV* и параметры A_{fr} и A_h. Это свидетельствует об увеличении плотности упаковки с повышением кинетической жесткости цепи, что весьма неожиданно, поскольку для стеклообразных полимеров с ростом жесткости цепи при сохранении постоянства *CED* свободный объем должен увеличиваться [10]. Однако такая необычная зависимость *FFV* от жесткости цепи согласуется с результатами, полученными нами ранее для другого ряда ПФХ [3] и для ряда полиимидов с общим диангидридным фрагментом

Таблица 3. Коэффициенты диффузии и растворимости газов в ГПФХ

Газ	$D \times 10^8$, см^2 с$^{-1}$			$S \times 10^3$, н-см^3 см$^{-3}$ см рт. ст.$^{-1}$		
	ГПФХ-1	ГПФХ-2	ГПФХ-3	ГПФХ-1	ГПФХ-2	ГПФХ-3
N_2	1.02	0.997	1.21	5.79	4.22	2.9
O_2	3.23	3.35	1.95	8.39	6.54	5.65
CO	1.09	1.23	0.843	8.48	6.06	5.13
CO_2	0.87	1.35	0.615	150	89.4	90
CH_4	0.29	0.265	0.182	17.4	18.3	17.2

Таблица 4. Селективность проницаемости α_{ij} ГПФХ для различных пар газов

Газ	Значения α_{ij}		
	ГПФХ-1	ГПФХ-2	ГПФХ-3
H_2/CH_4	40	37	36
He/N_2	27	33	27
O_2/N_2	4.5	5.2	3.1
CO_2/CH_4	26	25	18
CO_2/N_2	22	29	15
H_2/CO	22	25	26
CO_2/CO	14	16	13
H_2/N_2	34	43	31

бензофенонтетракарбоновой кислоты (*BTDA*) [11]. Обратную традиционно наблюдаемой в полигетероариленах зависимость T_g от конформационной жесткости цепи [8] в ряду полимеров ГПФХ-1–ГПФХ-3–ГПФХ-2 можно объяснить проблемами упаковки макромолекул в стеклообразном состоянии.

Коэффициенты проницаемости изученных ГПФХ представлены в табл. 2, коэффициенты диффузии и растворимости – в табл. 3 (величины *D* для H_2 и He не приведены вследствие малых значений времен запаздывания θ), идеальные селективности проницаемости – в табл. 4, селективности диффузии и растворимости – в табл. 5.

Для пары ГПФХ-1 и ГПФХ-2 с общим фрагментом $–CH_2–$ наблюдается уменьшение коэффициентов проницаемости и одновременно коэффициентов растворимости по всем газам в ряду ГПФХ-1–ГПФХ-2. При этом коэффициенты диффузии уменьшаются для CH_4 и N_2 и возрастают для остальных газов. Изменение *P* и *S* коррелирует с уменьшением величины *FFV*, а изменение *D* не поддается четкому объяснению. При таком варьировании *P*, *D* и *S* идеальные селективности разделения увеличиваются практически по всем парам газов с уменьшением *FFV*. Это обусловлено более резким ростом селективности диффузии α_{ij}^D по сравнению с уменьшением селективности растворимости α_{ij}^S по всем парам газов. Наблюдаемое изменение селективности α_{ij}^D и α_{ij}^S логично, поскольку для CO_2 (входит в три пары газов в табл. 5) величина *D* увеличивается, следовательно, растет α_{ij}^D.

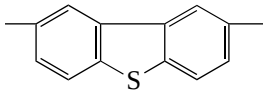
Для пары ГПФХ-2 и ГПФХ-3 с одинаковым фрагментом  существенно снижаются коэффициенты проницаемости. Это сопровождается одновременным уменьшением и *D* (кроме значения для N_2), и *S* практически по всем газам. Традиционно считают, что уменьшение величин *D* и *S* происходит вследствие такой модификации полимера, при которой снижается величина *FFV* (более плотная упаковка цепей). В данном случае эта трактовка не подходит, поскольку *FFV* для пары ГПФХ-2–ГПФХ-3 возрастает, хотя и незначительно. В то же время изменение селективности разделения соответствует

Таблица 5. Селективность диффузии α_{ij}^D и растворимости α_{ij}^S ГПФХ для различных пар газов

Газ	α_{ij}^D			α_{ij}^S		
	ГПФХ-1	ГПФХ-2	ГПФХ-3	ГПФХ-1	ГПФХ-2	ГПФХ-3
O_2/N_2	3.2	3.4	1.6	1.5	1.6	1.7
CO_2/CH_4	3.0	5.1	3.4	8.65	4.9	5.2
CO_2/N_2	0.85	1.4	0.50	26	21	26.4
CO_2/CO	0.8	1.1	0.70	18	15	17.5

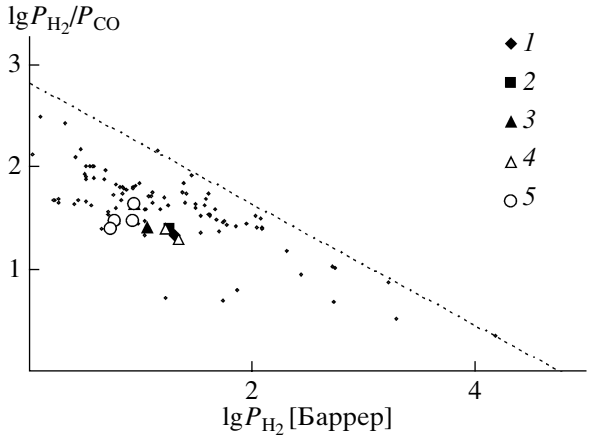


Рис. 1. Диаграмма проницаемость–селективность для пары газов H_2/CO. *1–3* – ГПФХ-1–ГПФХ-3 соответственно, *4* – ПФХ [3], *5* – ПИФХ [4]; штриховая линия – верхняя граница по Робсону [12].

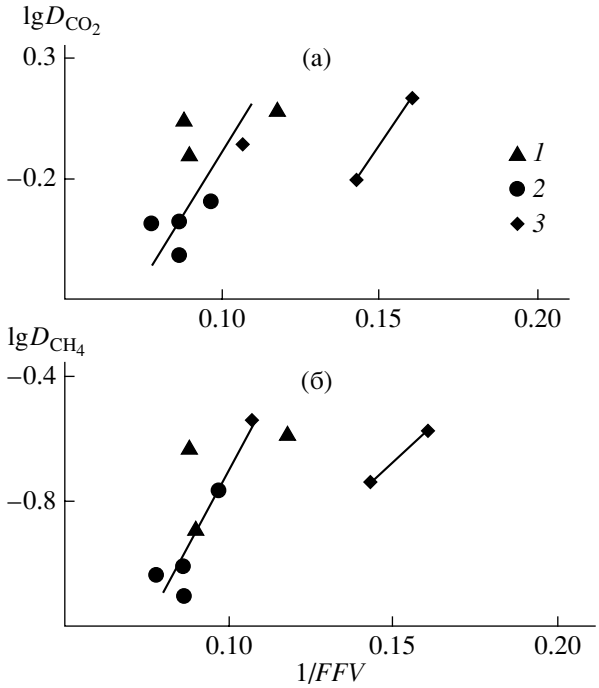


Рис. 2. Зависимость D_{CO_2} (а) и D_{CH_4} (б) от обратного свободного объема для ПФХ [4] (*1*), ПИФХ [4] (*2*) и ГПФХ (*3*).

ожидаемому: α_{ij} уменьшается практически по всем па́рам газов (или остается постоянной), в то время как *FFV* несколько увеличивается. Неоднозначное снижение селективности проницаемости объясняется небольшим уменьшением селективности диффузии α_{ij}^D при одновременном повышении селективности сорбции в ряду ГПФХ-2–ГПФХ-3, что в свою очередь также хорошо коррелирует с ростом величины *FFV*. Характерно, что для пар газов с CO_2 вклад α_{ij}^S в величину общей селективности больше, чем вклад α_{ij}^D для всех изученных ГПФХ, что традиционно для большинства стеклообразных полимеров.

Транспортные характеристики в рядах полимеров наглядно иллюстрируются диаграммой проницаемость–селективность для различных газов. Положение характеристической точки полимера на такой диаграмме позволяет сопоставить полученные данные с массивом изученных ранее полимеров. Пунктирная линия, ограничивающая массив точек ранее изученных полимеров, – верхняя граница по Робсону [12]. Чем ближе полимер к верхней границе, тем он более интересен в качестве мембранного материала.

На рис. 1 приведена диаграмма проницаемость–селективность для пары газов H_2/CO. Для этой пары известно сравнительно мало опубликованных данных, хотя она важна в связи с проблемой выделения водорода из синтез-газа. Характеристические точки изученных ГПФХ для всех пар газов лежат вдали от верхней границы и близки к изученным ранее ПФХ [3].

Представляет интерес зависимость коэффициентов диффузии от свободного объема для ряда ГПФХ–ПФХ–ПИФХ. Зависимость D от свободного объема впервые была описана Cohen и Turnbull [13] и позднее применена к аморфным полимерам Fujita [14]. Она выражается формулой $D = A\exp(-B/FFV)$, где A и B – константы, зависящие от размера и формы молекулы пенетранта. Для аморфных полимеров характерно снижение коэффициентов диффузии и проницаемости с уменьшением свободного объема или *FFV* и наоборот. Такая корреляция помимо теоретического обоснования [14] была неоднократно подтверждена экспериментально [15, 16].

Зависимости коэффициентов диффузии для газов CO_2 (а) и CH_4 (б) от 1/*FFV* для изученных ГПФХ, ПФХ и ПИФХ [4] приведены на рис. 2. Для всех этих полимеров наблюдается тенденция

снижения коэффициентов диффузии с ростом *FFV*. Заметим, что для ГПФХ-2 и ГПФХ-3, содержащих S-гетероцикл в основной цепи, данная зависимость несколько смещена относительно других полимеров в ряду ПФХ, поскольку значения *FFV* для них несколько меньше (табл. 1).

Традиционно при рассмотрении изменения P_i и α_{ij} в рядах полимеров в большинстве случаев имеет место компенсационный эффект: более высоким значениям P_i соответствуют более низкие величины α_{ij} и наоборот (именно так ориентирован массив точек на диаграмме проницаемость–селективность). Однако для изученных полимеров эта тенденция не выполняется. На рис. 3 приведен фрагмент диаграммы проницаемость–селективность для пары газов O_2/N_2 для ГПФХ, ПФХ и ПИФХ. Для всех изученных полимеров с фенилхиноксалиновыми фрагментами, напротив, характерно одновременное увеличение и P_i, и α_{ij} с ростом жесткости цепи (стрелками показано направление увеличения T_g). Полимеры группы I имеют две или три эфирные развязки в основной цепи, в группе II – одну развязку –O– или $–CH_2–$, а полимер III вообще не имеет гибких развязок в основной цепи. Аналогичные результаты получены для других пар газов. Такое поведение свидетельствует о сходных тенденциях изменения транспортных параметров в родственных рядах полимеров, содержащих в основной цепи фрагменты фенилхиноксалинов.

Проведенные ранее исследования для полиэфиримидов показали, что эффект одновременного увеличения проницаемости и селективности в стеклообразных полигетероариленах может быть связан с упорядочением упаковки конформационно однородных цепей. Это может происходить вследствие увеличения кинетической жесткости цепей при комплексообразовании [17] с остаточным растворителем, а также из-за эффекта “кондиционирования”, обусловленного увеличением селективности газоразделения при формировании пленки конформационно упорядоченного полимера [18]. Возможно, что подобное упорядочение упаковки цепей происходит и в рядах полимеров с жесткими фенилхиноксалиновыми фрагментами, что и приводит к необычным закономерностям изменения их транспортных и физико-химических параметров.

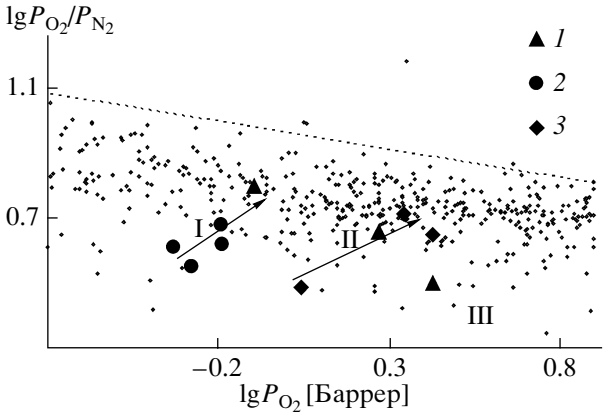


Рис. 3. Фрагмент диаграммы проницаемость–селективность для пары газов O_2/N_2. *1* – ПФХ, *2* – ПИФХ, *3* – ГПФХ; штриховая линия – верхняя граница по Робсону [12]. Пояснения в тексте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. База данных “Газоразделительные параметры стеклообразных полимеров”. Информрегистр РФ. 1998. № 3585.
2. *Pixton M.R., Paul D.R.* // Polymeric Gas Separation Membranes / Ed. by Paul D.R., Yampolskii Yu.P. Boca Raton: CRC Press, 1994.
3. *Видякин М.Н., Лазарева Ю.Н., Ямпольский Ю.П., Алентьев А.Ю., Лихачев Д.Ю., Русанов А.Л., Козлова О.В.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 6. С. 933.
4. *Видякин М.Н., Лазарева Ю.Н., Ямпольский Ю.П., Алентьев А.Ю., Ронова И. А., Bruma M., Hamciuc E., Lungu R.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 8.
5. *Ямпольский Ю.П., Новицкий Э.Г., Дургарьян С.Г.* // Завод. лаб. 1980. Т. 46. № 3. С. 256.
6. *Аскадский А.А., Кондращенко В.И.* Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999. Т. 1.
7. *Bondi A.* Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses. New York: Wiley, 1968.
8. *Ronova I.A., Pavlova S.S.A.* // High Perform. Polym. 1998. V. 10. № 3. P. 309.
9. *Ронова И.А., Дубровина Л.В., Ковалевский А.Ю., Хамчук К., Брума М.* // Известия РАН. Сер. хим. 1998. Т. 47. № 7. С. 1287.

10. *Алентьев А.Ю., Ронова И.А., Щукин Б.В., Ямпольский Ю.П.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 2. С. 336.

11. *Лазарева Ю.Н., Видякин М.Н., Алентьев А.Ю., Ямпольский Ю.П., Яблокова М.Ю., Семенова Г.К., Кузнецов А.А.* // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. Уфа: Ин-т физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, 2006. Вып. XIII. Ч. 1. С. 476.

12. *Robeson L.M.* // J. Membr. Sci. 1991. V. 62. P. 165.

13. *Cohen M., Turnbull T.* // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 7. P. 1164.

14. *Fujita H.* // Fortschr. Hochpolym. Forsch. 1961. V. 3. P. 1.

15. *Tanaka K., Kita H., Okamoto K., Nakamura A., Kusuki Y.* // J. Membr. Sci. 1989. V. 49. № 2. P. 203.

16. *Hirayama Y., Yoshinaga T., Kusuki Y., Ninomiya K., Sakakibara T., Tamari T.* // J. Membr. Sci. 1996. V. 111. № 2. P. 169.

17. *Костина Ю.В., Бондаренко Г.Н., Алентьев А.Ю., Ямпольский Ю.П.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 1. С. 96.

18. *Alentiev A., Yampolskii Yu., Kostina Ju., Bondarenko G.* // Desalination. 2006. V. 199. № 1–3. P. 121.

Transport Properties of Poly(phenylquinoxalines) Containing Heterocyclic Moieties

M. N. Vidyakin[a], Yu. N. Lazareva[a], A. Yu. Alentiev[a], D. A. Rusov[a], Yu. P. Yampolskii[a], I. A. Ronova[b], and M. L. Keshtov[b]

[a] *Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

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

e-mail: MVidyakin@ips.ac.ru

Abstract—The transport behavior of a new class of membrane materials—a series of poly(phenylquinoxalines) containing heterocyclic fragments in the backbone—has been studied. These polymers contain moieties of the common chemical structure. Therefore, it is possible to follow how the transport parameters change upon introduction of various moieties into the backbone chain. The coefficients of permeability, diffusion, and solubility for H_2, He, O_2, N_2, CO, CO_2, and CH_4 along with the separation factors for the corresponding pairs of gases have been determined. The results are compared with the data for previously studied polymers of the poly(phenylquinoxaline) series.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 10, с. 1885–1888

УДК 541.64

СМЕСЕВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИГЕКСЕНА-1

© 2007 г. Н. В. Коваль, А. В. Иванюк, Б. Ф. Шклярук, Е. М. Антипов

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

Поступила в редакцию 22.05.2007 г.
Принята в печать 04.06.2007 г.

Смесевые полимерные композиции ПЭ–полигексен-1 синтезированы последовательной полимеризацией соответствующих мономеров в присутствии титан-магниевого катализатора. Доказано образование диблок-сополимера ПЭ–полигексен-1 в процессе полимеризации наряду с гомополимерами этилена и гексена-1. Насцентные образцы указанных смесей характеризуются необычно высокими температурами и теплотами плавления ПЭ-компонента (до 149°C и 278 Дж/г соответственно).

ВВЕДЕНИЕ

Ранее нами были исследованы смесевые полимерные композиции на основе ПЭ и поли-3-метилбутена-1 (**ПМБ**) [1]. Интерес к смесям на основе ПЭ и полигексена, прежде всего, связан с попыткой совместить два гомополимера разной природы (ПЭ–пластик, полигексен (**ПГ**)–эластомер). Следует отметить, что механическое смешение двух указанных термодинамически несовместимых полимеров приводит к их макросегрегации. Поэтому в настоящей работе для синтеза смесей ПЭ–ПГ мы использовали метод последовательной полимеризации соответствующих мономеров на единой каталитической системе, в качестве которой, как и в работе [1], был применен титан-магниевый катализатор (**ТМК**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нормальный гексан квалификации ч. сушили прокаленными молекулярными ситами (0.4 нм), продували инертным газом в течение 1 ч и переливали в токе инертного газа в сосуд Шленка с металлическим микровентилем. $TiCl_4$ кипятили в вакууме над медной стружкой и переконденсировали в сосуд Шленка. Гексен-1 производства компании "Aldrich Chemical Co." очищали от примесей, выдерживая в течение 24 ч над гидридом кальция, после чего переконденсировали в сосуд Шленка. Применяли готовый триизобутилалюминий (**ТИБА**) в виде 1 М раствора в гексане производства компании "Aldrich Chemical Co.". Этилен с суммарным содержанием примесей менее 5 м.д. (производство Открытого акционерного общества "Нижнекамскнефтехим") использовали без дополнительной очистки.

Микродисперсный безводный $MgCl_2$ получали взаимодействием металлического магния и алкилхлорида в среде гексана. ТМК синтезировали нанесением $TiCl_4$ на $MgCl_2$ в среде гексана с последующим удалением углеводорода отгонкой в вакууме.

Синтез смесей ПЭ–ПГ и гомополимеров ПЭ и ПГ осуществляли в реакторах периодического действия с принудительным перемешиванием реакционной среды (гексана). Смеси ПЭ–ПГ синтезировали последовательной полимеризацией гексена-1 и этилена в одном реакторе на ТМК. При этом были реализованы два варианта синтеза.

Вариант I. Сначала проводили полимеризацию этилена, затем гексена-1.

Вариант II. Смеси полимеров синтезировали при обратной последовательности ввода мономеров в реакционную среду.

E-mail: ivanyuk@ips.ac.ru (Коваль Нина Владимировна).

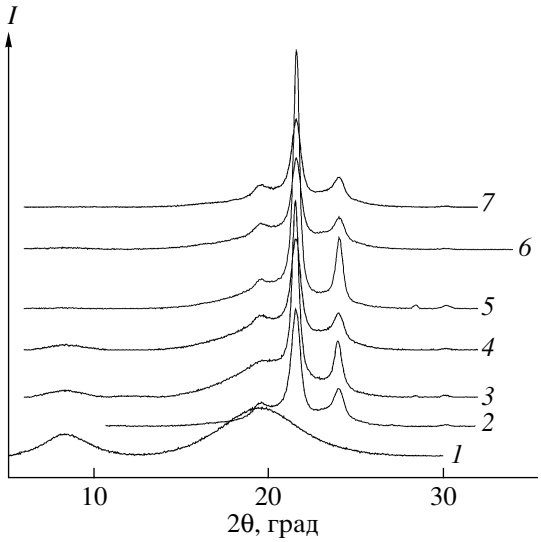


Рис. 1. Рентгенограммы гомополимеров ПЭ и ПГ и их смесей: *1* – ПГ, *2* – ПЭ, *3–7* – образцы 5, 3, 4, 2 и 1 соответственно.

Гомополимеры ПЭ и ПГ (образцы сравнения) получали на том же катализаторе и в тех же условиях.

Структуру полученных образцов изучали методом РСА при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в режиме "на просвет". Область углов дифракции 2θ = 6°–40°. CuK_α-излучение, λ = 1.5418 Å.

Исследование образцов методом ДСК осуществляли на приборе "Mettler TA-4000" в атмосфере аргона при скорости нагревания и охлаждения образца 10 К/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было показано ранее [1], в интервале соотношений Al : Ti в пределах 20–100 каталитическая активность системы ТМК–ТИБА не меняется в отношении как этилена, так и высшего α-олефина. Было установлено, что при 40°С, содержании титана в реакционной среде 0.005 моль/л, мольном соотношении Al : Ti = 50 и времени полимеризации 1 ч достигается 100%-ная конверсия гексена-1. Эти результаты учитывали при синтезе полимерных смесей.

Были получены смеси ПЭ–ПГ с содержанием ПГ 10, 20, 42, 30 и 45 мас. % (образцы 1–5 соответственно). Первые три – по варианту I, последние – по варианту II.

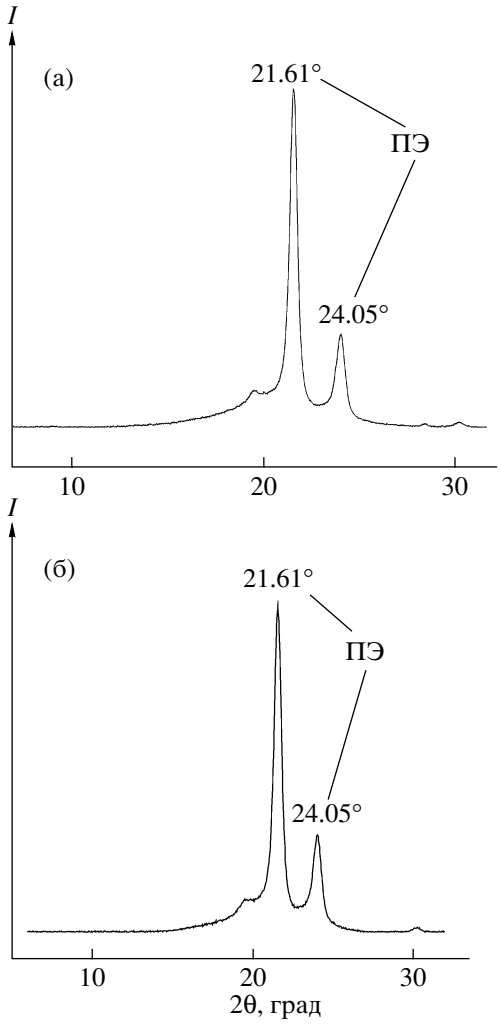


Рис. 2. Рентгенограммы не растворимой в циклогексане фракции для смеси образцов 3 (а) и 5 (б).

На рис. 1 представлены рентгенограммы гомополимера ПЭ, гомополимера ПГ и смесей ПЭ–ПГ. Гомополимер ПЭ характеризуется ромбической ячейкой (рефлексы 110 и 200 локализованы при 2θ = 21.57° и 24.03°) и степенью кристалличности ~55%. ПГ представляет собой полностью рентгеноаморфный полимер.

Ранее для смесей ПЭ–ПМБ [1] мы наблюдали смещение рефлексов ПЭ в сторону меньших углов дифракции, что позволило предположить образование диблок-сополимера ПЭ–ПМБ в процессе синтеза полимерных смесей. В данном случае для смесей ПЭ–ПГ рефлексы ПЭ не меняют

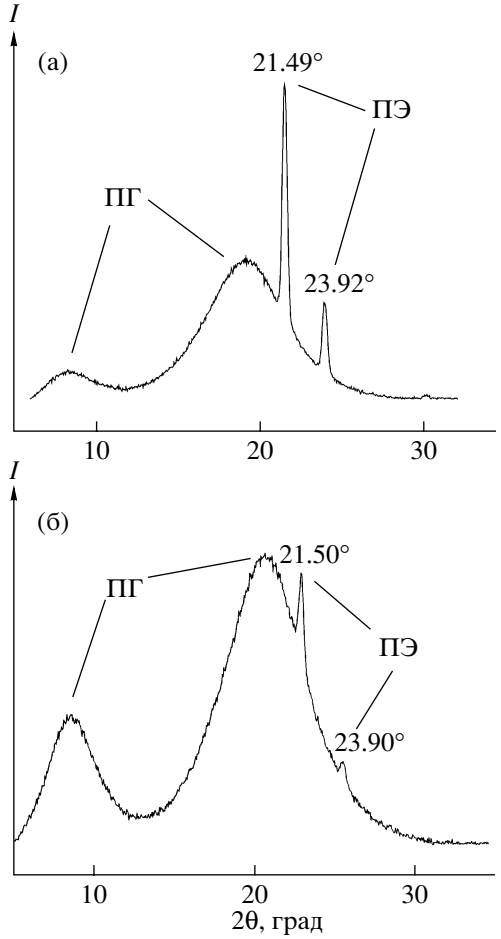


Рис. 3. Рентгенограммы растворимой в циклогексане фракции для смеси образцов 3 (а) и 5 (б).

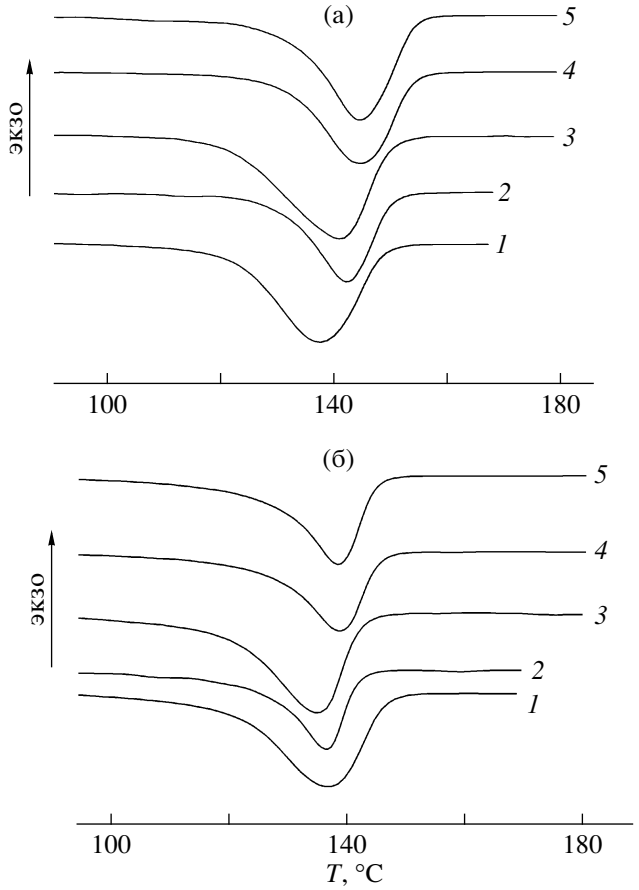


Рис. 4. Термограммы насцентных (а) и переплавленных (б) образцов смесей ПЭ–ПГ: *1–5* – образцы 5, 3, 4, 2 и 1 соответственно.

своего положения (рис. 1). Однако для этих смесей легко подобрать условия для селективного растворения одного из компонентов смесей, а именно ПГ. Это обусловлено тем, что указанный полимер хорошо растворяется в углеводородах уже при комнатной температуре, в то время как ПЭ только при $T > 115$°C. Исходя из этого, мы осуществили селективную отмывку смесей ПЭ–ПГ циклогексаном в интервале 45–50°C. Были взяты смеси примерно одинакового состава – образцы 3 и 5.

На рентгенограммах не растворимой в циклогексане части наблюдаются только рефлексы, соответствующие ПЭ (рис. 2). Растворимые в циклогексане фракции образцов при комнатной температуре представляют собой истинные растворы, и только при добавлении осадителя (метанол) наблюдается выпадение полимерного продукта. Рентгенограммы таких фракций представлены на рис. 3. Наряду с аморфными гало, соответствующими ПГ, наблюдаются рефлексы ПЭ. Это является прямым доказательством того,

Данные ДСК смесей ПЭ–ПГ

ПЭ–ПГ	T_1, °C	ΔH_1, Дж/г	T_2, °C	ΔH_2, Дж/г
ПЭ	145	225	138	173
1	148	278	140	180
2	148	223	141	148
3	146	234	139	174
4	145	211	138	163
5	142	200	139	162

Примечание. T_1 – температура плавления насцентного образца, ΔH_1 – теплота плавления насцентного образца, T_2 – температура плавления образца после второго нагревания, ΔH_2 – теплота плавления образца после второго нагревания.

что в процессе синтеза смесей ПЭ–ПГ наряду с гомополимерами ПЭ и ПГ происходит образование диблок-сополимера ПЭ–ПГ.

На рис. 4 приведены термограммы насцентных и переплавленных образцов смесей ПЭ–ПГ.

Данные по температуре и теплоте плавления ПЭ компонента приведены в таблице. Насцентные образцы смесей ПЭ–ПГ характеризуются необычно высокими значениями температуры и теплоты плавления ПЭ. Для переплавленных полимерных смесей соответствующие величины несколько ниже, но тем не менее аномально высоки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванюк А.В., Коваль Н.В., Герасин В.А., Шклярук Б.Ф., Строганов В.С., Noordermeer J.W.M., Антипов Е.М.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 12. С. 2140.

Polymer Compositions Based on Polyethylene and Poly(hexene-1)

N. V. Koval, A.V. Ivanyuk, B. F. Shklyaruk, and E. M. Antipov

Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

e-mail: ivanyuk@ips.ac.ru

Abstract—PE–poly(hexene-1) compositions were synthesized via successive polymerization of the corresponding monomers in the presence of a titanium–magnesium catalyst. It was shown that a PE-poly(hexene-1) diblock copolymer is formed along with homopolymers of ethylene and hexene-1 during the polymerization. Nascent samples of these polymer blends are characterized by exceptionally high melting temperatures and heats of melting of the PE component (up to 149°C and 278 J/g, respectively).

Сдано в набор 09.06.2007 г. Подписано к печати 14.08.2007 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Цифровая печать Усл. печ. л. 18.0 + 1 вкл. Усл. кр.-отт. 4.7 тыс. Уч.-изд. л. 18.0 Бум. л. 9.0
Тираж 258 экз. Зак. 565

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, 2007, том 49, № 8, с. 1461

ПЕРСОНАЛИИ

ЮРИЙ СЕРГЕЕВИЧ ЛИПАТОВ
(К 80-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)

10 июля 2007 года исполнилось 80 лет Юрию Сергеевичу Липатову – известному ученому в области высокомолекулярных соединений, академику Национальной академии наук Украины и Международной академии творчества, доктору химических наук, профессору, заслуженному деятелю науки и техники Украины.

Ю.С. Липатов родился в Иваново-Вознесенске. В 1949 г. закончил Московский нефтяной институт им. академика И.М. Губкина по специальности "технология нефти и газа". Свою научную деятельность он начал в Физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова (Москва) в 1951 г. и продолжил в Институте общей и неорганической химии АН Белоруссии (1959–1964 гг.). С 1965 по 1985 г. Юрий Сергеевич Липатов – директор Института химии высокомолекулярных соединений АН Украины (ИХВС), а в настоящее время является советником при дирекции.

Ю.С. Липатовым разработаны новые научные подходы к решению важных проблем химии, физикохимии, технологии полимеров и композиционных полимерных материалов. Практически направленные научные исследования позволили разработать и широко внедрить в народное хозяйство полимерные материалы: клеевые композиции, защитные покрытия, термостойкие связующие и т.п.

Большое значение имеют основополагающие работы Ю.С. Липатова в области композиционных материалов на основе гибридных полимерных матриц и взаимопроникающих полимерных сеток. Итогом явилось установление особенностей формирования таких сеток, сопровождающегося фазовым разделением.

Выполненные под руководством Ю.С. Липатова исследования селективной адсорбции полимеров и их смесей из растворов позволили установить связь между адсорбцией и термодинамическим состоянием компонентов, сформулировать представления о неравновесной сегрегации компонентов при образовании адгезионного соединения и дать фрактальную трактовку адгезии.

Юрий Сергеевич – автор 19 монографий, 5 из которых изданы за рубежом (Англия, Нидерланды, Канада, США), более 1300 научных статей и 140 изобретений.

Ю.С. Липатов создал в Украине научную школу в области химии и физикохимии полимеров и полимерных композитов, которая получила широкое признание. Среди его учеников 10 докторов и 50 кандидатов наук.

Длительное время Юрий Сергеевич Липатов был членом редколлегии журнала "Высокомолекулярные соединения" и "Journal of Adhesion" (США), в настоящее время он является членом редколлегий "Composite Interfaces" (США) и "Journal of Polymer Materials" (Индия).

Ю.С. Липатов – лауреат Государственной премии Украины в области науки и техники, премии им. Л.В. Писаржевского и премии им. А.И. Киприанова Национальной академии наук Украины, а также премии им. Поля Флори Международной академии творчества (Москва–Сан-Диего), награжден орденами "Дружбы народов", "За заслуги" III степени и медалями.

Редколлегия и редакция поздравляют Юрия Сергеевича с юбилеем и желают крепкого здоровья и дальнейших творческих свершений в полимерной науке.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 8, с. 1462–1470

СИНТЕЗ,
ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.64:547.995

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИЛСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИТОЗАНА И ЕГО ОЛИГОМЕРОВ В РЕАКЦИЯХ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

© 2007 г. Е. Н. Федосеева*, А. В. Будруев*, Л. А. Смирнова*, Ю. Д. Семчиков*, В. Б. Федосеев**

**Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2
***Нижегородский филиал Института машиноведения*
им. А.А. Благонравова Российской академии наук
603024 Нижний Новгород, ул. Белинского, 85

Поступила в редакцию 19.07.2006 г.
Принята в печать 15.03.2007 г.

Взаимодействием хитозана и олигохитозана с непредельными эфирами акрилового ряда по механизму нуклеофильного присоединения, а также конденсацией с гептадецилизоцианатом получены обладающие гидрофобными свойствами алкилсодержащие производные указанных полимеров. Предложен способ модификации олигохитозана в реакциях по концевым функциональным группам.

Актуальная задача получения безопасных для здоровья и легко утилизируемых полимерных материалов может быть решена созданием гибридных продуктов, сочетающих полезные свойства полимеров природного и синтетического происхождения. Предпочтительным способом моделирования биополимеров с заданными свойствами являются полимераналогичные превращения исходного субстрата.

Среди природных полимеров хитозан (поли-β-1,4-2-дезокси-2-амино-*D*-глюкопираноза – продукт деацетилирования хитина) широко применим в настоящее время и имеет хорошие перспективы более полномасштабного использования в будущем, что связано с наличием возобновляемых источников сырья для его получения [1]. Хитозан обладает комплексом уникальных свойств, таких как нетоксичность, биосовместимость с тканями живых организмов, способность к утилизации в природе посредством биодеградации, а также легко подвергается химической модификации. Последнюю можно проводить в двух направлениях: по функциональным группам звена глюкозамина либо понижением молекулярной массы хитозана до образования олигомера, способного растворяться в воде (pH ~ 7) [2, 3].

Цель настоящей работы – выявление новых возможностей модификации хитозана и олигохитозана непредельными эфирами акрилового ряда, а также гептадецилизоцианатом в реакциях полимераналогичных превращений в растворе, сравнение активности функциональных групп хитозана и олигохитозана в изучаемых реакциях, а также установление реакционной способности концевых групп олигохитозана в твердой фазе и в растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали образцы хитозана с $M = 8.0 \times 10^4$ фирмы “Сонат” (Москва) без дополнительной очистки (степень деацетилирования 82%, массовая доля нерастворимых веществ 0.25%, массовая доля сухого остатка после прокаливания 0.3%), аскорбиновую кислоту квалификации х.ч., раствор пероксида водорода (30%) квалификации ч.д.а., ДМСО в качестве растворителя ПАН, скипидар живичный в качестве осадителя ПАН, солянокислый гидроксиламин (ч.д.а.), ацетон (ч.д.а.), изопропиловый спирт (**ИПС**), едкий натр (х.ч.), нитрит натрия. Мономеры – акрилонитрил (**АН**), октилметакрилат (**ОМА**), этилгексилакри-

E-mail: enfedoseeva@front.ru, vbfedoseev@mailnnov.ru (Федосеева Елена Николаевна).

лат (**ЭГА**) – перед использованием подвергали очистке перегонкой (содержание основного вещества – не ниже 98.9%). Для приготовления растворителей брали ледяную уксусную кислоту квалификации х.ч. Азид стеариновой кислоты получали диазотированием гидразида стеариновой кислоты, перекристаллизовывали из ацетона.

ММ образцов хитозана определяли методом вискозиметрии с использованием вискозиметра Уббелоде при 21°C в водном растворе уксусной кислоты с концентрацией 0.33 моль/л, содержащем 0.3 моль/л NaCl. Средневязкостную молекулярную массу M_η рассчитывали по уравнению $[\eta] = KM_\eta^\alpha$, $K = 3.41 \times 10^{-5}$, $\alpha = 1.01$ [4]. Олигохитозан с $M_\eta = 8 \times 10^3$ получали посредством разрыва β-гликановой связи полиглюкозамина под действием радикалов, инициируемых в окислительно-восстановительной реакции между пероксидом водорода и аскорбиновой кислотой [5]. Процесс деструкции проводили при 21°C. Неизменность количества функциональных групп главной цепи хитозана подтверждали результатами титрования аминогрупп – степень деацетилирования олигохитозана соответствовала степени деацетилирования исходного хитозана. Деструкцию хитозана в растворе по методу Ван-Слайка [6] осуществляли действием азотистой кислоты (нитрита натрия) различных концентраций.

Реакцию присоединения непредельных эфиров акрилового ряда к хитозану и олигохитозану проводили при 0 и при 50°C, реакцию с азидом стеариновой кислоты вели при 80°C. Для синтеза использовали установку, состоящую из трехгорлой колбы с мешалкой и обратным холодильником, pH раствора хитозана изменяли добавлением водного раствора NaOH (4 мас. %) при перемешивании. Ацилирующий реагент добавляли постепенно, прикапывая его раствор в ацетоне в случае непредельных эфиров и в диоксане в случае азида стеариновой кислоты. Приращение массы в ходе реакции определяли гравиметрически.

Изменение растворимости образцов при хранении их в твердом виде контролировали гравиметрически, определяя долю не растворимого в 0.33 М растворе уксусной кислоты в воде остатка олигохитозана.

ИК-спектры образцов записывали на спектрофотометре UR-2, микрофотографии получали на микроскопе “Leica DM IRM”. Светорассеяние измеряли с помощью оптического спектрофотометра USB2000 (Ocean Optics Inc.) под углом 90° в интервале длины волны 340–1000 нм, максимальное значение шкалы при выбранной чувствительности 4000 отн. ед.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Модифицирование хитозана и его низкомолекулярных гомологов проводили действием алкилсодержащих непредельных агентов, относящихся к классу акриловых эфиров. Чтобы увеличить вероятность нуклеофильного присоединения хитозана по двойной связи ОМА и ЭГА, депротонировали аминогруппу хитозана титрованием уксуснокислого раствора хитозана раствором едкого натра (известно, что аминогруппа проявляет нуклеофильные свойства только в непротонированном состоянии). В предварительных опытах, проведенных в растворе при pH 4.5, показано, что ОМА ведет себя как более активный реагент, чем ЭГА. Степень замещения для ОМА достигала четырех на 10 мономерных звеньев хитозана, тогда как для ЭГА эта цифра составляла лишь 7 на 50. Дальнейшие исследования проводили, используя в качестве модифицирующего агента ОМА.

Эксперименты, выполненные при различных соотношениях компонентов ($\nu_X : \nu_{OMA}$ = (1 : 1)–(1 : 10), где ν_X и ν_{OMA} – число осново-молей глюкозамина и ОМА соответственно) и при 0 и 50°C, показали, что реакция нуклеофильного присоединения по двойной связи ОМА более полно проходит для высокомолекулярного хитозана. Выход продукта растет с повышением температуры. Максимальная степень замещения составила 1 моль ОМА на осново-моль хитозана при исходном соотношении реагентов (1 : 2)–(1 : 3) (рис. 1). Увеличение времени реакции более 2 ч, а также использование 5–10-кратного избытка модифицирующего агента неэффективно.

Факт присоединения ОМА к хитозану и олигохитозану доказывали по ИК-спектрам продуктов. В обоих случаях имеются новые полосы поглощения по сравнению со спектром исходного хитозана и олигохитозана. Так, для продукта присоединения ОМА к хитозану появляется полоса 890 $см^{-1}$, а для низкомолекулярного производного

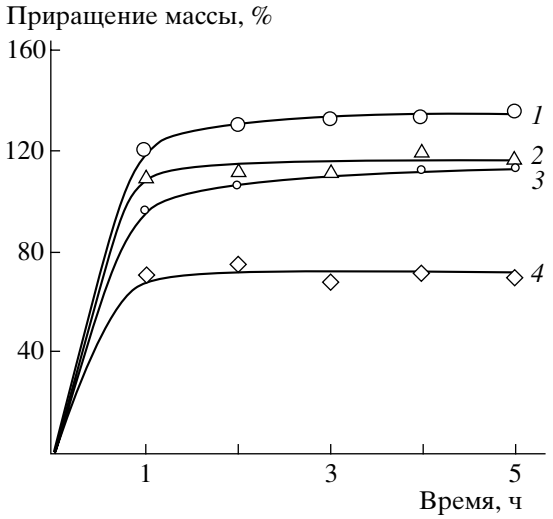
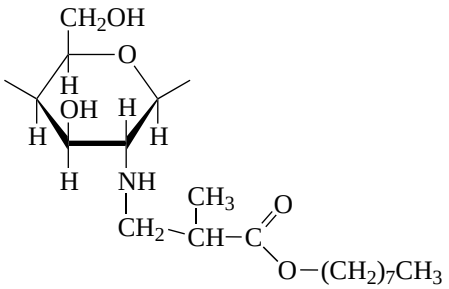


Рис. 1. Приращение массы продукта реакции хитозана с ОМА по сравнению с массой исходного хитозана от времени реакции. M_η хитозана 8.0×10^4 (*1*, *3*) и 8.0×10^3 (*2*, *4*). $T = 50$ (*1*, *2*) и 0°C (*3*, *4*). Соотношение осново-моль хитозана : моль ОМА составляет 1 : 3. Растворитель 2%-ный раствор уксусной кислоты в воде.

860 и 890 $см^{-1}$, которые соответствуют колебаниям связи CH. Новая полоса в интервале 1460–1490 $см^{-1}$ в спектре обоих продуктов может быть связана с колебаниями группы CNH, т.е. с образованием вторичного амина [7]. Возникновение вторичного амина свидетельствует о взаимодействии двойной связи эфира с аминогруппой хитозана, которая в данных условиях оказывается более активной, чем гидроксильная группа звена хитозана



Конечный продукт реакции хитозана с ОМА обладает частичной растворимостью в водно-спиртовых растворах, что открыло возможность дальнейшего замещения в хитозане при проведении синтеза в гомогенных условиях (рис. 2, кривая *1*). Согласно расчету, приращение массы в 120% соответствует присоединению еще одного заместителя к звену модифицированного глюкозамина. В итоге к одному звену хитозана присоединяется две молекулы ОМА – степень замещения равна двум.

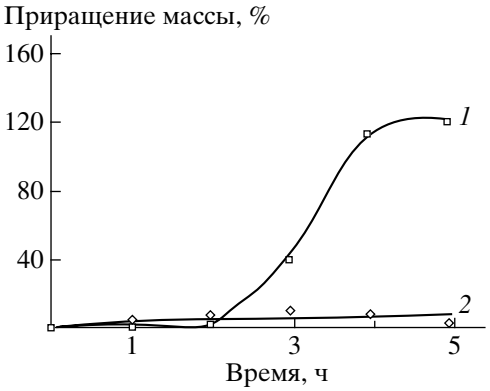


Рис. 2. Приращение массы модифицированного продукта в реакции с ОМА от времени: *1* – смешанный растворитель (2%-ный раствор уксусной кислоты–метанол = 1 : 1); *2* – кислый водный раствор. $T = 50$°C.

Для сравнения был проведен синтез в водном растворе уксусной кислоты (рис. 2, кривая *2*). В обоих случаях воспроизводились условия, соответствующие синтезу с максимальной достигнутой степенью замещения ($\nu_X : \nu_{OMA} = 1 : 3$, $T = 50$°C), однако дополнительное присоединение происходит только в смешанном растворителе.

Для полученного продукта со степенью замещения, равной двум, водные растворы кислот приобретают качество плохого растворителя. Соответственно отмечено уменьшение величины $[\eta]$ раствора модифицированного хитозана в 3 раза по сравнению со значением $[\eta]$ для раствора исходного хитозана (рис. 3, кривые *3*, *4*). Следует отметить, что это не связано с разрывом гликозидной связи основной цепи хитозана, поскольку было доказано, что падение ММ хитозана в растворе за время проведения синтеза не превышает 3%. Резкое понижение величины приведенной вязкости можно объяснить сжатием клубка модифицированной макромолекулы за счет гидрофобизирующих свойств углеводородных радикалов.

Превращение первичной аминогруппы хитозана во вторичную сопровождается ее экранированием. Это приводит к уменьшению полиэлектролитного набухания при сильных разбавлениях растворов модифицированного хитозана, что демонстрируют кривые *1* и *2* на рис. 3.

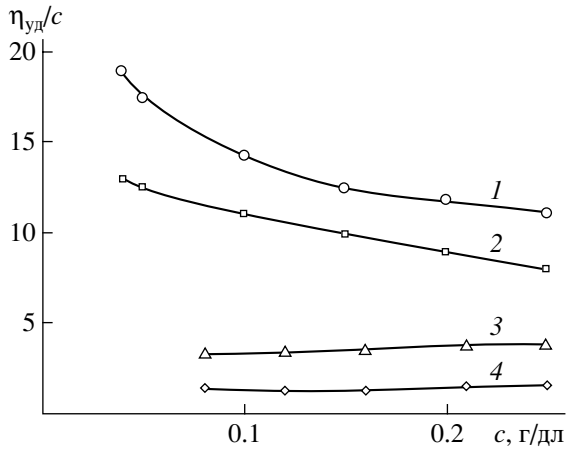


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости растворов от концентрации в них хитозана (*1*, *3*) и модифицированного хитозана (*2*, *4*). Растворитель 0.33 М раствор уксусной кислоты в воде (*1*, *2*) и 0.33 М раствор уксусной кислоты в воде, содержащий 0.3 М NaCl (*3*, *4*). T = 21°C.

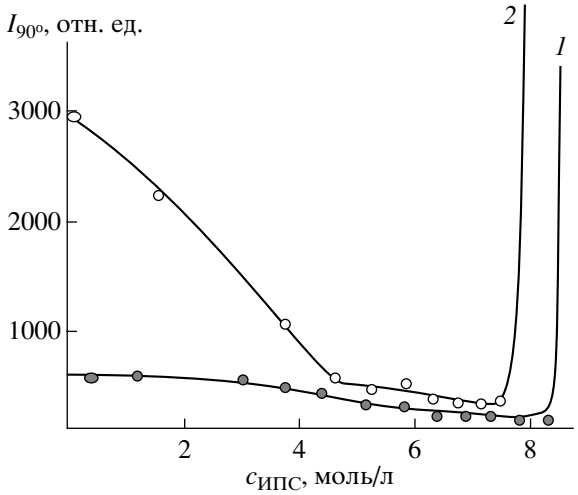
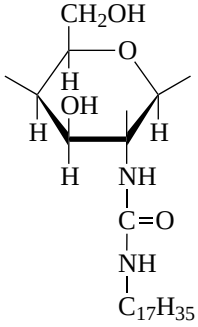


Рис. 4. Зависимость интенсивности рассеяния света от концентрации ИПС, добавленного к 5%-ному раствору хитозана в водном растворе уксусной кислоты (0.33 моль/л) (*1*) и к 5%-ной дисперсии модифицированного хитозана в том же растворителе (*2*).

Растворимость модифицированного хитозана в обычных для хитозана растворителях оказывается ограниченной. Большие количества модифицированного продукта при помещении в подкисленный водный раствор образуют устойчивую дисперсию. Концентрированная дисперсия модифицированного хитозана (5 мас. %) в водном растворе уксусной кислоты оптически менее прозрачна по сравнению с раствором исходного хитозана той же концентрации, что видно на рис. 4. Добавление до 7 моль/л ИПС уменьшает рассеяние до значений, характерных для растворов хитозана. Это позволяет утверждать, что модифицированный хитозан приобретает способность растворяться в водно-органических растворителях.

Таким образом, впервые выполнено модифицирование хитозана по реакции нуклеофильного присоединения к двойной связи непредельных сложных эфиров. Процесс целесообразно проводить ступенчато с постепенной заменой растворителя, что при степени замещения, равной двум, обеспечивает частичную гидрофобизацию макромолекулы.

В работе предпринята попытка введения в звенья хитозана алкильных групп альтернативным способом – через реакцию с гептадецилизоцианатом (**ГДИЦ**). Следует отметить, что известен способ твердофазной модификации хитозана стеариновой кислотой в условиях сдвиговых усилий [8]. Как показали авторы указанной работы, взаимодействие между реагентами в этом случае происходит по ионному механизму. При постановке эксперимента мы основывались на данных [9], свидетельствующих о большей активности изоцианатов в реакциях с аминогруппами, а также гидроксильными группами спиртов по сравнению с водой. ГДИЦ получали перегруппировкой Курциуса из азида [10] стеариновой кислоты нагреванием его раствора в диоксане при 65°C в течение 40 мин. Взаимодействие ГДИЦ с хитозаном наиболее полно происходит в процессе нагревания реакционной смеси при перемешивании до температуры 80°C в течение 4–6 ч. В реакцию вступает до 80% ГДИЦ, что соответствует присоединению 0.8 моля ГДИЦ к 1 молю звеньев хитозана:



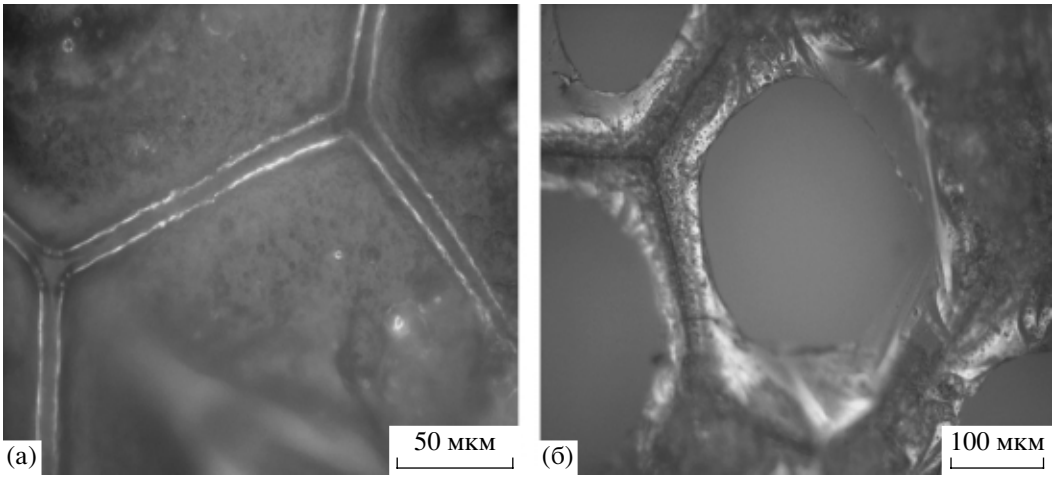


Рис. 5. Микрофотография пленки хитозана, модифицированного гептадецилизоцианатом, сформированной на межфазной границе толуол–водный раствор уксусной кислоты. Увеличение 500 (а) и 200 (б).

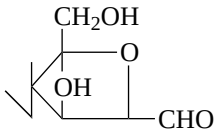
ИК-спектр продукта реакции имеет существенные отличия от спектра исходного хитозана. Падает интенсивность полосы поглощения 1655–1590 $см^{-1}$, отвечающей колебаниям группы NH_2, появляется интенсивная полоса 2860–2940 $см^{-1}$, отнесенная к радикалу $(CH_2)_n$. Парная полоса 3360 и 1480 $см^{-1}$ совпадает с полосами поглощения спектра мочевины [7]. Это позволяет утверждать, что изоцианат реагирует преимущественно с аминогруппой хитозана с образованием замещенной мочевины. Таким образом, в реакциях конденсации непротонированные аминогруппы хитозана также более реакционноспособны, чем гидроксильные.

Продукт конденсации представляет собой тонкодисперсный порошок кремового цвета, легко выделяемый из дисперсии, которая образуется в результате реакции. Уменьшение температуры и (или) времени реакции приводит к образованию трудно анализируемой смеси веществ, различающейся размером частиц твердой фазы. Подобрать растворитель для хитозана, модифицированного радикалом C_{17}, не удалось. Однако замечено, что данные производные концентрируются на границе двух несмешивающихся жидкостей (толуола и водного раствора уксусной кислоты) и влияют на поверхностное натяжение, изменяя форму поверхности раздела. Более того, высокомолекулярное производное хитозана при испарении обоих растворителей образовало пленку с регулярной упорядоченной структурой, формирование которой, по-видимому, может быть связано с ориентированием углеводородных радикалов макромолекул на границе раздела фаз в неполярную жидкость (рис. 5).

Следовательно, введение одного или двух заместителей с углеводородным радикалом C_8 придает хитозану способность растворяться в водно-органических средах, но не обеспечивает его растворимость в органических. Введение углеводородного радикала C_{17} приводит к полной потере растворимости в исследованных растворителях, что отмечают и авторы [8], но придает макромолекуле свойство дифильности. Следует отметить, что растворимость в смешанных растворителях расширяет возможности дальнейшего синтеза.

Использование в синтезе олигомеров заставляет обратить внимание на еще одну возможность модификации, обусловленную появлением в олигомерах новых концевых групп, образующихся при деструкции.

Структура олигомера, получаемого по методу Ван-Слайка без дополнительной обработки восстанавливающими агентами, содержит в качестве концевых группы 2,5-ангидроманнозы [6]:



При определенных концентрациях нитрита натрия наблюдали увеличение вязкости раствора (рис. 6), что, очевидно, связано с образованием разветвленных структур гликана вследствие ре-

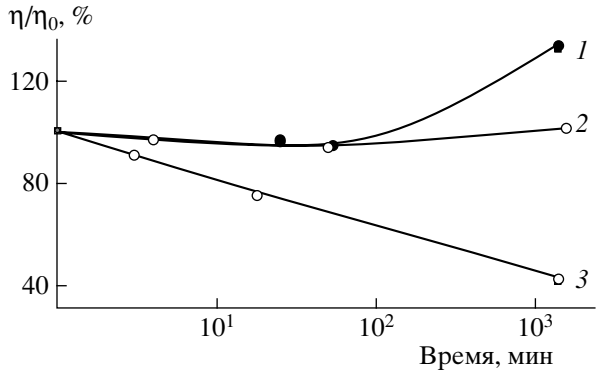


Рис. 6. Изменение во времени вязкости η раствора хитозана (2 мас. % в 2%-ном растворе уксусной кислоты в воде) под действием азотистой кислоты в сравнении с вязкостью исходного раствора η_0. $\nu_X : \nu_{NaNO_2} = 4300$ (*1*), 430 (*2*) и 43 (*3*).

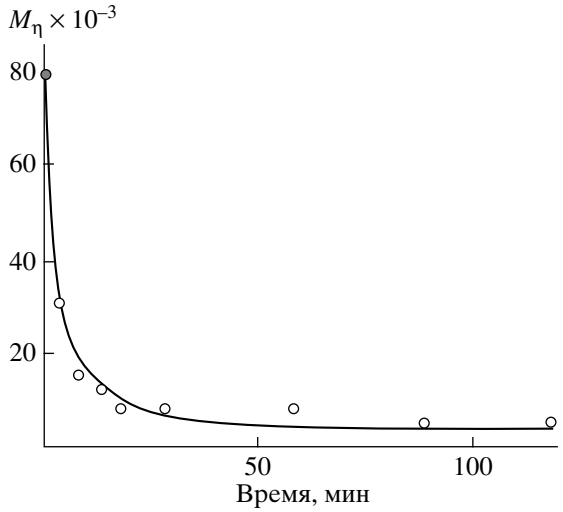
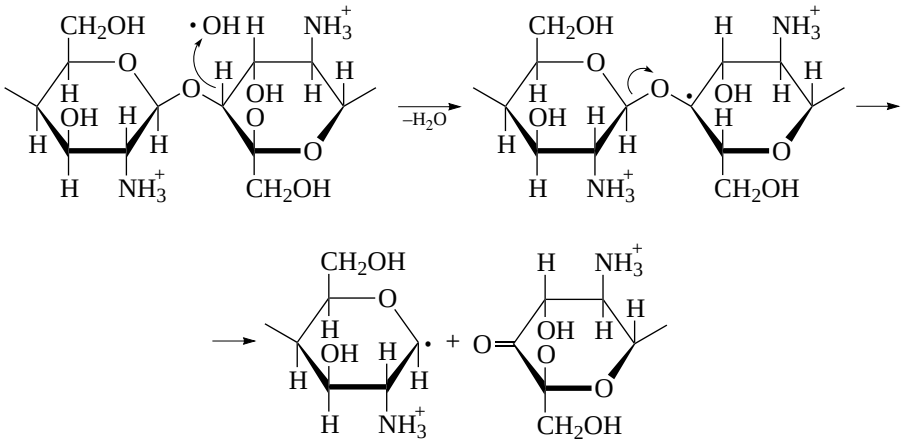


Рис. 7. Изменение ММ хитозана при деструкции его макромолекул в 2%-ном водном растворе уксусной кислоты под действием радикалов окислительно-восстановительной системы пероксид водорода–аскорбиновая кислота.

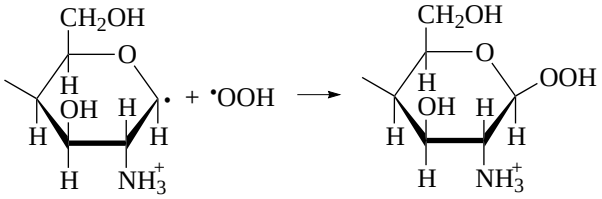
акции между аминогруппами кольца хитозана и альдегидной группой, возникающей при дезаминировании. При больших концентрациях реагента возникновение разветвлений маскируется сильным понижением вязкости за счет интенсивной деструкции. Следует отметить, что добавление деструктированного хитозана к раствору высокомолекулярного хитозана той же концентрации вызывает значительный рост вязкости, что свидетельствует о протекании реакции между ними.

Подтверждение реакционной способности концевых групп олигохитозана получено также в опытах с олигомерами, образующимися при радикальной деструкции хитозана под действием окислительно-восстановительной системы. В данном случае имеет место непрерывное понижение ММ полимера до значений, при которых олигомер становится водорастворимым (рис. 7). Однако выделенный из раствора и высушенный продукт реакции при хранении с течением времени частично теряет растворимость, причем как в воде, так и в водных растворах кислот. Образование нерастворимой фракции также можно объяснить реакциями концевых групп олигохитозана, которые возникают в актах рекомбинации радикалов реакционной системы. В целом указанные процессы могут быть представлены следующим образом.

Инициирование радикального разрыва β-гликановой связи полисахарида происходит с участием радикалов, возникающих при окислении аскорбиновой кислоты пероксидом водорода.



На разных этапах этого сложного процесса возникает целый ряд радикалов и анион-радикалов, таких как $OH^{\bullet}$, $OOH^{\bullet}$, $AA^{-\bullet}$, $AAH^{\bullet}$ (здесь AA и AAH_2 – дегидроаскорбиновая и аскорбиновая кислоты соответственно). Естественно предположить, что перечисленные радикалы могут взаимодействовать с радикалами, возникающими при разрыве β-гликановой связи в хитозане. Так, гидропероксидный радикал может присоединиться к радикалу хитозана, образуя при этом концевую гидропероксидную группу:

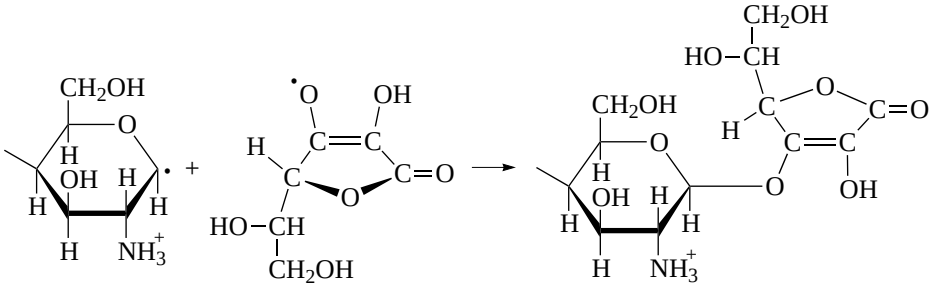


Присутствие гидропероксидных групп выявляли, используя их способность к гомолитическому распаду при повышенных температурах с инициированием полимеризации непредельных мономеров, в нашем случае АН, частично растворимого (7.8 г/100 г H_2O при 20°C) в воде. Экспериментами установлено, что ПАН образуется только в случае нагревания (T = 70°C) раствора АН в присутствии очищенного переосаждением олигохитозана, полученного радикальным разложением. Реакция полимеризации не идет при нагревании раствора АН, содержащего высокомолекулярный хитозан, в растворе олигохитозана с АН, не подвергавшемся термической обработке, а также при нагревании раствора АН в воде при тех же условиях.

Именно пероксидные группы могут быть ответственны за сшивку при хранении. Однако мы не исключали и другую причину, связанную с присоединением фрагментов аскорбиновой кислоты к хитозану. Установлено, что ММ олигохитозанов, полученных в реакциях деградации при фиксированном соотношении хитозан–пероксид водорода, но с увеличением количества аскорбиновой кислоты, падает до достижения эквимольного соотношения реагентов в инициирующей системе. Дальнейшее увеличение количества аскорбиновой кислоты не приводит к изменению молекулярной массы олигохитозана. Однако использование возрастающего количества аскорбиновой кислоты по отношению к пероксиду водорода приводит к непрерывному понижению растворимости сухого продукта (рис. 8).

Параллельно проводили глухой опыт – сравнивали растворимость образцов, подвергнутых отдельно воздействию либо пероксида водорода, либо аскорбиновой кислоты. Растворимость хитозана после взаимодействия с аскорбиновой кислотой в растворе вплоть до превращения ее в дегидроаскорбиновую в присутствии кислорода воздуха оказалась существенно пониженной (на 5–10%). Растворимость хитозана, подвергавшегося воздействию пероксида водорода, уменьшилась незначительно, не более чем на 0.5%.

В случае участия радикалов аскорбиновой и дегидроаскорбиновой кислот в реакции рекомбинации радикала олигохитозана концевая группировка цепи хитозана будет содержать одну или несколько карбонильных групп. Например,



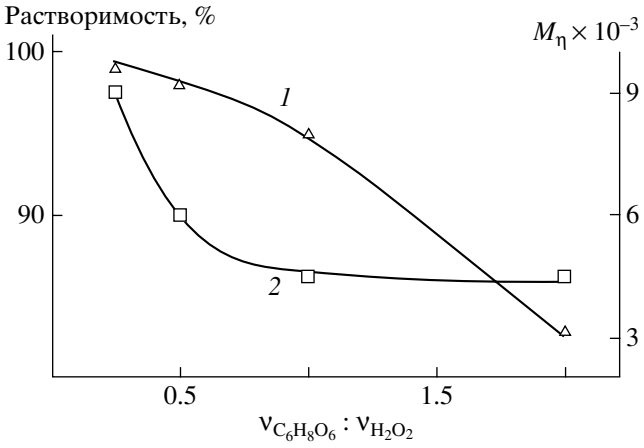


Рис. 8. Изменение растворимости (*1*) и молекулярной массы (*2*) олигохитозанов в зависимости от мольного соотношения аскорбиновой кислоты и пероксида водорода в инициирующей системе.

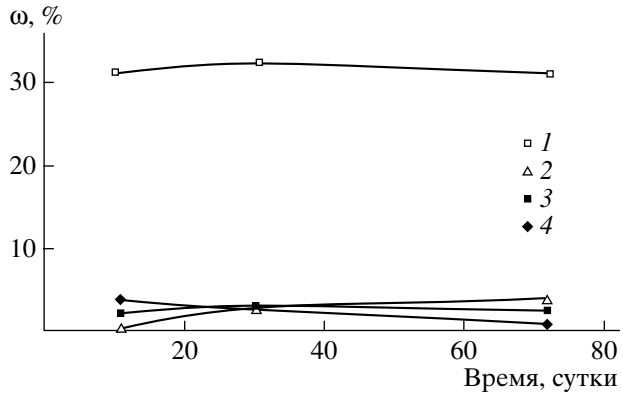
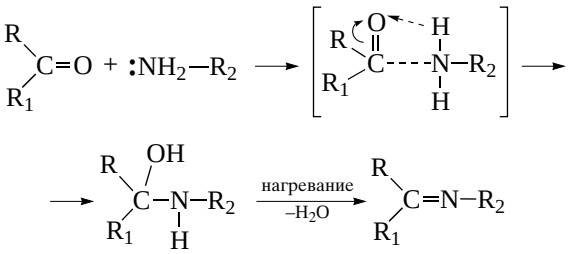


Рис. 9. Зависимость массовой доли ω нерастворимых фракций в олигохитозане от времени его хранения для образцов, обработанных сероводородом (*1*, *2*), и без обработки (*3*, *4*). *2*, *4* – образцы высушены при комнатной температуре; *1*, *3* – высушены при повышенной температуре.

В ИК-спектре олигохитозана имеется двойной пик 1675 и 1660 $см^{-1}$, который отвечает валентным колебаниям C=C с наложением колебаний сопряженной системы связей аскорбиновой кислоты [11].

Известно, что карбонильные группы могут вступать в реакцию Лейкарта с аминогруппами:



Дегидроаскорбиновая кислота, имеющая три карбонильные группы, способна “сшивать” цепи хитозана по аминогруппам в трехмерную пространственную сетку. В растворе хитозана такая реакция маловероятна, поскольку в кислой среде аминогруппа протонирована и не может являться нуклеофильным агентом. Однако высаждение олигохитозана из раствора повышением pH среды (нейтрализацией кислоты-растворителя) снимает это ограничение.

Таким образом, использование аскорбиновой кислоты в составе окислительно-восстановительной системы, интенсивно инициирующей радикальную деградацию хитозана, является наиболее вероятной причиной частичной потери растворимости олигохитозанами при хранении. Но использование именно аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя предпочтительнее по сравнению с обычно применяемыми в окислительно-восстановительных системах ионами переходных металлов, загрязняющих продукт трудно удаляемыми примесями из-за высокой сорбционной способности хитозана.

Для устранения нежелательного действия дегидроаскорбиновой кислоты обрабатывали раствор олигохитозана барботированием газообразного сероводорода, поскольку известно, что дегидроаскорбиновая кислота в этих условиях восстанавливается до аскорбиновой. Результаты, представленные на рис. 9, показывают неэффективность обработки олигохитозана сероводородом. Во-первых, содержание нерастворимых фракций в пределах ошибки гравиметрического способа определения остается неизменным в течение всего времени наблюдения, к тому же олигохитозан, обработанный сероводородом и высушенный при повышенной температуре, оказывается в значительной мере сшитым вследствие нежелательного встраивания серы в молекулу хитозана.

Другим способом восстановления карбонильной группы является реакция оксимирования. Как показал эксперимент, нагревание в течение 6–8 ч раствора олигохитозана с гидроксиламином солянокислым полностью устраняет появление нерастворимых фракций. Однако наиболее раци-

ональным представляется удаление нерастворимых фракций повторным растворением и фильтрацией, поскольку доля нерастворимых примесей в сухом продукте мала и остается постоянной при хранении. Специальными опытами установлено, что при длительном хранении олигохитозана, очищенного от нерастворимых примесей повторным переосаждением спиртом из уксуснокислого раствора, осадка вновь не образуется.

Результаты исследования выявили, что реакции функциональных групп хитозана и олигохитозана с непредельными эфирами и азидами карбоновых кислот эффективны при создании продукта, растворяющегося в смешанных растворителях. Модифицированные молекулы обладают свойствами дифильности и способны ориентироваться на границе двух несмешивающихся жидкостей, отличающихся полярностью.

Вискозиметрическими исследованиями показано, что концевые группы олигохитозана, полученного по реакции Ван-Слайка, проявляют высокую активность в реакции с аминогруппами хитозана, приводя к разветвленному продукту. Концевые группы олигохитозана, образующегося при радикальной деградации под действием окислительно-восстановительной системы, отвечают за появление при высушивании олигохитозана нерастворимых фракций, содержание которых не превышает 3 мас. %. Удаление нерастворимых фракций достигается повторным переосаждением. Показано, что карбонильные группы, возникающие на концах деградированных цепей, вступают в реакцию оксимирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Быкова В.М., Немцев С.В.* // Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / Под ред. Скрябина К.Г., Вихоревой Г.И., Варламова В.П. М.: Наука, 2002. С. 6.
2. *Zong Z., Kimura Y., Takahashi M., Yamane H.* // Polymer. 2000. V. 41. P. 899.
3. *Чернецкий В.Н., Нифантьев Н.Э.* Пат. 96100383/04 Россия. 1997.
4. *Погодина Н.В., Павлов Г.М., Бушин С.В., Мельников А.В., Лысенко Е.Б., Нудьга Л.А., Маршева В.Н., Марченко Г.Н., Цветков В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 232.
5. *Федосеева Е.Н., Смирнова Л.А., Сорокина М.А., Пастухов М.О.* // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 5. С. 857.
6. *Етсуко Накао.* Пат. 4831001/05 Япония. 1990.
7. *Беллами Л.* Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул / Под ред. Пентина Ю.А. М.: Мир, 1971.
8. *Роговина С.З., Вихорева Г.А., Акопова Т.А., Горбачева И.Н., Зеленецкий С.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 941.
9. *Райт П., Камминг А.* Полиуретановые эластомеры / Под ред. Апухтиной Н.П. Л.: Химия, 1973. С. 33.
10. *Тигер Р.П.* // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 5. С. 931.
11. *Девис М., Остин Дж., Патридж Д.* Витамин С. Химия и биохимия. М.: Мир, 1999. С. 51.

Preparation of Alkyl-Containing Derivatives of Chitosan and Its Oligomers in Polymer-Analogous Reactions

E. N. Fedoseeva[a], A. V. Budruev[a], L. A. Smirnova[a], Yu. D. Semchikov[a], and V. B. Fedoseev[b]

[a] Nizhni Novgorod State University, pr. Gagarina 23/2, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

[b] Nizhni Novgorod Branch, Blagonravov Institute of Engineering Science, Russian Academy of Sciences, ul. Belinskogo 85, Nizhni Novgorod, 603024 Russia

e-mail: enfedoseeva@front.ru, vbfedoseev@mailnnov.ru

Abstract—It has been shown that the interaction of chitosan and oligochitosan with unsaturated acrylic esters via the nucleophilic addition mechanism and their condensation with heptadecyl isocyanate yield hydrophobic alkyl-containing derivatives of the above polymers. The method of modification of oligochitosan in reactions via end functional groups is developed.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 8, с. 1471–1479

СИНТЕЗ, ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.64:547.538.141

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ГОМО- И СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ АМИНОВ ПИПЕРИДИНОВОГО ОСНОВАНИЯ И ПЕРОКСИДНОГО ИНИЦИАТОРА[1]

© 2007 г. Е. В. Колякина, В. В. Полянскова, Д. Ф. Гришин

Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета
им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

Поступила в редакцию 22.05.2006 г.
Принята в печать 14.03.2007 г.

Изучены особенности синтеза полистирола, а также статистических и блок-сополимеров стирола с акрилонитрилом и метилметакрилатом в присутствии ряда алициклических аминов. Установлено, что регуляторами роста полимерной цепи являются не только сами амины, но и нитроксильные радикалы, образующиеся in situ в результате окисления аминов пероксидом бензоила, который одновременно выполняет функцию инициатора радикальной полимеризации и окислителя. Показано, что бинарные композиции вторичный амин–пероксид способны наиболее эффективно регулировать кинетические параметры полимеризации и молекулярно-массовые характеристики образующихся макромолекул.

Контролируемая радикальная полимеризация является одним из наиболее перспективных направлений развития синтетической химии высокомолекулярных соединений последнего десятилетия. Указанный подход открыл принципиально новые возможности для управления ростом полимерной цепи и осуществления макромолекулярного дизайна в условиях радикального инициирования [1–6].

В основе ряда процессов контролируемого синтеза макромолекул лежит принцип обратимого ингибирования с участием стабильных радикалов. В качестве регуляторов роста полимерной цепи при полимеризации стирола и его замещенных аналогов наиболее широко используют такие нитроксильные радикалы, как ди-*трет*-бутилнитроксил и 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (**ТЕМПО**) наряду с традиционными инициаторами [3–7].

В основе контроля роста полимерной цепи, а следовательно, и молекулярно-массовых характеристик полимеров, образующихся в присутствии стабильных нитроксильных радикалов, лежит чередование периодов "сна" и "жизни" полимерной цепи:

$$\sim P_m^{\bullet} \xrightarrow{k_p} + \cdot X \underset{k_д}{\overset{k_c}{\rightleftharpoons}} \sim P_m\text{–}X, \qquad (1)$$

где $\sim P_m$ – макрорадикал роста, X – стабильный нитроксильный радикал, $k_д$ – константа скорости диссоциации аддукта [$\sim P_m$–X], k_c – константа скорости рекомбинации нитроксильного и растущего радикалов, k_p – константа скорости роста.

Однако широкие возможности макромолекулярного дизайна, которые открывает псевдоживая радикальная полимеризация, остаются не реализованными на практике из-за ряда недостатков и ограничений при проведении процесса с участием известных нитроксильных радикалов, прежде всего ТЕМПО и его аналогов, а также алкоксиаминов на его основе [3–7]. Среди указанных недостатков – высокая себестоимость и технологическая сложность синтеза регулирующих добавок, низкая скорость полимеризации при от-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32688) и Федеральной целевой научно-технической программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития и техники" (проект 2007-3-1.3-26-01-314).

E-mail: grishin@ichem.unn.ru (Гришин Дмитрий Федорович).

носительно высокой температуре синтеза (как правило, выше 120°C) и ограниченность применения по мономерам.

В этом плане более перспективным подходом к осуществлению контроля роста цепи по механизму обратимого ингибирования является использование нитроксильных радикалов, синтезируемых in situ и имеющих большие стерические и пространственные затруднения, чем ТЕМПО. Примером таких регуляторов могут служить нитроксильные спин-аддукты, образующиеся при взаимодействии макрорадикалов с нитронами и нитрозосоединениями [8–12], а также фосфорсодержащие [13] и некоторые другие пространственно затрудненные нитроксильные радикалы [14]. Такие добавки позволяют проводить контролируемый синтез полимеров в более выгодных кинетических режимах и температурных условиях, максимально приближенных к промышленным.

В настоящей работе в плане развития теоретических основ и практических приложений контролируемого синтеза макромолекул в качестве регуляторов роста полимерной цепи в процессах гомо- и сополимеризации стирола предложено использовать бинарные системы на основе пероксида бензоила и вторичных циклических аминов: 2,2,6,6-тетраметилпиперидина (**ТЕМП**) и 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидина (**ТЕМОП**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Амины (**ТЕМП** и **ТЕМОП**) предоставлены фирмой "Bayer AG". Растворители, амины, инициатор пероксид бензоила, мономеры стирол, ММА и АН очищали по стандартным методикам [15–18]. Физико-химические константы всех использованных соединений соответствуют литературным данным.

Подготовку образцов проводили следующим образом: мономер помещали в стеклянные ампулы, трижды дегазировали, перемораживая ампулы в жидком азоте, и проводили полимеризацию при остаточном давлении 1.3 Па. Контроль кинетики полимеризации осуществляли весовым, дилатометрическим [19] и термографическим методами [20].

Сополимеризацию стирола (M_1) с АН (M_2) исследовали при мольном соотношении мономеров 60 : 40, данное соотношение соответствует азеотропному составу смеси ($r_1 = 0.4 \pm 0.05$ и $r_2 = 0.04 \pm \pm 0.04$ [18]).

ММ полимеров определяли вискозиметрически [21], а также методом ГПХ на установке с набором из пяти стирогелевых колонок с диаметром пор 10^5, 3×10^4, 10^4, 10^3 и 250 Å ("Waters", США) с дифференциальным рефрактометрическим R-403 ("Waters") и УФ-детекторами. Элюентом служил тетрагидрофуран. Для калибровки применяли узкодисперсные ПС-стандарты [22]. ЭПР-исследования осуществляли на приборе АЭ-4700. В качестве эталона для калибровки магнитного поля использовали ионы марганца в кристаллической решетке оксида магния.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [23], в присутствии окислителей первичные и вторичные амины в отличие от третичных могут окисляться с образованием нитроксильных радикалов:

$$\begin{array}{l} RNH_2 \xrightarrow{(O)} [RNHOH] \xrightarrow{(O)} [RN{=}O] \xrightarrow{(O)} RNO_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \downarrow \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad [R_2NO^{\bullet}] \\ R_2NH \xrightarrow{(O)} R_2N{-}O^{\bullet} \quad (X^{\bullet}) \end{array} \qquad (2)$$

Окислителями в реакциях этого типа традиционно служат оксиды некоторых переходных металлов, а также пероксид водорода и некоторые другие окислительные агенты [24–26].

В настоящей работе в качестве окислителей нами предложено использовать органические пероксиды, которые одновременно способны выполнять функцию как радикального инициатора, так и окислительного реагента.

Показано, что введение в полимеризационную систему исследуемых вторичных аминов приводит к вырождению гель-эффекта (рис. 1). При этом ТЕМП оказывает более существенное влияние на общую скорость полимеризации, чем ТЕМОП (рис. 1).

Методом ЭПР получены прямые доказательства образования нитроксильных радикалов в исследуемых полимеризационных системах (стирол–пероксид бензоила–ТЕМП или ТЕМОП). В спектрах зафиксировано образование триплетов

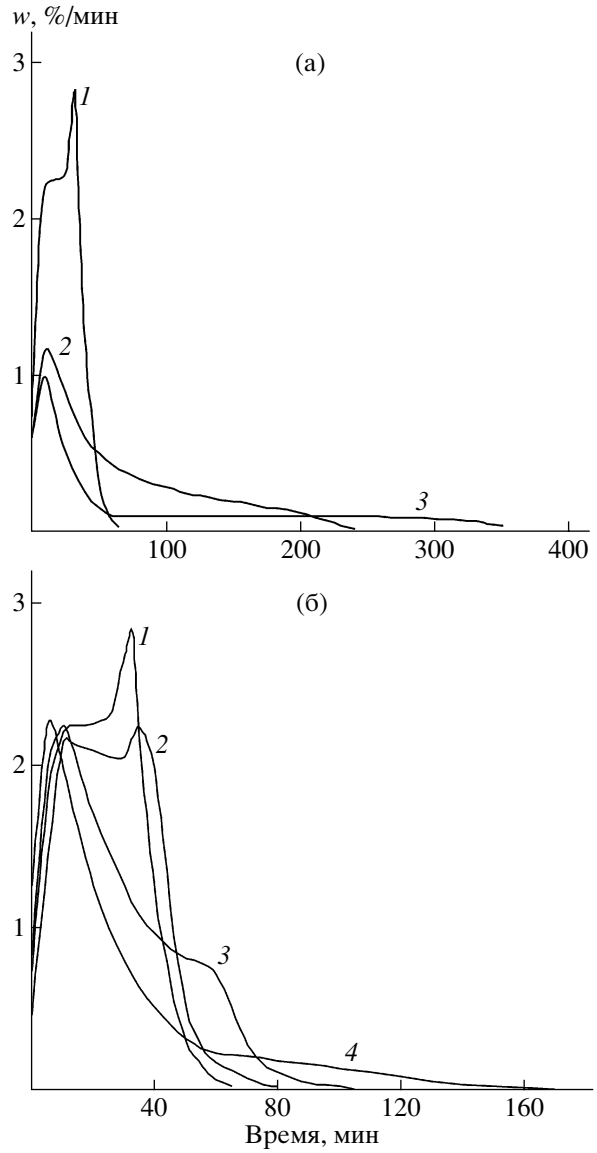


Рис. 1. Дифференциальные кинетические кривые полимеризации стирола в присутствии ТЕМП (а) и ТЕМОП (б) при 100°С. Инициатор 1 мол. % пероксида бензоила, [Амин] = 0 (*1*), 1 (*2*), 2 (*3*) и 4 мол. % (*4*).

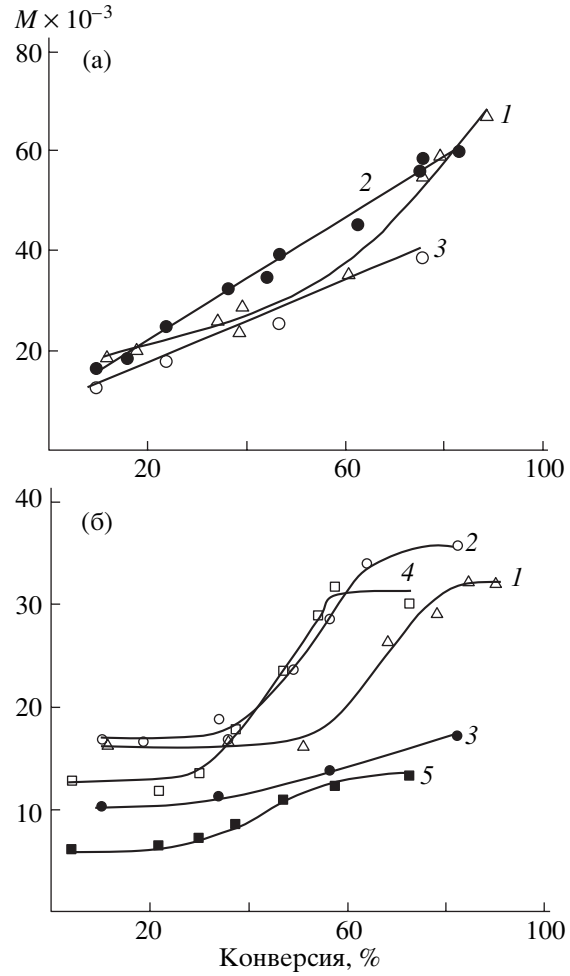


Рис. 2. Зависимость средневязкостной (*1*, *2*, *4*) и среднечисленной (*3*, *5*) молекулярной массы ПС от конверсии. Инициатор 1 мол. % пероксида бензоила. T = 100°С. а: [ТЕМП] = 1 (*1*) и 2 мол. % (*2*, *3*); б: [ТЕМОП] = 0 (*1*), 2 (*2*, *3*) и 4 мол. % (*4*, *5*).

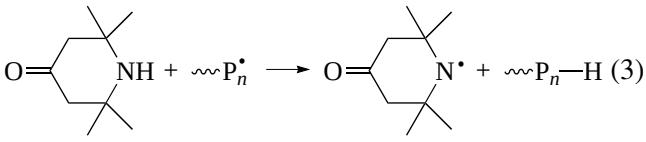
с константами расщепления на атоме азота a_N = 15.5 Гс. Полученные данные позволяют предположить, что образующиеся in situ в результате окисления вторичных аминов пероксидным инициатором стабильные нитроксильные радикалы способны принимать непосредственное участие в стадии роста цепи (схема (1)), влияя и на кинетические параметры полимеризации, и на молекулярно-массовые характеристики полимеров.

Основные молекулярно-массовые характеристики ПС, синтезированного в присутствии ТЕМП и ТЕМОП, представлены в табл. 1. На рис. 2 приведены зависимости от конверсии средневязкостной и среднечисленной молекулярной массы ПС. Как видно, при введении в полимеризационную систему ТЕМП (2 мол. %) наблюдается линейный рост ММ с конверсией, что является одним из признаков контролируемой радикальной полимеризации. Однако полидисперсность образцов ПС, полученных в присутствии ТЕМП, сравнительно высока и заметно возрастает в ходе процесса. Вероятно, такое увеличение коэффициентов полидисперсности в процессе полимеризации связано с участием амина в ряде побочных реакций (передаче цепи, индуцированном разложении пероксида и др.).

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики ПС, синтезированного в присутствии аминов (инициатор 1 мол. % пероксида бензоила)

T, °C	Амин (мол. %)	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
100	–	91	20	41	2.1
100	ТЕМП (2)	10	13	19	1.5
		24	18	28	1.6
		47	25	42	1.7
		76	38	65	1.7
120	ТЕМП (2)	14	11	19	1.7
		23	14	25	1.8
		54	28	56	2.0
		74	33	72	2.2
130	ТЕМП (2)	13	6	9	1.5
		24	15	24	1.6
		55	25	52	2.1
		73	28	62	2.2
100	ТЕМОП (2)	10	10	15	1.5
		34	11	17	1.5
		56	14	24	1.7
		82	17	39	2.3
100	ТЕМОП (4)	4	7	12	1.7
		37	9	15	1.7
		54	12	27	2.3
		73	12	28	2.3

При введении в систему ТЕМОП зависимость ММ и полидисперсности от конверсии носит классический характер, как и в присутствии традиционных инициаторов (табл. 1, рис. 2б). Отсутствие влияния ТЕМОП на кинетические параметры полимеризации и молекулярно-массовые характеристики макромолекул, вероятно, обусловлено его участием в ряде конкурирующих реакций. Так, известно [26], что при синтезе нитроксильных радикалов путем окисления аминов, содержащих в своем составе функциональные группы, стандартные условия и окислители неприемлемы. В данном случае окисление может сопровождаться побочными процессами по функциональной группе, приводящими к образованию радикалов иного строения и состава, либо нерадикальных продуктов. Вырождение гель-эффекта в присутствии ТЕМОП (рис. 1б), вероятно, обусловлено реакцией передачи цепи на амин благодаря наличию у последнего подвижного водорода при атоме азота.



Подавление гель-эффекта за счет введения передатчиков цепи является известным методом регулирования кинетических параметров полимеризации [21].

Молекулярно-массовое распределение ПС, синтезированного в присутствии ТЕМП и ТЕМОП, представлено на рис. 3. Как видно, при введении ТЕМП в отличие от ТЕМОП мода с увеличением степени конверсии последовательно сдвигается в область более высокомолекулярных продуктов, что свидетельствует о постоянном росте молекулярной массы ПС в процесс полимеризации.

Таким образом, образующиеся в системе вторичный амин–пероксид бензоила нитроксильные радикалы способны регулировать кинетические

параметры и молекулярно-массовые характеристики полимеров. Вместе с тем следует отметить, что полидисперсность образцов, синтезированных в присутствии ТЕМП и особенно ТЕМОП, достаточно высокая, причем отношение M_w/M_n возрастает в ходе процесса полимеризации с повышением конверсии (табл. 1). Такое увеличение коэффициентов полидисперсности, вероятно, обусловлено протеканием ряда побочных процессов. Как уже отмечено выше, амины могут служить не только источниками стабильных нитроксильных радикалов (реакция (2)), но и выступать в качестве передатчика цепи (реакция (3)) благодаря наличию подвижного атома водорода при атоме азота [18].

Кроме того, известно [27], что третичные амины способны взаимодействовать с пероксидами по реакции одноэлектронного переноса, существенно ускоряя их гомолитический распад. Аналогичная реакция характерна и для вторичных аминов. В частности, как следует из данных, полученных при температуре 60°C (табл. 2), добавки вторичных аминов приводят к некоторому повышению начальной скорости полимеризации стирола в присутствии пероксидного инициатора. Дополнительное радикалообразование в системе и связанное с этим возрастание скорости полимеризации в конечном итоге также будет приводить к нежелательному увеличению полидисперсности.

Влияние температуры на полимеризацию стирола было исследовано на примере ТЕМП как более эффективного регулятора роста цепи.

Установлено, что при повышении температуры до 120 и 130°C добавки ТЕМП оказывают аналогичное влияние на кинетические параметры полимеризации стирола и молекулярно-массовые характеристики полимера, что и при 100°C (рис. 4 и 5). При этом, как и ожидалось, с увеличением температуры общая скорость полимеризации стирола в присутствии ТЕМП возрастает (рис. 4).

В меньшей степени температурный режим полимеризации сказывается на значениях средневязкостных и среднечисленных ММ полимера. В данном случае также наблюдается линейное увеличение ММ с конверсией (рис. 5, табл. 1). Однако полидисперсность образцов ПС в ходе полимеризации возрастает (табл. 1). При этом увеличение коэффициентов полидисперсности с

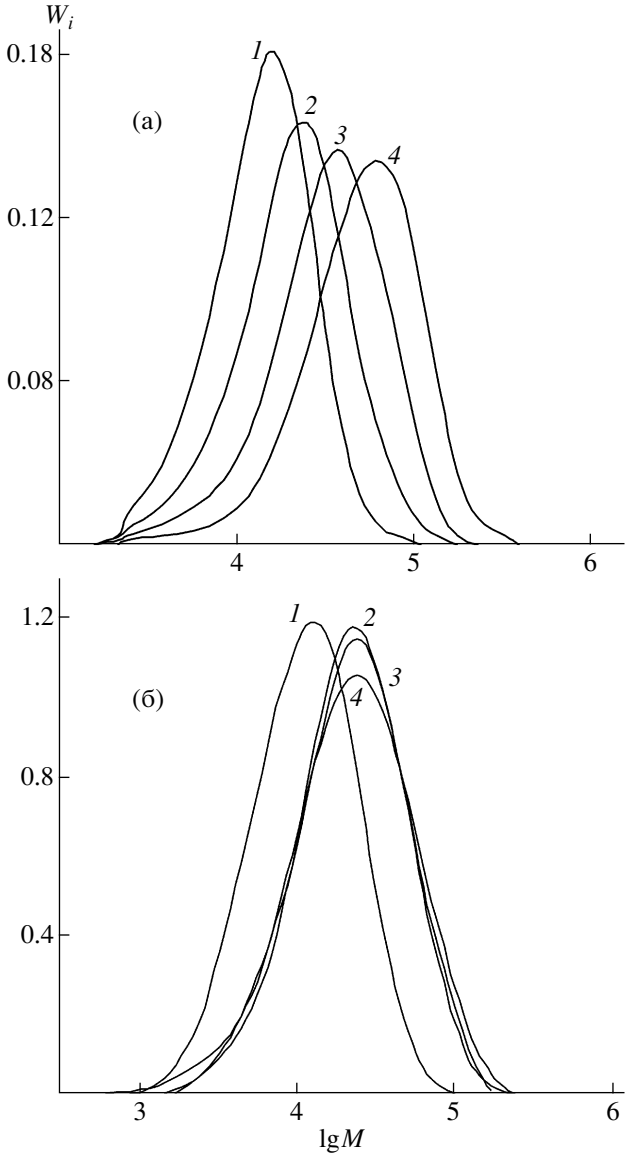


Рис. 3. ММР образцов ПС, синтезированных при 100°C в присутствии 2 мол.% ТЕМП (а) и 4 мол. % ТЕМОП (б). Инициатор 1 мол. % пероксида бензоила; конверсия, %: а – 10 (*1*), 24 (*2*), 47 (*3*) и 76 (*4*); б – 4 (*1*), 45 (*2*), 54 (*3*) и 73 (*4*).

повышением температуры полимеризации становится более ощутимым, что свидетельствует о существенном вкладе побочных реакций в высокотемпературном интервале.

С целью доказательства "псевдоживого" характера полимеризации в присутствии вторичных аминов нами был осуществлен синтез блок сополимеров ПС–ПММА на основе ПС-макроинициаторов, полученных при 100°C в присутствии 2 мол. % ТЕМП и 1.0 мол. % пероксида бензоила.

Таблица 2. Начальная скорость полимеризации стирола при 60°C в присутствии аминов (инициатор 1 мол. % пероксида бензоила)

Амин	[Амин], мол. %	$w_0 \times 10^4$, моль/л с
–	–	1.2
ТЕМП	1	2.2
	2	2.2
ТЕМОП	1	1.2
	2	1.4

Молекулярно-массовые характеристики макроинициаторов на основе ПС различной конверсии представлены в табл. 3. Синтез макроинициаторов проводили с таким расчетом, чтобы пероксид бензоила, имеющийся в системе, практически весь исчерпался ($\tau_{1/2}$ = 25 мин при 100°C), далее образовавшийся макроинициатор лиофильно высушивали от остатков стирола и прибавляли к ММА. Смесь ПС с ММА выдерживали при 100°C около 150 ч. Следует отметить, что при использовании макроинициатора ПС полимеризация ММА не протекает до глубокой конверсии, т.е. процесс блок-сополимеризации реализуется в затухающем режиме.

Из полученных таким образом образцов методом последовательной селективной экстракции отделяли блок-сополимеры от гомополимеров ПС и ПММА, образующихся в ходе синтеза наряду с блок-сополимерами. При этом использовали θ-растворители: циклогексан и ацетонитрил для ПС и ПММА соответственно. Полноту удаления гомополимеров регистрировали методом ИК-спектроскопии. Результаты представлены в табл. 3. Основным продуктом является сополимер, однако велика доля неактивного ПС и ПММА, что свидетельствует о существенном вкладе реакции спонтанного инициирования как при получении макроинициатора ПС в присутствии ТЕМП, так и при блок-сополимеризации.

Основные молекулярно-массовые характеристики блок-сополимеров приведены в табл. 3 и на рис. 6. Как видно, ММ образцов возрастают по сравнению с ММ первоначально полученного макроинициатора. Однако следует отметить, что синтезированные блок-сополимеры характеризуются достаточно широкой полидисперсностью.

Кривые ММР (рис. 6), записанные с рефрактометрическим и УФ-детектором, для образцов, полученных в присутствии ТЕМП, имеют одинако-

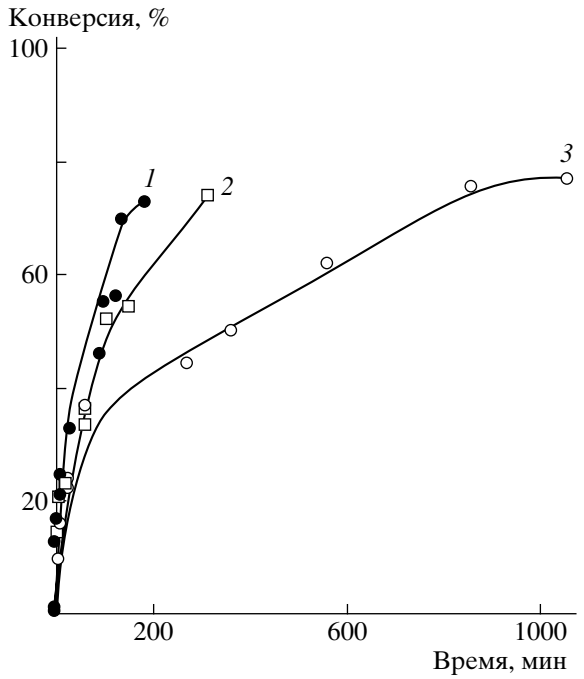


Рис. 4. Интегральные кривые полимеризации стирола по данным весового метода. Инициатор 1 мол. % пероксида бензоила, [ТЕМП] = 2 мол. %. T = 100 (*1*), 120 (*2*) и 130°C (*3*).

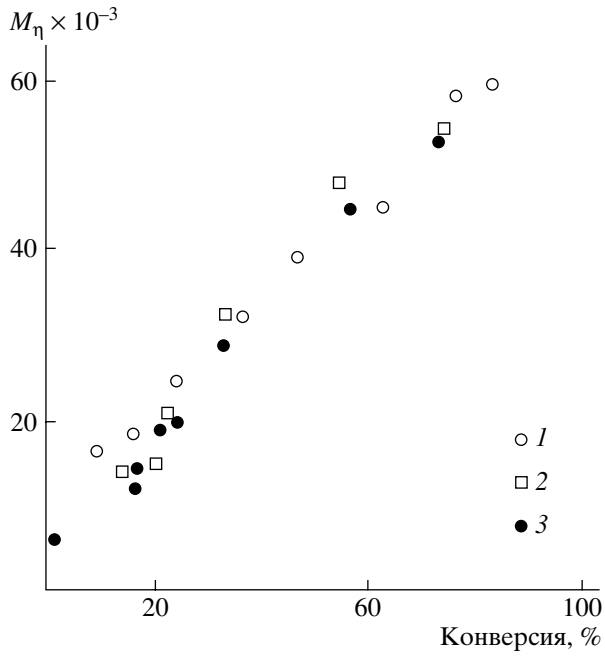


Рис. 5. Зависимость средневязкостной молекулярной массы ПС от конверсии. Инициатор 1 мол. % пероксида бензоила, [ТЕМП] = 2 мол. %. T = 100 (*1*), 120 (*2*) и 130°C (*3*).

Таблица 3. Результаты блок-сополимеризации при 100°C в системах ПС-макроинициатор–ММА

Макро-инициатор	Конверсия, %	Содержание в продукте полимеризации, мас. %			$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Доля звеньев ПС в блок-сополимере, мас. %
		гомо-ПС	гомо-ПММА	блок-сополимера			
ПС-17000	11	30	4	66	22	1.9	77
ПС-31500	10	15	12	73	39	2.2	90

вую форму. Это указывает на то, что стирол входит в состав всех молекул полимера и содержание его пропорционально степени полимеризации.

Хотя блок-сополимеризация протекает несколько сложнее, чем гомополимеризация, очевидно, что молекулы ПС, синтезированные при введении ТЕМП, остаются активными и способными к инициированию полимеризации ММА с образованием блок-сополимеров.

Представилось интересным исследовать влияние вторичных циклических аминов на примере ТЕМП на процесс статистической сополимеризации.

Установлено, что в случае сополимеризации стирола с АН в азеотропных условиях, инициируемой пероксидом бензоила, амины пиперидинового основания в качестве регуляторов роста цепи менее эффективны, чем для гомополимеризации стирола. Так, существенное влияние ТЕМП на кинетические закономерности сополимеризации наблюдается при сравнительно высоких концентрациях ТЕМП (рис. 6). В меньшей степени ТЕМП влияет на молекулярно-массовые характеристики образующихся сополимеров (рис. 7 и 8). Представленные данные свидетельствуют о том, что коэффициенты полидисперсности сополимеров значительно возрастают с увеличением конверсии от 1.6 до 3.9 (рис. 9). Это указывает на то, что сополимеризация стирола с АН в присутствии бинарной системы ТЕМП–пероксид бензоила протекает в обычном (неконтролируемом) режиме.

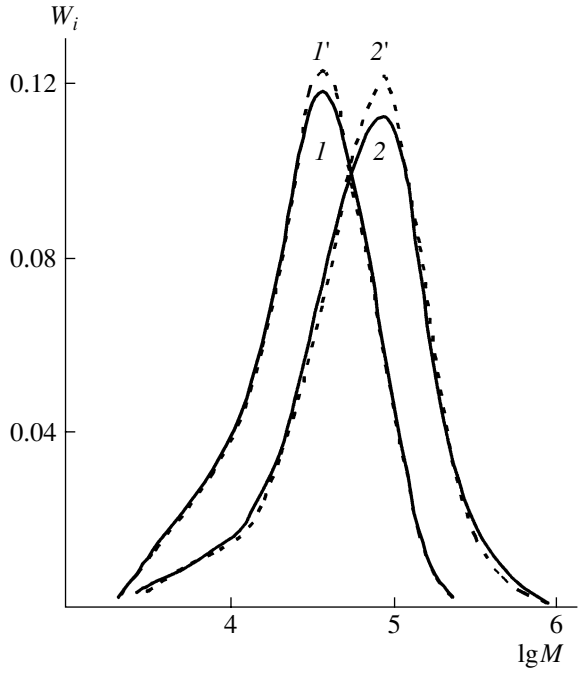


Рис. 6. ММР образцов блок-сополимеров ПС–ПММА, синтезированных при 100°C на макроинициаторах ПС-17000 (*1*, *1'*) и ПС-31500 (*2*, *2'*). Кривые *1* и *2* получены с рефрактометрическим детектором, кривые *1'* и *2'* – с УФ-детектором.

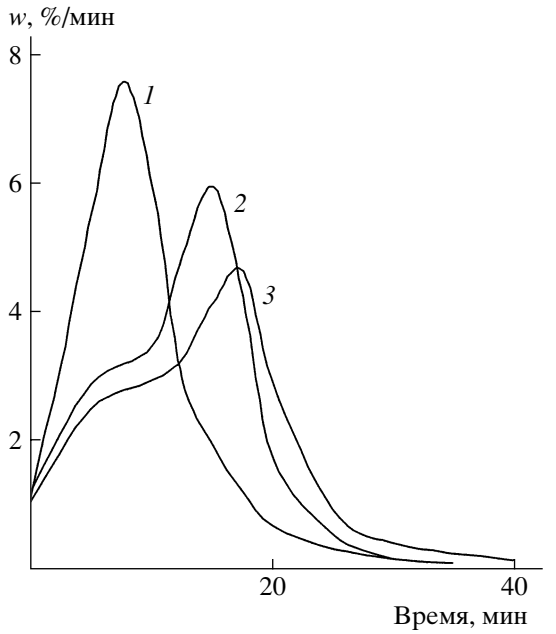


Рис. 7. Дифференциальные кинетические кривые сополимеризации стирола с АН при 100°C. Инициатор 0.4 мол. % пероксида бензоила. [ТЕМП] = 0 (*1*), 0.4 (*2*) и 0.8 мол. % (*3*).

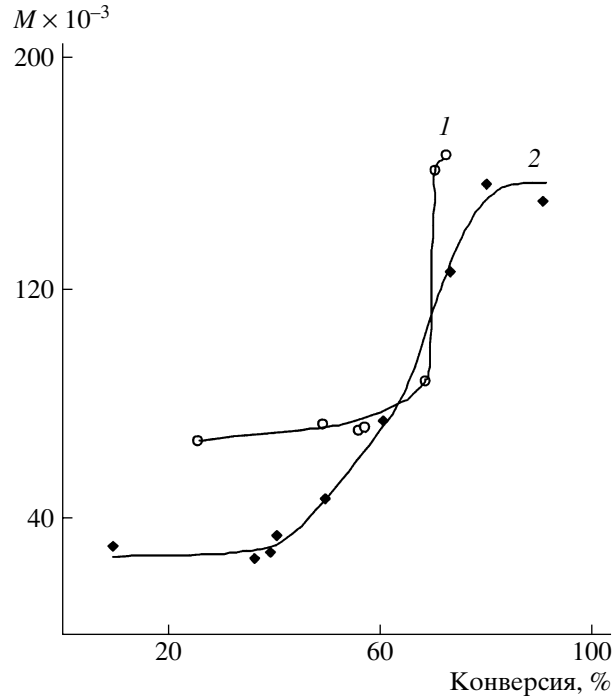


Рис. 8. Зависимость средневязкостной ММ сополимеров стирола с АН от конверсии. Инициатор 0.4 мол. % пероксида бензоила. T = 100°C, [ТЕМП] = 0 (*1*) и 0.8 мол. % (*2*).

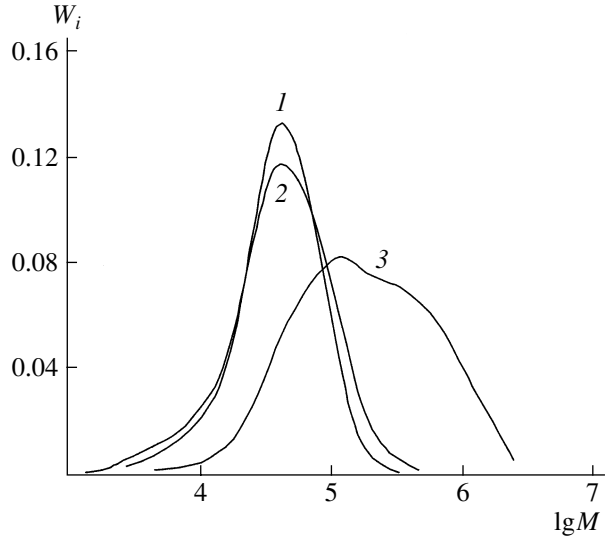


Рис. 9. ММР образцов сополимеров стирола с АН, синтезированных при 100°C в присутствии 0.8 мол. % ТЕМП. Инициатор 0.4 мол. % пероксида бензоила. Конверсия 9 (*1*), 36 (*2*) и 80% (*3*); M_w/M_n = 1.6 (*1*), 2.1 (*2*) и 3.9 (*3*).

Таким образом, нами показано, что бинарные системы на основе вторичных алициклических аминов с пероксидом бензоила могут регулировать процесс гомополимеризации стирола, но в меньшей степени влияют на стадию роста цепи при сополимеризации его с АН. При этом следует отметить, что наилучший контроль роста полимерной цепи при полимеризации стирола наблюдается в случае применения вторичного амина пиперидинового основания ТЕМП как прекурсора ТЕМПО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rizzardo E., Solomon D., Cacioli P.* Eur. pat. 135280 // Chem. Abstrs. 1985. V. 102. P. 221335.
2. *Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 486.
3. *Hawker C.J., Bosman A.W., Harth E.* // Chem. Rew. 2001. № 101. P. 3661.
4. *Заремский М.Ю., Голубев В.Б.* // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1689.
5. *Якиманский А.В.* // Высокомолек. соед. С. 2005. Т. 47. № 7. С. 1241.
6. *Kamigaito M., Ando T., Sawamoto M.* // Chem. Revs. 2001. V. 101. № 12. P. 3689.
7. *Заремский М.Ю., Орлова А.П., Гарина Е.С., Оленин А.В., Лачинов М.Б., Голубев В.Б.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 6. С. 871.
8. *Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Колякина Е.В.* // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 5. С. 634.
9. *Grishin D.F., Semyonycheva L.L., Kolyakina E.V.* // Mendeleev Commun. 1999. № 6. P. 250.
10. *Catala J.-M., Jausset S.. Lamps J.-P.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 25. P. 8654.
11. *Павловская М.В., Колякина Е.В., Полянскова В.В., Семенычева Л.Л., Гришин Д.Ф.* // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 11. С. 1905.
12. *Detrembleur C., Sciannamea V., Koulic C., Claes M., Hoebeke M., Jerome R.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 19. P. 7214.
13. *Benoit D., Grimaldi S., Robin S., Finet J.P., Tordo P., Gnanou Y.* // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 25. P. 5929.
14. *Miura Y., Nakamura N., Taniguchi I.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 3. P. 447.
15. Свойства органических соединений / Под ред. Потехина А.А. Л.: Химия, 1984.
16. Синтезы органических препаратов / Под ред. Казанского Б.А. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. Т. 2.

17. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1.

18. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.

19. *Емельянов Д.Н., Панова Г.Д., Рябов А.В.* Практикум по методам исследования высокомолекулярных соединений. Горький: Горьковский гос. ун-т, 1963.

20. *Арулин В.И., Ефимов Л.И.* // Тр. по химии и химической технологии. Горький: Горьковский гос. ун-т, 1970. Вып. 2. С. 74.

21. *Оудиан Дж.* Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974.

22. *Рафиков С.Р., Павлов С.А., Твердохлебова И.И.* Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1963.

23. *Беленький Б.Г., Виленчик Л.З.* Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978.

24. *Розанцев Э.Г., Шолле В.Д.* Органическая химия свободных радикалов. М.: Химия, 1979.

25. *Feldman A. M., Hoffman A.K.* Пат. 1360030 Франция. 1964.

26. *Розанцев Э.Г.* Свободные иминоксильные радикалы. М.: Химия, 1970.

27. *Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И.* Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов. М.: Наука, 1972.

Specifics of Synthesis of Styrene Homo- and Copolymers in the Presence of Piperidine-Base Amines and Peroxide Initiator

E. V. Kolyakina, V. V. Polyanskova, and D. F. Grishin

Research Institute of Chemistry, Nizhni Novgorod State University, pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

e-mail: grishin@ichem.unn.ru

Abstract—The specific features of synthesis of polystyrene, as well as random and block styrene–acrylonitrile and styrene–methyl methacrylate copolymers, in the presence of some alicyclic amines were studied. It was found that chain length regulators are not only amines themselves, but also nitroxyl radicals formed in situ as a result of oxidation of amines by benzoyl peroxide, which acts simultaneously as the initiator of radical polymerization and oxidant. It was shown that secondary amine–peroxide binary compositions are able to control most effectively the kinetic parameters of polymerization and the molecular-mass characteristics of formed macromolecules.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 8, с. 1480–1493

СИНТЕЗ, ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541(64+515):542.952

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕТАКРИЛАТОВ[1]

© 2007 г. С. В. Курмаз, В. П. Грачев, И. С. Кочнева, Е. О. Перепелицина, Г. А. Эстрина

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

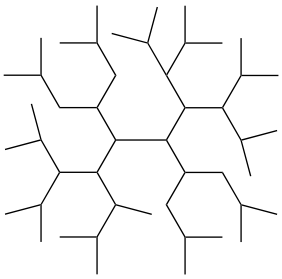
Поступила в редакцию 13.07.2006 г.
Принята в печать 02.03.2007 г.

Найдены оптимальные соотношения метакрилат–разветвляющий агент–регулятор роста цепей, позволяющие синтезировать разветвленные полиметакрилаты методом трехмерной радикальной сополимеризации в режиме обычной или каталитической передачи цепи. Установлены зависимости между ММ характеристиками сополимеров, содержанием в них непрореагировавших связей C=C и составом исходной мономерной смеси, строением разветвляющего агента и регулятора роста полимерных цепей. Исследованы реологические свойства разветвленных сополимеров ММА. Показано, что для них характерна более слабая зависимость приведенной вязкости от концентрации полимера в растворе по сравнению с линейным ПММА. Установлено, что диффузионно-сорбционные свойства разветвленных полиметакрилатов определяются содержанием в них разветвляющего агента.

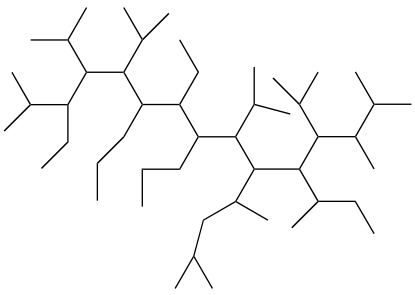
ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия наблюдается устойчивый интерес исследователей к классу так называемых разветвленных и гиперразветвленных полимеров [1–7]. Подобно дендримерам они обладают уникальными свойствами: высокой растворимостью в различных органических средах, низкими значениями характеристической вязкости [η] по сравнению с линейными полимерами близкой ММ, слабой чувствительностью приведенной вязкости к изменению концентрации полимера в растворе, термодинамической совместимостью с полимерами другой химической природы, высокой сорбционной способностью в совокупности со способностью транспортировать низкомолекулярные вещества [1–7]. Причиной необычных свойств разветвленных и гиперразветвленных полимеров является особая топологическая структура, характеризующаяся высокой концентрацией концевых цепей и узлов ветвления в периферическом слое (“shell”) и в сердцевине (“core”) макромолекулы.

Ниже схематически представлена архитектура дендримеров (а) и разветвленных полимеров (б).



(а)



(б)

Дендримеры представляют собой монодисперсные макромолекулярные структуры с регулярной архитектурой и степенью разветвления ~100% [4, 5]. Их получают многостадийным способом, используя реакции поликонденсации мономеров типа AB_x (A и B – взаимодействующие друг с другом функциональные группы, при этом одноименные группы не реагируют между собой,

[1] Авторы посвящают эту работу светлой памяти Геннадия Владимировича Королева.

E-mail: skurmaz@icp.ac.ru (Курмаз Светлана Викторовна).

а $x \geq 2$) [4], что приводит к значительным временным затратам и увеличению их стоимости.

Разветвленные и гиперразветвленные полимеры, синтезируемые одностадийно путем полимеризации соответствующих мономеров, представляют собой полидисперсные макромолекулярные структуры с нерегулярной архитектурой, степень разветвления в которых не превышает 50% [3, 5]. Молекулярная структура таких полимеров представлена линейными, разветвленными и концевыми звеньями. Они могут быть получены по механизму как ступенчатого полиприсоединения (поликонденсация) мономеров типа AB_x [1, 5, 6], так и инициированного цепного полиприсоединения (трехмерная радикальная полимеризация) [3, 5, 7]. Последнее обстоятельство делает возможным использовать обычные моно- и мультифункциональные мономеры, содержащие связи C=C, для синтеза разветвленных и гиперразветвленных полимеров широкого ассортимента. В этом случае разветвленная архитектура растущей макромолекулы возникает в результате участия в реакции сополимеризации "подвешенных" связей C=C мультифункционального сомономера – разветвляющего агента.

В работах [8–12] было предложено синтезировать разветвленные полимеры путем радикальной сополимеризации ММА с мультифункциональными мономерами, содержащими две и более связи C=C, в присутствии обычных агентов передачи цепи, например додекантиола, чтобы подавить процессы сшивания и избежать образование нерастворимого макрогеля. Тиолы ограничивают рост макромолекул вследствие реакции передачи цепи:

$$R_n^{\bullet} + RSH \longrightarrow R_nH + RS^{\bullet}$$

$$RS^{\bullet} + M \longrightarrow RSR_n^{\bullet}$$

Поскольку константа передачи цепи тиолов на метакрильный радикал имеет сравнительно низкое значение ($C_s = 0.6$) [9], для подавления реакций внутри- и межмолекулярного сшивания требуются высокие концентрации последнего, соизмеримые с концентрацией разветвляющего агента. Методами элементного анализа и ЯМР ^{1}H было показано [10], что существует хорошая корреляция между расчетным содержанием агента передачи цепи (в предположении о 100%-ном его расходе) в полимере и экспериментальными значениями.

В работе [13] была показана высокая эффективность трехмерной радикальной полимеризации диметакрилатов в присутствии катализатора передачи цепи – порфирина кобальта (II) (**Co(II)П**) для получения разветвленных полимеров. Обрыв полимерных цепей происходит вследствие реакции катализа передачи цепи в соответствии с известной схемой [14]:

$$R_n^{\bullet} + Co(II)П \longrightarrow Z_n^{=} + HCo(III)П$$

$$HCo(III)П + M \longrightarrow Co(II)П + R_1^{\bullet},$$

где $R_n^{\bullet}$, $R_1^{\bullet}$ – растущий полимерный и мономерный радикалы, M – мономер, HCo(III)П – гидрид, $Z_n^{=}$ – олигомер или полимер с концевой двойной связью. Различие в механизме обрыва полимерных цепей и значениях константы обычной и каталитической передачи цепи ($C_s = 2.4 \times 10^3$ для Co(II)П или $C_s = 30 \times 10^3$ для *бис*-[(дифторборил)диметилглиоксимато]кобальта(II) – одного из самых эффективных катализаторов передачи цепи [14]) позволяет существенно снизить концентрацию катализатора передачи цепи, необходимую для подавления реакций сшивания.

Цель настоящей работы – получение разветвленных полиметакрилатов широкого ассортимента с помощью одностадийного высокоэффективного метода, основанного на процессах трехмерной радикальной сополимеризации ММА и (или) его производных, содержащих различные типы функциональных групп (гидроксильные, объемистые алкильные заместители в боковой цепи, карбоксильные и другие), с диметакрилатами этилен- и триэтиленгликоля (**ДМЭГ**, **ДМТЭГ**) в присутствии агентов обычной (1-декантиол (**ДТ**)) или каталитической (Co(II)П) передачи цепи, их характеризации с помощью различных физико-химических методов (эксклюзионная хроматография, ИК-спектроскопия), а также исследование диффузионно-сорбционных и реологических свойств сополимеров на основе ММА, данные о которых в литературе практически отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры ММА, бутилметакрилат (**БМА**), лаурилметакрилат (**ЛМА**), глицидилметакрилат (**ГМА**), метакриловая кислота (**МАК**), 2-гидроксиэтилметакрилат (**ГЭМА**), ДМЭГ, ДМТЭГ и растворитель толуол использовали без очистки. Сополимеризацию проводили в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником и термометром, в токе аргона в течение 5.5 ч при 80°C в термостате. Содержание реакционной смеси в толуоле составляло ~20 мас. %. Инициатором служил ДАК (2×10^{-2} моль/л).

Регуляторами роста полимерных цепей служили ДТ или Co(II)П, концентрацию которых варьировали в широких пределах. Содержание ДМЭГ равно 1, 2, 5, 12, 15 и 21 мол. % по отношению к ММА. Соотношение ДМЭГ : ДТ в реакционных системах сохранялось ≥1. В реакционной системе ММА–ДМТЭГ–ДТ содержание ДМТЭГ составляло 5, 12 и 21 мол. %, и соотношение ДМТЭГ : ДТ сохранялось эквимольным. Для получения разветвленных сополимеров с различными типами функциональных групп использовали производные ММА – БМА, ЛМА, ГМА, ГЭМА и МАК. Содержание ДМЭГ и ДТ составляло 12 мол. % по отношению к метакрилатам. После окончания реакции сополимеры выделяли путем высаждения в 10-кратный избыток гексана или петролейного эфира, фильтровали и сушили на воздухе до постоянной массы.

Методом прецизионной изотермической калориметрии на приборе ДАК-1-1 исследовали кинетику сополимеризации реакционных смесей ММА–ДМЭГ в толуоле в отсутствие и в присутствии ДТ в стеклянных ампулах, запаянных под вакуумом после многократного замораживания и размораживания реакционной смеси. Расчет конверсии связей C=C и приведенной скорости (со)полимеризации $w/[M]$ описан в работе [15].

Для идентификации разветвленной структуры сополимеров используют, как правило, ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{13}C [16], что позволяет точно определить их состав и степень разветвления в зависимости от условий синтеза (содержание и строение разветвляющего агента, регулятора роста полимерных цепей). Вместе с тем в качестве упрощенного теста для подтверждения разветвленной структуры сополимеров можно успешно применять вискозиметрию. Результаты измерения реологических свойств синтезированных сополимеров и сравнение их со свойствами линейных аналогов, имеющих близкую ММ, позволяют сделать косвенный вывод об их архитектуре. Следует отметить, что экспериментальные данные по реологическим свойствам разветвленных и гиперразветвленных полимеров, полученных радикальной полимеризацией, весьма ограничены. Причиной этого является их структурная неоднородность вследствие статистической природы радикальных процессов, что делает сложным получение надежных экспериментальных данных.

С помощью вискозиметра Уббелоде (время истечения $t_0 \approx 90$ с) изучали реологические свойства разветвленных сополимеров ММА и линейного ПММА ($M_n = 8.6 \times 10^3$, $M_w/M_n = 2.7$) в толуоле. Экстраполируя зависимости приведенной вязкости от концентрации полимеров в толуоле при 20°C к нулевому значению, измеряли характеристическую вязкость [η].

Методом ИК-спектроскопии исследовали строение полученных разветвленных сополимеров ММА и определяли содержание в них непрореагировавших связей C=C. С этой целью из растворов сополимеров в хлороформе отливали пленки на стеклах KBr или NaCl, затем сушили до полного испарения растворителя. Для расчета содержания связей C=C в исследованных сополимерах внутренним стандартом служил обертон полосы поглощения валентных колебаний связи C=O с частотой 3425 см$^{-1}$. В качестве аналитической использовали полосу деформационных колебаний атома H в группе $C{=}CH_2$ с частотой 812 см$^{-1}$. Расчет содержания связей C=C (моль/кг) в разветвленных сополимерах ММА ($[C{=}C]_{пол}$) выполняли по формуле

$$[C{=}C]_{пол} = (D_{812}/D_{3425})_{пол}/(D_{812}/D_{3425})_{мон}[C{=}C]_{мон},$$

где D_{812} – оптическая плотность полосы деформационных колебаний атома H в винильной группе в мономере (ММА) и в сополимере; D_{3425} – оптическая плотность обертона полосы поглощения связи C=O в мономере и в сополимере; $[C{=}C]_{мон} = 10$ – содержание связей C=C в ММА (моль/кг).

Методом эксклюзионной хроматографии с помощью жидкостного хроматографа фирмы "Waters", снабженного дифференциальным рефрактометром, находили ММ сополимеров и их ММР;

применяли наборы из двух колонок – Silasorb SGH 600 и Nucleosil 300 или Silasorb SGH 600 и Lihrospher 500, обеспечивающих линейную калибровку для ПС-стандартов с $M \sim 200 - (5 \times 10^5)$. Элюентом служил ТГФ, скорость элюирования 0.3 мл/мин, температура колонок 35°C. Для расчета ММ использовали калибровочные зависимости для ПС-стандартов. Регистрацию и обработку хроматограмм проводили с помощью программного обеспечения "Millennium-32".

Следует заметить, что традиционный метод эксклюзионной хроматографии, основанный на применении интерферометра-рефрактометра и калибровок линейных полимеров, позволяет на полуколичественном уровне судить о ММР разветвленных полимеров. Вследствие различия гидродинамического объема линейных и разветвленных макромолекул одной и той же ММ молекулярно-массовые характеристики последних оказываются заниженными по сравнению с абсолютными значениями, рассчитанными комбинацией эксклюзионной хроматографии со светорассеянием [8]. Для точного определения молекулярно-массовых характеристик разветвленных полимеров целесообразно использовать эксклюзионную хроматографию с двойным или тройным детектированием, включающем малоугловое светорассеяние [3].

Для исследования диффузионно-сорбционных свойств разветвленных сополимеров ММА–ДМТЭГ–ДТ и линейного ПММА отливали пленки толщиной 0.5 мм из 20%-ных растворов полимеров в бензоле, которые затем тщательно сушили от растворителя на воздухе последовательно при 20 и 60°C до постоянной массы. Структуру исследованных полимеров изучали путем сорбции паров бензола и воды весовым методом при атмосферном давлении и температуре 20°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Закономерности радикальной сополимеризации ММА с диметакрилатами в присутствии регуляторов роста полимерных цепей

Трехмерная радикальная сополимеризация моно- и мультифункциональных мономеров, в частности ММА с диметакрилатами, протекает по известной схеме, согласно которой рост линейных цепей, несущих "подвешенные" двойные связи, сопровождается внутримолекулярной циклизацией, межмолекулярной сшивкой цепей, внутримолекулярным сшиванием в разветвленных макромолекулах, микрогелевых частицах и макрогеле [17–19]. Эти реакции приводят к появлению малых циклов, возникновению химических сшивок и образованию нерастворимого сетчатого сополимера. Благодаря многочисленным локальным сшивкам индуцируется появление и рост микрогелевых частиц и формируется особая морфологическая структуры сетчатого полимера. Для подавления реакций внутри- и межмолекулярного сшивания в реакционные смеси ММА с мультифункциональными мономерами – ДМЭГ и ДМТЭГ вводили ДТ или Co(II)П. В результате ограничения роста полимерных цепей реакция останавливается на стадии образования разветвленных и гиперразветвленных макромолекул различной степени полимеризации. Показано [20], что критическая конверсия гелеобразования $C_{кр}$ смещается с уменьшением длины цепи от 10^3 до 5–10 звеньев в сторону увеличения $C_{кр}$ – от <0.1% до <20%.

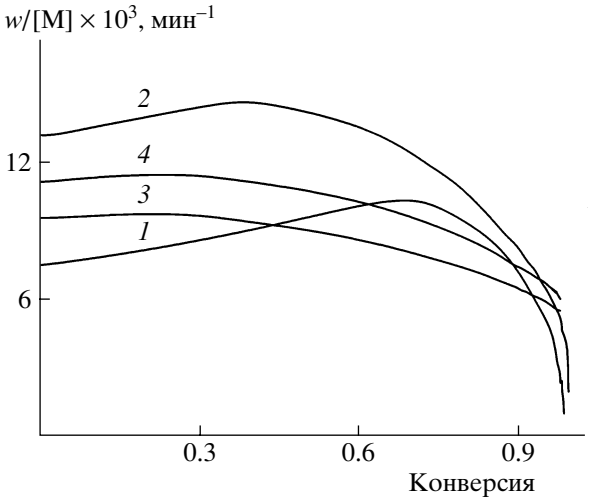


Рис. 1. Кинетика полимеризации реакционных систем ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 0 : 0 (*1*), 100 : 5 : 0 (*2*), 100 : 0 : 5 (*3*), 100 : 5 : 5 (*4*). T = 60°C. [ДАК] = 2×10^{-2} моль/л, [толуол] = = 80 мас. %.

На рис. 1 представлена кинетика полимеризации реакционных систем ММА–ДМЭГ–ДТ состава: 100 : 0 : 0, 100 : 5 : 0, 100 : 0 : 5 и 100 : 5 : 5. Видно, что полимеризация ММА в толуоле сопровождается слабо выраженным гель-эффектом (кривая *1*). Добавки ДМЭГ переводят процесс в режим обычной трехмерной радикальной сополимеризации, и реакция протекает с самого нача-

Таблица 1. Физико-химические свойства разветвленных сополимеров ММА различного состава и строения ([разветвитель] ≥ [ДТ])

Состав сополимера	P	Выход, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	[C=C], моль/кг
ММА–ДМЭГ–ДТ					
100 : 1 : 1	170	86.0	5.5	3.9	1.5
100 : 2 : 2	84	84.7	3.7	4.7	1.8
100 : 5 : 5	35	82.9	3.5	5.5	1.4
100 : 8 : 8	23	79.7	3.6	5.5	1.1
100 : 8 : 7	26	75.4	4.5	6.4	1.06
100 : 8 : 6	30	78.5	5.3	9.3	1.06
100 : 8 : 5	36	78.1	5.7	17.0	0.98
100 : 12 : 12	16	70.6	3.8	6.9	0.85
100 : 12 : 10	19	73.2	6.1	8.0	0.78
100 : 12 : 8	23	79.9	6.2	18.0	0.73
100 : 12 : 6*	–	–	–	–	–
100 : 15 : 15	13	69.5	4.5	7.2	0.69
100 : 21 : 21	10	67.6	7.2	5.7	0.52
ММА–ДМТЭГ–ДТ					
100 : 5 : 5	35	71.4	1.2	5.4	1.2
100 : 12 : 12	13	69.5	1.4	5.7	1.5
100 : 21 : 21	10	65.1	1.0	10.0	2.2

* Образуется макрогель.

ла в режиме автоускорения с переходом в автоторможение при $C > 40\%$ (кривая *2*). Полимеризация ММА в присутствии ДТ идет без гель-эффекта (кривая *3*), т.е. в условиях отсутствия диффузионного контроля квадратичного обрыва растущих полимерных цепей вследствие реакции передачи цепи. На рис. 1 (кривая *4*) видно, что при полимеризации реакционной системы ММА–ДМЭГ–ДТ (100 : 5 : 5) гель-эффект полностью отсутствует, и конверсия связей C=C достигает более 90%. Указанный сополимер растворим в различных органических растворителях, что свидетельствует о полном подавлении сшивания при полимеризации реакционной смеси данного состава и образовании сополимера с разветвленной архитектурой. Итак, необходимым условием получения разветвленных сополимеров является подавление гель-эффекта, который в трехмерной радикальной сополимеризации связывают с началом формирования сетчатой структуры [17]. Важную роль в этом процессе, по-видимому, играет растворитель, который препятствует агрегации полимерных цепей и тем самым способствует предотвращению их сшивания. С учетом одинаковой реакционной способности мономеров составы исходной смеси и образующегося разветвленного сополимера являются идентичными.

Исходя из кинетических данных, на основании уравнения

$$P = \frac{k_p[M_1 + M_2]}{\sqrt{w_i k_o} + k_п[П]} \approx \frac{k_p[M_1 + M_2]}{k_п[П]}$$

(k_p, k_o, $k_п$ – константы скорости роста, обрыва и передачи цепи соответственно; $[M_1]$ и $[M_2]$ – концентрации мономера и разветвляющего агента; [П] – концентрация агента передачи цепи; w_i – скорость инициирования, равная ~10^{-6} моль/л с) была вычислена длина первичных полимерных цепей P, инициированных данным единичным актом генерации радикала инициатора R_i, образующегося при распаде инициатора $I \longrightarrow R_i$, для реакционных систем ММА–ДМЭГ–ДТ и ММА–ДМТЭГ–ДТ с учетом, что $(w_i k_o)^{1/2} \ll k_п[П]$ (табл. 1). Для расчета были использованы значения $k_p = 690$ и $k_п = 415$ л/моль с при 80°C, вычисленные на основании аррениусовской зависимости $k_p = 5.35 \times 10^5 \exp(-4700/RT)$ [21], и значения

Таблица 2. Физико-химические свойства разветвленного сополимера ММА–ДМЭГ (100 : 12), полученного в режиме каталитической передачи цепи

[Co(II)П], моль/л	Выход, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	[C=C], моль/кг
1×10^{-3}	54.1	3.0	5.2	1.4
5×10^{-4}	66.7	4.3	17.4	1.1
1×10^{-4}	–	–	–	–

Примечание. При [Co(II)П] = 1×10^{-4} образуется макрогель.

коэффициента передачи цепи C_s тиолов на метакрильный радикал.

В случае сополимера ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 1 : 1 образуются наиболее длинные полимерные цепи (P = 170), тогда как длина первичных полимерных цепей в сополимере состава 100 : 21 : 21 снижается до 10 звеньев, из которых ~2 звена приходится на разветвляющий мономер – ДМЭГ (табл. 1). Таким образом, с увеличением содержания разветвляющего агента от 1 до 21 мол. % при условии [ДМЭГ] = [ДТ] длина первичных полимерных цепей существенно снижается, и уменьшается длина межузловых и концевых цепей, которая в значительной степени определяет свойства разветвленных полимеров. Известно [22], что чем длиннее цепи, тем ближе разветвленный полимер по своим свойствам к линейным аналогам. Иная зависимость величины P наблюдается при уменьшении в реакционной системе концентрации ДТ. По мере снижения содержания ДТ длина первичных полимерных цепей, наоборот, возрастает (табл. 1). Таким образом, соотношение компонентов реакционной системы ММА–разветвляющий агент–регулятор роста полимерных цепей существенно влияет на длину первичных полимерных цепей и соответственно на архитектуру ядра растущей макромолекулы разветвленного сополимера и длину концевых цепей оболочки. По-видимому, для получения разветвленного сополимера, значительно отличающегося от линейного аналога по свойствам, наиболее оптимальным является эквимольное соотношение разветвляющего агента и ДТ.

Разветвленные сополимеры ММА с ДМЭГ и ММА с ДМТЭГ, полученные как при эквимольном соотношении разветвитель : агент передачи цепи, так и при изменении его до некоторой величины, растворимы во многих органических средах (бензол, толуол, хлороформ, ацетон, ММА и т.д.). Их выход определяется составом реакционной смеси, строением разветвляющего агента и регулятора роста полимерных цепей (табл. 1, 2).

Характеристики разветвленных сополимеров ММА

Молекулярно-массовое распределение. На рис. 2 представлены кривые ММР для линейного ПММА и разветвленных сополимеров ММА–ДМЭГ–ДТ составов 100 : 2 : 2 и 100 : 21 : 21. Видно, что кривые ММР разветвленных сополимеров ММА–ДМЭГ–ДТ носят бимодальный характер. Доля высокомолекулярной фракции увеличивается с ростом содержания ДМЭГ и достигает ~70%. Значения M_n и M_w/M_n высокомолекулярной фракции сополимеров ММА–ДМЭГ–ДТ лежат в интервале (15×10^3)–(25×10^3) и (1.9–2.2) соответственно. В случае сополимеров ММА–ДМТЭГ–ДТ имеет место полимодальность кривых ММР.

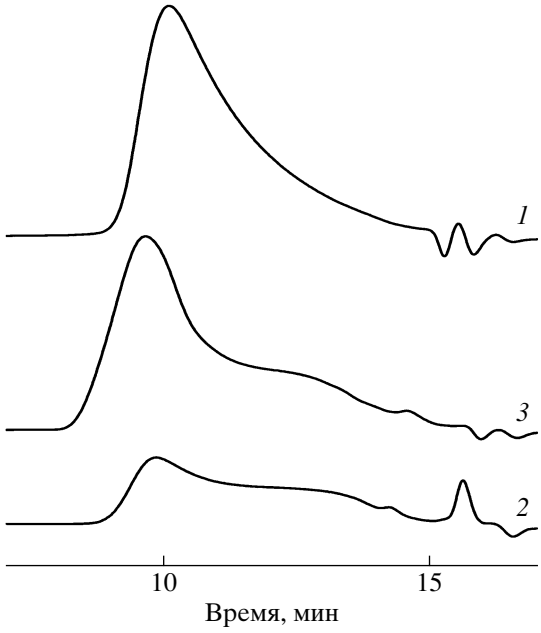


Рис. 2. Хроматограммы линейного ПММА (*1*) и разветвленного сополимера ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 2 : 2 (*2*) и 100 : 21 : 21 (*3*).

С увеличением содержания ДМТЭГ от 5 до 21 мол. % ММР значительно уширяется, и содержание высокомолекулярной фракции изменяется от 28 до 47%. Значения M_n и M_w/M_n высокомолекулярной фракции сополимера ММА–ДМТЭГ–ДТ состава 100 : 21 : 21 равны 12×10^3 и 1.5 соответственно.

В табл. 1 приведены средние ММ характеристики сополимеров ММА–ДМЭГ–ДТ и ММА–ДМТЭГ–ДТ, полученных при эквимольном соотношении разветвитель : ДТ. Из этих данных следует, что с повышением содержания ДМЭГ в реакционной системе ММА–ДМЭГ–ДТ возрастают значения M_n и M_w/M_n разветвленных сополимеров.

Из сравнения ММР сополимеров ММА–ДМЭГ–ДТ и ММА–ДМТЭГ–ДТ одного и того же состава (табл. 1) можно заключить, что их ММ характеристики существенно зависят от строения разветвляющего агента. Переход от ДМЭГ в качестве разветвляющего агента к ДМТЭГ, характеризующегося большей длиной олигомерного блока и соответственно более высокой молекулярной подвижностью растущих полимерных цепей, приводит к снижению величины M_n. Так, например, M_n сополимера ММА–ДМТЭГ–ДТ состава 100 : 21 : 21 не превышает 1×10^3 при $M_w/M_n \approx 10$. Полученный результат согласуется с данными работы [12], в которой было показано, что с ростом длины олигомерного блока в разветвляющем агенте в ряду диметакрилатов ДМДЭГ, ДМТЭГ, диметакрилат тетраэтиленгликоля, ДМПЭГ = 400 снижается M_n и повышается вероятность нежелательных реакций сшивания. При использовании ДМПЭГ = 400, имеющего наибольшую длину олигомерного блока, в качестве разветвляющего агента вообще не удается получить растворимый сополимер. Снижение молекулярно-массовых характеристик разветвленных сополимеров ММА–ДМТЭГ–ДТ может быть обусловлено протеканием побочной реакции внутрицепной циклизации, в результате которой не происходит удлинения цепи, а также стерическими ограничениями реакции роста полимерных цепей.

ММ характеристики разветвленных сополимеров ММА–ДМЭГ–ДТ, полученных при условии [ДМЭГ] > [ДТ], приведены в табл. 1. Содержание ДМЭГ в реакционной смеси составляло 8 и 12 мол. %. Из представленных данных следует, что снижение концентрации ДТ по отношению к ДМЭГ приводит к росту ММ сополимера и уширению его ММР. При соотношении компонентов реакционной системы ММА : ДМЭГ : ДТ = = 100 : 12 : 6 образуется нерастворимый макрогель, т.е. в процессе сополимеризации невозможно полностью подавить реакции сшивания.

В табл. 2 приведены ММ характеристики сополимера ММА–ДМЭГ состава 100 : 12, полученного в режиме каталитической передачи цепи. Чтобы избежать реакций сшивания и образования нерастворимого макрогеля, достаточно ввести $\sim 1 \times 10^{-3}$ моль/л Co(II)П. Дальнейшее уменьшение концентрации Co(II)П оказалось нецелесообразным, так как в реакционной системе происходит сшивание, и образуется сетчатый сополимер. Замена ДТ на Co(II)П снижает выход сополимера до 54%. Уменьшение концентрации Co(II)П в реакционной системе до 5×10^{-4} моль/л приводит к росту ММ и полидисперсности сополимера (табл. 2). Особенностью разветвленного сополимера ММА–ДМЭГ, синтезированного в присутствии Co(II)П, является наличие двух типов двойных связей: непрореагировавших и концевых связей C=C, образовавшихся в результате катализа передачи цепи. Последние отличаются по своей реакционной способности от обычных метакрильных [13]. Следует отметить, что при использовании Co(II)П для получения разветвленных сополимеров ММА возникает ряд сложностей, связанных с его низкой растворимостью в толуоле и необходимостью удаления из полимера.

Содержание остаточных связей C=C в сополимерах ММА. Разветвленные сополимеры, получаемые путем радикальной сополимеризации виниловых и мультифункциональных мономеров, содержат непрореагировавшие (остаточные) связи C=C, которые могут быть количественно определены с помощью различных физико-химических методов, например, ЯМР ^{1}H, ИК-спектроскопии или озонолиза.

Зависимости отношения оптических плотностей полосы поглощения деформационных колебаний атома H в винильной группе (812 $см^{-1}$) и обертона полосы валентных колебаний C=O (3425 $см^{-1}$), D_{812}/D_{3425}, от содержания ДМЭГ и ДТ в разветвленных сополимерах ММА представле-

ны на рис. 3. Видно, что величина D_{812}/D_{3425}, измеренная в сополимерах ММА, полученных при эквимольном соотношении ДМЭГ : ДТ, снижается по мере увеличения концентрации разветвляющего агента и соответственно степени разветвления сополимера (рис. 3, кривая *1*). Примечательно, что линейный ПММА, полученный в тех же условиях, что и разветвленные сополимеры ММА, по данным ИК-спектроскопии, также содержит связи C=C, образующиеся, по-видимому, в результате обрыва полимерных цепей путем диспропорционирования. В случае разветвленных сополимеров ММА–ДМЭГ–ДТ, синтезированных при условии [ДМЭГ] > [ДТ], величина D_{812}/D_{3425} незначительно снижается по мере уменьшения [ДТ] в реакционной системе (рис. 3, кривые *2* и *3*).

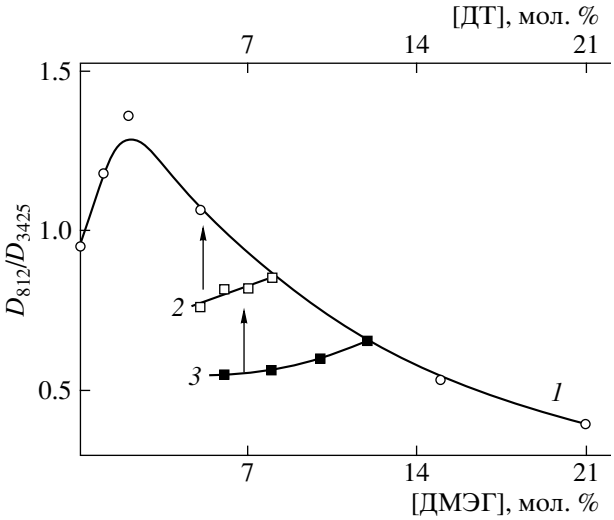


Рис. 3. Зависимости от содержания ДМЭГ и ДТ в сополимере отношения оптических плотностей полосы деформационных колебаний C–H в винильной группе (812 $см^{-1}$) и обертона полосы валентных колебаний C=O (3425 $см^{-1}$) в разветвленных сополимерах ММА–ДМЭГ–ДТ, полученных при [ДМЭГ] = [ДТ] (*1*) и [ДМЭГ] > [ДТ] (*2*, *3*). Кривые *2* и *3* соответствуют сополимерам, в которых соотношение ММА : ДМЭГ = 100 : 8 и 100 : 12.

Данные о количестве связей C=C в разветвленных сополимерах ММА различного состава и строения приведены в табл. 1 и 2. Из табл. 1 следует, что разветвленные сополимеры ММА–ДМЭГ–ДТ с высоким содержанием разветвляющего агента в полимерных цепях характеризуются меньшим количеством непрореагировавших связей C=C, чем разветвленные сополимеры с 1 и 2 мол. % ДМЭГ. Это обусловлено, по-видимому, участием "подвешенных" связей C=C разветвляющего агента в процессах разветвления или внутрицепной циклизации. Обратная зависимость наблюдается в разветвленных сополимерах ММА–ДМТЭГ–ДТ: с повышением концентрации ДМТЭГ содержание непрореагировавших связей C=C несколько увеличивается (табл. 1). В случае разветвленных сополимеров ММА–ДМЭГ–ДТ, синтезированных при условии [ДМЭГ] > [ДТ], количество непрореагировавших связей C=C остается практически неизменным (соотношение ММА : ДМЭГ = 100 : 8) или незначительно возрастает (соотношение ММА : ДМЭГ = 100 : 12) с уменьшением ДТ в реакционной системе. В сополимере ММА–ДМЭГ состава 100 : 12, полученном в присутствии Co(II)П (табл. 2), имеется больше остаточных связей C=C, чем в сополимере ММА–ДМЭГ состава 100 : 12, синтезированном в присутствии ДТ (табл. 1). Эти различия, вероятно, связаны с появлением дополнительных концевых связей C=C, образующихся вследствие катализа передачи цепи.

Благодаря наличию связей C=C синтезированные сополимеры с разветвленной архитектурой и особыми физико-химическими свойствами могут быть использованы в качестве полимеризующихся олигомеров (макромономеров), отверждающихся с образованием сетчатых макромолекулярных структур [16], а также служить модифицирующими добавками при формировании сетчатых полимеров, которые существенно влияют на их физико-механические, диффузионно-сорбционные и другие свойства [23]. Малые добавки разветвленных полимеров предположительно позволят значительно уменьшить уровень внутренних напряжений в сетчатых полимерах и улучшить их релаксационные характеристики. Преимущества разветвленных полимеров в качестве сеткообразующих веществ, возможно, будут проявляться в еще большей степени в полимерных композитах с высокой степенью наполнения и дисперсности наполнителя, поскольку обеспечивают равномерность объемного распределения дисперсной фазы и снижают способность частиц наполнителя к агрегации [16].

Реологические свойства разветвленных сополимеров ММА

На рис. 4 показаны типичные зависимости приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ линейного ПММА и

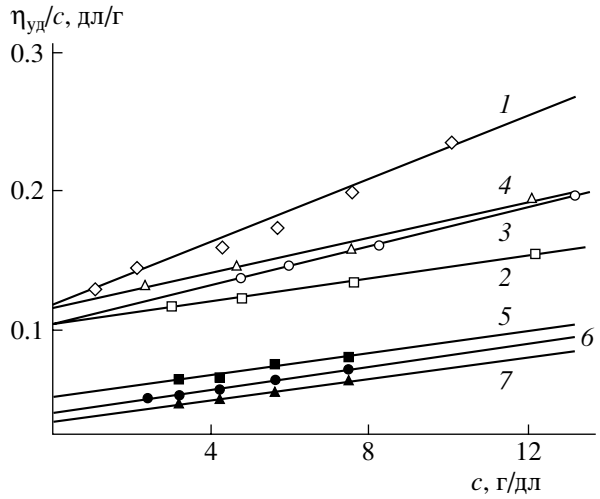


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости от концентрации линейного ПММА (*1*) и разветвленных сополимеров ММА–ДМЭГ–ДТ и ММА–ДМТЭГ–ДТ составов 100 : 5 : 5 (*2*, *5*), 100 : 12 : 12 (*3*, *6*) и 100 : 21 : 21 (*4*, *7*).

сополимеров ММА–ДМЭГ–ДТ, ММА–ДМТЭГ–ДТ различного состава и строения от концентрации полимеров c в растворе. В табл. 3 приведены значения их характеристической вязкости [η], тангенса угла наклона зависимостей $\eta_{уд}/c = f(c)$ и константы Хаггинса k', характеризующей взаимодействие полимера с растворителем. Из сравнения тангенсов угла наклона следует, что для сополимеров ММА–ДМЭГ–ДТ и ММА–ДМТЭГ–ДТ характерна более слабая зависимость приведенной вязкости от их концентрации в растворе по сравнению с линейным ПММА. Это свидетельствует в пользу разветвленной структуры исследованных сополимеров ММА [7].

Обращает на себя внимание тот факт, что разветвленные сополимеры ММА–ДМТЭГ–ДТ (табл. 3) имеют более низкие значения [η] по сравнению с сополимерами ММА–ДМЭГ–ДТ того же состава. В соответствии с известным уравнением

$$[\eta] = KM^{\alpha},$$

где K – постоянная, зависящая от температуры, природы полимера и растворителя; α – константа Марка–Куна–Хаувинка, это может быть обусловлено как тривиальным снижением ММ сополимеров ММА–ДМТЭГ–ДТ (табл. 1), так и

Таблица 3. Реологические характеристики линейного ПММА и разветвленных сополимеров ММА

(Со)полимеры	Состав сополимера	[η], дл/г	Тангенс угла наклона	k'
ПММА	100 : 0 : 0	0.117	0.0113	0.83
ММА–ДМЭГ–ДТ	100 : 1 : 1	0.095	0.0070	0.78
	100 : 2 : 2	0.071	0.0077	1.53
	100 : 5 : 5	0.102	0.0042	0.40
	100 : 8 : 8	0.032	0.0088	8.60
	100 : 8 : 7	0.152	0.0069	0.30
	100 : 8 : 6	0.077	0.0095	1.60
	100 : 8 : 5	0.115	0.0135	1.02
	100 : 12 : 12	0.103	0.0070	0.66
	100 : 12 : 10	0.092	0.0087	1.03
	100 : 12 : 8	0.124	0.0145	0.94
	100 : 15 : 15	0.094	0.0053	0.60
	100 : 21 : 21	0.115	0.0063	0.48
ММА–ДМЭГ*	100 : 12	0.026	0.0095	14.1
ММА–ДМЭГ**	100 : 12	0.087	0.0094	1.24
ММА–ДМТЭГ–ДТ	100 : 5 : 5	0.052	0.0039	1.44
	100 : 12 : 12	0.041	0.0040	2.38
	100 : 21 : 21	0.034	0.0038	3.29

* [Co(II)П] = 1×10^{-3} и ** 5×10^{-4} моль/л.

уменьшением константы α, которая характеризует конформацию макромолекулы в растворе и служит критерием разветвленной структуры полимеров [3]. Ее величина для линейных полимеров, как правило, находится в интервале 0.6–0.8, тогда как для большинства разветвленных и гиперразветвленных полимеров в зависимости от степени разветвления она составляет 0.5–0.2 [3]. Снижение величины α по сравнению с линейным ПММА той же ММ свидетельствует об увеличении компактности (плотности молекулярной упаковки) разветвленного полимера [3]. Однако в случае разветвленных сополимеров ММА–ДМТЭГ–ДТ, имеющих низкие значения ММ и, по-видимому, малую степень разветвления, влияние α на величину [η] незначительно.

Важная информация о поведении макромолекул разветвленных сополимеров в растворе может быть получена на основании анализа значений константы Хаггинса k', рассчитанных из экспериментальных величин [η] и тангенса угла наклона зависимости $\eta_{уд}/c = f(c)$. Из табл. 3 следует, что для линейного ПММА значение $k' > 0.5$, т.е. толуол является плохим растворителем, слабо взаимодействующим с полимером. В этих условиях макромолекулы образуют плотные клубки небольших размеров, что обусловливает низкие значения вязкости растворов ПММА. Введение 1 мол. % ДМЭГ в сополимер практически не влияет на величину k' и уровень молекулярных взаимодействий макромолекул в растворе. В сополимерах ММА–ДМЭГ–ДТ с высоким содержанием разветвляющего агента (≥12 мол. %), полученных при эквимольном соотношении ДМЭГ и ДТ, величина k' близка к 0.5, и толуол для этих полимеров является θ-растворителем, в котором химический потенциал взаимодействия полимер–растворитель равен нулю, а взаимодействие между макромолекулами становится эквивалентным взаимодействию полимера с толуолом. В разветвленных сополимерах ММА–ДМТЭГ–ДТ величина $k' > 0.5$ (табл. 3) и с повышением содержания ДМТЭГ в сополимере возрастает, т.е. снижается "качество" растворителя. В результате происходит дальнейшее уплотнение макромолекулярных клубков и уменьшение вязкости раствора полимера.

Из табл. 3 следует, что сополимер ММА–ДМЭГ, синтезированный в присутствии 1×10^{-3} моль/л Co(II)П, имеет одно из самых низких значений [η]

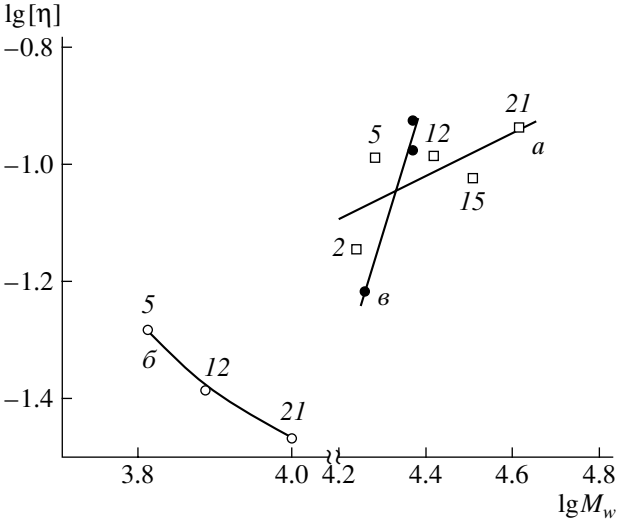


Рис. 5. Зависимости характеристической вязкости [η] от M_w в билогарифмических координатах для сополимеров ММА–ДМЭГ–ДТ, полученных при [ДМЭГ] = [ДТ] (*1*), сополимеров ММА–ДМТЭГ–ДТ (*2*) и линейных ПММА (*3*). Номера точек соответствуют содержанию разветвляющего агента в сополимерах.

и аномально высокое значение k'. В ряду разветвленных сополимеров ММА–ДМЭГ, полученных в присутствии ДТ, подобные реологические свойства демонстрирует только сополимер ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 8 : 8. Данные сополимеры имеют не только близкие физико-химические характеристики (табл. 1 и 2), но и, вероятно, сходную архитектуру макромолекул, о чем свидетельствуют результаты реологических измерений. По сравнению с разветвленными сополимерами другого состава они, по-видимому, обладают наиболее компактной конформацией макромолекул в растворе. Снижение концентрации Co(II)П в реакционной смеси приводит к тому, что образующийся сополимер имеет реологические свойства, типичные для сополимеров ММА–ДМЭГ–ДТ (табл. 3).

На рис. 5 представлены зависимости [η] от M_w в логарифмических координатах для сополимеров ММА–ДМЭГ–ДТ и ММА–ДМТЭГ–ДТ, полученных при эквимольном соотношении разветвитель : ДТ, а также линейных ПММА с различной ММ. Видно, что с ростом M_w значение характеристической вязкости [η] сополимеров ММА–ДМЭГ–ДТ возрастает. Такая зависимость типична для линейных полимеров [6]. Однако ее наклон, отражающий значение константы α, зна-

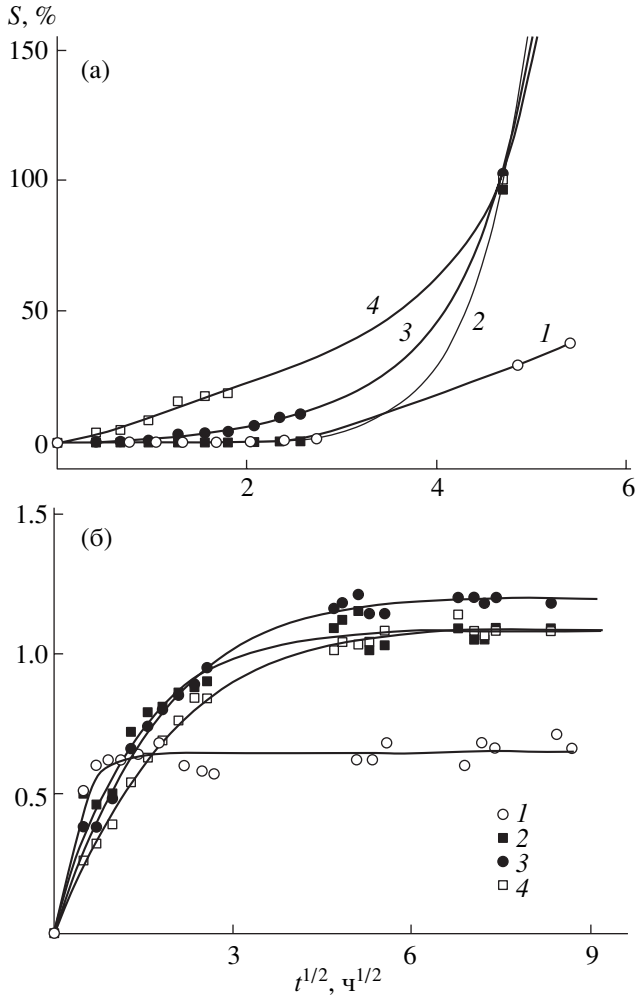


Рис. 6. Кинетика сорбции S паров бензола (а) и воды (б) пленками линейного ПММА (*1*) и разветвленных сополимеров ММА–ДМТЭГ–ДТ состава 100 : 5 : 5 (*2*), 100 : 12 : 12 (*3*), 100 : 21 : 21 (*4*). T = 20°C.

чительно меньше, чем в случае линейных полимеров (ср. кривые *а* и *в*). Весьма интересной представляется зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg[M_w]$ для разветвленных сополимеров ММА–ДМТЭГ–ДТ. Из рис. 5 (кривая *б*) следует, что с ростом M_w вязкость сополимера монотонно снижается. Такие зависимости наблюдали для гиперразветвленных полиэфиров с низкими значениями $M_w \sim (1–3) \times 10^3$ [6].

Результаты реологических измерений косвенно подтверждают разветвленную структуру сополимеров ММА–ДМЭГ–ДТ и ММА–ДМТЭГ–ДТ. Необычные реологические свойства разветвленных полимеров делают их весьма перспективными для применения в качестве добавок, снижающих вязкость исходных полимеризующихся композиций [5].

Диффузионно-сорбционные свойства разветвленных сополимеров ММА

Разветвленная архитектура полимеров предполагает наличие в них избыточного свободного объема, благодаря которому они обладают высокой сорбционной способностью по сравнению с линейными аналогами. Исследование диффузионных (транспортных) свойств разветвленных полимеров является чрезвычайно важным в аспекте их применения в качестве наноконтейнеров функциональных добавок (красителей, фототропных веществ для оптических органических стекол), а также фармакологических наноконтейнеров в медицине [4, 16, 24].

Исследованы диффузионно-сорбционные свойства линейного ПММА ($M_n = 7 \times 10^3$, $M_w/M_n = 2.6$) и разветвленных сополимеров ММА–ДМТЭГ–ДТ состава 100 : 5 : 5, 100 : 12 : 12 и 100 : 21 : 21 по отношению к бензолу (растворитель) и воде (нерастворитель). Кинетические кривые сорбции бензола и воды характеризуют структуру полимеров [13]. При этом скорость диффузии и величины предельной сорбции существенно зависят от термодинамического сродства и размеров молекул сорбата. В случае воды диффузионно-сорбционные свойства полимера определяются структурными дефектами типа микротрещин и возможностью образования Н-связей с гидрофильными центрами – сложноэфирными группами.

На рис. 6а представлены кинетические кривые сорбции паров бензола (в координатах уравнения Фика), который имеет высокое термодинамическое сродство по отношению к изученным полимерам. Видно (кривая *1*), что по сравнению с разветвленными сополимерами линейный ПММА сорбирует бензол со значительно меньшей скоростью, по-видимому, вследствие более высокой плотности молекулярной упаковки полимерных цепей. Среднеобъемная плотность молекулярной упаковки в масштабе макромолекулы выше для разветвленных полимеров (о чем свидетельствует сравнение гидродинамических объемов макромолекул разветвленных полимеров и их линейных аналогов при измерениях методом эксклюзионной хроматографии). Поэтому здесь идет речь о локальной упаковке в объеме “core” для разветвленного полимера.

В ряду разветвленных сополимеров ММА–ДМТЭГ–ДТ состава 100 : 5 : 5, 100 : 12 : 12,

100 : 21 : 21 скорость диффузии паров бензола возрастает (рис. 6а, кривые *2–4*), и наибольшей сорбционной способностью обладает сополимер с максимальным содержанием разветвляющего агента. Вероятно, это связано с наличием в макромолекулах разветвленных сополимеров сердцевины ("core") с низкой локальной плотностью молекулярной упаковки полимерных цепей из-за наличия большого числа разветвлений, что позволяет сополимеру легко сорбировать объемные молекулы бензола.

Кинетические кривые сорбции паров воды пленками разветвленных сополимеров ММА–ДМТЭГ–ДТ различного состава и линейного ПММА представлены на рис. 6б. Видно, что диффузия паров воды в пленки линейного ПММА и разветвленных сополимеров протекает с различными скоростями и во всех случаях достаточно хорошо выполняется закон Фика. Скорость диффузии паров воды в линейный ПММА оказывается несколько выше, чем в разветвленные сополимеры. Сорбционное равновесие в ПММА достигается значительно раньше, чем в пленках разветвленных сополимеров, а предельный уровень сорбции снижается почти в 2 раза. Величина предельной сорбции линейного ПММА, по-видимому, определяется гидрофилизацией сложноэфирных групп, тогда как в разветвленном сополимере молекулы воды дополнительно сорбируются в местах локализации избыточного свободного объема.

Из рис. 6б (кривые *2–4*) следует, что скорость диффузии паров воды в пленки разветвленных сополимеров зависит от их состава. Минимальная скорость диффузии наблюдается в пленке разветвленного сополимера ММА–ДМТЭГ–ДТ состава 100 : 21 : 21. Это свидетельствует о снижении уровня ее дефектности, т.е. уменьшении количества микротрещин в полимерной матрице. Кроме того, наличие в макромолекулах разветвленных сополимеров оболочки ("shell"), состоящей из плотно упакованных концевых цепей, также оказывает отрицательное влияние на скорость сорбции молекул воды, не влияя на емкость сердцевины макромолекулы ("core"), определяющую величину предельной сорбции. Разветвленные сополимеры ММА–ДМТЭГ–ДТ независимо от состава демонстрируют близкие значения предельной сорбции ~1–1.2%.

Разветвленные сополимеры на основе производных ММА

Возможности макромолекулярного дизайна разветвленных сополимеров существенно расширяются, если использовать вместо ММА его производные, содержащие различные типы функциональных групп. При этом физико-химические свойства и архитектура сополимеров будут определяться не только степенью разветвления, длиной цепи между точками разветвления и ММР, но и химической природой и содержанием функциональных групп.

В свою очередь разветвленные полиметакрилаты с функциональными группами (например, –OH, –COOR, $–NH_2$ и т.д.) могут быть химически модифицированы с целью придания им нового комплекса физико-химических свойств. Так, разветвленные сополимеры на основе ГЭМА, содержащие группы –OH, модифицируются с помощью карбоксилсодержащих соединений, хлорангидрида и других. Амины путем реакции Михаэля присоединяются по связям C=C разветвленного сополимера [5]. Кроме того, разветвленные полиметакрилаты с разными типами функциональных групп могут служить макромономерами, отверждающимися по различным механизмам – полимеризации и поликонденсации. Так, разветвленные полиметакрилаты, содержащие реакционноспособные группы –OH, могут быть использованы вместо обычных диолов для получения полиуретановых блок-сополимеров с необычным комплексом свойств. Разветвленные полиметакрилаты, содержащие глицидильные группы, способны отверждаться путем полимеризации под действием третичных аминов, а также поликонденсации с помощью диолов и диаминов различного типа.

В табл. 4 приведены средние молекулярно-массовые характеристики разветвленных сополимеров, полученных с использованием БМА, ЛМА, ГМА, ГЭМА, МАК. Из сравнения данных табл. 1 и 4 следует, что частичная замена ММА на ГМА практически не влияет на значение M_n образующегося сополимера, однако приводит к существенному уширению его ММР: M_w/M_n сополимера ММА–ГМА–ДМЭГ–ДТ возрастает в ~2 раза.

Из тех же таблиц (ср. ММ характеристики сополимеров ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 12 : 12 и ММА–МАК–ДМЭГ–ДТ) можно заключить,

Таблица 4. Молекулярно-массовые характеристики разветвленных сополимеров, полученных с использованием производных ММА

Разветвленный сополимер	Состав реакционной смеси	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
БМА–ДМЭГ–ДТ*	100 : 12 : 12	18.9	1.9
ММА–ЛМА–ДМЭГ–ДТ*	75 : 25 : 12 : 12	19.7	1.8
ММА–ГМА–ДМЭГ–ДТ	50 : 50 : 12 : 12	3.4	11.0
ММА–ЛМА–ГЭМА–ДМЭГ–ДТ	50 : 25 : 25 : 12 : 12	2.6	11.0
ММА–МАК–ДМЭГ–ДТ	90 : 5 : 12 : 12	4.4	7.8
ММА–МАК–ДМЭГ–ДТ	90 : 10 : 12 : 12	3.4	12.1

* При переосаждении сополимеров были выделены низко- и высокомолекулярные фракции. Приведены ММ характеристики высокомолекулярных фракций переосажденных сополимеров.

что добавление 5 мол. % МАК приводит к повышению M_n и уширению ММР. Дальнейшее увеличение содержания МАК в реакционной смеси в 2 раза сопровождается снижением M_n сополимера, вероятно, из-за возрастания вклада внутрицепной циклизации и ростом его полидисперсности в ~1.5 раза. При содержании в реакционной смеси 15 мол. % МАК образуется нерастворимый макрогель. Добавление МАК в реакционную систему сдвигает гель-точку в область меньших конверсий и ускоряет процесс гелеобразования.

В ИК-спектрах разветвленных сополимеров, полученных с использованием ГЭМА, МАК, ГМА, ЛМА, обнаруживаются характерные полосы поглощения гидроксильных, карбоксильных, глицидильных и алкильных ($-C_{12}H_{25}$) групп. Следует отметить, что замена ММА на его производные приводит к нарушению соотношения констант сополимеризации $r_1 = r_2 = 1$, справедливого для сомономеров ММА и ДМЭГ. В результате из-за различий значений r_1 и r_2 состав образующегося сополимера отличается от состава исходной мономерной смеси.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований показывают, что соотношение разветвитель–регулятор роста полимерных цепей, строение моно- и мультифункциональных мономеров, а также природа регулятора роста полимерных цепей и связанный с этим механизм их обрыва задают химическую и топологическую структуру разветвленных полимеров. Возможности их практического применения определяются физико-химическими свойствами, которые в свою очередь контролируются такими структурными параметрами, как длина межузловых и концевых цепей, степень разветвления, ММР, тип и содержание функциональных групп. Определенный вклад в формирование свойств разветвленных полимеров вносит передатчик цепи, RS-группы которого встраиваются в полимерные цепи и могут оказывать значительное влияние на их молекулярную подвижность.

Авторы выражают благодарность Д.А. Крицкой за помощь при обсуждении результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-33018) и Отделения химии и наук о материалах РАН (программа № 8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kim Y.H.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 11. P. 1685.
2. *Mori H., Muller A.H.E.* // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. № 10. P. 1403.
3. *Mori H., Muller A.H.E.* // Top. Curr. Chem. 2003. V. 228. P. 1.
4. *Aulenta F., Hayes W., Rannard S.* // Eur. Polym. J. 2003. V. 39. № 9. P. 1741.
5. *Gao C., Yan D.* // Prog. Polym. Sci. 2004. V. 29. № 3. P. 183.
6. *Frechet J.M.J., Hawker C.J.* // Reactive Functional Polymers. 1995. V. 26. № 1–3. P. 127.
7. *Sato T., Hashimoto M., Seno M., Hirano T.* // Eur. Polym. J. 2004. V. 40. № 2. P. 373.
8. *O'Brien N., McKee A., Sherrington D.C., Slark A.T., Titterton A.* // Polymer. 2000. V. 41. № 15. P. 6027.

9. *Costello P.A., Martin I.K., Slark A.T., Sherrington D.C., Titterton A.* // Polymer. 2002. V. 43. № 2. P. 245.

10. *Isaure F., Cormack P.A.G., Sherrington D.C.* // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. № 11. P. 2701.

11. *Isaure F., Cormack P.A.G., Sherrington D.C.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 6. P. 2096.

12. *Graham S., Cormack P.A.G., Sherrington D.C.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 1. P. 86.

13. *Курмаз С.В., Бубнова М.Л., Перепелицина Е.О., Эстрина Г.А.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 3. С. 414.

14. *Gridnev A., Ittel S.D.* // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 12. P. 3611.

15. *Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В.* Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967.

16. *Королев Г.В., Бубнова М.Л.* Гиперразветвленные полимеры – новый мощный стимул дальнейшего развития области трехмерной полимеризации и революция в полимерном материаловедении. Препринт. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2006.

17. *Королев Г.В.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 3. С. 222.

18. *Dusek K.* // Collect. Chech. Chem. Commun. 1993. V. 58. P. 2245.

19. *Matsumoto A.* // Adv. Polym. Sci. 1995. V. 123. P. 41.

20. *Иржак В.И.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 3. С. 275.

21. *Багдасарьян Х.С.* Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.

22. *Behera G.C., Ramakrishnan S.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 26. P. 9814.

23. *Курмаз С.В., Кочнева И.С., Перепелицина Е.О.* // Сб. статей XII Всерос. конф. "Структура и динамика молекулярных систем". Ялычик–2005, Йошкар-Ола: Марийский гос. техн. ун-т, 2005. С. 425.

24. *Chen Y., Shen Z., Pastor-Perez L., Frey H., Stiriba S.-E.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 2. P. 227.

Synthesis, Structure, and Properties of Branched Polymethacrylates

S. V. Kurmaz, V. P. Grachev, I. S. Kochneva, E. O. Perepelitsina, and G. A. Estrina

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

Abstract—The methacrylate : branching agent : chain growth regulator optimal ratios that allow the synthesis of branched polymethacrylates via the crosslinking free-radical copolymerization under the regime of conventional or catalytic chain transfer have been estimated. Relationships between the molecular-mass characteristics of the copolymers, their content of intact C=C bonds, the composition of the starting monomer mixture, and the structure of the branching agent and polymer chain growth regulator have been established. The rheological properties of the branched MMA-based copolymers have been studied. It has been shown that the copolymers are characterized by a weaker dependence of reduced viscosity on the polymer concentration in solution than that for the linear PMMA. The diffusion–sorption behavior of the branched polymethacrylates is determined by the content of the branching agent in them.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 8, с. 1494–1501

СИНТЕЗ,
ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.64:542.952

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСКРЫТИЯ ИЗОЦИАНАТНЫХ ГРУПП, ИНИЦИИРУЕМОГО ПОЛИОКСИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯТОМ КАЛИЯ

© 2007 г. И. М. Давлетбаева, В. Ф. Шкодич, Э. О. Екимова, А. М. Гумеров

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

Поступила в редакцию 21.11.2006 г.
Принята в печать 16.02.2007 г.

Приведены результаты исследования раскрытия групп NCO фенилизоцианата под действием полиоксиэтиленгликолята калия. Рассчитаны константы скорости протекающих в системе реакций инициирования, полимеризации, циклической тримеризации и уретанообразования и сделан вывод о преобладающем вкладе полимеризации в общую скорость процесса. С использованием методов ИК-, УФ-спектроскопии и люминесценции показано, что в изученных условиях происходит раскрытие изоцианатных групп по карбонильной составляющей. Предложен способ стабилизации концевых полиизоцианатных звеньев ацетальной природы за счет их химического связывания ионами редкоземельных элементов.

Из многочисленных реакций, в которые вступают изоцианаты, наибольший интерес представляют уретанообразование, гомополимеризация, циклическая димеризация и тримеризация. Изоцианатные группы могут принимать участие как в нуклеофильном, так и в электрофильном взаимодействии, которое сопровождается раскрытием изоцианатной группы. Способ активации изоцианата определяет путь развития реакции и, как следствие, формирование конечных продуктов [1–4].

Исходя из строения изоцианатной группы, рассматривают возможность существования в линейном полиизоцианате двух типов гомополимеров, которые могут образоваться в результате разрыва связей N=C или C=O [2]. В первом случае макромолекулярная цепочка имеет структуру N-замещенного полиамида, во втором – полиацетальную структуру. В литературе описаны способы регулирования реакций раскрытия групп NCO по связи N=C, приводящих к формированию либо полиизоцианатных, либо триизоциануратных структур. Было показано, что при высоких константах скорости инициирования и роста цепи существует тенденция к формированию линейных полиизоцианатов. С понижением констант скорости макромолекулярная цепь уже на стадии трехзвенного полиизоцианатного фрагмента замыкается в триизоциануратный цикл [1–3].

Энергия связи карбонила, входящего в состав изоцианатной группы, составляет 635 кДж/моль, а связи C=N – 375 кДж/моль [3], т.е. непосредственное раскрытие изоцианатной группы по карбонильной составляющей представляется затруднительным. Обнаруженный рядом исследователей факт такого необычного раскрытия изоцианатных групп не нашел объяснения, а сам продукт раскрытия не был детально охарактеризован. Гомополимер изоцианата, имеющий исключительно полиацетальную структуру цепи, до сих пор не был получен. По-видимому, это обусловлено нестабильностью такой структуры.

В настоящей работе приводятся данные, полученные при исследовании раскрытия изоцианатных групп, инициированного концевыми калий-алкоголятными группами открыто-цепных аналогов краун-эфиров – полиоксиэтиленгликолятов калия (**ПЭГ-К**). Даны экспериментальные результаты, объясняющие, почему раскрытие изоцианатных групп по карбонильной составляющей оказалось возможным, и рассмотрены способы стабилизации полиизоцианатных групп ацетальной природы.

E-mail: Shkodich@mail.ru (Давлетбаева Ильсия Муллаяновна).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПЭГ-К с числом оксиэтиленовых звеньев, равным девяти, предварительно обезвоживали путем вакуумирования при 90–100°C и остаточном давлении 0.5 кПа в течение 4 ч.

Содержание гидроксильных групп в ПЭГ-К определяли методом ацетилирования [5], количество остаточной влаги – по методу Фишера, а содержание калий-алкоголятных групп – методом пламенной фотометрии: [OK] = 6.7 мас. %, [OH] = 1.5 мас. %, остаточная влага 0.035 мас. %.

Фенилизоцианат (**ФИЦ**) очищали вакуумной перегонкой при остаточном давлении 0.5 кПа, ацетон и четыреххлористый углерод – по методикам, описанным в работе [6].

ИК-спектроскопические исследования взаимодействия ПЭГ с ФИЦ проводили как в расплаве ПЭГ, так и в среде четыреххлористого углерода. ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрометре “Perkin-Elmer” (16C FT-IR) с точностью фиксации частоты ИК-излучения ±1 отн. % в раздавленной капле между стеклами KBr.

Электронные спектры поглощения снимали на приборе “Specord M-40” в кварцевых кюветах толщиной 0.1 см в диапазоне 180–384 нм. Спектр люминесценции измеряли на установке СДЛ-1.

Обработку кинетических констант проводили методом математического моделирования. В качестве допущения было принято, что скорость реакции полимеризации не зависит от длины полимерной цепи. Для расчета брали начальный период реакции. Параметрами модели выбрали константы скорости реакций уретанообразования (k_1), инициирования (k_2), циклизации (k_3) и полимеризации (k_4). Была разработана математическая модель процесса взаимодействия олигогликолятов и ароматических изоцианатов в виде системы дифференциальных уравнений, согласно принятому механизму. Алгоритм идентификации параметров модели приведен в работе [7]. Кинетические уравнения, описывающие изменение концентрации компонентов системы во времени, представлены ниже.

$$\frac{d[\mathrm{ROH}]}{dt} = -k_1[\mathrm{ROH}][\mathrm{R'NCO}]$$

$$\frac{d[\mathrm{R'NCO}]}{dt} = -k_1[\mathrm{ROH}][\mathrm{R'NCO}] - k_2[\mathrm{ROK}][\mathrm{R'NCO}] - k_3[\mathrm{ROCONR'K}][\mathrm{R'NCO}]^2 - k_4[\mathrm{ROCONR'K}][\mathrm{R'NCO}]$$

$$\frac{d[\mathrm{R'NHCOOR}]}{dt} = k_1[\mathrm{ROH}][\mathrm{R'NCO}]$$

$$\frac{d[\mathrm{ROK}]}{dt} = -k_2[\mathrm{ROK}][\mathrm{R'NCO}] + k_3[\mathrm{ROCONR'K}][\mathrm{R'NCO}]^2$$

$$\frac{d[\mathrm{ROCONR'K}]}{dt} = k_2[\mathrm{ROK}][\mathrm{R'NCO}] - k_3[\mathrm{ROCONR'K}][\mathrm{R'NCO}]^2 - k_4[\mathrm{ROCONR'K}][\mathrm{R'NCO}]$$

$$\frac{d[\mathrm{R'NCO}]_3}{dt} = k_3[\mathrm{ROCONR'K}][\mathrm{R'NCO}]^2$$

$$\frac{d[\mathrm{ROCONR'K}]_n}{dt} = k_4[\mathrm{ROCONR'K}][\mathrm{R'NCO}]$$

при следующих начальных условиях: $t = 0$, $[\mathrm{ROH}] = [\mathrm{ROH}]_0$, $[\mathrm{R'NCO}] = [\mathrm{R'NCO}]_0$, $[\mathrm{ROK}] = [\mathrm{ROK}]_0$, $[\mathrm{ROCONR'K}] = 0$, $[\mathrm{R'NCO}]_3 = 0$, $[\mathrm{ROCONR'K}] = 0$, $[\mathrm{ROCONR'K}]_n = 0$.

В качестве критерия адекватности принят функционал вида

$$S = \sum_{j=1}^{m}\sum_{i=1}^{n} abs(y_{\mathrm{p}ij}/y_{\mathrm{э}ij} + y_{\mathrm{э}ij}/y_{\mathrm{p}ij} - 2),$$

где $y_{\mathrm{p}ij}$, $y_{\mathrm{э}ij}$ – соответственно расчетное и экспериментальное значения концентрации j-го вещества в i-й момент времени.

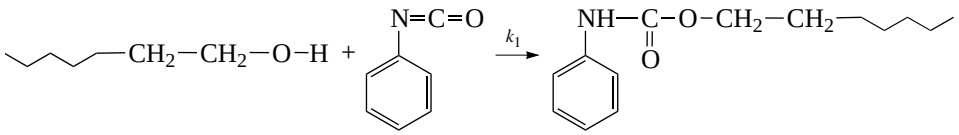
Минимизация критерия адекватности проведена методом наискорейшего спуска. В результате выполненных расчетов получены константы скорости реакций при различных реакционных условиях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

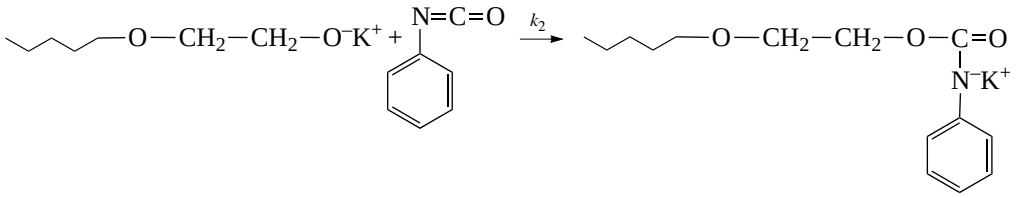
Используемый в настоящей работе ПЭГ-К содержит девять оксиэтиленовых звеньев. Это обстоятельство предполагает возможность прояв-

ления у данного соединения таких характерных для открыто-цепных аналогов краун-эфиров свойств, как способность создавать полость для удерживания ионов щелочного металла и изменять конформацию олигомерных цепей [8]. При исследовании раскрытия изоцианатных групп по анионному механизму, инициируемому калий-алкоголятными группами ПЭГ-К, предполагалось, что в системе одновременно или последовательно могут протекать несколько реакций – инициирование, циклизация (образование триизоциануратных циклов) и полимеризация ароматических изоцианатов, сопровождающаяся образованием как полиацетальной структуры, так и структуры N-замещенного полиамида. Кроме того, учитывалась возможность протекания реакции уретанообразования с гидроксильными группами, входящими в состав ПЭГ-К.

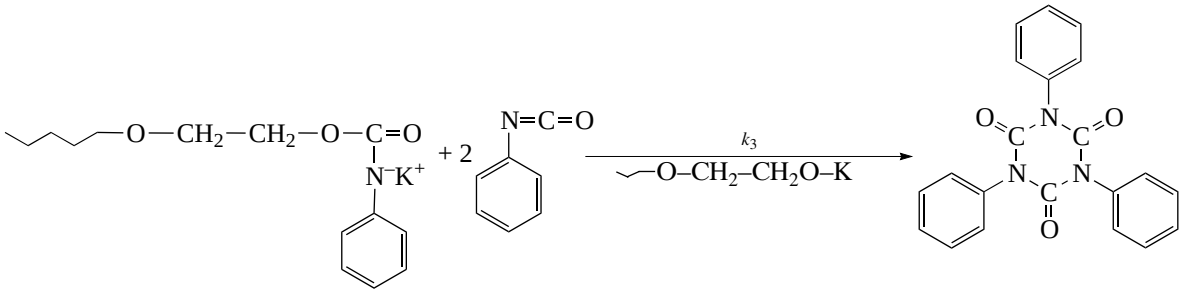
Уретанообразование



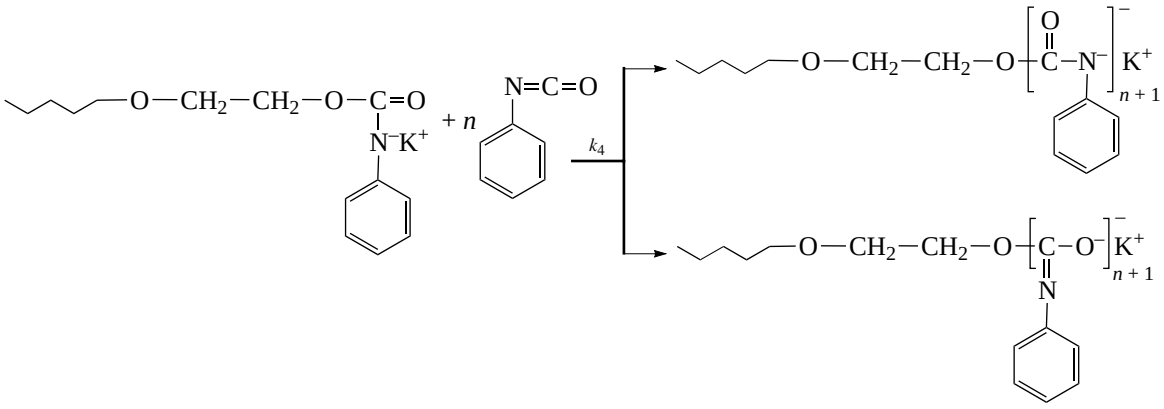
Инициирование



Циклизация



Полимеризация



Для оценки вклада в процесс взаимодействия ФИЦ с ПЭГ-К каждой из перечисленных реакций были проведены кинетические исследования в среде четыреххлористого углерода при различном мольном избытке ФИЦ (таблица). Согласно полученным результатам, константы скорости реакций инициирования и полимеризации закономерно падают с увеличением мольного избытка ФИЦ (и соответственно уменьшается концентрация инициатора), а сами значения констант скорости инициирования и полимеризации практически совпадают. Это может быть следствием того, что активные центры стадий инициирования и полимеризации имеют одну природу. Константы скорости реакций уретанообразования и циклической тримеризации в изучаемой реакционной системе оказались несоизмеримо ниже констант скорости инициирования и полимеризации. Таким образом, УФ- и ИК-спектроскопические исследования отражают в большей мере полимеризационные процессы.

Константы скорости реакций, протекающих в системе ПЭГ-К–ФИЦ в среде четыреххлористого углерода (T = 30°C, $k_i \times 10^3$ (л/моль с))

[ФИЦ] : [ПЭГ-К]	k_1	k_2	k_3	k_4
4	0.100	6.800	0.010	6.500
5	0.100	3.800	0.010	5.000
6	0.100	2.400	0.010	2.000
8	0.100	1.300	0.010	0.800
10	0.090	1.100	0.090	0.700
15	0.009	0.700	0.001	0.400
20	0.010	0.700	0.001	0.400

Уже в первые минуты после смешения ПЭГ-К с ФИЦ наблюдаются заметные изменения в ИК-спектрах (рис. 1). Так, происходит заметное уменьшение интенсивности полосы 2275 см$^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям изоцианатной группы. Одновременно с этим увеличивается интенсивность полосы 1675 см$^{-1}$. Полосы поглощения в данной области ИК-спектра могут быть обусловлены колебаниями связи N=C [9]. Имеет место также рост интенсивности полос поглощения в области 1700–1720 см$^{-1}$. Как известно [9], полоса 1700 см$^{-1}$ соответствует валентным колебаниям карбонильной составляющей полиизоцианатных групп амидной структуры, а полоса 1720 см$^{-1}$ (при условии отсутствия поглощения в области 1420 см$^{-1}$) отвечает колебаниям карбо-

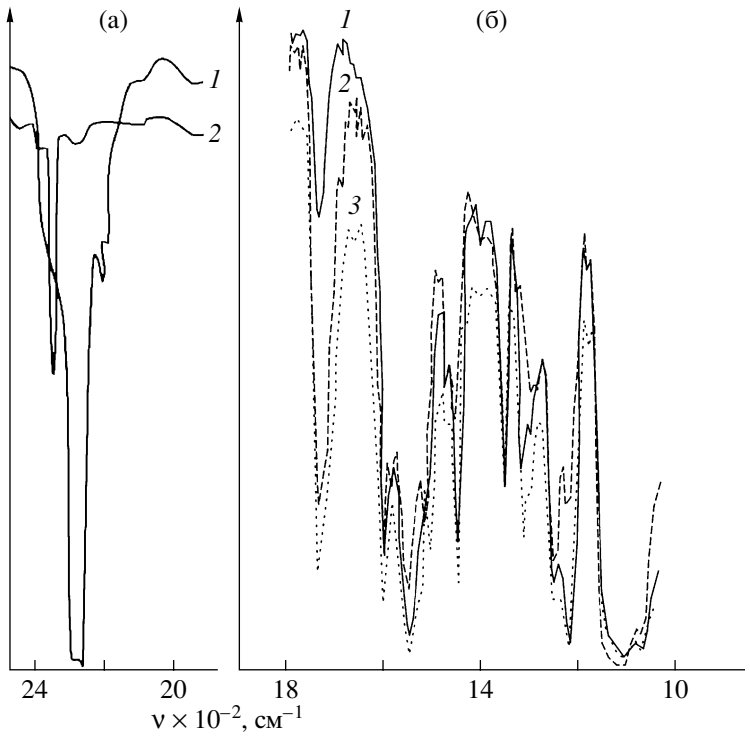


Рис. 1. ИК-спектры продуктов взаимодействия ПЭГ-К с ФИЦ при [ПЭГ-К] : [ФИЦ] = 1 : 5. а – через 0.3 (*1*) и 7 мин (*2*) после начала реакции; б – через 0.6 (*1*), 7 (*2*) и 10 мин после начала реакции (*3*).

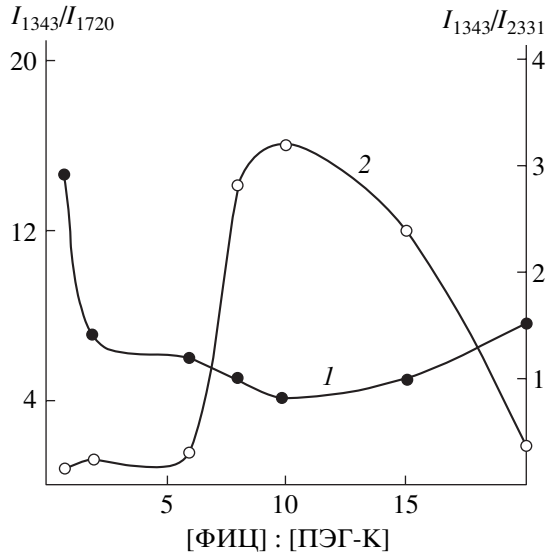


Рис. 2. Изменение величин I_{1343}/I_{1720} (*1*) и I_{1343}/I_{2336} (*2*) от мольного соотношения [ФИЦ] : [ПЭГ-К].

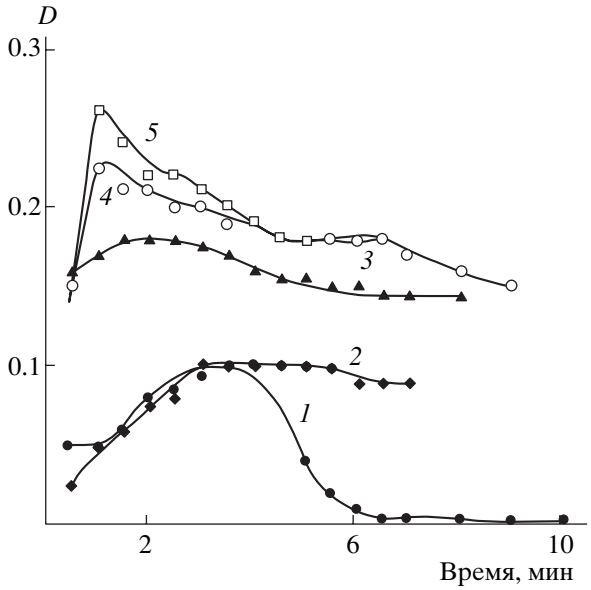


Рис. 3. Временны́е зависимости изменения оптической плотности полосы 2336 $см^{-1}$ в системе ПЭГ-К–ФИЦ, при [ФИЦ] : [ПЭГ-К] = 1 (*1*), 2 (*2*), 5 (*3*), 8 (*4*) и 20 (*5*).

нильной составляющей уретановой группы. В начальный период времени полоса 1720 $см^{-1}$ является более интенсивной, чем полоса 1700 $см^{-1}$. По окончании процесса полоса 1700 $см^{-1}$, напротив, оказывается более интенсивной по сравнению с полосой 1720 $см^{-1}$. На фоне полосы 1100 $см^{-1}$, связанной с колебаниями простой эфирной группы ПЭГ-К, появляется новая мало интенсивная полоса 1175 $см^{-1}$, обусловленная колебаниями формирующейся здесь простой эфирной группы ацетальной природы [10]. В динамике процесса взаимодействия ФИЦ с полиоксиэтиленгликолятом как в массе, так и в среде четыреххлористого углерода, было обнаружено появление и увеличение интенсивности очень узкой полосы 2336 $см^{-1}$.

Для исключения влияния толщины образца на интенсивность полос поглощения 2336 и 1720 $см^{-1}$, их оптические плотности соотносились с оптической плотностью неизменяемой полосы 1343 $см^{-1}$. Характер зависимости изменения относительной интенсивности полосы 2336 $см^{-1}$ (I_{1343}/I_{2336}) коррелирует с характером изменения аналогичным образом соотнесенной полосы 1720 $см^{-1}$ (I_{1343}/I_{1720}) (рис. 2). Видно, что с увеличением мольного соотношения [ФИЦ] : [ПЭГ-К] от 1 : 1 до 10 : 1 интенсивность полосы 2336 $см^{-1}$ проходит через максимум, а полосы 1720 $см^{-1}$ – через минимум.

Характер изменения интенсивности полосы 2336 $см^{-1}$ во времени также зависит от мольного соотношения [ФИЦ] : [ПЭГ-К] (рис. 3). Так, с увеличением избытка ФИЦ оптическая плотность полосы 2336 $см^{-1}$ растет. Своего максимального значения интенсивность этой полосы достигает в течение 2 мин от начала процесса, затем она несколько уменьшается, сохраняясь почти постоянной при всех соотношениях, кроме соотношения [ФИЦ] : [ПЭГ-К] = 1 : 1.

Полоса 2336 $см^{-1}$, наблюдаемая в ИК-спектре, не является, согласно имеющимся литературным данным, изученной и, как было показано, с повышением ее интенсивности падает или даже вовсе исчезает полоса, характеризующая колебания карбонильной группы. Указанная полоса рассматривается нами как соответствующая колебаниям связи N=C, находящейся в области воздействия делокализованного отрицательного заряда соседствующего оксаниона $-\overset{\curvearrowleft}{N}=\overset{\curvearrowleft}{C}-O^{-}$. Иными словами, валентные колебания этой группы аналогичны по силе осциллятора изоцианатной группе, но вследствие отсутствия сопряженной с ней связи C=O являются значительно менее интенсивными, а соответствующие им полосы немного смещенными в высокочастотную область.

Анализ полученных ИК-спектров и спектральных зависимостей мог бы натолкнуть на предположение, что при взаимодействии ПЭГ-К с ФИЦ часть изоцианатных групп раскрывается по карбонильной составляющей с образованием оксаниона и последующим формированием полиизоцианатных звеньев ацетальной природы. Тем более, что на формирование таких звеньев, наибольшее содержание которых предположительно регистрируется при соотношении [ФИЦ] : [ПЭГ-К] = 10 : 1, указывает появление в ИК-спектре полосы 1675 $см^{-1}$, обусловленной колебаниями связи N=C, и полосы в области 1175 $см^{-1}$, связанной с колебаниями формирующейся простой эфирной группы.

Для установления возможности образования при взаимодействии ПЭГ-К с ФИЦ полиизоцианатных звеньев ацетальной природы был проведен качественный анализ, основанный на использовании хлорной извести [11] и реакции гидролиза [12] продуктов реакции, отобранных непосредственно перед точкой гелеобразования. Характерный фиолетовый цвет позволил судить об образовании азометиновых групп. Установлено также, что гидролиз продуктов реакции при взаимодействии их с водой сопровождается выделением углекислого газа.

Согласно своему химическому строению, полиизоцианатное звено ацетальной природы проявляет свойства хромофора (полимер имеет характерную розовую окраску) и образует систему сопряженных связей с бензольным кольцом. Это должно привести не только к появлению в электронном спектре новых полос поглощения, связанных с электронными переходами, возникающими при формировании хромофорной группы, но и к батохромному смещению полос поглощения, отвечающих электронным переходам замещенного бензольного кольца.

Действительно, результаты ИК-спектроскопических исследований согласуются с динамикой изменения электронных спектров поглощения (рис. 4). Так, уже в первые минуты после начала реакции исчезает полоса 222 нм, отвечающая электронным переходам замещенного изоцианатной группой бензольного кольца. При этом возникает новая полоса в области 235 нм, обусловленная сопряжением образующейся хромофорной группировки с ароматическим циклом. По мере увеличения интенсивности полосы 235 нм появляется плечо в области 265 нм.

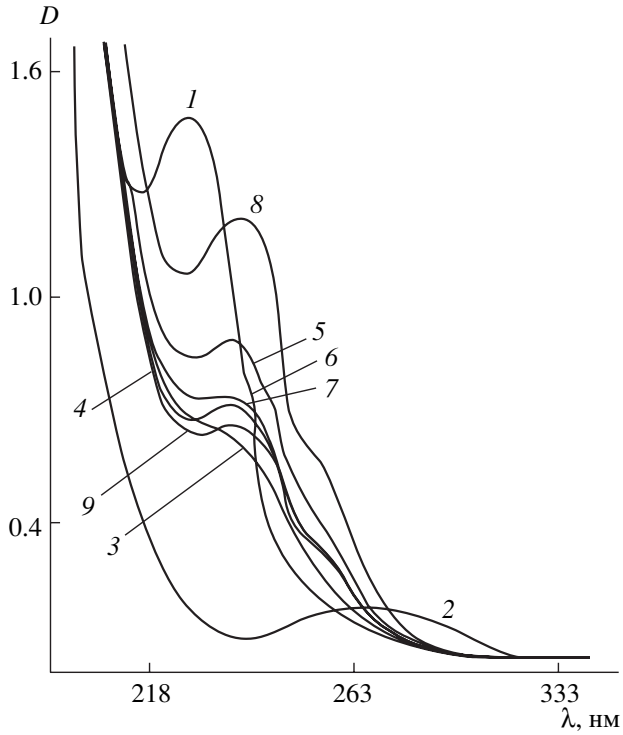
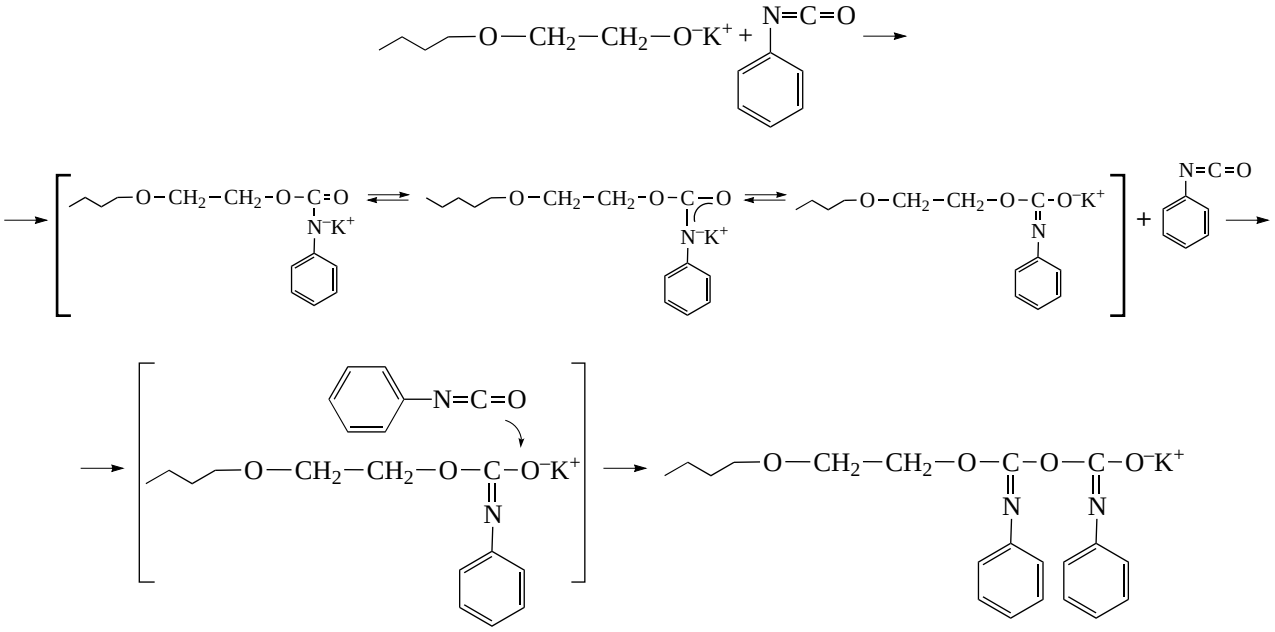


Рис. 4. Динамика изменения электронного спектра в системе ПЭГ-К–ФИЦ в ацетонитриле при [ФИЦ] : [ПЭГ-К] = 6 и T = 60°C. *1* – спектр ФИЦ, *2* – спектр ПЭГ-К, *3–9* – спектры смеси 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21 мин после начала реакции соответственно.

Поскольку разница в значениях энергии связей N=C и C=O изоцианатной группы велика, представляется сомнительной возможность реакции непосредственно по карбонильной составляющей. В результате нуклеофильной атаки оксанионом ПЭГ-К атома углерода изоцианатной группы раскрытие связи C=O может наблюдаться только после раскрытия связи N=C. В результате возникает делокализация образовавшегося отрицательного заряда и его перенос к атому кислорода карбонильной группы, по которой происходит присоединение следующей молекулы изоцианата:



Следует отметить, что с появлением в ИК-спектре полосы 2336 $см^{-1}$, обусловленной колебаниями группировки –N=C–O^-, начинаются изменения в области валентных колебаний гидроксильных групп. В исходном ПЭГ-К присутствует полоса 3500 $см^{-1}$, относящаяся к неассоциированной форме гидроксильных групп, которая в самый начальный момент реакции смещается в область 3280 $см^{-1}$, соответствующую колебаниям ассоциированных гидроксильных групп [13].

Образующийся в результате раскрытия связи C=O оксанион нестабилен. Об этом свидетельствует убывание полосы 2336 $см^{-1}$ через относительно небольшой промежуток времени после ее появления (рис. 3). Для стабилизации оксанионов их химически связывали ионами редкоземельных элементов, в частности ионами эрбия Er(III):

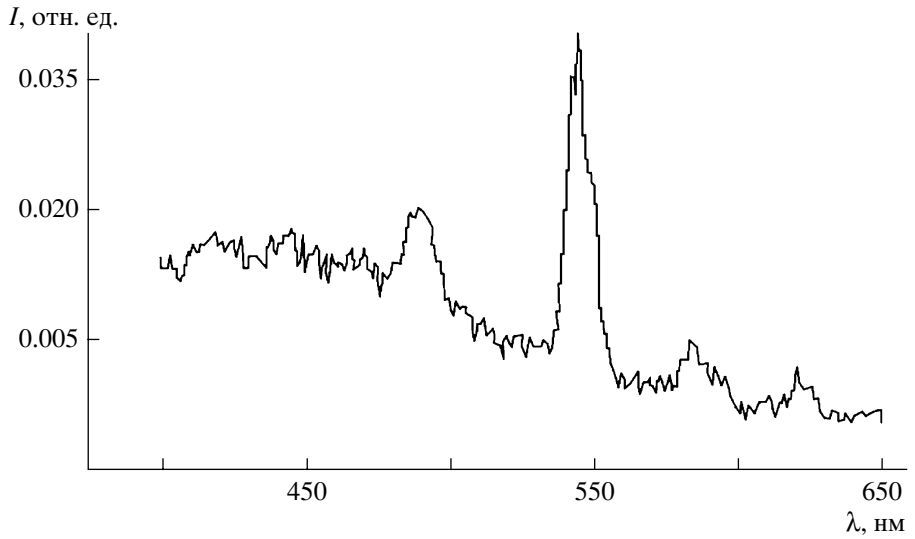
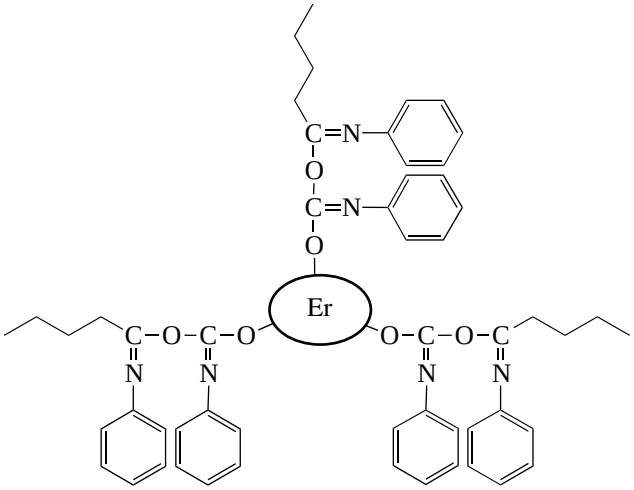


Рис. 5. Спектр люминесценции полимерной пленки, полученной на основе ПЭГ-К и 2,4-толуилендиизоцианата. Содержание $Er(NO_3)_3$ = 1%.



Согласно своему строению, полиизоцианатная группа ацетальной природы потенциально способна проявлять не только свойства хромофора, но и люминофорные свойства. Известно, что ионы редкоземельных элементов (Er^{3+}, Tm^{3+}, Nd^{3+}, Eu^{3+}) способны усиливать люминесцентную активность люминофорных групп [14–16]. Полимерные пленки, полученные с использованием ионов Er(III), проявили люминесцентную активность (рис. 5). Последнее обстоятельство возможно только в случае, если лиганд при ионе эрбия является потенциальным люминофором.

Таким образом, с использованием методов ИК-, УФ-спектроскопии и люминесценции исследован механизм раскрытия изоцианатных групп, инициированного полиоксиэтиленгликолятом калия. Показано, что изоцианатные группы изначально раскрываются по N=C-составляющей, а появление алкоголятного заместителя у атома углерода изоцианата приводит к делокализации электронной плотности между атомами азота и кислорода и даже полному ее смещению к атому кислорода. Результатом этого является возможность присоединения следующей изоцианатной группы с образованием полиизоцианатных звеньев ацетальной природы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kozak N.V., Nizelsky Yu.M.* // Ukr. Polym. J. 1994. V. 3. № 1–4. P. 20.
2. *Тигер Р.П., Сарынина Л.И., Энтелис С.Г.* // Успехи химии. 1972. Т. 41. № 9. С. 1673.
3. *Житинкина А.К., Шибанова Н.А., Тараканов О.Г.* // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 11. С. 1866.
4. *Mayer S., Zentel R.* // Progr. Polym. Sci. 2001. V. 26. № 10. P. 1973.
5. *Рейхсфельд В.О., Еркова Л.Н., Рубан В.Л.* Лабораторный практикум по синтетическим каучукам. Л.: Химия, 1967.
6. *Юрьев Ю.К.* Практические работы по органической химии. М.: МГУ, 1969.
7. *Шкодич В.Ф.* Дис. … канд. хим. наук. Казань: Казанский гос. технол. ун-т, 2004.
8. *Фегтле Ф., Вебер Э.* Химия комплексов “гость–хозяин”. М.: Мир, 1988. С. 511.
9. *Brown C.J.* // J. Chem. Soc. 1955. № 10. P. 2931.
10. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Мир, 1963.
11. *Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т.* Органическая химия. СПб.: Иван Федоров, 2002.
12. *Furukawa J., Yamashita S., Harada K., Satani H.* // J. Chem. Soc. Jpn. Ind. Chem. Sect. 1967. P. 1013.
13. *Этлис В.С., Синеоков А.П., Разуваев Г.А.* // Химия гетероцикл. соед. 1967. № 2. С. 223.
14. *Кривченко Е.И., Матвиенко Р.В., Павлова В.Н., Будтов В.П., Гандельсман М.И., Егорова Е.И., Глизбург Л.И.* // Пласт. массы. 1988. № 4. С. 26.
15. *Twomey C.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1991. V. 29. № 7. P. 859.
16. *Twomey C.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1993. V. 31. № 6. P. 647.

Study of Isocyanate Group Opening Initiated by Potassium Polyoxyethylene Glycolate

I. M. Davletbaeva, V. F. Shkodich, E. O. Ekimova, and A. M. Gumerov

Kazan State Technological University,
ul. K. Marksa 68, Kazan, 420015 Tatarstan, Russia
e-mail: Shkodich@mail.ru

Abstract—The opening of phenyl isocyanate NCO groups initiated by potassium polyoxyethylene glycolate was studied. The rate constants of the initiation, polymerization, cyclic trimerization, and urethane formation reactions proceeding in the system were calculated, and it was concluded that the polymerization makes a predominant contribution to the overall rate of the process. Using IR, UV spectroscopy, and luminescence methods, it was shown that isocyanate groups react via the opening of the carbonyl double bond under studied conditions. A method for the stabilization of acetal terminal polyisocyanate units by their chemical binding to rare-earth ions was proposed.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 8, с. 1502–1509

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОРИЕНТАЦИИ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ НА ОСОБЕННОСТИ КРЕЙЗИНГА В ПРИСУТСТВИИ ЖИДКИХ СРЕД[1]

© 2007 г. О. В. Аржакова, А. А. Долгова, И. В. Чернов, Л. М. Ярышева, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет 199992 Москва, Ленинские горы

Поступила в печать 26.12.2006 г.
Принята в печать 21.02.2007 г.

Исследовано влияние предварительной ориентации за счет одноосной вытяжки аморфного стеклообразного ПЭТФ выше температуры стеклования на его деформационное поведение при одноосной вытяжке в присутствии жидких ААС. Деформирование образцов ПЭТФ с невысокой степенью предварительной ориентации (до 100%) в присутствии жидких сред протекает по механизму крейзинга, однако по достижении некоего критического уровня (150% для ПЭТФ) способность к крейзингу полностью подавляется. При растяжении с постоянной скоростью по мере увеличения степени предварительной ориентации образцов плотность крейзов возрастает, в то время как деформирование в условиях ползучести сопровождается существенным уменьшением плотности крейзов. Последнее обусловлено частичным залечиванием и сглаживанием поверхностных дефектов при предварительном ориентационном вытягивании, а также влиянием сетки зацеплений. Предварительная ориентация полимера является эффективным способом регулирования как плотности возникающих крейзов, так и объемной доли полимерного фибриллизованного материала в крейзах.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что крейзинг полимеров является одним из видов пластической деформации полимеров наряду с образованием шейки и полос сдвига [1–3]. Крейзинг полимеров можно рассматривать как индуцированный напряжением переход полимера в ориентированное фибриллизованное состояние в локализованных деформационных зонах, называемых крейзами [4–6]. В отличие от других видов пластической деформации крейзинг приводит к увеличению объема образца вследствие развития пористости. Внутренняя структура каждого отдельного крейза составлена асимметричными агрегатами макромолекул, ориентированных вдоль направления вытяжки и упакованных в фибриллы, соединяющие противоположные стенки крейзов. В пространстве такого рода микрофибриллярные агрегаты разделены порами [5]. Диаметр фибрилл в крейзах и пустот между ними составляет от нескольких единиц до десятков нанометров. В целом, согласно современным представлениям, структура фибриллярного материала в крейзе скорее напоминает перепутанную паутину, чем параллельную укладку упакованных в цилиндры фибрилл из ориентированных макромолекул, соединяющих противоположные стенки крейзов [7].

В отличие от классического крейзинга полимеров на воздухе крейзинг при деформировании полимеров в присутствии физически активных жидких сред или так называемых адсорбционно-активных сред[2] происходит в значительно более широком диапазоне степеней вытяжки вплоть до стадии деформационного упрочнения материала [6]. При этом постепенный переход полимера в ориентированное состояние на границе крейз–неориентированный полимер сопровождается развитием существенной макроскопической пористости (до 60 об. %) в крейзах [6], внутренняя на-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Государственной поддержки ведущих научных школ (НШ-4897.2006.3).

E-mail: arzhakova@genebee.msu.su (Аржакова Ольга Владимировна).

[2] Этот вид крейзинга носит название “solvent crazing” или “wet crazing” (влажный крейзинг).

нопористая структура которых стабилизирована действием поверхностно-активной среды. Механизм крейзинга подробно изучен как для аморфных, так и для полукристаллических полимеров и описан в ряде обзоров и монографий [3–7].

Поскольку крейзинг представляет собой один из видов пластического течения полимеров, обусловленного специфической ориентацией макромолекулярных цепей в фибриллах внутри крейзов, представляется важным изучить влияние предварительной ориентации полимеров на развитие данного процесса пластической деформации.

В общем случае деформация полимеров сопровождается ориентацией макромолекулярных цепей (молекулярной ориентацией) вдоль направления вытяжки, что закономерно приводит к возрастанию предела вынужденной эластичности, напряжения стационарного развития деформации (или нижнего предела вынужденной эластичности,) а также предела прочности полимерного материала вдоль указанного направления [8–11]. Этот технологический прием традиционно используется в промышленности для придания прочности полимерным изделиям в виде пленок и волокон [9].

При повышении уровня предварительной ориентации полимера закономерно сокращается диапазон пластической деформации при повторной вытяжке вдоль направления ориентации [11]. Более того, по достижении некоего критического значения деформации способность к последующему пластическому течению практически подавляется [10].

К настоящему времени существуют единичные работы [12–14], в которых проводились исследования способности предварительно ориентированного полимера к деформированию по механизму крейзинга. В частности, были изучены закономерности роста крейзов предварительно ориентированных полимерных пленок при их повторном деформировании в различных направлениях по отношению к оси исходной ориентации [14].

Однако до сих пор остается неясным целый ряд вопросов относительно закономерностей протекания влажного крейзинга ориентированных стеклообразных полимеров, таких как влияние степени предварительной ориентации полимеров на их деформационное поведение в присутствии жидких ААС, а также на процессы зарождения крейзов и формирования фибриллярно-пористой структуры.

В настоящей работе исследованы деформационное поведение и особенности протекания крейзинга в присутствии ААС на примере предварительно ориентированного стеклообразного ПЭТФ как наиболее подробно изученного к настоящему времени полимера с точки зрения крейзинга.

ЭКПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали пленки промышленного аморфного стеклообразного ПЭТФ толщиной 100 мкм. По данным ДСК температура стеклования ПЭТФ составляет 75°C.

Предварительную ориентацию пленок ПЭТФ проводили путем одноосной вытяжки при 80°C со скоростью 100%/мин. Степень предварительной деформации составляла 50, 75, 100 или 150%. По окончании вытяжки образцы полимера быстро охлаждали до комнатной температуры для сохранения максимально высокой ориентации полимера при данной степени вытяжки.

Для дальнейших исследований образцы с размерами рабочей части 4×10 мм вырезали вырубным ножом из предварительно ориентированных пленок ПЭТФ.

Механические свойства предварительно ориентированных образцов исследовали при их одноосной вытяжке на воздухе и в присутствии ААС на универсальном динамометре “Instron-1122” со скоростью 20 мм/мин (200%/мин) и в условиях ползучести под действием постоянной нагрузки. Вытяжку образцов осуществляли в направлении предварительной ориентации.

В качестве ААС использовали *н*-пропиловый спирт.

ДЛП предварительно ориентированных образцов исследовали с помощью оптического микроскопа, снабженного системой скрещенных поляроидов.

Микроскопические исследования структуры образцов и подсчет плотности крейзов проводили

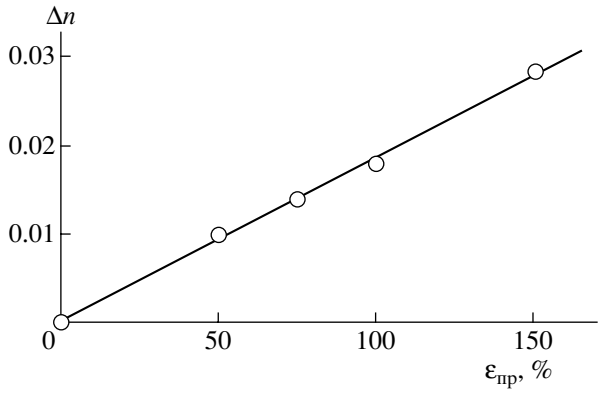


Рис. 1. Зависимость величины ДЛП Δn от степени предварительной деформации ПЭТФ при 80°C.

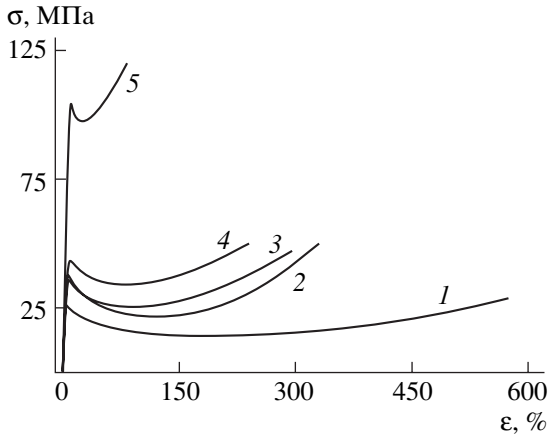


Рис. 2. Диаграммы растяжения предварительно ориентированных образцов ПЭТФ при вытяжке в пропаноле со скоростью растяжения 230% мин. Степень предварительной деформации 0 (*1*), 50 (*2*), 75 (*3*), 100 (*4*) и 150% (*5*).

с помощью оптического светового микроскопа "Opton" и сканирующего электронного микроскопа "Hitachi S-520". Образцы для исследований методом сканирующей электронной микроскопии готовили декорированием поверхности при напылении платины.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Метод ДЛП позволяет напрямую оценить уровень молекулярной ориентации полимера. В настоящее время является установленным фактом, что одноосная вытяжка ПЭТФ выше T_c действительно сопровождается ориентацией полимерных цепей [15, 16]. Как следует из рис. 1, величина ДЛП линейно возрастает при увеличении степени ориентации от 0 для неориентированного ПЭТФ до 0.028 для полимера, предварительно вытянутого на 150%. Измерение ДЛП в указанном диапазоне деформаций полимера хорошо согласуется с известными литературными данными и свидетельствует о том, что в ПЭТФ при 80°C и выбранной скорости деформирования действительно происходит молекулярная ориентация полимерных цепей вдоль направления вытяжки [15].

На рис. 2 представлены динамометрические кривые, полученные при вытяжке в *н*-пропаноле образцов ПЭТФ с различной степенью предварительной ориентации. Кривые носят характерный вид для ПЭТФ: ярко выраженный предел текучести, падение напряжения после прохождения предела текучести, плато стационарного развития деформации, и, наконец, участок деформационного упрочнения образца и разрыв. Как следует из данных, представленных на рис. 2, с ростом степени предварительной деформации ПЭТФ закономерно увеличиваются механические характеристики материала (модуль упругости, предел вынужденной высокоэластичности, напряжение стационарного развития деформации, а также разрывное напряжение), и динамометрические кривые смещаются в область более высоких напряжений. При этом происходит сокращение участка стационарного развития деформации. Значения отдельных механических характеристик в зависимости от степени предварительной ориентации приведены в таблице.

Возрастание механических показателей при увеличении степени предварительной ориентации в случае ПЭТФ, возможно, связано не только с ориентацией полимерных цепей вдоль направления вытяжки, но также и с возможной частичной индуцированной напряжением кристаллизацией полимера, которая значительно облегчается при упорядочении внутренней структуры полимера благодаря ориентации полимерных цепей в процессе вытяжки [17–20].

Для образцов с предварительной степенью ориентации 25–100% одноосная вытяжка в присутствии ААС протекает по механизму крейзинга с образованием четко видимых множественных крейзов по всей рабочей части образцов. Исключение составляет лишь образец с максимальной

Физико-механические характеристики при растяжении в *н*-пропаноле (скорость растяжения 230%/мин) образцов ПЭТФ с различной степенью предварительной деформации при растяжении исходных пленок при повышенной температуре

Степень предварительной вытяжки, %	Предел текучести, МПа	Напряжение развития стационарной деформации, МПа	Начало ориентационного упрочнения, %	Разрывное напряжение, МПа	Разрывное удлинение, %	Модуль упругости, МПа
0	35	12.5	315–340	29	575	1676
50	50	18	200–220	50	330	1688
75	45	25	145–165	47	296	1724
100	52	20	115–130	50	241	1735
150	112	98	20–35	120	81	3384

степенью предварительной ориентации 150%. Его диаграмма растяжения существенно отличается от соответствующих кривых для образцов ПЭТФ меньшей степени предварительной вытяжки. На деформационной кривой практически отсутствует характерная область плато после прохождения предела текучести. В то же время относительно небольшое падение напряжения непосредственно за пределом текучести сменяется мгновенным и интенсивным ростом напряжения, что свидетельствует о деформационном упрочнении полимера в направлении предварительной ориентации, а также об усилении его механических свойств, обусловленном кристаллизацией. Разрушение образца наблюдается при существенно более низких степенях деформации.

При этом деформация такого образца в присутствии ААС происходит не в локальных деформационных зонах по механизму крейзинга, а развивается достаточно однородно по всей длине рабочей части. Таким образом, предварительная вытяжка ПЭТФ на 150% критическим образом сказывается на механизме деформации полимера при его повторной вытяжке в направлении ориентации. В данном случае полностью подавляется способность полимера к деформированию по механизму крейзинга.

Возникает закономерный вопрос, как изменяется эффективность действия жидких ААС при увеличении степени предварительной ориентации образцов ПЭТФ. Для ответа на этот вопрос сопоставим верхний предел текучести материала $\sigma_т$ (предел вынужденной высокоэластичности) и нижний предел текучести $\sigma_{ст}$ (напряжение стационарного развития деформации) материала при деформировании на воздухе и в присутствии ААС. На рис. 3 представлены соответствующие экспериментальные данные путем сравнения характеристик полимера при деформировании в ААС (*н*-пропаноле) и на воздухе $(\sigma_в - \sigma_{ААС})/\sigma_в$, где $\sigma_в$ и $\sigma_{ААС}$ – предел текучести полимера на воздухе и в присутствии ААС соответственно. Как следует из рис. 3, по мере увеличения степени предварительной ориентации образцов эффективность действия ААС на механическое поведение полимера заметно снижается.

Рассмотрим влияние предварительной ориентации на способность полимера к деформированию в присутствии ААС по механизму влажного крейзинга и образованию множественных зон локализованной деформации (крейзов).

Для образцов после вытяжки по механизму влажного крейзинга плотность крейзов для ис-

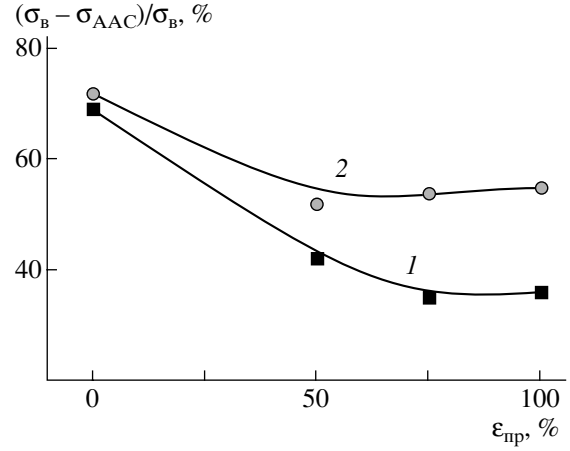


Рис. 3. Зависимость относительного понижения напряжения в пределе текучести (*1*) и стационарного развития деформации (*2*) при деформировании образцов ПЭТФ в *н*-пропаноле от степени предварительной деформации полимера. Скорость вытяжки 230%/мин.

ходного неориентированного ПЭТФ толщиной 100 мкм составляет 50–80 мм$^{-1}$; для образцов ПЭТФ со степенью предварительной ориентации 50, 75 и 100% плотность крейзов равна 110–140, 150–170 и 170–200 мм$^{-1}$ соответственно. Таким образом, с увеличением степени предварительной ориентации ПЭТФ плотность крейзов (количество крейзов на единицу длину образца) при повторной вытяжке ПЭТФ с постоянной скоростью в присутствии ААС резко возрастает. Так, по сравнению с исходным образцом неориентированного ПЭТФ плотность крейзов в образце ПЭТФ со степенью вытяжки 100% увеличивается почти в 4 раза.

Анализ данных по плотности зарождающихся в каждом отдельном случае крейзов свидетельствует о том, что с ростом ориентации ПЭТФ скорость перехода полимера в фибриллизованное состояние в крейзах заметно понижается, поскольку число мест локализованной деформации (плотность крейзов) увеличивается симбатно повышению уровня напряжения в образцах при постоянной скорости растяжения [6].

По всей видимости, возрастание плотности крейзов при влажном крейзинге с увеличением степени предварительной ориентации образцов связано с существенно большим уровнем напряжения, при котором протекает деформирование [6].

Как было показано ранее [6, 7], процесс зарождения крейзов в полимерных образцах описывается в рамках модели критических условий зародышеобразования по Гриффиту. Известно, что зарождение крейзов в основном происходит по поверхностным дефектам, тем или иным образом присутствующим в реальном полимерном материале. Согласно модели Гриффита, по мере роста уровня напряжения, запасаемого образцом, источником пластической деформации и последующего развития крейзов становятся зародыши все меньшего критического размера. Если предположить, что предварительная ориентация не изменяет свойств всей совокупности потенциальных зародышей пластической деформации, то наблюдаемое поведение полимеров при их повторной вытяжке представляется вполне закономерным: чем выше уровень напряжения в образце, тем больше зародышей вовлекается в механизм пластической деформации, и плотность крейзов увеличивается.

Таким образом, предварительная ориентация полимеров до достижения неких критических предельных степеней ориентации может рассматриваться как эффективный способ повышения плотности крейзов в образце и получения материалов с равномерным распределением пористости по всему объему при растяжении полимера с постоянной скоростью вытяжки.

Чтобы понять природу возникновения крейзов и устранить фактор переменного напряжения деформирования в условиях вытяжки с постоянной скоростью, предварительно ориентированные ПЭТФ подвергали холодной вытяжке в присутствии ААС при постоянной нагрузке, или в условиях ползучести. При приложении постоянной нагрузки 32.8 МПа плотность крейзов в образцах составляет 60–80 (исходный неориентированный образец ПЭТФ), 10–12 (образец со степенью вытяжки $\varepsilon_{пр}$ = 50%), 6–8 ($\varepsilon_{пр}$ = 75%) и 1–2 мм$^{-1}$ ($\varepsilon_{пр}$ = = 100%) при нагрузке 49.2 МПа. В последнем случае был использован более высокий уровень нагрузки, поскольку при более низком напряжении 32.8 МПа заметной ползучести ПЭТФ за разумное время проведения эксперимента не происходило).

Таким образом, в отличие от одноосной вытяжки предварительно ориентированных образцов с постоянной скоростью в условиях ползучести значительно уменьшается плотность зарождающихся крейзов.

Кроме того, как следует из полученных данных, при увеличении степени предварительной ориентации полимера процесс образования и роста крейзов при деформировании в условиях постоянной нагрузки заметно затрудняется, и рост крейзов протекает с существенно меньшей скоростью. Так, анализ кривых ползучести (рис. 4) показывает, что при увеличении степени предварительной вытяжки от 25 до 100% наиболее вероятная скорость роста крейзов (скорость продвижения вершины крейза в направлении, перпендикулярном направлению вытяжки) падает более, чем на два порядка.

Резкое уменьшение плотности крейзов при ползучести предварительно ориентированных образцов можно объяснить следующим образом. Во-первых, принимая во внимание тот факт, что зарождение крейзов инициируется концентрацией напряжений в наиболее слабых структурных

областях, таких как дефекты поверхности, различного рода структурные неоднородности материала, инородные включения и т.п. [4–7], логично предположить, что в процессе предварительной ориентации происходит частичное залечивание дефектов поверхности. Такой вывод подтвержден данными работы [21], где методом атомно-силовой микроскопии показано, что по мере увеличения ориентации в полимере при его растяжении крупные поверхностные дефекты сглаживаются.

Кроме того, повторной нагрузке подвергаются образцы с существенно упрочненной структурой и, следовательно, с более высокими механическими характеристиками. При этом уровень приложенной постоянной нагрузки 32.8 МПа только для исходного неориентированного образца сопоставим с напряжением в пределе вынужденной высокоэластичности (35 МПа). Для предварительно ориентированных образцов уровень приложенной нагрузки намного ниже этого предела. Следует отметить, что в рассматриваемых условиях нагружения в образце в полном соответствии с критерием Гриффита в процесс зарождения крейзов вовлекаются лишь самые "опасные" дефекты.

Для объяснения наблюдаемого поведения исследуемых образцов обратимся к литературным данным об изменении внутренней структуры полимера при его ориентации [10, 22, 23]. Согласно традиционным моделям [10], структура аморфного полимера представляет собой сетку, образованную зацеплениями макромолекул (сетка зацеплений), что является неким подобием структуры сшитого каучука, где узлами сшивок служат зацепления между молекулами [10]. Именно состояние зацеплений и является тем критическим фактором, который определяет механический отклик полимера при нагружении. Предварительная вытяжка способствует ориентации макромолекулярных цепей вдоль направления вытяжки, приводит к изменению морфологии сетки зацеплений и, более того, к формированию новой сетки зацеплений, прочность которой увеличивается по мере роста макроскопической деформации образца. Поскольку рост крейзов осуществляется путем продвижения вершины крейза в направлении, перпендикулярном направлению растяжения полимера, вязкое и пластическое течение растущего крейза встречает сопротивление со стороны сформировавшейся в процессе предварительной вытяжки и достаточно плотной сетки зацеплений, ориентированной вдоль направления предварительной вытяжки. Кроме того, оказывается сильно затруднен и процесс перехода полимера в ориентированное фибриллярное состояние в крейзах, так как он происходит за счет распутывания сетки зацеплений [22], прочность которой в направлении вытяжки в случае предварительно ориентированного полимера весьма высока. Следует принимать во внимание и тот факт, что в зоне перехода крейз–блочный полимер ориентации подвергается уже предварительно ориентированный полимерный материал, что, естественно, в свою очередь требует более высоких напряжений пластического течения.

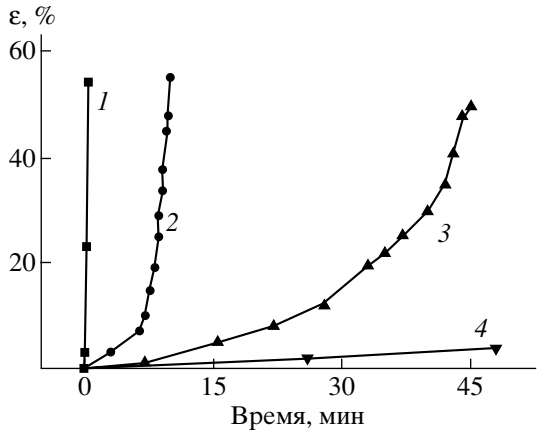


Рис. 4. Кривые ползучести образцов ПЭТФ в *н*-пропаноле под действием постоянной нагрузки 32.8 (*1–3*) и 49.2 МПа (*4*). Степень предварительной ориентации образцов 0 (*1*), 50 (*2*), 75 (*3*) и 100 (*4*).

По всей вероятности, все это в совокупности служит причиной существенного замедления скорости роста крейзов при растяжении предварительно ориентированных образцов в условиях ползучести.

Таким образом, предварительная ориентация полимера изменяет как характер локальных неоднородностей структуры, так и морфологию полимера.

Как следует из рис. 2, с увеличением степени предварительной ориентации ПЭТФ уменьшается протяженность плато на деформационных кривых.

Ранее было установлено, что протяженность этого участка плато тесно связана с величиной естественной степени вытяжки полимера λ, которая определяется характерной для данного конкретного полимера плотностью сетки зацеплений [10]. Естественная степень вытяжки ПЭТФ в шейке при комнатной температуре близка к четырем [6]. При предварительной ориентации полимера частичная ориентация макромолекул в направлении вытяжки уже произошла, а общая кратность вытяжки должна соответствовать величине естественной степени вытяжки ПЭТФ. Для определения степени последующей вытяжки полимера в шейке предварительно ориентированные на 50, 75 или 100% образцы ПЭТФ и исходный недеформированный ПЭТФ растягивали на воздухе с постоянной скоростью до одинаковой степени вытяжки. До начала испытаний предварительно инициировали зарождение шейки, перегибая образцы в середине рабочей части, чтобы последующая деформация происходила в строго локальной области. Тогда при растяжении шейка равномерно распространяется по всему образцу. После достижения одинаковой величины деформации оценивали степень вытяжки полимера в шейке. Для исходного образца и образцов с предварительной вытяжкой 50, 75 и 100% эта величина составляет ~4–4.2, 3, 2.5 и 2. При этом произведение полученных значений на величину исходной кратности вытяжки (1, 1.5, 1.75 и 2) дает характерную для ПЭТФ кратность общей вытяжки 4.0–4.2. Как видно, определенные таким образом величины хорошо коррелируют со значениями деформаций, соответствующих началу ориентационного упрочнения материала (рис. 2). Данный факт непосредственно свидетельствует о том, что естественная степень вытяжки λ полимера в шейке равна величине λ для полимерного материала, перешедшего в фибриллярное состояние в объеме крейзов.

Таким образом, можно полагать, что уменьшение последующей степени вытяжки полимера вследствие увеличения предварительной ориентации ПЭТФ обусловлено ростом объемной доли полимерного материала в крейзах, поскольку объемная доля фибрилл в крейзах обратно пропорциональна естественной степени вытяжки полимера. Если для неориентированного ПЭТФ эта величина составляет 0.25 (естественная степень вытяжки 4.0), то в образцах, предварительно ориентированных на 100%, указанный параметр увеличивается до 0.5.

Данный вывод получил свое экспериментальное подтверждение в работе [13], где прямыми микроскопическими наблюдениями было установлено, что при повторной вытяжке ориентированных образцов ПС вдоль направления предварительной ориентации объемная доля фибрилл $\nu_ф$ в крейзах выше ($\nu_ф = 0.45$), чем объемная доля фибрилл исходного неориентированного образца ($\nu_ф = 0.25$).

Следовательно, предварительная ориентация полимера позволяет регулировать как плотность возникающих крейзов, так и объемную долю полимерного фибриллизованного материала в крейзах.

Таким образом, в настоящей работе исследовано влияние предварительной ориентации полимера выше температуры стеклования на особенности динамики крейзинга. Показано, что предварительно ориентированные образцы сохраняют способность к развитию деформации по механизму крейзинга до достижения некоей критической степени деформации, при которой развитие крейзинга подавлено (150% для ПЭТФ). Если при растяжении с постоянной скоростью по мере увеличения степени предварительной ориентации образцов происходит значительное возрастание плотности крейзов, то деформирование предварительно ориентированных образцов в условиях ползучести сопровождается существенным уменьшением плотности зарождающихся крейзов, что обусловлено частичным залечиванием и сглаживанием поверхностных дефектов при предварительном ориентационном вытягивании, а также влиянием сетки зацеплений. Установлено, что предварительная ориентация полимера является способом регулирования как плотности возникающих крейзов, так и объемной доли полимерного фибриллизованного материала в крейзах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kinloch A.J., Young R.J.* Fracture Behaviour of Polymers. London: Elsevier, 1983.

2. *Williams J.G.* Fracture Mechanics of Polymers. New York: Halsted Press, 1984.

3. *Kambour R.P.* // J. Polym. Sci., Macromol. Rev. 1973. V. 7. P. 1.

4. *Kramer H.H.* // Adv. Polym. Sci. 1983. V. 52. P. 1.

5. *Volynskii A.L., Bakeev N.F.* Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995.

6. *Estevez R.L., Tijssens E., Giessen V.* // J. Mechanics and Physics of Solids. 2000. V. 48. P. 2585.

7. *Vrentas J.S., Vrentas C.M., Bhombal A.H.* // Polym. Eng Sci. 1984. V. 24. № 12. P. 965.

8. *Власов С.В., Кулезнев В.Н.* Ориентированное состояние полимеров. М.: Знание, 1987.

9. *Boyce M.C., Parks D.M., Argon A.S.* // Mech. Mater. 1988. V. 7. P. 15.

10. *Ward I.M.* // First Symp. on Oriented Polymers. London, 1997. P. 25.

11. *Dettenmaier M., Kausch H.H.* // Polym. Bull. 1980. V. 3. № 11. P. 571.

12. *Nigel R.F., Kramer E.J.* // Polymer. 1981. V. 22. № 5. P. 691.

13. *Лапшин В.А.* Дис. … канд. хим. наук. М.: МГУ, 1977.

14. *Hong K., Strobl G.* // Macromolecules. 2006. V. 39. № 1. P. 268.

15. *Vrentas J.S., Vrentas C.M., Bhombal A.H., Lahalih M.S.* // Polym. Eng Sci. 1984. V. 24. № 12. P. 956.

16. *Gowd E.B., Ramesh C.B., Mark S.M., Sanjeeva N., Radhakrishnan J.* // Polymer. 2004. V. 45. № 19. P. 6707.

17. *Jabarin S.A.* // Polym. Eng Sci. 1992. V. 32. № 18. P. 1341.

18. *Roland C.M., Sonnenschein M.F.* // Polym. Eng Sci. 1991. V. 31. № 19. P. 1434.

19. *Chandran P., Jabarin S.* // Adv. Polym. Technol. 1993. V. 12. № 2. P. 133.

20. *Nishino T., Nozawa A., Kotera M., Nakamaea K.* // Review of Scientific Instruments. 2000. V. 71. № 5. P. 2094.

21. *Donald A.M., Kramer E.J. , Bubeck R.A.* // J. Polymer Sci., Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. № 7. P. 1129.

22. *Donald A.M., Kramer E.J.* // Phil. Mag. 1981. V. 43. № 4. P. 857.

23. *Kisaragi Y., Tomohiro I., Yoshihiro T.* // Int. J. Mech. Sci. 2003. V. 45. № 11. P. 1863.

The Effect of Preliminary Orientation of Polymers via Tensile Drawing at Elevated Temperature on Solvent Crazing

O. V. Arzhakova, A. A. Dolgova, I. V. Chernov, L. M. Yarysheva, A. L. Volynskii, and N. F. Bakeev

Faculty of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 199992 Russia

e-mail: arzhakova@genebee.msu.su

Abstract—The effect of preliminary orientation of an amorphous glassy PET via its uniaxial tensile drawing above the glass transition temperature on the deformation behavior during subsequent tensile drawing in the presence of adsorptionally active environments has been studied. The tensile drawing of the preoriented PET samples with a low degree of preliminary orientation (below 100%) in the presence of liquid environments proceeds via the mechanism of solvent crazing; however, when a certain critical tensile strain is achieved (150% for PET), the ability of oriented samples to experience crazing appears to be totally suppressed. When the tensile drawing of preoriented samples is performed at a constant strain rate, the craze density in the sample increases with increasing the degree of preliminary orientation; however when the test samples are stretched under creep conditions, the craze density markedly decreases. This behavior can be explained by a partial healing and smoothening of surface defects during preliminary orientation and by the effect of entanglement network. The preliminary orientation of polymers provides an efficient means for control over the craze density and the volume fraction of fibrillar polymer material in crazes.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 8, с. 1510–1523

УДК 541.64:533.15

СТРУКТУРА И ЖЕСТКОСТЬ ЦЕПЕЙ СТЕКЛООБРАЗНЫХ АМОРФНЫХ ТЕФЛОНОВ AF

© 2007 г. А. В. Токарев, Г. Н. Бондаренко, Ю. П. Ямпольский

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

Поступила в редакцию 28.11.2006 г.
Принята в печать 27.02.2007 г.

Методом квантовой химии изучена структура аморфного перфторированного полимера AF2400 и других близких по структуре перфторированных полимеров. Получены электронные и структурные характеристики элементарного звена и моделей полимеров с 10 и 9 элементарными звеньями. Установлено существование двух неплоских изомеров для различных моделей перфторированного диоксоланового кольца, различие между энергетическими минимумами которых составляет 10.8 кДж/моль. Предложено блочно-ортогональное строение полимерной цепи гомополимера перфтордиоксолана и его сополимера с тетрафторэтиленом, найдены размеры блоков и оценен возможный диаметр полости, образованной двумя соседними цепями полимера. Построены кривые потенциальной энергии при вращении отдельных фрагментов цепи вокруг различных связей основной цепи полимеров и показано, что жесткость полимера существенно зависит от мольного соотношения перфтордиоксолановых и тетрафторэтиленовых звеньев в сополимере и от геометрии перфтордиоксоланового кольца.

ВВЕДЕНИЕ

За последние десятилетия накоплена большая информация относительно влияния химической структуры полимеров на их свободный объем и определяемые им транспортные и термодинамические параметры – коэффициенты диффузии и проницаемости газов, параметры изотерм сорбции и другие [1, 2]. Анализ этих данных позволяет сформулировать основные требования к дизайну повторяющегося звена полимера, приводящему к росту свободного объема и зависящих от него транспортных параметров. Наиболее сильные и подробно документированные в литературе эффекты связаны с введением объемистых заместителей в основные цепи. В качестве таких боковых групп могут выступать группы $–Si(CH_3)_3$, $–Ge(CH_3)_3$, $–C(CH_3)_3$, $–CH(CH_3)_2$, присоединенные непосредственно или через спейсеры к виниловым, полиеновым, оксифениленовым и другим основным цепям [1–5]. Влияние указанных групп оказывается сильнее для более жестких основных цепей, в частности, как показывают недавние исследования, весьма жестких аддиционных полинорборненов с различными боковыми группами ($–CH_3$, $–Si(CH_3)_3$) [6, 7].

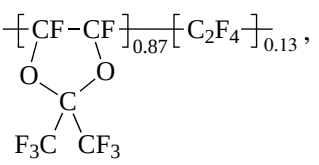
Между тем, жесткости, как самостоятельному фактору, приводящему к значительному увеличению свободного объема и зависящих от него параметров, не уделялось достаточного внимания. В работе [8] было показано, что для поли(триметилсилил пропина) (**ПТМСП**), полимера, имеющего наиболее высокие из всех известных полимеров коэффициенты проницаемости, характерны весьма высокие барьеры вращения вокруг одинарных связей (~170 кДж/моль), так что этот полимер сохраняет конформацию основной цепи, возникшую в процессе полимеризации. В результате полимер в зависимости от *цис-транс*-стереорегулирующей способности катализатора полимеризации имеет разную микроструктуру и геометрию цепей. Известно также, что содержание *цис*-звеньев в полиацетиленах коррелирует с коэффициентами диффузии газов и лэнгмюровскими сорбционными параметрами C_H', т.е. со свободным объемом [9]. На это же указывает и работа [10], где было продемонстрировано, что найденные квантово-химическим методом барье-

E-mail: Yampol@ips.ac.ru (Ямпольский Юрий Павлович).

ры вращения вокруг связей в полиимидах также хорошо коррелируют со значениями C_H'.

Особую актуальность вопрос о роли жесткости цепей приобрел с появлением и систематическим изучением перфторированных высокопроницаемых материалов – аморфных тефлонов AF или сополимеров 2,2-[бис-(трифторметил)-4,5-дифтор-1,3-диоксолана] и тетрафторэтилена [11]. Эти сополимеры, структурная формула которых приведена ниже, имеют совершенно иной дизайн по сравнению с обсуждавшимися выше полимерами, так что их свойства не могут быть объяснены наличием объемистых боковых групп, затрудняющих плотную упаковку цепей. Входящая в структуру цикла гексафторизопропилиденовая группа $–C(CF_3)_2–$ встречается во многих поликонденсационных материалах, например в полиимидах [12]. Между тем ее появление вместо родственной группы $–C(CH_3)_2–$ приводит к сравнительно незначительному увеличению свободного объема и газопроницаемости.

Аморфный тефлон AF2400 со структурой



обладает одним из самых высоких коэффициентов проницаемости (например, $P(O_2)$ = 1140 Баррер [13]), элементы свободного объема в этом полимере по данным различных зондовых методов имеют диаметр 12–16 Å [14–16], что было подтверждено расчетами с использованием метода молекулярной динамики [17]. В связи с установленными высокими транспортными параметрами, низкой тенденцией к пластификации под действием органических примесей и исключительно высокой химической стабильностью этот полимер привлекает внимание как материал мембран для газоразделения [13], первапорации [18], пертракции озона в водные среды [19].

Наряду с отмеченным интересом к причинам высоких значений проницаемости и свободного объема в аморфных тефлонах AF существует еще несколько обстоятельств, обусловивших постановку данной работы. В последние годы были подробно изучены перфторированные полимеры с циклическим фрагментом различной структуры и разным мольным соотношением перфторированных циклических и линейных звеньев (аморфные тефлоны AF, сополимеры Hyflon AD, Cytop) [20, 21]. Для этого ряда полимеров транспортные параметры варьируются в широком диапазоне (например, для коэффициента проницаемости по азоту $P(N_2)$ лежит в пределах от 435 до 5 Баррер). Представляет интерес связать эти изменения с особенностями их структуры.

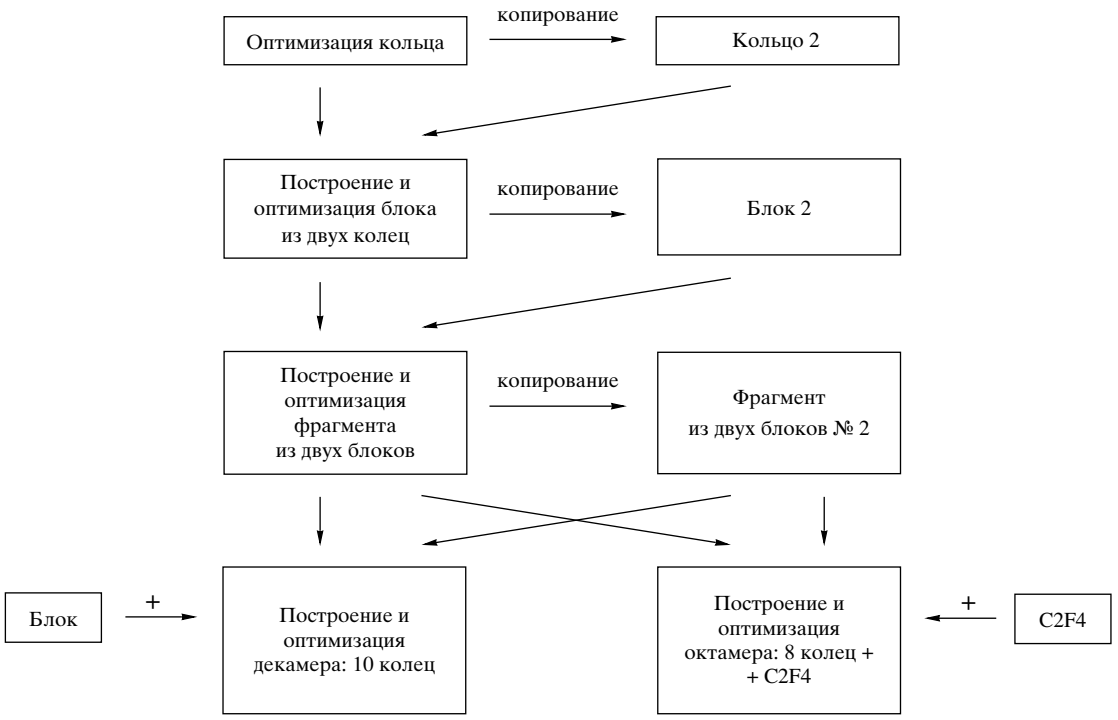
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Квантово-химические расчеты

Для расчетов электронных, энергетических и структурных характеристик модели фрагмента тефлона AF2400 использовалась программа Mopac (метод AM1).

Расчет моделей

Построение структуры осуществляли для двух модельных фрагментов основной цепи – октамера и декамера. Первый представлял собой комбинацию восьми диоксолановых звеньев и группы $–C_2F_4–$, тогда как декамер имитировал участок цепи из 10 перфтордиоксолановых звеньев. Таким образом, октамер имитировал структуру сополимера AF2400, содержащего 87 мол. % перфтордиоксоланового сомономера, а декамер – структуру соответствующего гомополимера, не содержащего звеньев $–C_2F_4–$. Построение моделей осуществляли следующим образом. Сначала оптимизировали геометрию единичного перфтордиоксоланового кольца, затем два оптимизированных кольца соединяли и оптимизировали геометрию димера. Полученные два связанных оптимизированных кольца соединяли с идентичной парой. Такую конструкцию снова подвергали оптимизации. Полный алгоритм построения моделей октамера и декамера приведен ниже.



Полученные конструкции подвергали окончательной оптимизации.

Другие методы получения модели полимера (последовательное соединение колец, соединение и последующая оптимизация тройками, последующее объединение таких троек) не дали приемлемых результатов: найденная энергия существенно (на десятки кДж/моль) превышала значения, полученные для моделей, найденных по описанному выше алгоритму.

Расчет потенциальных кривых (барьеров вращения)

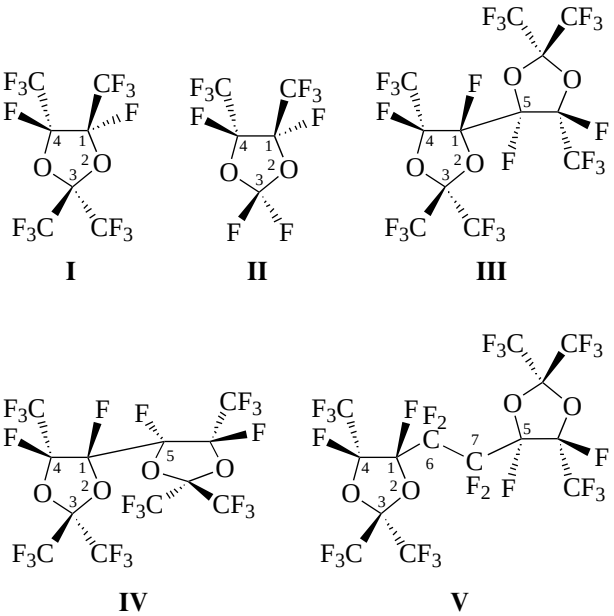
Потенциальные кривые были получены путем вращения плоскости одного кольца относительно плоскости смежного с ним другого. При этом в одном варианте расчетов параметры (длина связей и валентные углы) были фиксированы (“заморожены”). То же относилось ко всем диэдрическим углам, кроме углов, образованных связями C–F, которые и оптимизировали. В другом варианте были проведены расчеты, в которых оптимизировали все параметры, кроме диэдрического угла между плоскостями циклов.

Расчет силовых констант выполняли в программе Gaussian с помощью ab initio метода Hartree-Fock в базисе STO-3G.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

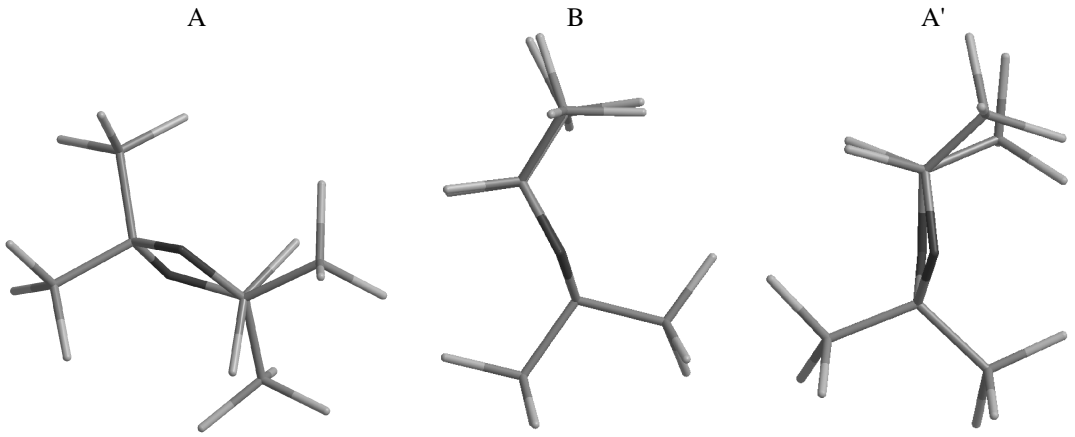
Структура элементарных фрагментов аморфных тефлонов

Был проведен расчет структуры элементарных фрагментов аморфных тефлонов AF с полной оптимизацией всех геометрических параметров моделей I–V, входящих в состав полимерных цепей различных тефлонов AF.



Из них также ясны используемые в дальнейшем обозначения разных атомов, входящих в состав циклов. Вначале был рассмотрен единичный перфтордиоксолановый цикл I с гексафторизопропилиденовой группировкой как в сополимерах AF. Здесь и далее для того, чтобы объекты исследования представляли собой валентно-насыщенные соединения, к циклу присоединялись две группы CF_3, имитирующие соседние атомы углерода основной цепи. Для исследования влияния гексафторизопропилиденовой группировки на барьеры вращения был рассмотрен также цикл II, не входящий в реально существующие перфторированные полимеры. Структуры I и III–V моделируют любые элементарные фрагменты и их соединения в тефлонах AF2400, AF1600, а структура II описывает цикл, входящий в структуру сополимеров Hyflon AD. Структуры III и IV моделируют димер из двух перфторированных диоксолановых колец, отличающихся взаимным расположением этих колец: в структуре III кольца расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях, а в структуре IV они сопланарны. Именно такие структурные элементы реализуются при оптимизации геометрии декамера, о котором речь пойдет ниже. Структура V моделирует соединение перфтордиоксоланового кольца с тетрафторэтиленом, реализующееся в сополимерах AF2400 и AF1600.

Работа была начата с исследования пространственной структуры цикла I. Расчет показал, что существуют две конформации цикла I: в первой (A) атомы кислорода выходят из плоскости, проходящей через три атома углерода цикла; во второй (B) внутри цикла реализуется плоскость, включающая оба кислородных атома и два атома углерода, принадлежащие к основной цепи, а центральный атом углерода, связанный с двумя перфторированными метильными группами, выходит из этой плоскости. Поясним, что в модели A пространственная ориентация выбрана таким образом, чтобы подчеркнуть конформацию цикла. При этом связь между атомами C1 и C4 расположена перпендикулярна плоскости рисунка.



Также показана промежуточная, не реализуемая в изолированном виде конформация: геометрия кольца (A'), выделенного из декамера (см. раздел “Структура декамера”). Первая конформация оказалась энергетически выгодней второй (разница энергий ~10.8 кДж/моль). Отметим, что аналогичные два типа конформаций были найдены также для цикла II.

В табл. 1 представлены структурные и электронные параметры изученных моделей – длина связей, валентные углы, заряды на атомах отдельных фрагментов. Сравнение данных о длине связей и валентных углах в моделях I и II показывает, что замена групп CF_3 на атомы F при атоме C3 диоксоланового цикла не приводит к заметному изменению структуры циклов (например, длина связей меняется не более чем на 0.008 Å). Аналогичный вывод можно сделать и при рассмотрении других моделей. Исключение составляет длина связи C6–C7 модели V, равная 1.618 Å, в то время как длина остальных связей не превышает 1.600 Å. Такая длина связи может указывать на возможность более свободного вращения вокруг связи CF_2–CF_2, имеющейся только в модели V. Значения валентных углов в рассматриваемых моделях практически не различаются между собой.

Таблица 1. Структурные и электронные характеристики моделей (I–V) элементарных фрагментов аморфных тефлонов AF

Структурные и электронные параметры	Модели				
	I	II	III	IV	V
Длина связей, Å					
C1–O2	1.430	1.423	1.433	1.435	1.430
O2–C3	1.417	1.418	1.417	1.416	1.417
C1–F	1.361	1.361	1.363	1.367	1.364
C3–C	1.592	–	1.592	1.593	1.592
C3–F	–	1.344	–	–	–
C1–C4	1.584	1.592	1.594/1.589*	1.600/1.588*	1.587/1.594*
C1–C5	–	–	1.574	1.583	–
C1–C6, C6–C7, C7–C5	–	–	–	–	1.594; 1.618; 1.594
Валентные углы, град	112	112	112	112	112
C1–O2–C3	108	108	108	107	108
O2–C3–O	104	104	104	104	104
O2–C1–C4	110	–	110	110	110
O2–C3–C	105	105	104	104	105
O2–C1–F	–	110	–	–	–
O2–C3–F	–	–	116	115	–
C4–C1–C5	–	–	–	–	117
C4–C1–C6	–	–	–	–	109
C1–C6–C7	–	–	–	–	111
Заряды атомов, e					
C1	0.162	0.169	0.209/0.201*	0.208	0.166/0.171*
O2	–0.244	–0.292	–0.257/–0.254*	–0.251/–0.244*	–0.245/0.249*
C3	0.120	0.514	0.123	0.122	0.121
C (–C3)	0.430	–	0.430	0.431	0.430
F (–C3)	–	–0.096	–	–	–
F (–C1)	–0.080	–0.085	–0.078	–0.079	–0.082
F (–C–C3)	–0.129	–	–0.129	–0.127	–0.129
C6	–	–	–	–	0.244
C7	–	–	–	–	0.251
F (–C6)	–	–	–	–	–0.110

* Значения относятся к разным диоксолановым циклам.

Оценка жесткости

Оптимизированный перфтордиоксолановый цикл с найденными параметрами использовали в дальнейших расчетах при оценке жесткости цепей и для построения моделей октамера и декамера. Для количественной оценки жесткости были применены два независимых подхода.

Потенциальные кривые барьеров вращения

В первом методе были построены зависимости общей энергии фрагмента цепи от диэдрического угла между плоскостями ближайших колец. В качестве модельных фрагментов использовали ряд, построенный из двух циклов с различным содержанием перфторэтилена, как показано в табл. 2.

Здесь модель 1 соответствует в большей степени гомополимеру (поли-2,2-бис-(трифторметил)-4,5-дифтор-1,3-диоксолану) и сополимеру AF2400, модель 3 лучше соответствует статистическому составу сополимера AF1600 (содержание тетрафторэтиленового сомономера 35 мол. %), а модель 5 – ПТФЭ. Вероятности появления различных моделей (комбинаций сомономеров) в рассмотренных статистических сополимерах представлены в табл. 3. Доля фрагмента в полимере рассчитывалась как произведение вероятностей звеньев сополимера. Поэтому, из-за разного количества звеньев в фрагментах, имеет смысл только сравнение долей фрагмента в различных полимерах, но не сравнение долей фрагментов в одном полимере (кроме моделей 1 и 5 – в них количество звеньев совпадает и равно двум).

Результаты расчетов полуэмпирическим методом AM1 существенно зависят от выбора внутренних степеней свободы, оптимизируемых при вычислениях. В связи с этим для каждой модели были рассмотрены два предельных случая. В первом все степени свободы (длина связей, валентные углы, диэдрические углы, кроме углов при атомах фтора и углерода в положении 3 для групп CF_3) были фиксированы (“заморожены”); во втором случае оптимизировали все степени свободы, кроме диэдрических углов, образованных связями атомов углерода основной цепи. Как будет показано ниже, сделанные допущения действительно сильно влияют на получаемые в расчете барьеры вращения.

Анализ кривых общей энергии фрагментов в зависимости от диэдрического угла (рис. 1 и 2) позволяет сделать ряд наблюдений. Рассмотрим вначале первый вариант расчета. Прежде чем обсудить результаты, поясним локализацию диэдрических углов, вокруг которых происходит вращение в рассмотренных моделях. В моделях 1 и 2 она очевидна. В моделях 3 и 4 вращение осуществляется в центре алифатической углеродной цепочки, соединяющей циклы. Наконец, в модели 5 оно осуществляется по связи, соединяющей два фрагмента $–C_2F_5$. При этом, как отмечалось, все остальные диэдрические углы фиксируются.

Наличие одного глобального минимума (при угле 0 или, что то же, 360°) свидетельствует о большой термодинамической жесткости. Как видно из рис. 1, для модели 1 (табл. 2) резкое возрастание энергии наблюдается уже для малых диэдрических углов. Это же, хотя и несколько слабее, выражено и для модели 2. Появление звеньев $–C_2F_4–$ (рис. 1) приводит к существенно более пологому увеличению энергии при начальном росте диэдрического угла, что особенно характерно для модели 5.

Одновременно наблюдается эволюция самих барьеров вращения: наиболее высокие значения характерны для модели 1, тогда как для модели 5 (участок цепи ПТФЭ) высота барьера сравнительно невелика. Здесь уместно вспоминть, что длина этой связи наибольшая (табл. 1). Ниже приведены относительные величины максимальных энергий на потенциальных кривых, причем за единицу принят барьер вращения в модели 5. Можно отметить монотонное и резкое возраста-

Таблица 2. Ряд модельных фрагментов из двух колец с различным содержанием перфторэтилена

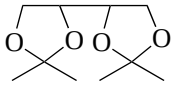
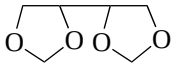
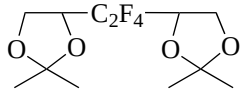
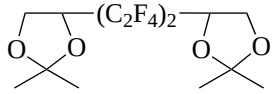
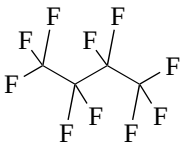
Модель	Название	Структурная формула
1	Цикл–цикл	
2	Цикл II–цикл II	
3	Цикл–C_2F_4–цикл	
4	Цикл–C_2F_4–C_2F_4–цикл	
5	C_4F_{10}	

Таблица 3. Доля фрагментов в полимерах

Модель	Доля фрагментов, %			
	гомополимер	AF2400	AF1600	ПТФЭ
1	100	75.7	42.3	0
2	0	0	0	0
3	0	9.8	14.8	0
4	0	1.3	5.2	0
5	0	1.7	12.2	100

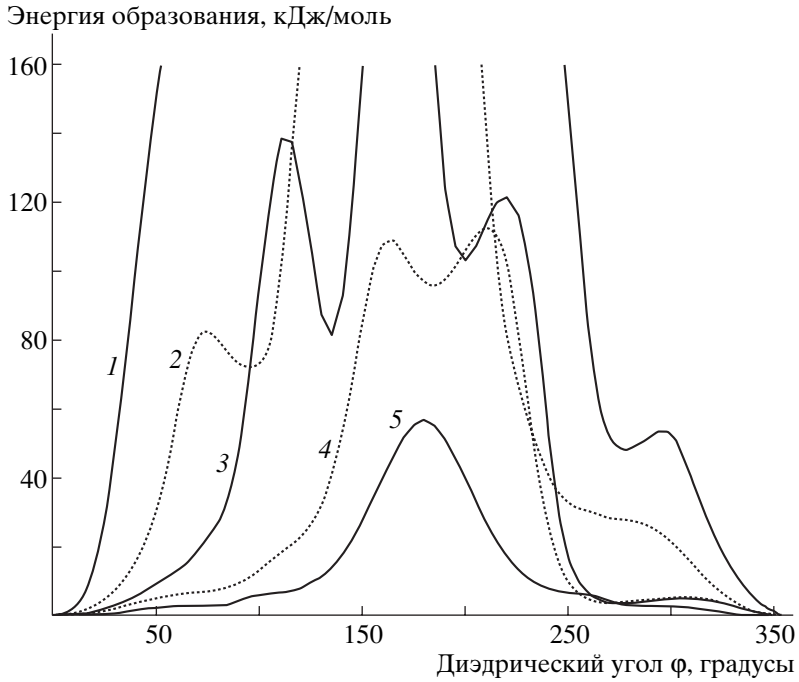


Рис. 1. Зависимость энергии образования фрагмента цепи от диэдрического угла φ между плоскостями ближайших колец для различных модельных соединений при расчете по первому варианту: цифры у кривых соответствуют номерам моделей.

Рис. 2. Зависимость энергии образования фрагмента цепи от диэдрического угла между плоскостями ближайших колец для различных модельных соединений при расчете по второму варианту: номера кривых *1*–*5* соответствуют номерам моделей, *6* – *н*-бутану.

Таблица 4. Расчетные характеристики жесткости модельных фрагментов для обоих вариантов и экспериментальные характеристики соответствующих полимеров

Модель	Барьер вращения, кДж/моль	$\partial^2U/\partial\varphi^2$, Дж/моль град^2	Полимер	T_c, °C	$P(O_2)$, Баррер
1	1818/63	42/28	Гомополимер AF	>250	1540
			AF2400	250	1140
2	736/58	14/10	–	–	–
3	318/22	6.7/7	AF1600	156	170
4	113/23	5.0/6	–	–	–
5	58/20	2.5/0.2	ПТФЭ	–97/127*	2.7
6	22/14	9/8	ПЭ	–	–

Примечание. В числителе – для расчета без оптимизации, в знаменателе – с полной оптимизацией.
* Не существует единой точки зрения на то, какой из этих переходов следует считать стеклованием.

ние барьеров вращения при движении вдоль ряда 5 ⟶ 1.

Модель	1	2	3	4	5
Вариант расчета (1/2)	31/3.2	13/3.0	5.4/1.1	1.9/1.2	1/1

Рассмотренные модели образуют две последовательности: совокупность моделей 1 и 3–5 характеризуют эффект появления групп $–C_2F_4–$ в основной цепи. Комбинация моделей 1 и 2 отражает влияние групп CF_3, присоединенных к циклу. Видно, что наличие уже одной развязки $–C_2F_4–$ приводит к резкому снижению барьера вращения. Удлинение цепочки $–(C_2F_4)–$ ведет к дальнейшему снижению барьеров вращения.

Неожиданным результатом оказался найденный существенно более низкий барьер вращения для модели 2 по сравнению с моделью 1. Этот результат свидетельствует о сложном характере вращения циклов (в данном приближении) и существенном участии во внутримолекулярных взаимодействиях сравнительно крупных групп CF_3. Вероятно, на то же указывает сложный вид потенциальных кривых для всех моделей, кроме модели 5, для которой характерна кривая, близкая к гауссовой. На всех кривых можно отметить локальные минимумы, причем высокие значения соответствующей потенциальной энергии (от 50 до 170 кДж/моль) не позволяют считать их глобальными.

Очень высокие барьеры вращения для некоторых типов связей свидетельствуют о большой кинетической жесткости (табл. 4). Напомним, что при расчете большая часть степеней свободы модели была фиксирована, и оптимизированы только диэдрические углы атомов фтора, что может служить причиной высоких вычисленных барьеров вращения.

Найденные барьеры вращения для некоторых моделей существенно превышают энергию диссоциации любых связей, входящих в рассмотренные модельные структуры. Этот несколько неожиданный результат также наблюдали и в других работах по моделированию барьеров вращения в жесткоцепных полимерах с большим свободным объемом (см., например, результаты моделирования ПТМСП [8]). Обсуждаемый эффект может быть связан с тем, что при некоторых значениях диэдрических углов мы попадаем в область сильных взаимодействий, обусловленных отталкиванием близко подходящих друг к другу групп. Такая область соответствует левой ветви обобщенной кривой Морзе. По нашему мнению, данное обстоятельство не сказывается на обнаруженной тенденции в ряду модельных фрагментов (табл. 4).

Как отмечено выше, с появлением фрагментов $–C_2F_4–$ и увеличением их доли в моделях 3–5 снижается как величина барьера вращения, так и вторая частная производная в точке глобального минимума (вблизи нулевых диэдрических углов на графике). Иными словами, уменьшается и кинетическая, и термодинамическая жесткость цепи (табл. 4).

Во втором варианте расчетов, как отмечалось выше, оптимизировали все степени свободы, кроме диэдрических углов атомов углерода в основной цепи (C_1, C_5). Расчеты в этом приближении приводят к существенно более низким значениям барьеров вращения (рис. 2). Снова наибольшие

барьеры вращения наблюдаются для модели 1, однако исчезновение объемистых групп CF_3 в положении 3 диоксоланового цикла (модель 2) уже почти не влияет на барьер вращения. Переход к моделям, включающим относительно гибкие мостики $–C_2F_4–$, также способствует снижению найденных барьеров вращения. Несколько изменяется и вид кривых потенциальной энергии. В области весьма малых диэдрических углов производные энергии по диэдрическому углу изменяются гораздо меньше при переходе от одной модели к другой. Появляются также области диэдрических углов, где производная потенциальной энергии меняется незначительно, что будет обсуждено ниже.

Следует отметить, что расчеты в приближении AM1 наилучшим образом описывают равновесную геометрию основного состояния. Для моделирования переходных (неравновесных) состояний получается менее точный результат: часто энергия оказывается заниженной в ~2 раза [22]. В связи с этим в расчеты была включена еще одна, в данном случае углеводородная модель – молекула *н*-бутана (рис. 2, кривая *б*). Для этой модели можно сравнить результаты настоящей работы с данными метода ab initio, использованного в работе [22]. Как видно из рис. 2, кривая для *н*-бутана включает барьер, отвечающий переходу из *транс*- в *гош*-конфигурацию, причем его высота (6.4 кДж/моль) хорошо соответствует литературным данным [22]. При этом расчет методом Хартри–Фока в базисе STO-3G дает значение около 15 кДж/моль.

Рассмотрим величину барьеров вращения, полученных для разных моделей в таком варианте расчета (табл. 4). Отметим, что барьер для модели ПТФЭ (или модели 5, т.е. для перфторбутана) на 30% выше, чем для бутана. Порядок изменения барьеров вращения в разных моделях примерно тот же, что и для первого варианта расчета, однако диапазон изменения, как видно из сопоставления рис. 1 и 2, гораздо у́же. Так, высота барьера вращения для модели 1 всего в 3.2 раза выше, чем для модели 5, принятой за начало отсчета. Если считать (с учетом сделанного выше замечания), что величина барьера вращения для модели 1 (63 кДж/моль) дает нижнюю границу значений, то полученная величина сопоставима с найденным в работе [8] барьером вращения для ПТМСП. Надо также учесть, что температура стеклования у сополимера AF2400 существенно ниже, чем у ПТМСП, так что более низкий барьер вращения в данном случае, возможно, оправдан.

Модели 3–5 можно сопоставить с имеющимися многочисленными данными расчетов для ПТФЭ [23]. Обсуждаемые в указанном обзоре результаты получены полуэмпирическими методами в основном в 60-е годы, поэтому относиться к ним надо с осторожностью. В то же время многие данные были в дальнейшем подтверждены более поздними расчетами структуры ПТФЭ [24–27]. Согласно работе [23], барьер вращения в цепи, содержащей группы CF_2, существенно выше, чем в полиметиленовой цепи. Для гексафторэтана барьер вращения составляет 17 кДж/моль, тогда как для сопоставимой модели этана 12 кДж/моль.

Более поздние работы подтвердили относительно высокие барьеры вращения вокруг связей $CF_2–CF_2$ в перфторалканах и ПТФЭ. Так, Tonelli [24] в расчетах, основанных на теории Флори, нашел, что энергия некоторых конформаций превышает 20 кДж/моль. Более точные расчеты методом ab initio [25] свидетельствовали о еще более высоких энергиях некоторых конформаций в ПТФЭ – они достигают 32–40 кДж/моль. Высокие барьеры вращения в перфторалканах на основе расчетов методами ab initio и Монте-Карло были получены в работе [26]. Отметим также, что, как и в настоящей работе, ранее наблюдались несимметричные зависимости энергии конформаций от диэдрического угла [27]. Природа этого явления пока не ясна.

Представляет интерес рассмотреть корреляцию между найденными барьерами вращения и известными физико-химическими свойствами полимеров, структура которых ближе всего соответствует рассмотренным моделям (табл. 4 и 5). Наибольшие барьеры вращения наблюдаются для модели 1, имитирующей гомополимер с наиболее высокой газопроницаемостью [11], и в несколько меньшей степени сополимер AF2400. Для сополимера AF2400 характерны также высокие значения температуры стеклования, коэффициентов диффузии и растворимости, лэнгмюровского параметра сорбционной емкости C_H' (мера неравновесности полимера) и свободного объема. Модель 3, имитирующая сополимер AF1600 с газопроницаемостью меньшей, чем у гомополи-

мера и сополимера AF2400, характеризуется более низкими барьерами вращения. Для этого сополимера в литературе отмечены более низкие значения указанных выше физико-химических параметров. Наконец, ПТФЭ известен как полимер со сравнительно низкой газопроницаемостью. Таким образом, в табл. 4 и 5 прослеживается корреляция между величинами трех типов. К первой группе относится строение модели, т.е. доля C_2F_4 в сополимере; ко второй – рассчитанные в работе параметры кинетической жесткости модельных фрагментов соответствующих сополимеров: высота барьера вращения и вторая производная энергии по диэдрическому углу между перфтордиоксолановыми циклами в точке глобального минимума; третья группа представлена физическими свойствами сополимеров: температурой стеклования T_c, долей свободного объема *FFV*, газопроницаемостью (здесь приведены значения коэффициента проницаемости по кислороду $P(O_2)$).

Константы силового поля

Была осуществлена также независимая количественная оценка кинетической жесткости. С этой целью рассчитывались константы силового поля в естественных колебательных координатах для фрагментов цепи: цикл–цикл и цикл–C_2F_4–цикл [30, 31]. Для такой оценки использовали константу силового поля, равную второй частной производной потенциальной энергии модельного фрагмента по диэдрическому углу между плоскостями колец. В данном случае, чем выше эта производная, тем большей кинетической жесткости цепи следует ожидать:

$$U_1'' = \left.\frac{\partial^2 U}{\partial \varphi^2}\right|_{\text{цикл–цикл}} > U_2'' = \left.\frac{\partial^2 U}{\partial \varphi^2}\right|_{\text{цикл–C}_2\text{F}_4\text{–цикл}}$$

Расчет с использованием метода ab initio (Hartree-Fock в базисе STO-3G) дал следующее значение для приведенного выше неравенства: $U_1'' = 1102 > U_2'' = 1023$ кДж/моль радиан^2 или $335 > 311$ Дж/моль град^2. Таким образом, для гомополимера константа (вторая производная энергии по диэдрическому углу между плоскостями соседних колец) больше, чем для системы цикл–C_2F_4–цикл. Результаты двух независимых подходов показывают, что кинетическая жесткость модельного фрагмента цикл–цикл выше жесткости фрагмента цикл–C_2F_4–цикл. Отметим, что численные значения второй производной, полученные методами AM1 и Хартри–Фока, различаются. Существенны, однако, не абсолютные значения, а тенденция их изменений в рядах структурных моделей, которая одинакова для обоих вариантов расчета.

Структура декамера

Рассчитанная, как это пояснено выше, структура модели декамера (гомополимера перфтордиоксолана) показана ниже.

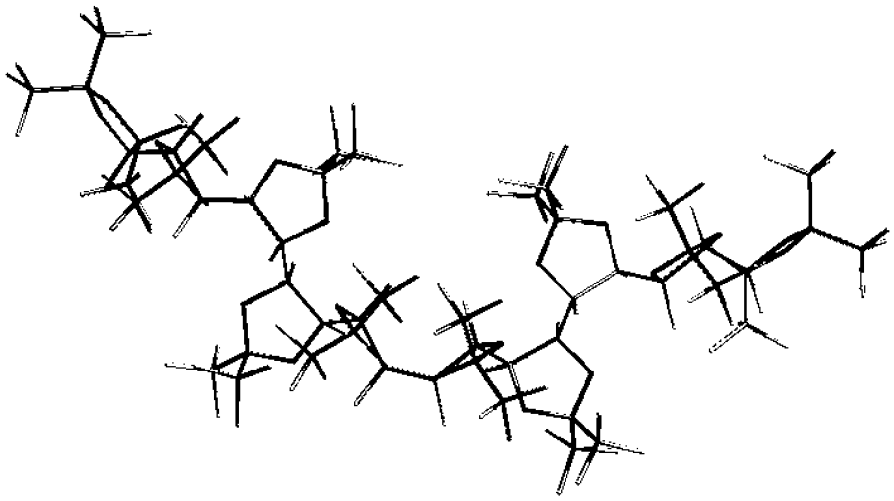


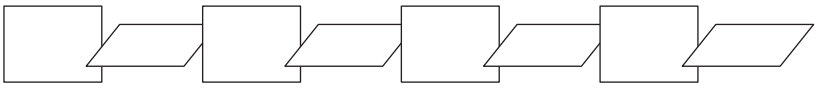
Таблица 5. Корреляция физико-химических параметров аморфных тефлонов AF [13, 28, 29]

Полимер	$P(O_2)$, Баррер	$D(O_2) \times 10^6$, см^2 с$^{-1}$	$S(O_2)$, *н*-см^3/см^3 атм	$C'_H(O_2)$, *н*-см^3/см^3	*FFV**, %	Радиус элемента свободного объема**, Å
AF2400	1140	9.8	0.87	44	31.5	6.0
AF1600	170	2.0	0.71	16.5	25.3	5.2

* Доля свободного объема, рассчитанная по методу Бонди.
** По данным метода аннигиляции позитронов.

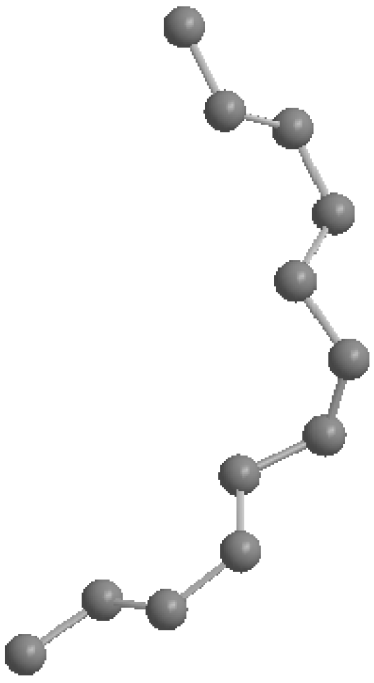
Для поиска конформации с минимальной энергией помимо встроенной оптимизации Морас модель предварительно оптимизировали методом молекулярной механики (метод ММ2).

Видно, что каждые два соседних цикла (блоки) сопланарны, т.е. лежат в параллельных плоскостях. Плоскости любых двух смежных блоков ортогональны. Такое строение, показанное ниже, было названо блочно-ортогональным.



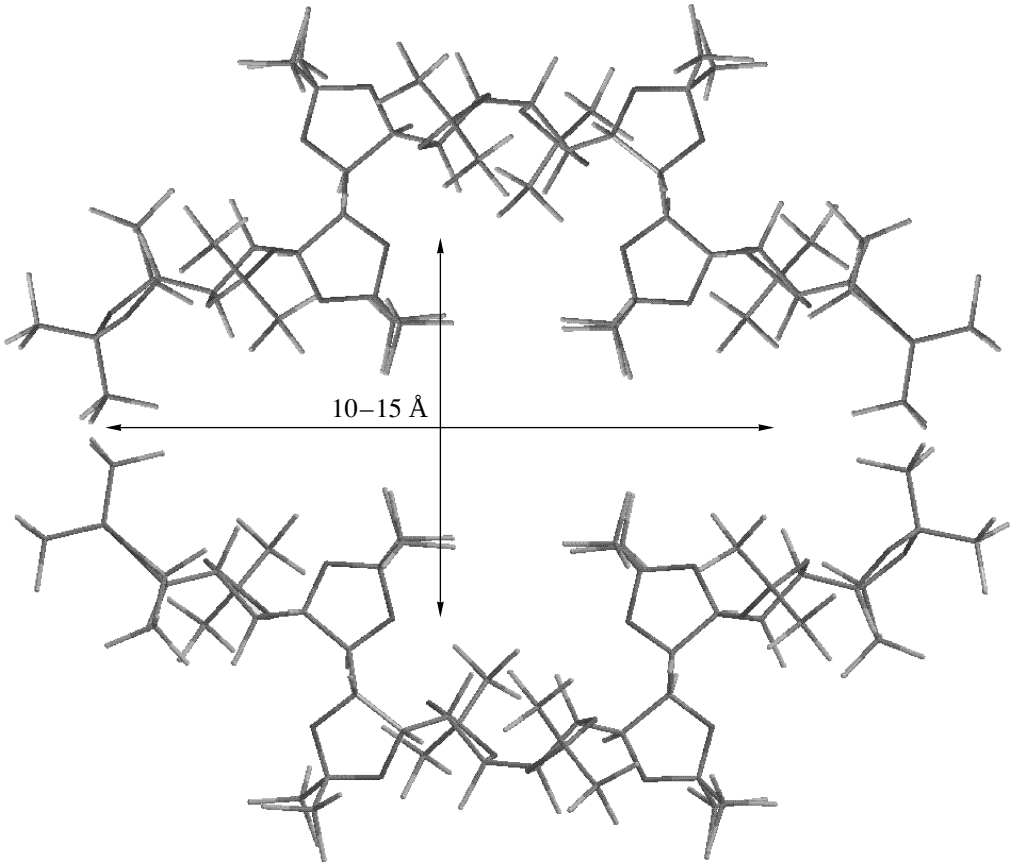
Подтверждение существования такой модели можно усмотреть в кривых потенциальной энергии, показанных на рис. 2. В области диэдрических углов вблизи 270° для кривых *1* и *2* наблюдается горизонтальный участок, а для кривых *3* и *4* даже неглубокие локальные минимумы, отвечающие такому блочно-ортогональному строению цепи, а именно повороту соседних блоков на 90°. Данная структура, очевидно, обладает высокой жесткостью относительно поперечных деформаций. Учитывая указанную особенность строения цепи, ее высокую кинетическую и термодинамическую жесткость, эту цепь описывали персистентной моделью [32]. Размер одного такого блока составляет порядка 5 Å. Интересно отметить, что аналогичная структура имеется у другого известного полимера ПТМСП [33]. Правда, повороты основной цепи на 90° в последнем случае наблюдаются для каждого звена. Любопытно то, что величина структурной единицы ПТМСП (одно звено) составляет ~5 Å, т.е. размер одного звена ПТМСП совпадает с размером двух сопланарных звеньев (блока) перфтордиоксолана.

Модель имеет изогнутую форму: два центральных цикла образуют излом. Такой изгиб может быть обусловлен следующими факторами: центральные три диэдрических угла основной цепи лежат в одном диапазоне (255°, 303°, 258°), что обусловливает некоторую спирализацию центра модели. Если рассматривать структуру скелетной цепи в аспекте *цис*- и *транс*-переходов, то центральная часть модели имеет чередующуюся последовательность *цис*- и *транс*-переходов (*транс–цис–транс–цис–транс–цис–транс*), как это видно ниже.



Цепь декамера состоит из перфтордиоксолановых циклов, находящихся в более энергетически выгодных конформациях A, причем менее энергетически выгодная конформация B вообще не реализуется в структуре декамера (см. раздел "Структура элементарных фрагментов аморфных тефлонов"). И только два цикла, смежные с центральным блоком, имеют немного искаженную структуру A' с промежуточной геометрией между конформациями A и B: один атом кислорода лежит в плоскости углеродного скелета цикла, а другой лишь незначительно выходит из этой плоскости (см. тот же раздел). Таким образом, структура декамера выглядит следующим образом: [A–A]–[A–A']–[A–A]–[A'–A]–[A–A].

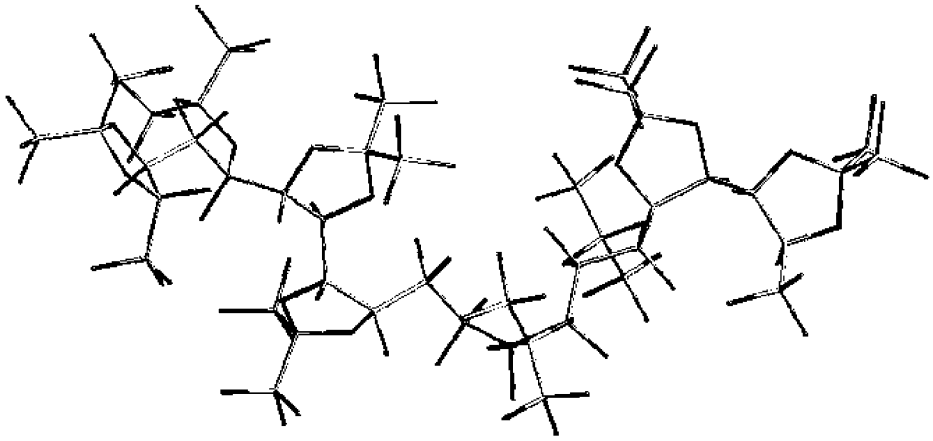
Этот изгиб может привести к образованию полости размером 10–15 Å между двумя цепями декамеров, если расположить два указанных фрагмента декамера гомополимера, как показано ниже.



Этот результат согласуется с данными о размерах элемента свободного объема (12–16 Å), найденными методами молекулярной динамики [17] и зондовыми экспериментальными методами (метод аннигиляции позитронов, обращенная газовая хроматография, метод ЯМР ^{129}Xe) [14–16].

Структура октамера

Модель аморфного сополимера AF2400 была построена из восьми диоксолановых колец и одного звена C_2F_4. Такое соотношение имитирует статистический состав сополимера AF2400. Были получены три конформации с близкими значениями общей энергии (различие составляло до ~4 кДж/моль на цикл), т.е. вероятности их реализаций близки. Ниже показана одна из этих конформаций – конформация с изломом цепи.



Расстояние между концами цепи в этом случае составляет также порядка 10–15 Å. Две другие конформации не имеют характерного излома. Все конформации октамера имеют также блочно-ортогональное строение и конформационный набор диоксолановых циклов такой же, как и в случае декамера. Таким образом, жесткость этого сополимера проявляется уже на структурном уровне.

ВЫВОДЫ

Установлена структура элементарного звена и фрагмента цепи тефлона AF2400. Оценены размеры полостей, образуемых цепями полимеров.

На моделях впервые систематически исследованы барьеры вращения в рядах перфторированных полимеров с высокой газопроницаемостью и свободным объемом.

Показано, что вращение вокруг связей, соединяющих перфторированные диоксолановые циклы в этих полимерах, характеризуются повышенными барьерами. Вероятно, именно жесткость цепей является основной причиной высокой газопроницаемости и свободного объема в этих полимерах.

Структуры с высоким содержанием перфторированных циклов (гомополимер AF и сополимер AF2400) отличаются повышенной термодинамической и кинетической жесткостью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Plate N.A., Yampolskii Yu.P.* // Polymeric Gas Separation Membranes / Ed. by Paul D.R., Yampolskii Yu.P. Boca Raton: CRC Press, 1994. P. 155.
2. *Yampolskii Yu., Pinnau I., Freeman B.D.* Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation. Chichester: Wiley, 2006.
3. *Morisato A., Pinnau I.* // J. Membr. Sci. 1996. V. 121. № 2. P. 243.
4. *Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B.D., Pinnau I.* // Progr. Polym. Sci. 2001. V. 26. № 5. P. 721.
5. *Perego G., Roggero A., Sisto R., Valentini C.* // J. Membr. Sci. 1991. V. 55. № 3. P. 325.
6. *Wilks B.R., Chung W.J., Ludovice P.J., Rezac M.R., Meakin P., Hill A.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2003. V. 41. № 18. P. 2185.
7. *Finkelshtein E., Makovetskii K., Gringolts M., Rogan Yu., Golenko T., Starannikova L., Yampolskii Yu., Shantarovich V., Suzuki T.* // Macromolecules. 2006. V. 39. № 20. P. 7022.
8. *Clough S.B., Sun X.F., Tripathy S.K., Baker G.L.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 15. P. 4264.
9. *Morisato A., Miranda N.R., Freeman B.D., Hopfenberg H.B., Costa G., Grosso A., Russo S.* // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 49. № 12. P. 2065.
10. *Simazu A., Maeda M., Hachisuka H., Ikeda K.* // Proc. Int. Congress on Membranes (ICOM'96). 1996. P. 114.
11. *Nemser S.M., Roman I.C.* // Pat. № 5 051 114 USA. 1991.
12. Fluoropolymers / Ed. by Hougham G. NewYork: Plenum Press, 1999. P. 233.

13. *Alentiev A.Yu., Yampolskii Yu.P., Shantarovich V.P., Nemser S.M., Plate N.A.* // J. Membr. Sci. 1997. V. 126. № 1. P. 123.

14. *Shantarovich V.P., Kevdina I.B., Yampolskii Yu.P., Alentiev A.Y.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 20. P. 7453.

15. *Bondar V.I., Freeman B.D., Yampolskii Yu.P.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 19. P. 6163.

16. *Golemme G., Nagy J.B., Fonseca A., Algieri C., Yampolskii Yu.* // Polymer. 2003. V. 44. № 17. P. 5039.

17. *Hofmann D., Entrialgo-Castano M., Lerbret A., Heuchel M., Yampolskii Yu.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 22. P. 8528.

18. *Polyakov A.M., Starannikova L.E., Yampolskii Yu.P.* // J. Membr. Sci. 2003. V. 216. № 2. P. 241.

19. *Ямпольский Ю.П., Поляков А.М., Алентьев А.Ю.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 8. С. 1528.

20. *Prabhakar R.S., Freeman B.D., Roman I.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 20. P. 7688.

21. *Merkel T.C., Pinnau I., Prabhakar R., Freeman B.D.* // Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation / Ed. by Yampolskii Yu., Pinnau I., Freeman B.D. Chichester: Wiley, 2006. P. 251.

22. *Foresman J.B., Frisch E.* // Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. Pittsburgh: Gaussian, Inc., 1996.

23. *Бейтс Т.* // Фторполимеры / Под ред. Уолла Л.А. М.: Мир, 1975. С. 365.

24. *Tonelli A.E.* // Macromolecules. 1980. V. 13. № 3. P. 734.

25. *Smith G.D., Jaffe R.L., Yoon Do Y.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 12. P. 3166.

26. *Watkins E.K., Jorgensen W.L.* // J. Phys. Chem. 2001. V. 105. № 16. P. 4118.

27. *Holt D.B., Framer B.L.* // Polymer. 1999. V. 40. № 16. P. 4667.

28. *Alentiev A., Shantarovich V., Merkel T.C., Bondar V., Freeman B.D., Yampolskii Yu.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 25. P. 9513.

29. *Bondar V.I., Freeman B.D., Yampolskii Yu.P.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 19. P. 6163.

30. *Дашевский В.Г.* // Конформационный анализ макромолекул. М.: Наука, 1987.

31. *Де Жен П.* // Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.

32. *Хохлов А.Р., Гросберг А.Ю.* Статистическая физика полимеров. М.: Наука, 1989.

33. *Штенникова И.Н., Колбина Г.Ф., Якиманский А.В., Платэ Н.А., Хотимский В.С., Литвинова Е.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 1973.

Chain Structure and Stiffness of Teflon AF Glassy Amorphous Fluoropolymers

A. V. Tokarev, G. N. Bondarenko, and Yu. P. Yampol'skii

Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

e-mail: Yampol@ips.ac.ru

Abstract—The structure of the amorphous perfluorinated polymer Teflon AF 2400 and other structurally close perfluoropolymers was studied by means of a quantum chemistry method. The electronic and structural characteristics of the repeating unit and polymer models with ten and nine monomer units were obtained. It was found that two nonplanar isomers can exist for different models of the perfluorinated dioxolane ring with the difference of their energy minimums of 10.8 kJ/mol. The orthogonal-block structure of the polymer chain of the perfluorodioxolane homopolymer and its copolymer with tetrafluoroethylene was proposed, the block size was found, and a possible diameter of the void formed by two neighboring polymer chains was evaluated. Potential energy curves for the rotation of certain chain fragments about different bonds of the polymer main chain were constructed, and the polymer stiffness was shown to substantially depend on the molar ratio between perfluorodioxolane and tetrafluoroethylene units in the copolymer and on the geometry of the perfluorodioxolane ring.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 8, с. 1524–1531

УДК 541.64:535.5

ПОЛИЭФИРУРЕТАНАКРИЛАТЫ И ГОЛОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2007 г. А. В. Баранцова*, В. К. Грищенко*, З. В. Фальченко*, Н. А. Бусько*, Т. Н. Смирнова, П. В. Ежов**, О. Ф. Бондаренко****

**Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины*
02160 Киев, Харьковское ш., 48

***Институт физики Национальной академии наук Украины*
03680 Киев, пр. Науки, 46

Поступила в редакцию 24.05.2006 г.
Принята в печать 28.03.2007 г.

Синтезированы полиэфируретанакрилаты с ненасыщенными связями в жестких блоках на основе олигоэфиракрилатов с функциональными группами. Исследованы структура и физико-механические свойства полученных блок-сополимеров до и после УФ-отверждения. На основе синтезированных полиэфируретанакрилатов разработаны светочувствительные композиции для голографической записи. Изучены закономерности формирования голографических решеток под действием излучения Ar-лазера. Показана перспективность исследованных композиций для использования в качестве фотоструктурируемых сред для голографии.

ВВЕДЕНИЕ

Процесс фотоструктурирования полимеров может быть использован для формирования объемных фазовых голограмм [1–3]. Модуляция показателя преломления в интерференционном поле происходит за счет фотосшивки линейных полимерных молекул либо фотоприсоединения к полимерной молекуле фоточувствительных реагентов. Известно, что фотоструктурируемые среды характеризуются меньшей усадкой (<0.01%), чем фотополимеризующиеся (5–15%), и позволяют изготавливать регистрирующие слои толщиной 0.01–10 мм.

Наиболее известными фотоструктурируемыми голографическими полимерами являются фоторезисты и бихромированная желатина [4–7]. Указанные среды требуют химического проявления и фиксации голограмм. Разрабатываются материалы для прямой голографической записи, при которой голограмма формируется непосредственно в процессе экспонирования, либо с фиксацией голограмм физическими методами путем нагревания и(или) однородного освещения [2–8]. Среди новейших разработок можно указать композиты на основе ПММА с примесью фенантренхинона [9] и материал под названием MEMPLEX [10]. Привлекательность материалов на основе ПММА для исследователей определяется возможностью изготовления достаточно толстых регистрирующих слоев (до нескольких миллиметров) хорошего оптического качества. Однако стеклообразное состояние полимера замедляет протекание в нем фотохимических реакций, что приводит к низкой светочувствительности материалов (~20 Дж/см^2). Отметим, что фотоструктурируемые материалы для прямой записи, как правило, значительно уступают по светочувствительности голографическим средам с полимеризационным механизмом записи.

В этой связи представляет интерес использование блок-сополимеров, в которых непредельные связи находятся в жестких блоках (например, содержащих уретановые, мочевинные, фенильные, семикарбазидные и другие полярные группы), чередующихся с мягкими (например, полиэфирными). Несовместимость разных по химическому составу мягких и жестких блоков приводит к стойкому микрофазовому разделению, в результате чего в мягкой матрице образуются домены из жестких блоков, выступающих в роли узлов трехмерной пространственной физической сетки блок-сополиуретана в основном за счет водородных связей, прочность которых в десятки

E-mail: oligomer8@bigmir.net (Баранцова Антонина Викторовна).

раз меньше, чем химических [11–13]. Поэтому сохраняется некоторая подвижность в жестких блоках, что позволяет в определенных условиях реализовать образование дополнительных химических связей при нагревании либо облучении блоксополиуретанов.

Цель проведенной работы – разработка блоксополимеров с ненасыщенными связями в жестких блоках, в которых при фотооблучении могли бы реализоваться химические связи, и исследование голографических свойств композиций на их основе. На первом этапе за счет реакции полиприсоединения происходит формирование регистрирующих слоев определенного размера и толщины, а на втором путем пространственно-модулированного фотоиндуцированного доотверждения осуществляется голографическая запись.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Полифурит (**ПФ-1000**) (ТУ 6-02-646-81) сушили при температуре 120–140°C, давлении 2–5 мм рт. ст. на протяжении 15 ч. 2,4-Толуилендиизоцианат (**ТДИ**) очищали вакуумной перегонкой. $T_{пл}$ = = 21°C. Анилин сушили в вакууме, $T_{кип}$ = 184°C, n_D^{20} = 1.586. 2,3-Эпоксипропилметакрилат очищали вакуумной перегонкой, $T_{кип}$ = 189°C, n_D^{20} = 1.449.

Синтез изоцианатного олигомера (СКУ-ПФЛ) осуществляли при мольном соотношении ТДИ : : ПФ-1000 = 2.05 : 1 и температуре 70°C в течение 2–3 ч. Реакцию прекращали при уменьшении содержания групп NCO на 50%, контроль осуществляли титрованием групп NCO, а также методом ИК-спектроскопии по уменьшению интенсивности полосы поглощения изоцианатных групп.

Синтез N,N-*бис*-(2-гидрокси-3-метакрилоилоксипропил)-N-фениламина (**ДМА**) проводили в течение 4 ч при температуре 20–25°C и мольном соотношении 2,3-эпоксипропилметакрилат : анилин = 2 : 1. Выход 95–96%. Продукт имеет вязкость 120 П при 20°C, n_D^{20} = 1.4320.

Получение полиэфируретандиметакрилата

В трехгорлый реактор, снабженный мешалкой и обратным холодильником, помещали 18.58 г (0.01 моля) макродиизоцианата (**МДИ**) и 15 г толуола, перемешивали до гомогенного состояния. Добавляли 2.03 г (0.01 моля) ДМА, смесь тщательно перемешивали в течение 0.5 ч, затем вводили катализаторы – 1 мас. % дибутилдилаурината олова и 1 мас. % триэтиламина, а также инициатор фотополимеризации – изобутиловый эфир бензоина в количестве 1% от массы реагентов. Смесь перемешивали до гомогенного состояния, выливали на тефлоновую форму и вакуумировали (380 мм рт. ст.) до удаления пузырьков воздуха. Отверждение проводили при 20–60°C на протяжении 6–12 ч.

Периодически отбирали пробы для определения содержания изоцианатных групп. Реакцию прекращали при практически полном их исчерпании.

Методы исследования

Фотоотверждение полимерных образцов осуществляли путем УФ-облучения, используя ртутную лампу ДРТ-1000.

Строение полученных веществ подтверждали методом ИК-спектроскопии (ИК-спектрометр TENSOR-37 с Фурье преобразованием фирмы “Bruker”). Слои из жидких композиций формовали между стеклами NaCl, спектры полимерных пленок снимали с помощью приставки НПВО.

Запись фазовых голографических решеток пропускающего типа проводили излучением Ar-лазера с длиной волны λ_r = 488 нм, интенсивностью 1 мВт/см^2 и S-поляризацией (вектор **E** направлен перпендикулярно плоскости падения). Период решетки Λ определяется углом схождения записывающих пучков α $\left(\Lambda = \lambda_r/2\sin\frac{\alpha}{2}\right)$ и в наших экспериментах составлял ~1 мкм. Для синхронного считывания решетки использовали излучение He-Ne-лазера (λ_t = 632.8 нм, S-поляризация), которое направляли на решетку под углом Брэгга. Падающий (P_0), прошедший (P_{tr}) и дифрагированный (P_{dif}) пучки регистрировали фотодиодами ФД-24К. Соответствующая обработка сигналов с фотодиодов с помощью компьютера позволяла измерять изменение дифракционной решетки в процессе записи:

$$\eta(t) = \frac{P_{dif}(t)}{P_{dif}(t) + P_{tr}(t)} \quad (1)$$

Измеряли кинетические кривые записи $\eta(t)$ и зависимости дифракционной эффективности решетки от угла считывания $\eta(\theta)$ (угловая селективность решетки). Как правило, дифракционные свойства объемных решеток хорошо описываются двухволновым приближением Когельника [14]. Для фазовой пропускающей решетки зависимость дифракционной эффективности от параметров решетки и угла считывания описывается выражением

$$\eta = \frac{\sin^2\sqrt{\xi^2 + \nu^2}}{1 + \xi^2/\nu^2}, \qquad (2)$$

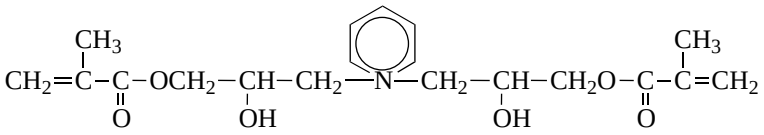
где $\nu = \frac{\pi n_1 d}{\lambda_t \cos\theta_B^0}$, $\xi = \frac{2\pi}{\lambda_t} d\Delta\theta \operatorname{tg}\theta_B^0 \cos\theta_B$, n_1 – амплитуда модуляции показателя преломления в решетке, θ_B^0, θ_B – угол Брэгга в среде и в воздухе, $\Delta\theta = \theta - \theta_B$ – отстройка от угла Брэгга в воздухе, d – толщина решетки. При считывании решетки под углом Брэгга ее дифракционная эффективность $\eta = \sin^2\nu$. Аппроксимация измеренной кривой угловой селективности формулой Когельника (в случае ее применимости) позволяет определить n_1 и d решетки.

Толщину регистрирующих слоев находили с помощью оптического измерителя толщины ИЗВ-1 с точностью 0.5 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

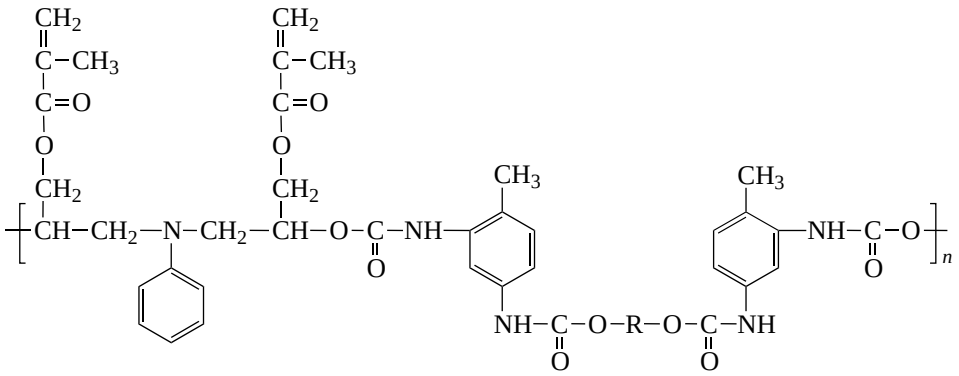
Строение и свойства полиэфируретанметакрилатов

Прохождение реакции образования диметакрилата формулы



подтверждено методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектре продукта реакции анилина и 2,3-эпоксипропилметакрилата наблюдается исчезновение полос поглощения группы NH_2 анилина (в области деформационных колебаний при 1650 $см^{-1}$ и валентных колебаний 3300–3400 $см^{-1}$), исчезновение полосы поглощения эпоксидной группы при 920 $см^{-1}$, а также появление в спектре сложной полосы валентных колебаний свободных и связанных водородными связями гидроксильных групп в области 3550–3400 $см^{-1}$, валентных колебаний карбонильных групп ($\nu_{C=O}$ = 1720 $см^{-1}$), деформационных колебаний акрилатных связей ($\delta_{C=C}$ = = 1637 $см^{-1}$).

При взаимодействии ДМА с СКУ-ПФЛ получены полиэфируретанакрилаты следующего строения:



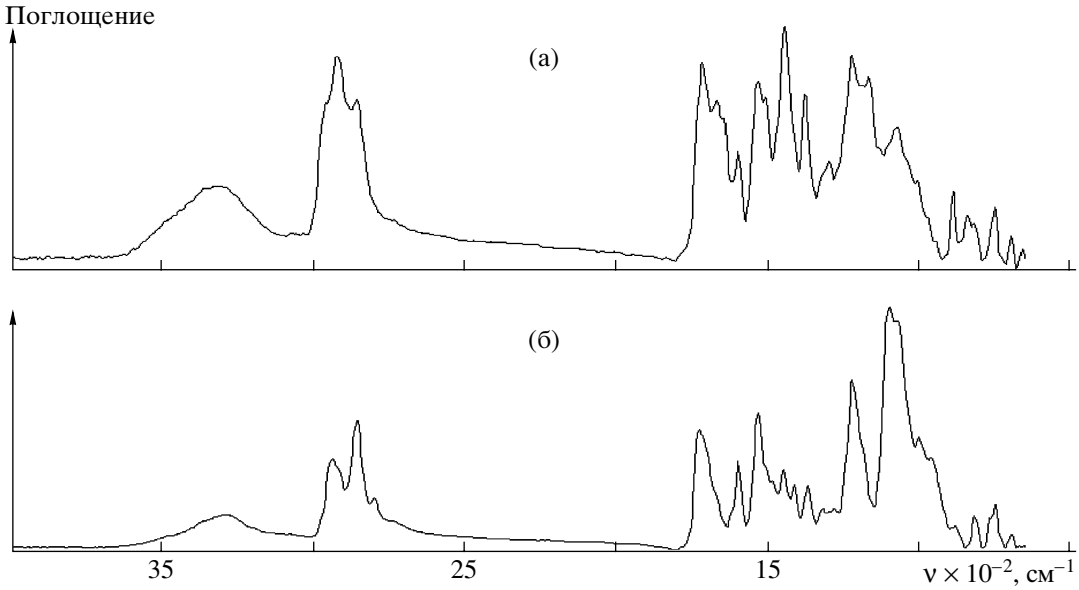


Рис. 1. ИК-спектры исходного (а) и УФ-облученного (б) образцов полиэфируретанакрилата.

Окончание реакции определяли методом ИК-спектроскопии, по исчезновению полосы 2240–2260 $см^{-1}$ групп NCO. После удаления растворителя полимерные образцы облучали УФ-светом. За фотоинициированным взаимодействием метакрилатных групп наблюдали по исчезновению полосы поглощения связей C=C в области 820 и 1637 $см^{-1}$. Строение полимера подтверждается наличием в ИК-спектре валентных колебаний ν_{NH} (3338 $см^{-1}$), дублета $\nu_{C=O}$ (1658–1656 $см^{-1}$) и дублета деформационных колебаний δ_{NH} (1533–1530 $см^{-1}$), колебания уретановых групп C–O–C (1223 $см^{-1}$); $\nu_{C=O}$ (1719 и 1059 $см^{-1}$) сложноэфирных групп C–O–C (рис. 1).

В таблице приведены некоторые свойства исходной полиэфируретанметакрилатной пленки, облученной УФ-светом (инициатор изобутиловый эфир бензоина), а также предварительно одноосно растянутой и облученной пленок.

Как видно из приведенных данных, свойства пленок существенно различаются между собой, облученные пленки имеют более высокую температуру начала разложения, выше прочность и соответственно ниже удлинение, что обусловлено появлением химических связей, которые возникают в жестком блоке полимера под действием УФ-облучения. Заметна также разница в свойствах предварительно одноосно растянутой и нерастянутой облученных пленок; это можно объяснить ориентированием функциональных групп в жестком блоке, что способствует образованию дополнительных физических связей в полимере, и изменению надмолекулярной структуры при растяжении и облучении полимера. Таким образом, молекулярная организация жестких блоков, которые играют роль узлов в трехмерной пространственной структуре блок-сополимера, в значительной степени зависит от реализации химических и физических связей в этих блоках.

Свойства полиэфируретанакрилатов до и после фотооблучения

Пленка	Растворимость в ДМФА	Температура начала разложения, °C	Прочность при разрыве, σ, МПа	Удлинение при разрыве, ε, %
Исходная	Растворима	200	2–5	500–700
Облученная	Не растворима	230	8–12	200–250
Растянутая на 100% и облученная	То же	260	15–20	80–100

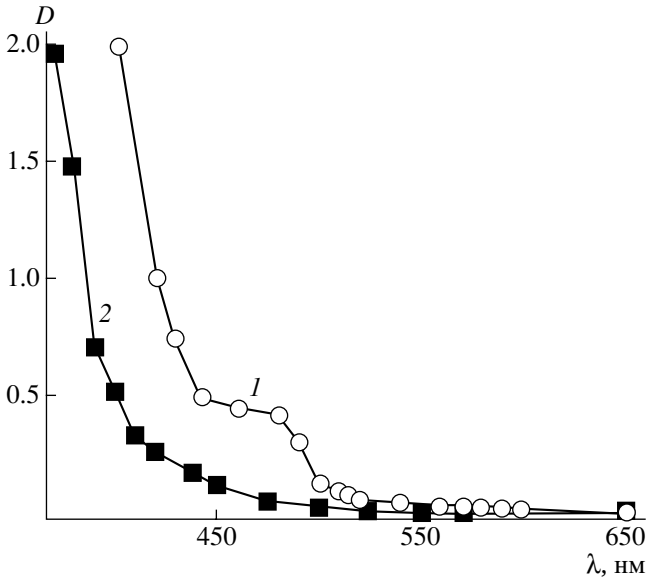


Рис. 2. Спектр поглощения регистрирующего слоя толщиной 400 мкм до (*1*) и после (*2*) освещения записывающим полем.

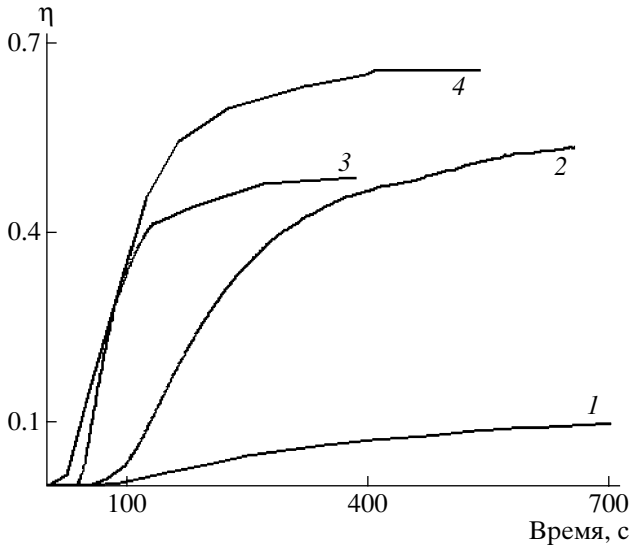


Рис. 3. Кинетические кривые записи на закрытом (*1*) и открытых (*2–4*) регистрирующих слоях со следующими параметрами: *1* – $d_L = d_{\text{eff}} = 35$ мкм, растворитель толуол; *2* – $d_L = 220$ мкм, без растворителя; *3* – $d_L = 212$ мкм, растворитель бензол; *4* – $d_L = 202$ мкм, содержит 12 мас. % α-бромнафталина.

Голографические свойства полиэфируретанакрилатов

Исходная композиция для изготовления регистрирующих слоев включала смесь СКУ-ПФЛ и ДМА, катализатор реакции образования полимера и инициатор фотосшивки полимерных молекул. В качестве катализаторов использовали триэтиламин и дибутилдилауринат олова (по 1 мас. %). Фотоинициирующая система, обеспечивающая формирование голограммы, включала камфорхинон (3–5 мас. %) и кетон Михлера (1 мас. %) [15]. На рис. 2 представлены спектры поглощения регистрирующего слоя до и после освещения записывающим излучением. Поглощение в диапазоне 440–520 нм обусловливается $n \longrightarrow \pi$-переходом в молекуле камфорхинона. Как видно, особенностью используемой инициирующей системы является необратимое фотопревращение сенсибилизатора, что приводит к увеличению диапазона прозрачности решетки, который составляет 450–1100 нм. Отметим также, что считывание решетки в процессе записи излучением с $\lambda_t = 632.2$ нм не влияет на ее формирование.

Для голографической записи изготавливали регистрирующие слои двух типов: закрытые и с открытой поверхностью. В первом случае слой формовали между стеклянными подложками с помощью прокладок определенной толщины. Во втором случае композицию заливали в кювету, представляющую собой стеклянное кольцо толщиной 7 и диаметром 15 мм, приклеенное к подложке. Поскольку реакция превращения олигомера в полимер сопровождается существенным повышением вязкости системы, что усложняет удаление пузырьков воздуха, для повышения однородности смеси и обеспечения оптического качества слоя в смесь вводили различные растворители (толуол, бензол, метилэтилкетон), природа которых не влияла на голографические свойства композиции. Концентрация остаточного растворителя в слое влияла на скорость записи. После завершения полимеризации растворитель удаляли путем нагревания и откачки. Затем слой помещали в интерференционное поле и экспонировали до достижения максимальной дифракционной эффективности решетки. Для стабилизации голограмму нагревали до 60–80°C в темновых условиях, а затем освещали однородным УФ-излучением. Исследовали и оптимизировали режим термообработки: температуру, время выдержки.

Примеры кинетических кривых записи показаны на рис. 3. Как правило, записи предшествует индукционный период, связанный с наличием ин-

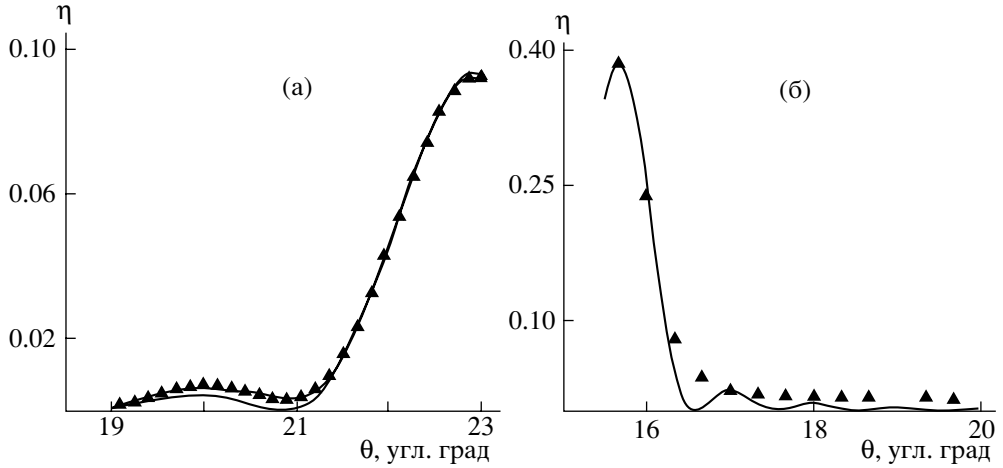


Рис. 4. Измеренные (точки), и рассчитанные (сплошные линии) кривые угловой селективности решеток, записанных на закрытом (а) и на открытом слое (б). а: $d_L = d_{\text{eff}} = 35$ мкм и $n_1 = 0.002$; б: $d_L \cong 1.2$ мм, $d_{\text{eff}} \cong 100$ мкм и $n_1 = 0.001297$.

гибитора фотопроцесса. Кинетика записи на слоях, сформованных между стеклянными подложками, характеризуется низкой скоростью (рис. 3, кривая *1*). Максимальная величина дифракционной эффективности достигается за 800 с. Форма кривой угловой селективности решетки (рис. 4а) свидетельствует о ее однородности по глубине слоя. Экспериментальная кривая хорошо описывается формулой (2) при $n_1 = 0.002$ и $d = 35$ мкм. Нагревание решетки и дальнейшее хранение при дневном освещении в течение 3 месяцев сопровождалось уменьшением ее дифракционной эффективности до 8%. Последующее освещение УФ-излучением (лампа ЛУФ-4, время освещения 2 ч, расстояние до лампы 5 см) не приводило к изменению дифракционной эффективности.

На открытых слоях скорость записи и величина дифракционной эффективности существенно увеличивались. На рис. 3 (кривые *2*, *3*) приведены кинетические кривые записи на открытых регистрирующих слоях с $d_L \cong 215$ мкм, изготовленных с использованием растворителя (кривая *3*) и без растворителя (кривая *2*). Из сравнения кривых *1* и *2*, *3* следует, что время достижения максимальной дифракционной эффективности на открытом слое сокращается в ~1.3 раза для слоя без остаточного растворителя и в ~2.7 раза для слоя с остаточным растворителем; уменьшается также индукционный период. Повышение скорости записи в слое, содержащем растворитель, по сравнению со слоем без растворителя может обусловливаться диффузионным ограничением скорости полимеризации при увеличении вязкости полимеризата (слой без остаточного растворителя). Небольшое различие в максимальной величине дифракционной эффективности решеток на указанных слоях возникает из-за различия в их толщине (см. подписи к рисункам).

Для фотоинициирующей системы (камфорхинон и кетон Михлера), обеспечивающей формирование голограмм, ранее было отмечено ингибирование кислородом воздуха полимеризации использованных мономеров [15]. Возможность голографической записи на открытых слоях светочувствительной композиции на основе синтезированных полиэфируретанакрилатов можно объяснить участием катализаторов химической реакции их образования (третичных аминов) в фотохимических превращениях указанной выше фотоинициирующей системы. Кислород воздуха и акрилатные фрагменты полимерной цепи также могут участвовать в образовании переходных донорно-акцепторных комплексов, что препятствует ингибирующему действию кислорода на процесс фотополимеризации [16].

Для фиксации голограммы критичным является выбор исходной концентрации компонентов инициирующей системы. В результате исследований установлено, что концентрация 3 мас. % является оптимальной концентрацией камфорхинона в смеси. Она обеспечивает приемлемую скорость записи и фиксацию голограммы при термообработке. Для получения голограммы со стабильной

величиной дифракционной эффективности ее необходимо выдерживать при температуре 60°C в продолжение 1 ч. Дальнейшее УФ-облучение стабилизирует голограмму за счет полного фотопреобразования активных групп. При этом дифракционная эффективность решеток уменьшается на 5–7%.

Исследовали также способ усиления и фиксации голограммы путем введения в исходную композицию нейтрального диффузанта, в качестве которого использовали α-бромнафталин с более высоким по сравнению с полимером показателем преломления n = 1.66. В процессе записи нейтральный диффузант диффундирует из областей образования сшитой полимерной сетки в максимумах интерференционного поля в минимумы поля, увеличивая тем самым амплитуду модуляции показателя преломления и стабилизируя решетку [15]. Кинетическая кривая записи приведена на рис. 3 (кривая *4*). При введении нейтрального диффузанта уменьшается индукционный период, повышаются скорость и дифракционная эффективность записи. Полученные решетки не нуждаются в фиксации. Дальнейшее нагревание (время и температура указаны выше) приводило к увеличению дифракционной эффективности от 65 до 73%, которая сохранялась при охлаждении до комнатной температуры. По-видимому, нагревание решетки способствует диффузионному разделению полимера и нейтрального диффузанта, что увеличивает n_1 и соответственно дифракционную эффективность решетки.

Как следует из формулы (2), при постоянном значении n_1 увеличение толщины решетки должно приводить к повышению ее дифракционной эффективности. Аппроксимация экспериментальных зависимостей η(θ) формулой Когельника показала, что для исследуемой композиции эффективная толщина решетки d_{eff} мало изменяется при увеличении толщины слоя. Так, для слоев с толщиной 300–1000 мкм d_{eff} составляет ~65–100 мкм. На рис. 4б приведены измеренная и рассчитанная по формуле (2) кривые угловой селективности решетки, записанной на слое с $d_L \cong 1.2$ мм. Для всех решеток на слоях с $d_L \geq 200$ мкм наблюдается сглаживание боковых максимумов в измеренных кривых η(θ), что свидетельствует о неоднородности решетки (изменении n_1) по глубине слоя. Неравенство $d_{\text{eff}} < d_L$ и неоднородность решетки по глубине слоя в данном случае могут быть обусловлены следующими причинами: уменьшением интенсивности и контраста поля из-за поглощения записывающих волн либо их рассеяния на неоднородностях слоя; изменением концентрации кислорода по глубине слоя. Поскольку записывающие пучки всегда направляли на слой со стороны подложки, в первых двух случаях решетка должна располагаться вблизи подложки. С другой стороны, при ограниченной проницаемости слоя концентрация кислорода уменьшается по направлению от открытой поверхности слоя к подложке. Если данный фактор является решающим, решетка будет локализоваться главным образом вблизи открытой поверхности. Справедливость последнего предположения мы подтвердили, фиксируя распространение прошедшего и дифрагированного пучков в слое с решеткой. Для этого пучок He-Ne-лазера фокусировали длиннофокусным объективом так, чтобы его диаметр в перетяжке составлял ~100 мкм. Слой с $d_L \cong 3$–5 мм и $d_{\text{eff}} \cong 100$ мкм устанавливался в перетяжке считывающего пучка так, чтобы считывающий пучок падал на решетку под углом Брэгга. Распространение пучков в слое фотографировали цифровой камерой.

При считывании решетки со стороны открытой поверхности в слое до подложки наблюдались прошедший и дифрагированный пучки. Когда же считывающий пучок направляли на решетку со стороны подложки, дифрагированный пучок в слое отсутствовал. Полученная картина показывает, что решетка располагается вблизи открытой поверхности. Отметим, что для визуализации траекторий распространения пучков в слое специально отбирали образцы с повышенной неоднородностью.

С использованием олигоэфиракрилатов с функциональными группами синтезированы полиэфируретанакрилаты с ненасыщенными связями в жестких блоках, физико-механические свойства которых значительно улучшаются после УФ-отверждения. На основе полученных полиэфируретанакрилатов разработаны светочувствительные композиции для голографической записи. Они характеризуются приемлемой энергетической чувствительностью (~400 мДж/см^2) и обеспечивают формирование стабильных голографических решеток с дифракционной эффективностью 65–75% для композиции, содержащей нейтральный диффузант, и дифракционной эф-

фективностью 35–40% для композиции без него. Голограммы не требуют химической обработки. Для композиции, включающей нейтральный диффузант, решетка фиксируется в процессе записи. В отсутствие нейтрального диффузанта фиксация производится путем нагревания решетки до 60°C.

Проведенные исследования показывают перспективность использования разработанных олигоэфиракрилатов в качестве фотоструктурируемых сред для голографии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Глэдден Дж., Лейтн Р.* // Оптическая голография/Под ред. Колфилда Г. М.: Мир, 1982.
2. *Lessard R.A., Manivannan G.* // Proc. SPIE. 1995. V. 2405. P. 2.
3. *Акаев А.А., Гуревич С.Б., Жумалиев К.М., Муравский Л.И., Смирнова Т.Н.* Голография и оптическая обработка информации. Бишкек: Учкун, 2003.
4. Светочувствительные полимерные материалы / Под ред. Ельцова А.В. (Совместное издание СССР и ЧССР). Л.: Химия, 1985.
5. *Sherstyuk V.P., Malov A.N., Maloletov S.M., Kalinkin V.V.* // Proc. SPIE. 1989. V. 1238. P. 218.
6. *Денисюк Ю.Н., Ганжерли Н.М., Маурер И.А.* // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. № 17. С. 51.
7. *Ганжерли Н.М., Денисюк Ю.Н., Конон С.П., Маурер И.А.* // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. № 9. С. 25.
8. *Bolte M., Agarwal G., Pizzocaro Ch.* // Proc. SPIE. 2000. V. 4087. P. 671.
9. *Mumbru J., Solomatine I., Psaltis D., Lin S.H., Hsu K.Y., Cheng W.-Z., Whang W.T.* // Opt. Commun. 2001. V. 194. P. 103.
10. *Burzynski R., Kumar D.N., Casstevensen M.K., Tyszka D., Ghosal S., Kurtz P.M., Weibel J.F.* // Proc. SPIE. 2000. V. 4087. P. 741.
11. *Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В.* Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967.
12. *Грищенко В.К., Маслюк А.Ф., Гудзера С.С.* Жидкие фотополимеризующиеся композиции. Киев: Наукова думка, 1985.
13. *Маслюк А.Ф., Храновский В.А.* Фотохимия полимеризационноспособных олигомеров. Киев: Наукова думка, 1989.
14. *Kogelnik H.* // Bell. Syst. Tech. J. 1969. V. 48. № 9. P. 2909.
15. *Smirnova T.N., Sakhno O.V.* // Proc. SPIE. 2000. V. 4149. P. 106.
16. *Гранчак В.М.* Автореф. дис. … д-ра хим. наук. Киев: ИФХ НАН Украины, 2005.

Poly(ester urethane acrylates) and Holographic Properties of Formulations on Their Basis

A. V. Barantsova[a], V. K. Grishchenko[a], Z. V. Fal'chenko[a], N. A. Bus'ko[a], T. N. Smirnova[b], P. V. Ezhov[b], and O. F. Bondarenko[b]

[a] *Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkovskoe sh. 48, Kiev, 02160 Ukraine*

[b] *Institute of Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, pr. Nauki 46, Kiev, 03680 Ukraine*

e-mail: oligomer8@bigmir.net

Abstract—Poly(ester urethane acrylates) with unsaturated bonds in stiff blocks have been synthesized from oligo(ester acrylates) containing functional groups. The structure and mechanical properties of the block copolymers thus prepared have been studied before and after UV cure. On the basis of the said poly(ester urethane acrylates), light-sensitive formulations for holographic recording have been designed. The formation of holographic gratings under illumination by the Ar laser light has been investigated. The formulations under study offer promise as photostructuring media for holography.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 8, с. 1532–1537

РЕОЛОГИЯ

УДК 541.64:547.996.12

ХИТОЗАН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ В ПРОДОЛЬНОМ И СДВИГОВОМ ПОТОКАХ

© 2007 г. И. А. Стрелина, З. Ф. Зоолшоев, Л. А. Нудьга

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

Поступила в редакцию 21.08.2006 г.
Принята в печать 22.03.2007 г.

На основе хитозана, полученного из хитина креветки, синтезированы аллил- и пропилхитозан с различными степенями замещения. Методами двулучепреломления в продольном и сдвиговом потоках и вискозиметрии изучена динамика полуразбавленных электролитных полимерных растворов производных хитозана в уксусной кислоте. Найдены значения оптического коэффициента сдвига и критические градиенты скорости, соответствующие потере устойчивости клубка макромолекулы при продольном течении. Определены времена деформационной релаксации цепей в зависимости от концентрации полиэлектролита и ионной силы раствора.

Требования экологической безопасности при использовании и утилизации полимерных материалов вызывают интерес к природным полимерам. Один из представителей этого класса полимеров – хитозан, производное хитина. Химическая модификация хитозана позволяет получать новые эфиры с различными боковыми замещающими группами, которые влияют на конформацию и размеры макромолекулы из-за электростатического взаимодействия ионногенных аминогрупп, и расширяет область применения этих интересных полимеров. Материалы, получаемые из композиций хитозана и целлюлозы, обладают биологической активностью, высокой сорбционной способностью, нетоксичностью. Они перспективны для лечения ран и ожогов и могут быть использованы в качестве сорбентов, оболочек для лекарств, искусственного волокна для хирургических нитей [1]. При получении волокон растворы полимеров подвергаются воздействию сильных продольных гидродинамических полей.

Одним из основных направлений исследования динамики макромолекул в растворе является сравнительное изучение их поведения в интенсивных и слабых гидродинамических полях. К настоящему времени достаточно хорошо изучена динамика незаряженных макромолекул в продольном и сдвиговом потоках [2–5]. Однако динамика полиэлектролитов, особенно при продольном течении растворов, исследована недостаточно.

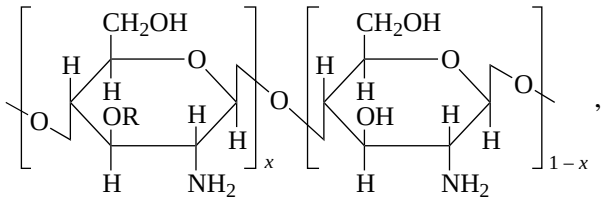
Цель настоящей работы – изучение оптических и конформационных свойств пропил- и аллилхитозанов в сдвиговом и продольном потоках в зависимости от концентрации полимеров в водно-кислотно-солевом растворе и от ионной силы раствора. Это позволяет сравнить результаты с исследованным ранее хитозаном [6], на основе которого были синтезированы исходные пропил- и аллилхитозаны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аллилхитозан и пропилхитозан (простые эфиры хитозана) получены по реакции нуклеофильного замещения действием бромистого аллила или бромистого пропила соответственно на хитозан, полученный из панцирей североморской креветки, в среде изопропанола при 70°C. В качестве акцептора HBr использовали щелочь. Для понижения окислительной деструкции хитозана во время реакции процесс вели в токе азота. Как было показано ранее [7–10], при синтезе аллилхитозна в аналогичных условиях в первую очередь замещение происходит по гидроксилам у C-3, не затрагивая аминогруппы вплоть до степени замещения 100. Так как исследованные образцы аллилхитозана имеют степень замещения, равную 12 и 30, с достаточной уверенностью можно считать, что аллильный заместитель присоединен к

E-mail: zoolsho@hq.macro.ru (Зоолшоев Зоолшо Фаросатшоевич).

атому С-3. Поскольку пропилхитозан получен в аналогичных условиях, то, вероятно, это относится и к образцам пропилхитозана со степенью замещения 12 и 30. Различие между аллил- и пропилхитозаном состоит в наличии двойной связи в аллильной группе при почти одинаковой длине алкильного заместителя. Их формулы представлены ниже.



где R = $–CH_2CH_2CH_3–$ (пропилхитозан) или $–CH_2–CH=CH_2–$ (аллилхитозан).

Исследовали разбавленные и полуразбавленные растворы аллилхитозана и пропилхитозана в 0.33 М уксусной кислоте при добавлении 0.01, 0.1 и 0.3 М NaCl. Исходные характеристики исследованных образцов приведены в табл. 1. ММ образца хитозана вычисляли по характеристической вязкости [η] раствора в 0.33 М CH_3COOH + 0.3 М NaCl, используя соотношение $[\eta] = 3.41 \times 10^3 M^{1.02}$ [11]. Молекулярную массу образцов аллилхитозана определяли по данным скоростной седиментации и вязкости [7]. Исходя из условий синтеза и значений характеристической вязкости, можно предположить, что ММ образцов пропилхитозана и аллилхитозана близки.

Значение [η] находили экстраполяцией приведенной вязкости $(\eta_r - 1)/c = \eta_{sp}/c$ к $c = 0$ в соответствии с уравнением Хаггинса. Исследования проводили при 21°С на четырехшариковом вискозиметре Оствальда с капилляром, имеющим форму спирали; длина капилляра 100, диаметр 0.06 см. Данные по вязкости получены экстраполяцией вязкости к нулевому градиенту скорости потока.

Зависимость $(\eta_r - 1)/c$ (η_r – относительная вязкость) от c в 0.33 М CH_3COOH с добавками NaCl для хитозана и его производных представлена на рис. 1. Приведенная вязкость $(\eta_r - 1)/c$ является линейной функцией концентрации полимера c, что указывает на неизменность размеров и формы полиионов при разбавлении раствора, а также на то, что применения метода изоионного разбавления не требуется.

Таблица 1. Характеристики исследованных образцов в 0.33 М CH_3COOH + 0.3 М NaCl (степень дезацетилирования 0.88)

Образец	Степень замещения	[η], дл/г	$M \times 10^{-3}$
Хитозан	0	6.4	155 [11]
Аллилхитозан	0.12	5.0	140 [7]
	0.30		
Пропилхитозан	0.12	4.7	150
	0.30		

Поскольку для всех исследованных растворов $1 < [\eta]c < 3$, их можно рассматривать как полуразбавленные [12–14] ([η] – характеристическая вязкость, определенная по данным рис. 1).

Динамику макромолекул в сдвиговом потоке изучали, используя методику [15] с визуальной оптической системой регистрации и компенсатором толщиной 0.0323λ (λ – длина волны источника света, равная 532 нм). Титановый динамооптиметр имел следующие характеристики: высота ротора 8.95 см, его радиус $r = 3.75$ см, величина зазора между ротором и статором $\Delta r = 0.075$ см.

Исследование динамики растворов в продольном потоке проводили на установке, описанной в работе [16]. В этой установке реализуется предложенный А. Келлером метод генерирования продольного гидродинамического поля в зазоре между двумя соосными капиллярами. При всасывании раствора в капилляры вдоль их оси при некото-

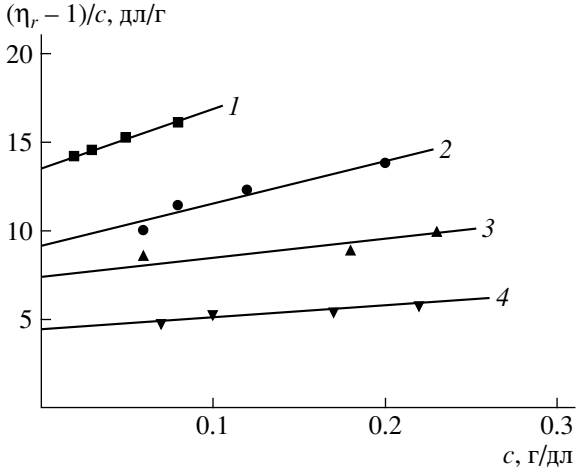


Рис. 1. Концентрационная зависимость приведенной вязкости растворов хитозана (*1*), пропилхитозана (*2*, *4*), аллилхитозана (*3*) в 0.33 М CH_3COOH + NaCl. [NaCl] = 0.3 (*1*, *4*) и 0.01 моль/л (*2*, *3*).

ром критическом градиенте скорости $g_п = g_{пкр}$ возникает оптически анизотропный шнур. В эксперименте измеряется разность фаз δ обыкновенной и необыкновенной волн длиной λ, распространяющихся вдоль шнура, и диаметр шнура d. Зная δ и d, по формуле

$$\Delta n = \lambda\delta/(2\pi d) \quad (1)$$

рассчитывали возникающее двулучепреломление [16]. Градиент скорости продольного потока в направлении оси капилляров $g_п$ определяли по объемному расходу жидкости Q через один капилляр:

$$g_п = (2Q)/(\pi r^2 l) \quad (2)$$

Здесь r – радиус капилляра, l – величина зазора между торцевыми поверхностями капилляров. Время τ деформационной релаксации макромолекулы как целого в продольном потоке находили по величине критического градиента скорости течения:

$$\tau_п = (2g_{пкр})^{-1} \quad (3)$$

Методом двойного лучепреломления в сдвиговом ламинарном потоке (эффект Максвелла) с градиентом скорости $g_c = du_x/dy$, направление которого нормально направлению скорости u, определяли величины двулучепреломления Δn и углов ориентации φ в зависимости от g_c [15]. Градиент скорости сдвигового потока определяли как

$$g_c = (\omega r)/2\Delta r \quad (4)$$

(ω – угловая скорость ротора). Время релаксации цепи в сдвиговом потоке τ рассчитывали по зависимости φ от g_c при малых g_c:

$$\tau_c = (\operatorname{ctg} 2\varphi/g_c)_{g\to 0} \quad (5)$$

Среднюю степень развернутости макромолекул в гидродинамическом поле $\beta = \langle h^2\rangle^{1/2}/L$ оценивали по величине приведенного ДЛП $\Delta n/\Delta n_\infty$. Здесь $\langle h^2\rangle^{1/2}$ – среднеквадратичное расстояние между концами цепи, L – ее контурная длина, Δn_∞ – предельно возможное ДЛП для исследуемой концентрации раствора в продольном потоке:

$$\Delta n_\infty = (2\pi/9)[(n^2+2)^2/n][(\alpha_1-\alpha_2)_e + (\alpha_1-\alpha_2)_{fs}]N', \quad (6)$$

где n – показатель преломления раствора, N' – число сегментов в единице его объема, $(\alpha_1-\alpha_2)_e$ – собственная анизотропия сегмента, $(\alpha_1-\alpha_2)_{fs}$ – анизотропия микроформы сегмента [16]:

$$(\alpha_1-\alpha_2)_{fs} = [(n_p^2 - n_s^2)/4\pi n_s](L_2 - L_1)(M_s/\rho N_A) \quad (7)$$

В этом выражении n_p и n_s – показатели преломления полимера и растворителя соответственно, $(L_2 - L_1)$ и M_s – функция осевого отношения и молекулярная масса сегмента, ρ – плотность полимера, N_A – число Авогадро.

Согласно работе [17], в отсутствие эффекта макроформы величины приведенного ДЛП $\Delta n/\Delta n_\infty$ и β связаны соотношением

$$\Delta n/\Delta n_\infty = (1/\beta^2)[1 - (3\beta/L^{-1}(\beta))][\beta_x^2 - \beta_y^2] \quad (8)$$

Здесь $L^{-1}(\beta)$ – обратная функция Ланжевена, $\langle\beta_i^2\rangle$ – средние квадраты проекции вектора $\boldsymbol{\beta} = \mathbf{h}/L$ на направление i, x – главное направление растяжения раствора, y – направление, перпендикулярное x и лежащее в плоскости наблюдения. При $\beta > 1/3$, когда $\beta_x^2 \gg \beta_y^2$, справедлива приближенная формула

$$\Delta n/\Delta n_\infty \cong (3/5)[\beta^2 + ((\beta^2)^2/3) + ((\beta^2)^3/3)] \quad (9)$$

Для расчета Δn_∞ необходимо знать величину собственной анизотропии сегмента $(\alpha_1-\alpha_2)_e$ для хитозана в 0.33 M CH_3COOH + 0.3 M NaCl, значение которой приведено в работе [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Растворы хитозана и исследованных производных в 0.33 M CH_3COOH обладают положительным по знаку двойным лучепреломлением в потоке. Зависимости Δn от g_c для сдвигового потока были получены в интервале градиента скорости 200–2000 c^{-1}. В указанном диапазоне g_c зависимости, приведенные на рис. 2, линейны и проходят через начало координат. Это свидетельствует о молекулярной дисперсности изученных растворов. Значения оптического коэффициента сдвига $[n]/[\eta] = \Delta n/g_c(\eta - \eta_0)$, где η и η_0 – значения вязкости раствора и растворителя, приведены в табл. 2 и 3. Видно, что уменьшение ионной силы раствора приводит к росту значения оптического коэффициента сдвига, обусловленному увеличением степени набухания макромолекул за счет взаимодействия заряженных участков цепи.

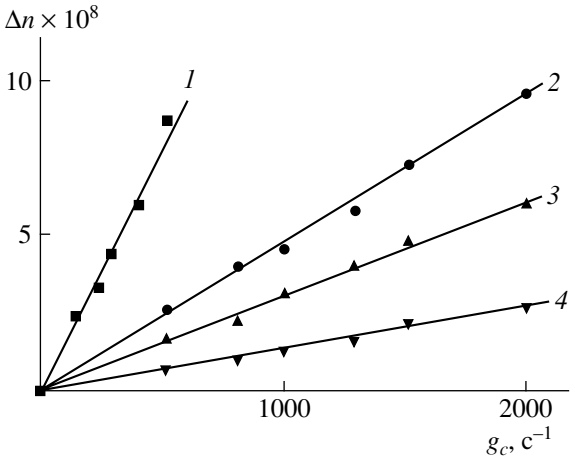


Рис. 2. Зависимость ДЛП растворов аллилхитозана (*1*) и пропилхитозана (*2–4*) в 0.33 М CH_3COOH + 0.01 М NaCl от градиента скорости сдвигового потока. Концентрация полимеров в растворе $c_п \times 10^{-2}$ г/см^3 = 0.24 (*1*, *2*), 0.12 (*3*) и 0.06 (*4*).

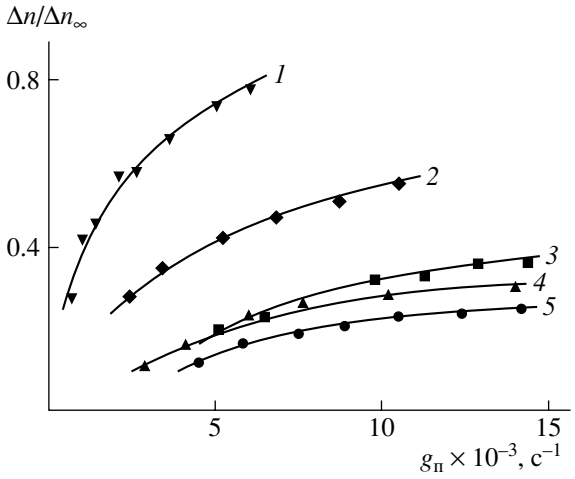


Рис. 3. Зависимость $\Delta n/\Delta n_\infty$ от градиента скорости продольного потока для растворов хитозана (*1*, *2*), аллилхитозана (*3*, *5*) и пропилхитозана (*4*) в 0.33 М CH_3COOH + NaCl. $c_п \times 10^{-2}$ г/см^3 = 0.14 (*1*), 0.19 (*2*) и 0.24 (*3–5*); [NaCl] = 0.1 (*1*), 0.3 (*2*) и 0.01 моль/л (*3–5*); степень замещения 0.12 (*3*, *4*) и 0.30 (*5*).

Результаты исследований воздействия продольного гидродинамического поля на исследованные растворы хитозана и его производных представлены на рис. 3 в виде зависимостей приведенного ДЛП $\Delta n/\Delta n_\infty$ от градиента скорости $g_п$. Видно, что при повышении градиента скорости $g_п$ увеличивается $\Delta n/\Delta n_\infty$, обусловленное разворачиванием цепей. Например, для раствора хитозана ($c_п = 0.14 \times 10^{-2}$ г/см^3 в 0.33 М CH_3COOH + 0.1 М NaCl) максимально достигнутое значение $\Delta n/\Delta n_\infty$ составляло 0.78, чему, согласно формулам (6) и (9), соответствует средняя степень развернутости $\beta = 0.9$. А для раствора аллилхитозана (степень замещения 0.30, $c_п = 0.24 \times 10^{-2}$ г/см^3 в 0.33 М CH_3COOH + 0.01 М NaCl) $\Delta n/\Delta n_\infty = 0.25$ и $\beta = 0.59$. Эти результаты свидетельствуют о сильном деформационном воздействии продольного гидродинамического потока на макромолекулярные клубки полимера. Существенно меньшие значения приведенного ДЛП достигаются в сдвиговых потоках. Так, для раствора пропилхитозана ($c_п = 0.24 \times 10^{-2}$ г/см^3 в 0.33 М CH_3COOH + 0.3 М NaCl при g = 2000 с$^{-1}$) приведенное ДЛП составляет лишь 0.11×10^{-2}. Причину столь различного воздействия продольных и сдвиговых потоков на полимерные цепи многократно обсуждали в литературе [6]. Она состоит в том, что в сдвиговом потоке макромолекулярные клубки вращаются, и компонента гидродинамической силы, параллельная вектору **h**, дважды меняет знак за период одного оборота. Растяжение цепи периодически меняется на сжатие, и деформационное воздействие оказывается слабым. В продольном гидродинамическом поле в отличие от сдвигового вра-

Таблица 2. Значения $\tau_п$, $\tau_с$ и $g_{п\,кр}$ для растворов хитозана в 0.33 М CH_3COOH + NaCl при различной концентрации полимера $c_п$ и хлористого натрия

[NaCl], моль/л	$c_п \times 10^2$, г/см^3	$\tau_с \times 10^5$, с	$\tau_п \times 10^5$, с	$g_{п\,кр}$, с$^{-1}$	$\Delta n/\Delta n_\infty$	$[n]/[\eta] \times 10^{10}$, см с^2/г
		сдвиговое	продольное			сдвиговое
0.1	0.067	63	63	800	–	49.0
	0.138	91	83	600	0.78	49.0
0.3	0.095	44	31	1600	0.53	46.0
	0.120	48	32	1560	0.49	46.0
	0.193	57	43	1150	0.55	46.0

Таблица 3. Характеристики растворов в 0.33 М CH_3COOH + 0.01 моль/л NaCl пропилхитозана (степень замещения 12) и аллилхитозана (степень замещения 30)

$c_п \times 10^2$, г/см^3	$[\eta] \times 10^2$, см^3/г	$g_{п\,кр}$, с$^{-1}$	$\tau_п \times 10^5$, с	$\tau_c \times 10^5$, с	$[n]/[\eta] \times 10^{10}$, см с^2/г
		продольное		сдвиговое	
Пропилхитозан					
0.24	9.8	1470	34.0	10.0	90
0.12	9.8	4680	10.7	4.3	93
0.06	9.8	11450	4.4	2.0	91
0.24*	4.7	6226	8.0	–	44
0.12*	4.7	12820	3.9	–	42
Аллилхитозан					
0.24**	–	2860	17.5	–	–
0.24	8.2	3200	15.3	20	64
0.12	8.2	5670	8.8	8.6	64
0.06	8.2	12290	4.1	7.4	64

* [NaCl] = 0.3 моль/л.
** Степень замещения 12.

щение макромолекулярных клубков не происходит. Именно поэтому при одинаковых скоростях деформации раствора воздействие продольного потока на макромолекулу оказывается более сильным, чем сдвигового. Данное обстоятельство является весьма важным фактором при получении полимерных волокон.

Из представленных в табл. 2 и 3 экспериментальных результатов следует, что чем больше концентрация полимера в растворе, тем ниже значения $g_{пкр}$ перехода макромолекул в развернутое состояние. Это объясняется усилением межмолекулярных взаимодействий, играющих все большую роль при вариации $c_п$. Указанные взаимодействия обусловливают рост эффективного времени релаксации цепей и смещают область их перехода в развернутое состояние в сторону меньших значений $g_{пкр}$. Уменьшение ионной силы раствора увеличивает электростатическое отталкивание заряженных звеньев цепи. Степень набухания макромолекулярного клубка и эффективное время релаксации растут. Это опять же смещает область перехода в сторону малых $g_{пкр}$ и свидетельствует о более эффективном воздействии продольного потока на набухшие клубки хитозана, чем на менее набухшие.

В заключение отметим, что развитую в работах [3, 4, 18] нелинейно-динамическую теорию можно рассматривать как количественную только для разбавленных растворов гибкоцепных полимеров. Известно, что макромолекулы целлюлозы, хитозана и исследованных нами его производных обладают значительной равновесной жесткостью (величина сегмента Куна лежит в интервале 100–250 Å). Для растворов гибкоцепного поливинилпиридина, когда полимерная цепь заряжена, авторами наблюдалось превышение времен релаксации τ_c в сдвиговом потоке над временами релаксации $\tau_п$ в продольном потоке [19], определенные соответственно методами ДЛП. А времена релаксации, полученные для растворов хитозана и исследованных производных, близки или, как для пропилхитозана $\tau_п$, превышают τ_c в 2–3 раза (табл. 3). Это свидетельствует о различном поведении заряженных гибких и полужестких макромолекул в гидродинамических полях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алексеев В.Л., Кельберг Е.А., Бронников С.В., Евмененко Г.А.* // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 10. С. 1856.
2. *De Gennes G.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 12. P. 5030.
3. *Готлиб Ю.Я., Клушин Л.И., Светлов Ю.Е.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 5. С. 1049.
4. *Бресткин Ю.В., Готлиб Ю.Я., Клушин Л.И.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т .31. №6. С. 1143.
5. *Даринский А.А., Сафьянникова М.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 236.

6. *Бресткин Ю.В., Стрелина И.А., Зоолшоев З.Ф., Нудьга Л.А.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 2. С. 295.

7. *Нудьга Л.А., Петрова В.А., Бочек А.М., Каллистов О.В., Петрова С.Ф., Петропавловский Г.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 7. С. 1232.

8. *Баранов В.И., Плиско Е.А., Нудьга Л.А.* // Бумаж. пром-сть. 1976. № 7. С. 9.

9. *Нудьга Л.А., Петрова В.А., Денисов В.М., Петропавловский Г.А.* // Журн. прикл. химии. 1991. Т. 64. № 1. С. 29.

10. *Нудьга Л.А., Плиско Е.А., Данилов С.Н.* // Журн. общ. химии. 1975. Т. 45. № 5. С. 1145.

11. *Погодина Н.В., Павлов Г.М., Бушин С.В., Мельников А.Б., Лысенко Е.Б., Нудьга Л.А., Маршева В.Н., Марченко Г.Н., Цветков В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. №2. С. 232.

12. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.

13. *Будтов В.П.* Физическая химия растворов полимеров. СПб: Химия, 1982.

14. *Де Жен П.* // Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.

15. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* // Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. гл. 7, 8.

16. *Бресткин Ю. В., Агранова С.А., Зоолшоев З.Ф., Красносельская И.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1346.

17. *Цветков В.Н.* // Успехи химии. 1969. Т. 38. №9. С. 1674.

18. *Бресткин Ю.В., Френкель С.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1319.

19. *Бресткин Ю.В., Стрелина И.А., Зоолшоев З.Ф., Тарабукина Е.Б., Згонник В.Н., Виноградова Л.В.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 347.

Chitosan and Its Derivatives in Extensional and Shear Flows

I. A. Strelina, Z. F. Zoolshoev, and L. A. Nud'ga

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bolshoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia
e-mail: zoolsho@hq.macro.ru

Abstract—Allylchitosan and propylchitosan with different degrees of substitution were prepared on the basis of chitosan from shrimp chitin. The dynamics of semidilute electrolytic polymer solutions of chitosan derivatives in acetic acid was studied by measuring birefringence in extensional and shear flows and by means of viscometry. The optical shear coefficient and critical velocity gradients corresponding to the loss of stability of macromolecular coil in extensional flow were found. The chain relaxation times depending on the polyelectrolyte concentration and ionic strength of solution were determined.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 8, с. 1538–1545

РАСТВОРЫ

УДК 541.64:532.72:547.39

СПОНТАННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИ-N,N-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА И ЕГО СМЕСЕЙ С ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ

© 2007 г. Т. В. Плаксицкая, В. Н. Вережников, Т. Н. Пояркова, Т. В. Панарина, В. Н. Иванов

Воронежский государственный университет
394006 Воронеж, Университетская пл., 1

Поступила в редакцию 09.08.2006 г.
Принята в печать 14.03.2007 г.

Показано, что водные растворы поли-N,N-диметиламиноэтилметакрилата проявляют нестабильность свойств во времени: наблюдается спонтанное уменьшение величины pH, возрастание температуры фазового разделения, понижение способности к светорассеянию образующихся выше указанной температуры дисперсий. Эти эффекты усиливаются при разбавлении растворов, ослабевают при повышении pH, утрачиваются при изоляции растворов от атмосферы (в среде аргона). Сделан вывод, что причина лабильности указанных свойств – подкисление растворов полимера за счет взаимодействия их с углекислотой воздуха и усиление протонирования макромолекул. Потенциометрическим и тензиометрическим методами показано, что при введении додецилсульфата натрия в растворы поли-N,N-диметиламиноэтилметакрилата наблюдается замедление взаимодействия ПАВ–полимер, связанное со спонтанным увеличением степени заряженности макромолекул во времени.

В последнее время проявляется значительный интерес к изучению свойств полимеров и полимерных материалов, которые отвечают значительными изменениями свойств на малые изменения в окружающей среде. Такие полимеры стали называть “умными” [1]. Внешними стимулами, на которые реагируют “умные” полимеры, могут быть температура, pH среды, химические вещества, облучение. Полимеры такого рода представляют интерес для биологии, медицины, биотехнологии. Они служат инструментом для решения таких проблем, как биоразделение, доставка и контролируемое высвобождение лекарств в организме, создание биосенсоров, перенос белков и т.д. [1, 2].

Чувствительность растворов полимеров к температуре обнаруживается в явлении фазового разделения при нагревании до некоторой критической температуры $T_{ф.р}$, о чем свидетельствует резкое возрастание интенсивности светорассеяния вследствие образования коллоидной дисперсии утратившего растворимость полимера. Термочувствительные свойства полимеров обусловлены сдвигом гидрофильно-гидрофобного баланса полимерных цепей при термическом воздействии [3]. Между углеводородными фрагментами цепей наблюдаются гидрофобные взаимодействия, которые, как известно, усиливаются при повышении температуры, что связано с их энтропийной природой [4, 5]. Выше критической температуры фазового разделения они становятся доминирующими (над силами отталкивания электростатической или неэлектростатической природы), что приводит к коллапсу полимерных цепей и утрате растворимости. Введение ионогенных полярных групп в структуру цепи повышает $T_{ф.р}$ вследствие усиления гидрофильных свойств полимера и действия электростатических сил отталкивания одноименно заряженных участков цепей. Суммарный баланс всех взаимодействий определяется температурой и степенью ионизации полимера. Если последняя зависит от реакции среды, то полимер обладает совокупностью pH- и термочувствительных свойств.

E-mail: chhml158@chem.vsu.ru, tammy23@yandex.ru (Вережников Виктор Николаевич).

Поли-N,N-диметиламиноэтилметакрилат (**ПДМ**) относится к числу немногих известных pH-термочувствительных полимеров [6–10]. Для ПДМ характерно проявление термочувствительности лишь в щелочной области [11]. При понижении pH в диапазоне ~8.5–7.0 резко возрастает $T_{ф.р}$ вплоть до полной утраты способности к фазовому разделению (по крайней мере ниже температуры кипения). Это отличает указанный полимер от типичных термочувствительных полимеров, не содержащих способных к диссоциации функциональных групп, например поли-N-винилкапролактама [11]. Другая особенность растворов ПДМ – лабильность его термочувствительных свойств, что было впервые отмечено в работе [12]: при хранении 1–2%-ных растворов более 5 суток авторы наблюдали потерю способности к фазовому разделению при нагревании. Можно предположить, что эта аномалия связана с высокой чувствительностью растворов ПДМ к кислотности среды в указанной выше "пограничной" области pH – сенсорностью к реагентам кислого характера. Таким реагентом может быть углекислота, содержащаяся в воздухе. В настоящей работе представлены данные, подтверждающие это предположение.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

ПДМ синтезировали радикальной полимеризацией в этаноле при 60°C; концентрация мономера 2.1 моль/л, инициатора 2.0×10^{-2} моль/л. Полученный полимер осаждали из раствора гексаном и сушили в вакууме. Молекулярная масса полимера $M_\eta = 2.5 \times 10^5$ рассчитана, исходя из величины характеристической вязкости по формуле $[\eta] = 1.24 \times 10^{-4} M_\eta$ [13].

Для приготовления растворов ПДМ использовали дистиллированную воду, предварительно подвергнутую длительному кипячению. Растворы полимера различной концентрации в каждом случае готовили растворением навески в течение 12 ч в закрытых склянках, помещенных в эксикатор с поглотителем углекислоты (концентрированный раствор щелочи).

Додецилсульфат натрия (**ДДС**) квалификации ч. очищали перекристаллизацией из этанола. Чистоту определяли по исчезновению минимума на кривой зависимости поверхностного натяжения водных растворов ДДС от концентрации.

Температуру $T_{ф.р}$ находили по зависимости мутности τ растворов ПДМ. За величину $T_{ф.р}$ принимали абсциссу точки начала подъема кривой τ–T. Измерения мутности растворов в зависимости от температуры проводили с помощью нефелометра НФМ, световую камеру которого термостатировали. Растворы нагревали со скоростью ~1 град/3 мин. Температуру определяли непосредственно в измерительной кювете.

Поверхностное натяжение растворов ПАВ и ПДМ оценивали методом наибольшего давления в газовых пузырьках с помощью прибора Ребиндера [14].

Равновесную концентрацию ПАВ в растворах ПДМ находили потенциометрическим методом с использованием модифицированного промышленного гетерогенного мембранного электрода ЭМ-Br-01, селективного к додецилсульфат-иону [15]. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод. Потенциометрические измерения (и определение pH растворов) проводили с помощью иономера ЭВ-74.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кривые температурной зависимости мутности растворов ПДМ с концентрацией 1, 5 и 10 г/л, полученные через различное время после их приготовления, в течение которого их выдерживали в открытых склянках, помещенных в сообщающийся с атмосферой эксикатор, содержащий воду (во избежание потерь растворителя вследствие испарения). Кривые τ–T имеют вид, типичный для растворов термочувствительных полимеров [16]: первоначальный участок постоянного минимального значения мутности, практически равной мутности растворителя, завершается резким ростом τ, начиная с температуры начала фазового разделения $T_{ф.р}$. Однако в отличие от других термочувствительных полимеров для ПДМ обнаруживается заметное уменьшение способности к фазовому разделению с увеличением длительности предварительного "старения" растворов ($t_{ст}$). Это проявляется в повышении температуры начала фазового разделения с увеличением $t_{ст}$ и, кроме того, в понижении интенсивности светорассеяния образующейся дисперсии, которая может служить дополнительной количественной характеристикой процесса фазового разделения [17]. Оба

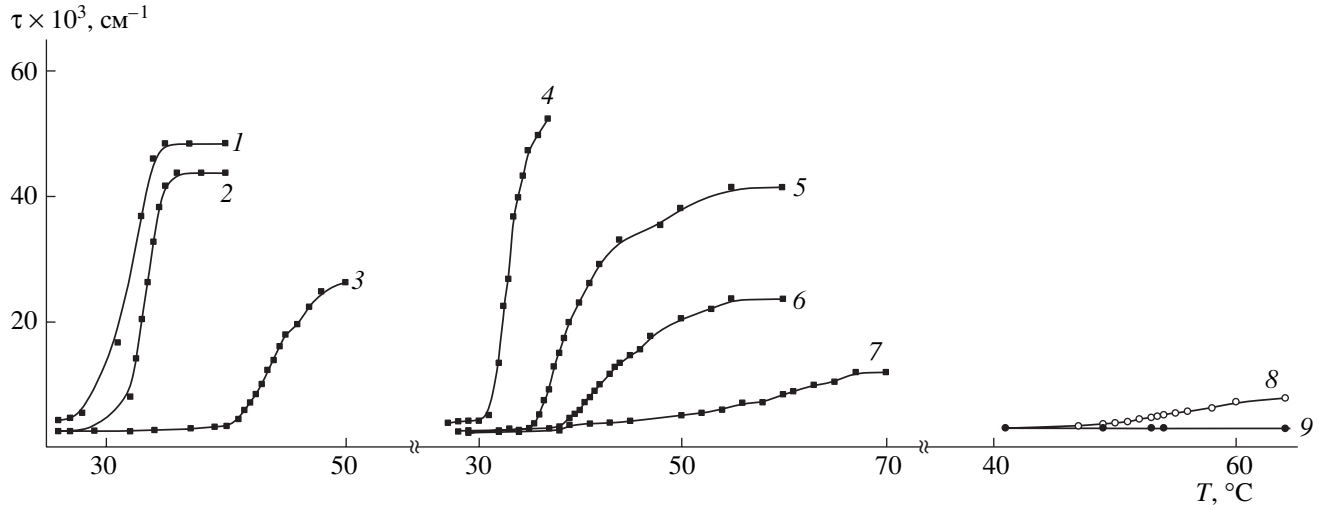


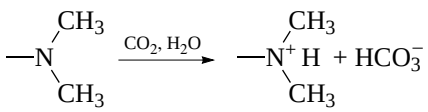
Рис. 1. Температурная зависимость мутности растворов ПДМ с концентрацией 10 (*1–3*), 5 (*4–7*) и 1 г/л (*8*, *9*). Время "старения" растворов 0.1 (*1*, *4*, *8*), 0.5 (*9*), 2 (*5*), 3 (*2*), 6 (*6*) и 24 ч (*3*, *7*).

эффекта заметно усиливаются при уменьшении концентрации полимера в растворе. Так, в случае раствора с концентрацией 10 г/л величина $T_{ф.р}$ повышается с 27 до 40°C в течение суток, при концентрации 5 г/л близкая к последнему значению величина 38°C достигается спустя 6 ч, а при концентрации 1 г/л уже через 0.5 ч раствор вообще не обнаруживает способности к фазовому разделению.

Учитывая сильную зависимость термочувствительных свойств ПДМ от кислотности среды [11], можно ожидать, что наблюдаемые изменения $T_{ф.р}$ отражают возможные изменения pH растворов во времени. На рис. 2 сопоставлены временны́е зависимости величин $T_{ф.р}$ и pH растворов с приведенными выше концентрациями. Во всех случаях наблюдается небольшое, но значимое уменьшение величины pH во времени, сопровождающееся существенным понижением $T_{ф.р}$. При этом с уменьшением концентрации растворов скорость изменения обеих величин увеличивается. При $c_{ПДМ}$ = 10 г/л повышение $T_{ф.р}$ на 10°C и понижение pH на ~0.8 происходит в течение суток, тогда как при $c_{ПДМ}$ = 5 г/л аналогичные изменения протекают за 4 ч, а при $c_{ПДМ}$ = 1 г/л раствор утрачивает термочувствительные свойства в течение 5 мин.

Причиной наблюдаемых явлений, по нашему мнению, является взаимодействие растворов ПДМ с углекислотой воздуха. В пользу этого свидетельствуют следующие факты. Подщелачивание растворов приводит к стабилизации их термочувствительных свойств. Так, при повышении pH раствора ($c_{ПДМ}$ = 5 г/л) до 10.8 (за счет введения щелочи) значение $T_{ф.р}$ возрастает на ~7° в течение суток, тогда как аналогичное увеличение $T_{ф.р}$ исходного раствора (pH 9.4) в тех же условиях достигается за 2.5 ч (рис. 3, кривая *1*). Барботирование углекислого газа через раствор ПДМ резко повышает скорость роста $T_{ф.р}$ во времени (рис. 3, кривая *3*). И, наконец, изоляция растворов ПДМ от атмосферы путем создания аргоновой "подушки" на всех этапах эксперимента (подготовка растворителя, процесс растворения навески, хранение растворов, измерение $T_{ф.р}$) способствует стабилизации термочувствительных свойств полимера, и величина $T_{ф.р}$ сохраняет постоянное значение во времени (рис. 3, кривая *4*).

Таким образом, можно утверждать, что наблюдаемое спонтанное изменение способности растворов ПДМ к термическому осаждению вызвано взаимодействием полимера с углекислотой воздуха, которое можно выразить схемой



При контакте с воздухом равновесие процесса непрерывно смещается вправо, величина pH среды понижается, заряд полимерных цепей возрастает во времени, а их гидрофильность увеличивается, что и приводит к понижению способности

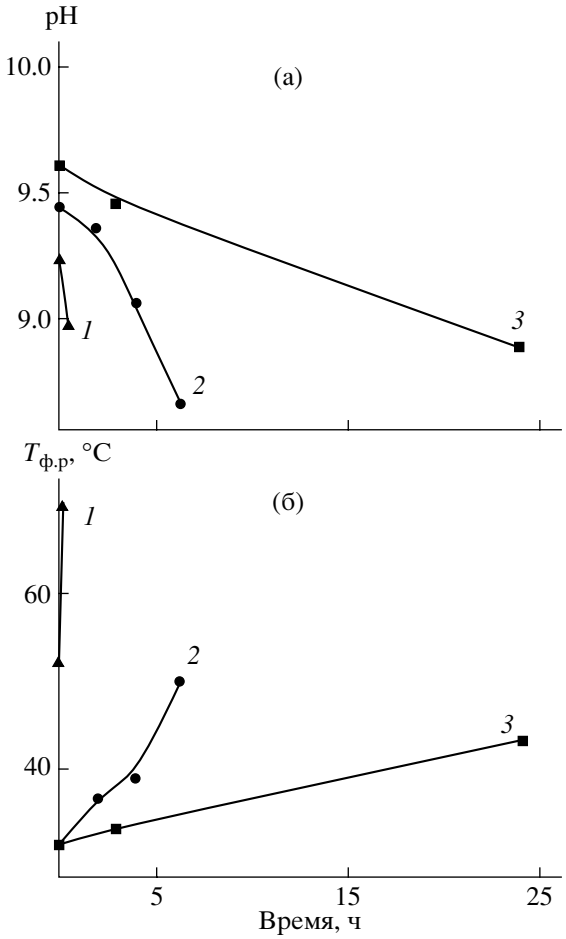


Рис. 2. Зависимость величины pH (а) и $T_{ф.р}$ (б) от времени "старения" растворов ПДМ с концентрацией 1 (*1*), 5 (*2*) и 10 г/л (*3*).

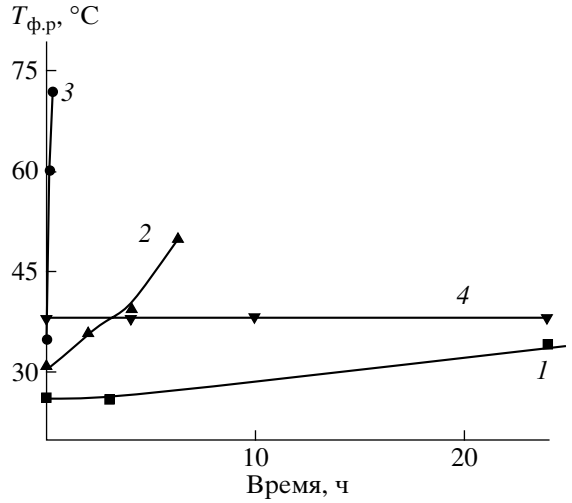
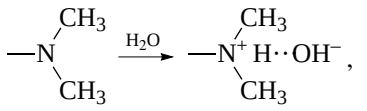


Рис. 3. Зависимость $T_{ф.р}$ растворов ПДМ с концентрацией 5 г/л от времени "старения" в различных условиях. Исходное значение pH: 10.8 (*1*), 9.4 (*2–4*); *3* – барботирование CO_2; *4* – хранение в атмосфере аргона.

полимера к термоосаждению (повышению $T_{ф.р}$ и уменьшению мутности образующейся дисперсии).

Протонирование макромолекул за счет взаимодействия с растворителем (гидратации) [12, 18] по схеме



по-видимому, достигает предельного значения в ходе процедуры растворения полимера (12 ч) и едва ли может быть причиной лабильности его термочувствительных свойств.

В связи с предполагаемым изменением степени заряженности макромолекул ПДМ во времени (под действием углекислоты воздуха) можно ожидать замедленной кинетики процесса взаимодействия ПАВ–полимер при введении анионного ПАВ, что должно обнаружиться по характеру временно́й зависимости величины $T_{ф.р}$, а также поверхностного натяжения σ раствора.

Для получения подобных зависимостей использовали растворы ПДМ с концентрацией 1 г/л (6.4 ммоль/л). В исходном растворе (pH 9.2) макромолекулы обладают некоторым положительным зарядом (за счет гидратации), о чем свидетельствует характер изменения $T_{ф.р}$ в зависимости от концентрации введенного в свежеприготовленные растворы ДДС (рис. 4). Начальный участок понижения величины $T_{ф.р}$ обусловлен электростатическим связыванием анионов $ДДС^-$ катионными группами $\equiv N^+H$, что приводит к гидрофобизации макромолекул [19] и понижает $T_{ф.р}$. Последующее возрастание $T_{ф.р}$ вызвано связыванием $ДДС^-$ по механизму гидрофобного взаимодействия, при котором полимерные цепи приобретают отрицательный заряд и гидрофилизируются [19].

Растворы комплексов ПДМ–ДДС получали смешиванием рассчитанных количеств исходного раствора полимера (10 г/л), дистиллированной воды и раствора ДДС. На рис. 5 в качестве примера представлены некоторые кривые σ–время и $T_{ф.р}$–время растворов ПДМ (1 г/л), иллюстрирующие три характерных случая, наблюдающихся при различной концентрации введенного ДДС. При-

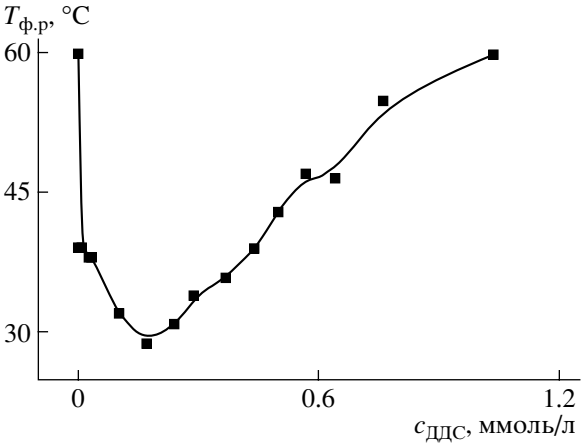


Рис. 4. Влияние добавок ДДС на $T_{ф.р}$ раствора ПДМ. $c_{ПДМ}$ = 1 г/л.

ведены также временны́е зависимости величины θ – доли мономерных звеньев макромолекул, образовавших комплекс с анионом ДДС$^-$ (рис. 5в). Значения θ рассчитывали по формуле $\theta = (c_{ДДС} - c^{p}_{ДДС})/c_{ПДМ}$, где $c_{ДДС}$ и $c^{p}_{ДДС}$ – общая и равновесная концентрации ПАВ, $c_{ПДМ}$ – концентрация полимера (ммоль/л, для ПДМ – в расчете на мономерное звено). Видно, что в растворах смесей полимера и ПАВ во всех случаях происходит монотонное возрастание θ во времени, что указывает на спонтанное повышение степени заряженности макромолекул под действием углекислоты. В то же время характер изменения σ и $T_{ф.р}$ во времени различен в зависимости от концентрации введенного ДДС.

При малой концентрации ДДС (0.08 ммоль/л, $n = 0.0125$, где n – отношение мольных концентраций добавленного ПАВ и звеньев полимера) взаимодействие ПАВ–полимер осуществляется по электростатическому механизму (данная концентрация ДДС соответствует падающей ветви кривой $T_{ф.р}$–$c_{ДДС}$ на рис. 4). Такой тип связывания ДДС обусловливает гидрофобизацию полимерных цепей и понижение $T_{ф.р}$ по сравнению с ее значением для чистого раствора ПДМ той же концентрации (пунктир на рис. 5б) в начальный момент времени. Существенно, что наблюдается также заметное уменьшение σ раствора по сравнению с раствором ДДС той же концентрации в отсутствие полимера (штриховые линии на рис. 5а). Это указывает на большую поверхностную активность макромолекул, гидрофобизированных за счет электростатического связывания ПАВ. С течением времени происходит возрастание степени связывания ионов ПАВ полимером, однако это сопровождается повышением σ и $T_{ф.р}$,

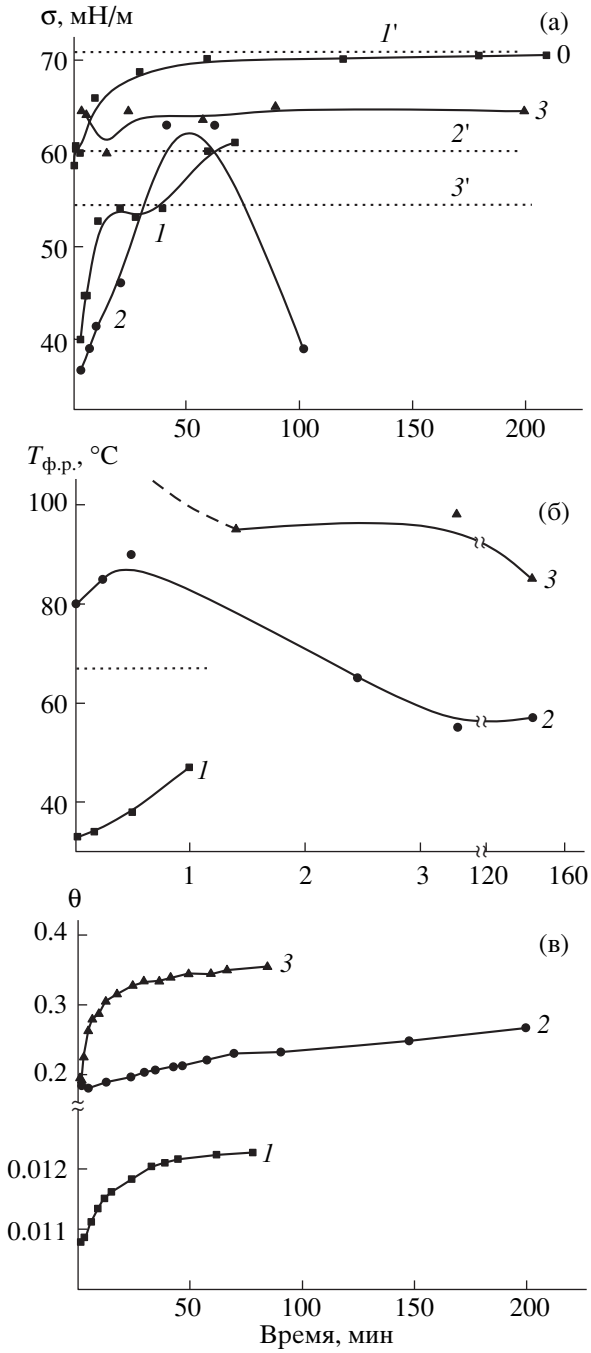


Рис. 5. Спонтанное изменение поверхностного натяжения (а), величин $T_{ф.р}$ (б) и доли звеньев ПДМ, образовавших комплекс с ДДС θ (в) в растворах смесей ПДМ ($c_{ПДМ}$ = 1 г/л) и ДДС. Штриховые линии – значения σ растворов ДДС в отсутствие полимера (а) и значение $T_{ф.р}$ раствора ПДМ в отсутствие ДДС (б). Числа у кривых – концентрация ДДС, ммоль/л.

что свидетельствует об увеличении гидрофильности комплекса. Это можно объяснить, если предположить, что процесс спонтанного протонирования и вызываемой им гидрофилизации полимерных цепей в данных условиях превалирует над эффектом дальнейшего электростатического связывания ионов ДДС$^-$ вследствие дефицита последних (значение n очень мало).

Приведенные соображения подтверждаются результатами измерения σ свежеприготовленного раствора ПДМ в отсутствие ДДС (см. рис. 5а). В данном случае обнаруживается заметное повышение σ во времени, т.е. характер спонтанного изменения поверхностного натяжения "чистого" раствора ПДМ аналогичен таковому для комплексов ПАВ–полимер при малой концентрации детергента. В обоих случаях рост σ обусловлен прогрессирующей гидрофилизацией макромолекул вследствие связывания CO_2 и повышения степени их заряженности. При этом начальное значение σ для "чистого" раствора ПДМ выше, чем в присутствии ДДС, поскольку цепи полимера не гидрофобизированы за счет электростатического взаимодействия с ПАВ.

При введении бóльшего количества ПАВ (1.8 ммоль/л, n = 0.28) зависимости $T_{ф.р}$–время и σ–время проходят через максимум (рис. 5а, 5б). Тогда ПАВ полностью компенсирует положительный начальный заряд макромолекул, а избыток его взаимодействует во времени с полимером по двум конкурирующим механизмам: за счет гидрофобного взаимодействия, а также электростатического связывания со спонтанно возникающими на полимерных цепях катионными группами. При этом вначале наблюдается повышение σ и $T_{ф.р}$, т.е. преобладает эффект гидрофилизации макромолекул. Можно предположить, что на данном участке вследствие высокой концентрации ПАВ скорость "адсорбции" (по механизму гидрофобного взаимодействия) превышает скорость спонтанного протонирования макромолекул. По мере уменьшения концентрации свободного ПАВ скорость гидрофобного связывания понижается, и начинает преобладать второй механизм, в результате чего усиливается гидрофобизация полимерных цепей, приводящая к увеличению поверхностной активности комплекса (величина σ уменьшается) и понижению $T_{ф.р}$.

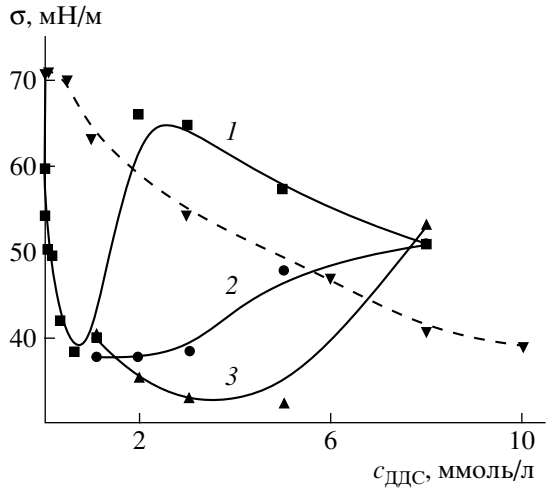


Рис. 6. Зависимости поверхностного натяжения растворов ПДМ ($c_{ПДМ}$ = 1 г/л) от концентрации ДДС. Числа у кривых – время "старения" растворов, ч. Штриховая кривая – изотерма поверхностного натяжения растворов ДДС в отсутствие полимера.

При добавлении ДДС в количестве 3 ммоль/л (n = 0.63) адсорбция ПАВ за счет гидрофобного взаимодействия настолько гидрофилизирует макромолекулы, что полимер утрачивает способность к термоосаждению, а поверхностная активность комплекса становится незначительной (раствор комплекса имеет σ большее, чем раствор ДДС соответствующей концентрации). Лишь спустя ~1 ч в результате спонтанного протонирования и гидрофобизации макромолекул путем электростатического связывания ПАВ появляется слабо выраженная способность к фазовому разделению (величина $T_{ф.р}$ выше 90°C, образующаяся дисперсия слабо опалесцирует).

Указанные особенности взаимодействия компонентов в системе ДДС–ПДМ обнаруживаются и в изменении характера изотерм поверхностного натяжения ДДС в присутствии ПДМ (1 г/л) при различном времени "старения" растворов (рис. 6). При небольшом времени старения (0.5 ч) наблюдается резкое падение σ с увеличением концентрации ДДС (в области c < 1 ммоль/л) до значений существенно меньших, чем в растворах "чистого" ДДС. В этой области концентраций ПАВ и времени старения доминирует эффект электростатического связывания ПАВ, вызывающий повышение гидрофобности и поверхностной активности комплекса ПАВ–полимер. При увеличении кон-

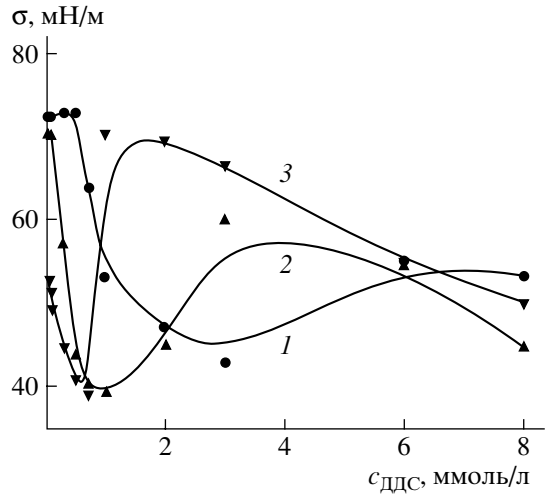


Рис. 7. Изотермы поверхностного натяжения ДДС в присутствии ПДМ ($c_{ПДМ}$ = 1 г/л). Числа у кривых – величина pH.

центрации ДДС преобладающую роль начинает играть гидрофобное связывание ПАВ, сопровождающееся обратным эффектом, так что σ начинает возрастать. Однако повторные измерения спустя долгое время (48 ч, 18 суток) показывают, что минимум кривой σ–$c_{ДДС}$ постепенно смещается в область более высоких концентраций ПАВ. Учитывая приведенные выше данные, можно утверждать, что наблюдаемая эволюция изотерм поверхностного натяжения во времени связана с изменением степени заряженности макромолекул ПДМ за счет спонтанного протонирования их под действием подкисляющего агента – углекислоты воздуха и совокупного действия двух механизмов связывания анионов ПАВ полимером.

Для подтверждения подобного толкования данных, приведенных на рис. 6, проведены измерения σ свежеприготовленных растворов смесей ДДС + ПДМ (рис. 7) при различных значениях pH (за счет введения растворов серной кислоты или едкого натра). Сравнение данных рис. 6 и 7 показывает, что характер изменения структуры изотерм поверхностного натяжения при увеличении длительности старения растворов и при понижении pH полностью идентичен.

Представленные результаты свидетельствуют о том, что наблюдаемая на практике "лабильность" свойств водных растворов ПДМ и его смесей с анионным ПАВ (ослабление термочувствительности и "исчезновение" $T_{ф.р}$ при хранении, нестабильность поверхностных свойств в присутствии ПАВ) связана с высокой чувствительностью этого полимера к подкислению, которое, в частности, может происходить под действием углекислоты воздуха. Можно ожидать, что подобное поведение должны обнаруживать и другие высокоосновные термочувствительные полимеры в нейтральной (не солевой) форме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Roy I., Gupta M.N.* // Chemistry and Biology. 2003. V. 10. № 12. P. 1161.
2. *Takeda N., Nakamura E., Yokoyama M., Okano T.* // J. Controlled Release. 2004. V. 95. № 2. P. 343.
3. *Saito S., Konno M., Inomata H.* // Adv. Polym. Sci. 1993. V. 109. P. 207.
4. *Feil H., Bae Y.H., Feijen J., Ki S.W.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 10. P. 2496.
5. *Otake K., Inomata H., Konno M., Saito S.* // Macromolecules. 1990. V. 23. № 1. P. 283.
6. *Mi K.Y., Yong K.S., Young M.L.* // Polymer. 1997. V. 38. № 11. P. 2759.
7. *Mi K.Y., Yong K.S., Young M.L., Chong S.C.* // Polymer. 1998. V. 39. № 16. P. 3703.
8. *Peng S., Wu C.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 3. P. 568.
9. *Ochapkin I.M., Nasimova I.R., Machaeva E.W., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 21. P. 8130.
10. *Gan L.H., Gan Y.Y., Deen G.R.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 7. P. 893.
11. *Вережников В.Н., Плаксицкая Т.В., Пояркова Т.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 8. С. 1482.
12. *Белоус М.А., Николаев А.Ф., Шибалович В.Г.* // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 2. С. 1375.
13. *Егоян Р.В., Григорян В.В., Сафарян Г.Э.* // Арм. хим. журн. 1985. Т. 38. № 10. С. 311.
14. *Григоров О.Н., Карпова И.Ф., Козьмина З.П., Тихомолова К.П., Фридрихсберг Д.А., Чернобережский Ю.М.* Руководство к практическим работам по коллоидной химии. М.: Химия, 1964.
15. *Федчук Т.М., Тулюпа Ф.М.* // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. "Электрохимические методы анализа (ЭМА-89)". Томск, 1989. С. 348.

16. *Вережников В.Н., Шаталов Г.В., Чурилина Е.В., Пояркова Т.Н.* // Коллоид. журн. 2004. Т. 66. № 2. С. 1.

17. *Охапкин И.М., Дубовик А.С., Махаева Е.Е., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 7. С. 1124.

18. *Бунэ Е.В., Шейнкер А.П., Изюмников А.Л.,Рогожкина Е.Д., Абкин А.Д.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 93.

19. *Фельдштейн М.М., Зезин А.Б.* // Молек. биология. 1974. Т. 8. № 1. С. 142.

Spontaneous Change in Thermosensitive Properties of Aqueous Solutions of Poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) and Its Mixtures with Sodium Dodecyl Sulfate

T. V. Plaksitskaya, V. N. Verezhnikov, T. N. Poyarkova, T. V. Panarina, and V. N. Ivanov

Voronezh State University,
Universitetskaya pl. 1, Voronezh, 394006 Russia
e-mail: chhml158@chem.vsu.ru, tammy23@yandex.ru

Abstract—It has been shown that the properties of aqueous solutions of poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) are unstable in the course of time: the pH value spontaneously decreases, the phase separation temperature grows, and the light scattering ability of dispersions arising above the said temperature weakens. These effects are enhanced after dilution of solutions, become less pronounced with an increase in pH, and disappear when the solutions are isolated from atmosphere (under argon). It has been inferred that the lability of the indicated properties is associated with acidification of polymer solutions due to their interaction with air carbon dioxide and the enhancement of protonation of macromolecules. Potentiometric and tensiometric measurements have demonstrated that upon introduction of sodium dodecyl sulfate into solutions of poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate), the surfactant–polymer interaction slows down owing to a spontaneous increase in the charging of macromolecules in the course of time.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 8, с. 1546–1551

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРА АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ ПРОИЗВОДНЫХ ОЛИГОТИОФЕНОВ: ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ[1]

© 2007 г. О. А. Гуськова*, П. Г. Халатур**

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

***Тверской государственный университет*
170002 Тверь, Садовый пер., 35

Поступила в редакцию 09.11.2006 г.
Принята в печать 11.01.2007 г.

Представлены результаты компьютерного моделирования методом молекулярной динамики адсорбционных слоев, состоящих из производных α-тетратиофена. Структурная организация систем, а также конформационные свойства молекул исследованы в зависимости от температуры и длины алкильных цепей, присоединенных к β-углеродным атомам концевых тиофеновых колец.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время сопряженные полимеры и олигомеры исследуются в связи с их применением в электронных и оптоэлектронных устройствах. Особое место среди сопряженных полимеров занимают олиго- и политиофены [1]. Чтобы улучшить растворимость этих соединений, в тиофеновые последовательности вводят различные заместители.

Как было показано теоретическими и экспериментальными исследованиями, введение алкильных латеральных цепей изменяет конформацию остова (потеря планарности) [2–4]. Такие конформационные изменения влияют на оптические свойства материалов [2]. Для возникающей конформации "пропеллера" электронная делокализация много меньше, чем для планарных структур. В соответствии с этим оптические свойства олиго- и политиофенов можно контролировать введением латеральных цепей в особые положения тиофеновых колец, а также числом тиофеновых звеньев, составляющих остов молекулы [2].

На сегодняшний день теоретически описаны конформации основного состояния, а также спектроскопические и фотофизические свойства незамещенных олиготиофенов [5–11]. Различными расчетными методами для битиофена было найдено, что два кольца не лежат в общей плоскости, и оба конформера сосуществуют одновременно. Твист-конформация обязана двум конкурирующим процессам – электронной делокализации вдоль длинной молекулярной оси, которая навязывает молекуле свойство планарности, и стерическим препятствиям, обусловленным отталкиванием между водородными атомами в 3- или 3'-положении и атомом серы (для *транс*-конформации) или между двумя атомами серы и двумя атомами водорода в 3- и 3'-положении (для *цис*-конформации). В этих работах было также показано, что число тиофеновых звеньев, т.е. длина цепи, практически не влияет на молекулярную конформацию в основном состоянии.

По сравнению с незамещенными аналогами спектроскопические, фотофизические, а также конформационные свойства алкилпроизводных олиготиофенов недостаточно исследованы. Экспериментально было обнаружено, что введение алкильных боковых цепей влияет на конформацию олиготиофенов [2–4], но имеющиеся данные очень противоречивы. Для описания влияния заместителей полуэмпирическими и методами ab initio была рассчитана поверхность потенциальной энергии для серии алкил-, алкокси- и алкилтиозамещенных олигомеров [2–4].

Взаимодействию незамещенных олиготиофенов с различными субстратами, исследованию морфологий монослоев, а также изучению влияния подложки на конформацию молекул и моти-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Deutsche Forschungsgemeinschaft SFB 569 ("Hierarchic Structure Formation and Function of Organic-Inorganic Nano Systems" Ulm, Germany) (код проекта B13, C 4).

E-mail: guskova_olga@mail.ru (Гуськова Ольга Александровна).

вы укладок посвящено существенно меньше теоретических работ [12, 13]. В них была предпринята попытка количественного описания степени порядка в возникающих слоях молекул олиготиофенов и ориентации молекул относительно графита. Аналогичные экспериментальные исследования были проведены и для алкилзамещенных производных [14], но теоретически такие системы не рассматривались. В данной работе нами исследуются конформационные свойства тиофеновых цепей с различными алкильными заместителями, адсорбирующихся на поверхности графита. Нас интересует в первую очередь влияние заместителя на конформацию цепи в адсорбционных слоях, а также структура возникающих монослоев в зависимости от внешних условий и строения самих молекул.

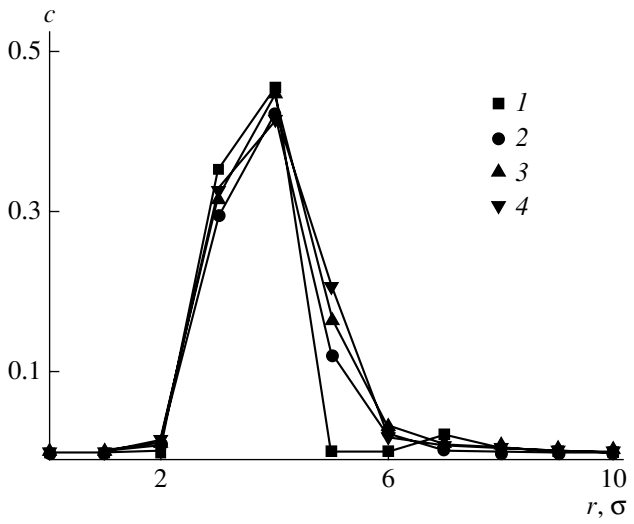


Рис. 1. Функция распределения плотности вещества *c* по мере удаления от поверхности графита.

МОДЕЛЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

В качестве реперной системы мы рассматривали молекулу α-тетратиофена (**1**). Алкильные заместители (пропильный (**2**), гексильный (3) и додецильный (**4**)) вводились в 3- и 3'''-положения первого и четвертого колец α-тетратиофена. Структурные параметры, а также заряды на атомах рассчитывали методом ab initio (базис STO-3G*, HF/6-31G*//MP2/6-31G+*).

В системе учитывались следующие типы взаимодействий – межмолекулярное и взаимодействие с плоскостью адсорбции. Молекулярно-динамический расчет выполняли при использовании валентно-силового поля OPLS/AA [15]. Общая потенциальная энергия системы представляла собой сумму энергий растяжения валентных связей и деформации углов, ван-дер-ваальсовых взаимодействий валентно не связанных атомов, а также электростатических сил и энергию взаимодействия с адсорбентом.

Поскольку в моделируемой нами системе не применяли периодические граничные условия, электростатические взаимодействия учитывали с помощью метода реакционного поля.

Адсорбционной плоскостью в молекулярно-динамическом моделировании являлся монослой графита (114 × 100 Å). Атомы углерода в графите имели нулевой заряд, поэтому взаимодействие между молекулами и плоскостью адсорбции сводилось исключительно к дисперсионному. Такой вклад в общую энергию системы описывался потенциалом Леннарда–Джонса. Графитовый субстрат принимался неподвижным, т.е. атомы углерода были жестко зафиксированы в их равновесных позициях, определяемых длиной связей. Поверхностная концентрация молекул (число атомов на единицу площади поверхности) составляет соответственно для молекул типа 1 (число молекул $n = 42$) 0.11, 2 ($n = 30$) 0.13, 3 ($n = 45$) 0.38, 4 ($n = 30$) 0.27 атомов/Å^2. При конструировании систем молекулы с оптимизированной геометрией располагались вблизи адсорбционной плоскости на расстоянии около 4 Å от поверхности графита.

Моделирование проводили при постоянном числе атомов и температуре 200 и 300 K. Постоянство температурных условий поддерживалось термостатом Нозе-Гувера. На начальном этапе системы уравновешивались в течение 200 пс. Продуктивный счет составил 20 нс для систем 1, 2 и 3 нс для систем 3, 4 (координаты атомов всей системы записывали через 1 пс).

В результате расчетов, как следует из рис. 1, были получены стабильные монослои исследуемых соединений. Основной пик на функции изменения концентрации вещества *c* по мере удаления от графита приходится на расстояние ~4 Å от плоскости адсорбции, что совпадает с литературными данными [12]. Структурные свойства этих монослоев, а также конформационные свойства составляющих их молекул и являлись объектами данного исследования.

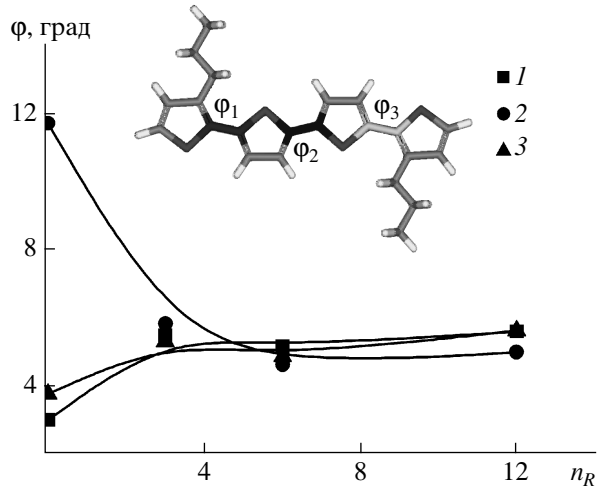


Рис. 2. Средний двугранный угол φ между тиофеновыми кольцами как функция длины бокового заместителя n_R: *1* – φ_1, *2* – φ_2, *3* – φ_3; T = = 300 K.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Уже было отмечено, что основные полезные свойства пленок, полученных из кристаллизующихся или частично кристаллизующихся политиофеновых производных, зависят от протяженности π-сопряжения вдоль тиофенового остова. В случае частично аморфных материалов невозможно экспериментально измерить протяженность π-сопряжения. Однако длина сопряжения в основном определяется торсионным углом между тиофеновыми кольцами, который, как следует из теоретических предсказаний, зависит от наличия и характера функциональных групп, присоединенных к тиофеновым кольцам, и упаковки молекул [16]. Поэтому необходимо в первую очередь определить влияние выбранных заместителей на конформацию тиофеновых сегментов в адсорбционных слоях.

На рис. 2 представлена зависимость средних двугранных углов между тиофеновыми кольцами для молекул рассматриваемых соединений, адсорбированных на поверхности графита. Из рисунка следует, что в общем случае введение даже такого короткого заместителя, как пропильный остаток, уменьшает меру отклонения от планарной конформации: это связано с тем, что именно углеводородные радикалы стабилизируют образующиеся монослои предпочтительным взаимодействием с подложкой и между собой (феномен так называемого алкил-алкильного узнавания [1]). Для молекул 1 наибольшее значение имеет угол φ_2 – "центральный" двугранный угол между парами тиофеновых колец (рис. 2). Аналогичные результаты были получены в большинстве работ по расчету конформационных свойств битиофена: тиофеновые кольца повернуты относительно друг друга, и молекула в целом непланарна (в рассматриваемом случае адсорбированных молекул φ_2 принимает значение 12°, меньшее, чем в основном состоянии [2]). Примечательно, что углы φ_1 и φ_3 показывают незначительное отклонение от планарности в двух сегментах молекулы; это свидетельствует о том, что тетрамер имеет конформацию "пропеллера".

Введение алкильных заместителей приводит к тому, что угол поворота вокруг связи, соединяющей два битиофеновых сегмента, (угол φ_2) становится меньше. В случае замещенных молекул 2, 3, 4 все три угла имеют приблизительно одинаковое значение (4°–6°). Следовательно, при адсорбции алкилпроизводных заместитель играет роль стабилизатора планарности тиофенового остова за счет предпочтительного взаимодействия с графитом. При этом, как показывает рис. 3а, длинные углеводородные цепи в системе 4 по отношению к первому и четвертому тиофеновому кольцу ориентированы в среднем под углом 15°, более короткие заместители системы 3 – преимущественно под углами 15° и 25°, а пропильные заместители показывают большой набор значений углов ориентации, что указывает на значительную подвижность короткоцепных заместителей. На рис. 3б видно, что гексильный и додецильный радикалы лишь немного выходят из плоскости адсорбции и составляют с ней, как и с концевыми тиофеновыми кольцами, угол 15°. Следовательно, эти тиофеновые кольца лежат в плоскости графита. Более широкий и менее интенсивный пик на функции распределения для системы 2 свидетельствует о том, что пропильный заместитель чаще выходит из плоскости адсорбции.

Такое поведение алкильных заместителей относительно подложки полностью согласуется с экспериментом. При адсорбции замещенных политиофенов на поверхности пиролитического графита было установлено, что боковые цепи могут находиться вне плоскости адсорбции и располагаться под некоторым углом к ней, образуя ламели [17]. Ламелярное упорядочение стабилизируется многочисленными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями алкильных боковых цепей. Были предложены две модели для упаковки бо-

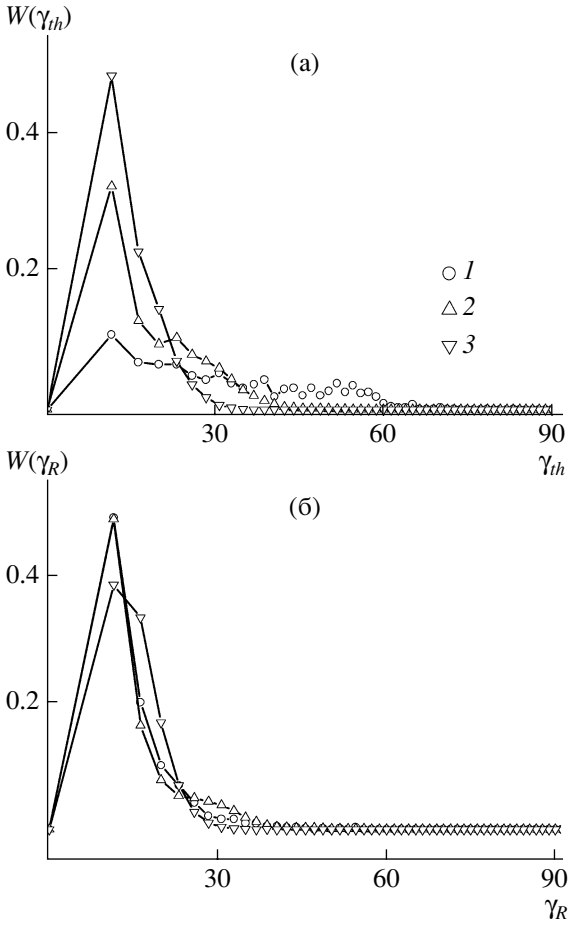


Рис. 3. Одномерные функции распределения углов γ_{th} между плоскостями тиофеновых колец и боковыми заместителями (а) и ориентация алкильных цепей γ_R относительно графита (б). n_R = 3 (*1*), 6 (*2*), 12 (*3*); T = 300 K.

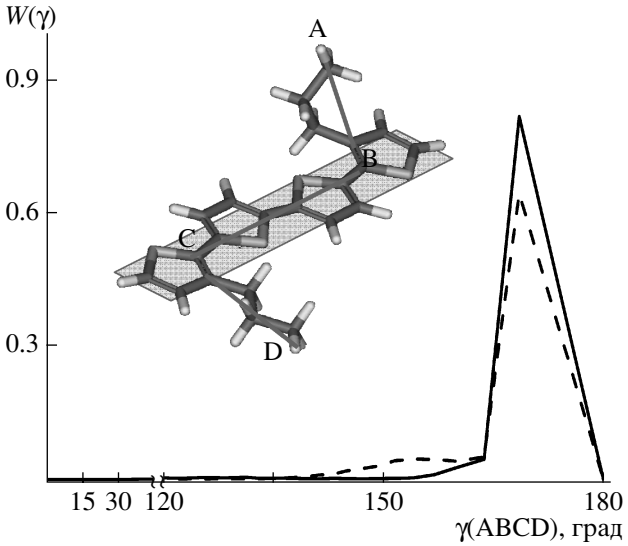


Рис. 4. Степень "скрученности" γ молекул гексил- и додецилзамещенного тетрамера. n_R = 6 (штриховая кривая) и 12 (сплошная).

ковых цепей (алкильные заместители в β-положении тиофенового кольца) – наклонное расположение относительно плоскости, содержащей основную цепь, или структура с перекрыванием боковых цепей, когда алкильные боковые цепи направлены навстречу друг другу от разных тиофеновых остовов в плоскости адсорбции [17].

Чтобы выявить влияние длины цепей бокового заместителя на их упаковку в соответствии с описанными выше моделями [17], была рассчитана мера "скрученности" молекул – двугранный угол (ABCD), изображенный на рис. 4. Видно, что максимум на функции распределения в случае длинноцепного заместителя приходится на угол, близкий к развернутому (~170°), а для более короткого заместителя имеется еще и второй пик, соответствующий углу ~155°. Следовательно, для гексилпроизводных в наибольшей степени предпочтительна модель наклонного расположения заместителей относительно плоскости адсорбции по сравнению с додецилпроизводными. При сравнении энергий взаимодействия между адсорбирующимися молекулами и поверхностью графита видно, что в наибольшей степени систему стабилизируют более длинные алкильные заместители (–6, –6.8 и –12 кДж/моль для молекул типа 1, 2 и 3, 4 соответственно).

В результате компьютерного эксперимента было обнаружено, что додецил- и гексилзамещенные тетрамеры спонтанно формируют на поверхности графита стабильные монослои при различных значениях температуры. Введение алкильных заместителей в тиофеновые кольца политиофенов обусловливает образование ламелей на поверхности графита (рис. 5). Моментальные фотографии систем показывают, что внутри возникающих доменов индивидуальные олигомеры упорядочены в двуслойные структуры с чередованием тиофеновой и углеводородной компонент. Подобное молекулярное упорядочение соответствует наиболее плотной упаковке молекул в двумерном пространстве. Пленки, имеющие такие паркетные структуры, были обнаружены в эксперименте на границах пиролитический графит–раствор [14, 17]. Ориентация и упаковка гексилзамещенных олиготиофенов на поверхности графита подобны тем, что наблюдаются для додецилпроизводного, но в этом случае уменьшается расстояние между смежными рядами молекул,

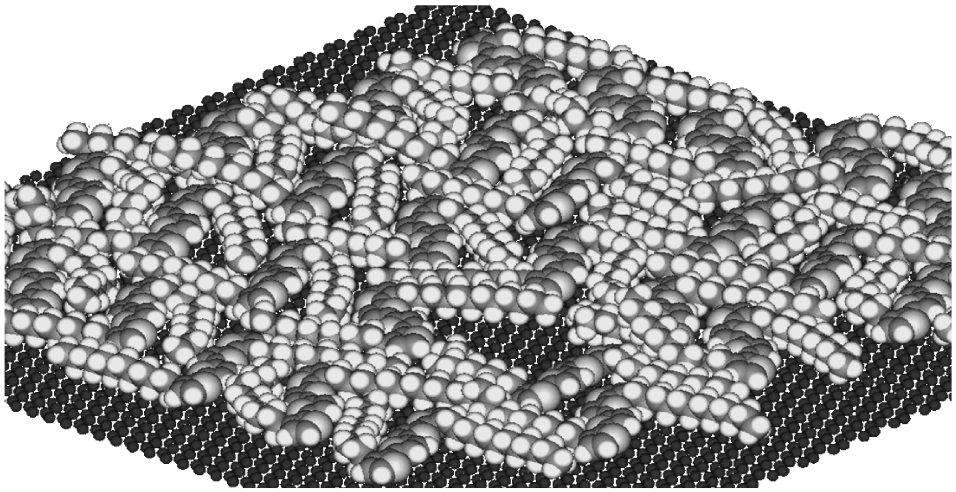


Рис. 5. Мгновенная фотография монослоя 4, формирующегося на поверхности графита.

что связано с более короткими боковыми цепями заместителей. Монослой пропилзамещенного олигомера уже не характеризуется подобной структурой: из-за более коротких углеводородных цепей его молекулы не могут столь же эффективно взаимодействовать с поверхностью субстрата и формировать параллельные ламелеподобные укладки. Тогда наиболее предпочтительными становятся межмолекулярные контакты "олигомер–олигомер", благодаря чему на поверхности графита при медленном охлаждении системы (до T = 200 K) мономолекулярный слой не образуется. В эксперименте пленки из пропилзамещенного олигомера характеризуются укладкой молекул "в елочку", в которой каждая последующая молекула перпендикулярна своему ближайшему окружению (такие системы имеют низкий ориентационный параметр порядка тиофеновых сегментов).

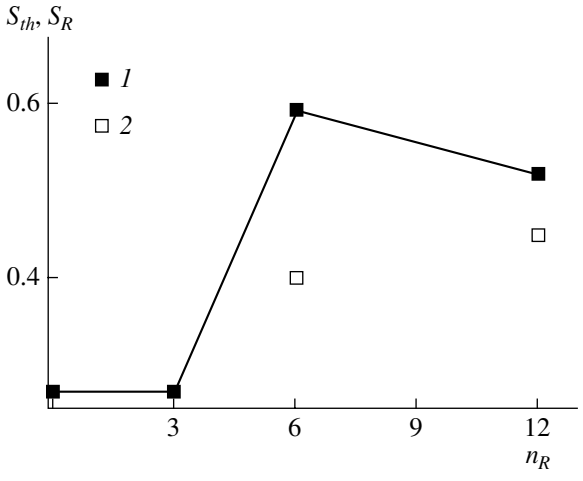


Рис. 6. Зависимость параметра порядка тиофеновых сегментов S_{th} (*1*) и алкильных цепей S_R (*2*) от длины алкильных заместителей.

Незамещенные олиго- и политиофены на графите формируют доменные структуры, в которых молекулы располагаются параллельно друг другу. Длинные оси доменов могут быть взаимно перпендикулярны, поэтому такие системы также имеют низкий параметр ориентационного упорядочения. Домены относительно друг друга смещены на некоторое расстояние таким образом, что молекулы соседних доменов чередуются в шахматном порядке. Границы доменов изменяются с течением времени, как и в случае замещенных олигомеров.

Чтобы описать степень структурированности образующегося монослоя, были рассчитаны параметры порядка тиофеновых сегментов S_{th} и алкильных заместителей S_R. На рис. 6 представлены две кривые, показывающие изменение параметров порядка S_{th} и S_R при варьировании длины цепи заместителя. Видно, что с увеличением длины цепи заместителя растут оба параметра порядка. Тиофеновые сегменты при этом упорядочиваются в большей степени. В нашем случае наилучшая взаимная ориентация достигается при использовании гексильного заместителя. С дальнейшим ростом длины боковой цепи параметр порядка S_{th} начинает уменьшаться. Понижение температуры способствует ориентационному упорядочиванию тиофеновых сегментов – параметры S_{th} приближаются к 0.9 и максимальные значения имеют для системы 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Численное моделирование адсорбции тетрамера тиофена и его производных показало, что при формировании монослоев на поверхности графита существенное влияние на конформацию тиофенового остова и структуру пленок оказывает длина бокового заместителя. Было обнаружено, что адсорбированные молекулы имеют более планарную конформацию тиофенового остова, определяемую в основном взаимодействием заместителей с графитом. Показано, что гексильный и додецильный заместители эффективно взаимодействуют с адсорбентом, образуя при этом наиболее плотную и упорядоченную систему. Незамещенные олиготиофены или имеющие в качестве заместителей короткие боковые цепи не способны спонтанно формировать упорядоченные монослои из-за слабого взаимодействия с подложкой.

В результате проведенного моделирования выявлена возможность сосуществования двух вариантов расположения алкильных заместителей относительно графита и установлено, что длинные боковые цепи в меньшей степени способны формировать ламели вне плоскости подложки. Более короткие цепи могут выходить из плоскости адсорбции, образуя наклонные слои, как было описано в работе [17]. Численный эксперимент позволил также выявить эффект длины заместителя на структурированность возникающих самоорганизующихся слоев. Было показано, что существует некая предельная длина бокового заместителя, при которой наблюдается наилучшее упорядочение. С дальнейшим ростом длины заместителя степень ориентации тиофеновых сегментов уменьшается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schopf G., Kosmehl G.* // Adv. Polym. Sci. 1997. V. 128. P. 1.
2. *DiCesare N., Belletete M., Donat-Bouillud A., Leclerc M., Durocher G.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 18. P. 6289.
3. *DiCesare N., Belletete M., Leclerc M., Durocher G.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. № 7. P. 803.
4. *DiCesare N., Belletete M., Marrano C., Leclerc M., Durocher G.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. № 26. P. 5142.
5. *Ferro D.R., Porzio W., Destri S., Ragazzi M.* // Macromol. Theory Simul. 1997. V. 6. № 4. P. 713.
6. *Zhang G., Pei Y., Ma J., Yin K., Chen C.-L.* // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. № 22. P. 6988.
7. *Marcon V., Raos G.* // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. № 46. P. 18053.
8. *Van Eijck L., Johnson M.R., Kearley G.J.* // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. № 42. P. 8980.
9. *Raos G., Famulari A., Meille S.V., Gallazzi M.C., Allegra G.* // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. № 4. P. 691.
10. *Pickholz M., Dos Santos M.C.* // Synth. Met. 1999. V. 101. № 1–3. P. 528.
11. *Raos G., Famulari A., Marcon V.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 379. № 3–4. P. 364.
12. *Marcon V., Raos G., Allegra G.* // Macromol. Theory Simul. 2004. V. 13. № 6. P. 497.
13. *Marcon V., Raos G., Campione M., Sassella A.* // Crystal Growth Design. 2006. V. 6. № 8. P. 1826.
14. *Azumi R., Gotz G., Bauerle P.* // Synth. Met. 1999. V. 101. № 1–3. P. 544.
15. *Kaminski G.A., Friesner R.A., Tirado-Rives J., Jorgensen W.L.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 28. P. 6474.
16. *De Betten-Dias A., Viswanathan S., Ruddy K.* // Crystal Growth Design. 2005. V. 5. № 4. P. 1477.
17. *Mena-Osteritz E., Meyer A., Langeveld-Voss B.M.V., Janssen R.A.E., Meijer E.W., Bäuerle P.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. № 15. P. 2680.

Structure of Adsorption Layers of Oligothiophene Derivatives: Effect of Substituents

O. A. Gus'kova[a] and P. G. Khalatur[b]

[a] Nesmeyanov Institute of Organometallic Compounds, Russian Academy of Sciences, Vavilova ul. 28, Moscow, 119991 Russia

[b] Tver State University, Sadovyi per. 35, Tver, 170002 Russia

e-mail: guskova_olga@mail.ru

Abstract—The results of computer simulation of adsorption layers composed of α-tetrathiophene derivatives via the molecular dynamics method are described. The structural organization of systems and the conformational behavior of molecules have been studied as a function of temperature and length of alkyl chains linked to β-carbon atoms of end thiophene rings.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 8, с. 1552–1570

ТЕОРИЯ, МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 541.64:539.2

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ В АНИЗОТРОПНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЩЕТКАХ, ИНДУЦИРОВАННЫЕ СФЕРИЧЕСКИМИ ЧАСТИЦАМИ. МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ[1]

© 2007 г. А. А. Даринский*, А. И. Тупицына, M. P. Allen***, I. Emri******

**Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук*
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31
***Институт проблем машиноведения Российской академии наук*
199178 Санкт-Петербург, Большой пр., 61
****Department of Physics, University of Warwick*
Coventry CV4 7AL, United Kingdom
*****Center of Experimental Mechanics*
University of Ljubljana, Slovenia

Поступила в редакцию 09.11.2006 г.
Принята в печать 16.02.2007 г.

Методом молекулярной динамики исследовано изменение структуры полимерной щетки, цепи которой состоят из анизотропных мономеров, при заполнении объема системы свободными сферическими частицами. При некотором значении концентрации сферических частиц внутри щетки происходит микрофазное разделение. Вблизи стенки формируется микрофаза, содержащая малое количество изотропных частиц и характеризующаяся высокой плотностью и упорядоченностью мономеров. На периферии щетки локализована неупорядоченная микрофаза с низкой плотностью мономеров и высокой концентрацией сферических частиц. Микрофазы отделены друг от друга четкой границей. По мере дальнейшего увеличения концентрации изотропных частиц упорядоченная микрофаза расширяется до тех пор, пока не распространится на весь объем щетки. Обнаружено также, что в упорядоченном состоянии щетка образует ЖК-структуры различного типа, а именно: смектическую – при относительно низких значениях и нематическую – при более высоких значениях концентрации шаров.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные щетки – слои, образованные полимерными цепями, привитыми за один конец к непроницаемой поверхности и погруженными в растворитель, представляют собой характерный пример приповерхностных наноструктур. Их можно также рассматривать как сравнительно простые модели для теоретического и экспериментального изучения целого ряда неоднородных по составу систем на микроскопическом уровне [1–6]. Закономерности структурных переходов в щетках при изменении характера взаимодействия между мономерами, качества растворителя, температуры, плотности прививки цепей могут быть распространены на множество технических и природных объектов, таких как полимерные смазки и покрытия, ПАВ, клеточные мембраны и т.п.

Специальный интерес представляют щетки, образованные цепями, частично или полностью состоящими из жестких мезогенных сегментов, характеризуемых ориентационной анизотропией взаимодействий или геометрической анизотропией. Геометрическая анизотропия определяется отношением длины сегмента l к его толщине a: $p = l/a$. Будем в дальнейшем называть такие щетки анизотропными. Анизотропные щетки способны к ЖК-упорядочению при уменьшении температуры (термотропный ЖК-переход) или при росте концентрации геометрически анизотроп-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32450), Программы Отделения химии и наук о материалах РАН и фонда INTAS (грант 05-1000004-7747).

E-mail: adar@imc.macro.ru (Даринский Анатолий Анатольевич).

ных мезогенных групп (лиотропный ЖК-переход).

Термотропные фазовые переходы в анизотропных щетках обусловлены увеличением энергии ориентационных взаимодействий по сравнению с тепловой энергией, т.е. термодинамическими причинами. Такие переходы были достаточно подробно изучены за последние несколько лет [7–10]. Было показано, что для анизотропной щетки возможны три состояния с различной степенью упорядоченности цепей – состояние обыкновенной набухшей щетки (**CB**), жидкокристаллическое состояние (**LC**) и микросегрегированное (двухфазное) промежуточное состояние (**MSB**). Переход от неупорядоченного CB-состояния щетки к упорядоченному LC-состоянию через MSB-состояние является фазовым переходом первого рода и происходит при определенной критической температуре.

Лиотропные ЖК-переходы в анизотропных щетках исследованы в значительно меньшей степени.

Хорошо известно [11–16], что растворы цепных молекул, состоящих из геометрически анизотропных мономеров, при повышении концентрации полимера способны образовывать нематическую и смектическую ЖК-фазы путем фазовых переходов. Однако возрастание концентрации цепей в анизотропной щетке при увеличении плотности прививки не приводит к фазовому переходу. В этом случае наблюдается лишь постепенный рост упорядоченности мономеров щетки, вызванный непрерывным увеличением растяжения цепей. Результатом теоретических исследований [17, 18] является вывод о том, что лиотропный фазовый переход в щетке, состоящей из цепей с мезогенными сегментами, возможен лишь при действии факторов, увеличивающих плотность звеньев в щетке и уменьшающих ее высоту и степень растяжения цепей. К таким факторам относится, например, сжатие щетки или ухудшение качества растворителя.

Представляет интерес вопрос о возможности лиотропных фазовых переходов в щетке, состоящей из цепей с чисто отталкивающим взаимодействием между сегментами. Очевидно, в данном случае состояние системы определяется геометрическими факторами: размерами и формой частиц и энтропийно наиболее выигрышным способом их упаковки. В частности, нас интересовало поведение обыкновенной набухшей (CB) щетки с цепями, состоящими из геометрически анизотропных сегментов, при добавлении в систему изотропных сферических частиц.

В ряде работ, опубликованных в течение последних десяти лет [19–23], исследовалась проблема разделения смесей, состоящих из жестких частиц различной формы. В частности, авторы [19] методом молекулярной динамики изучали смесь палочкообразных молекул с параметром $p = 8$ и жестких частиц, имеющих форму шара. Было показано, что фазовое состояние такой смеси определяется двумя факторами – степенью заполнения объема и соотношением концентраций частиц двух типов. При достаточно высокой общей плотности частиц (>50% от максимально возможной) и не слишком высокой доле шаров в смеси (<60%) исследуемая совокупность частиц представляет собой двухфазную систему – упорядоченная ЖК-фаза отделена от изотропной фазы с высокой концентрацией жестких шаров. Интересно отметить, что смектическая ЖК-фаза, образуемая такой смесью, реализуется в виде последовательности упорядоченных ЖК-слоев палочковидных молекул, разделенных слоями, состоящими из шарообразных частиц. В работах [20–23] была развита энтропийная теория ЖК-фазовых переходов в бинарных смесях жестких сфероцилиндров различной длины. Сфероцилиндр – это цилиндр, к двум основаниям которого примыкают полусферы такого же диаметра. В качестве специального случая в работе [23] была рассмотрена смесь, состоящая из жестких сфероцилиндров с $h = 7D$ (h – высота цилиндра, D – диаметр сферы) и жестких шаров такого же диаметра. Фазовая диаграмма, полученная для указанной системы, показывает, что при достаточно высокой степени заполнения объема фазовое разделение наблюдается и при значительном преобладании шаров в смеси.

Эти результаты дают основание для предположения, что фазовое разделение анизотропных и изотропных по форме частиц возможно и в случае щетки из цепей с мезогенными сегментами при заполнении объема системы сферическими молекулами. Ранее подобные модели, насколько нам известно, теоретически и экспериментально не изучались.

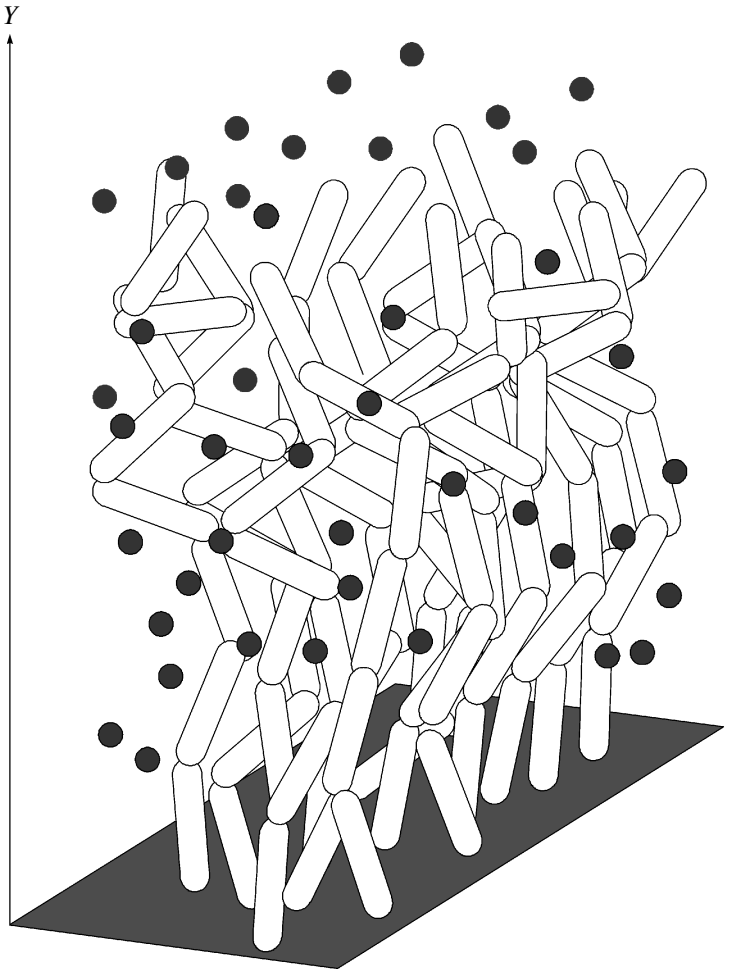


Рис. 1. Модель системы, образованной анизотропной полимерной щеткой и свободными изотропными частицами.

МОДЕЛЬ И МЕТОД

Исследовали геометрически анизотропную щетку из 16 цепей, каждая из которых состояла из 20 одинаковых сфероцилиндров, соединенных упругими связями. Высота цилиндра h равна $3D$, где D – диаметр основания цилиндра.

В качестве тестового объекта рассматривали изотропную щетку из 16 цепей, образованных сферическими частицами c диаметром D, соединенными такими же связями, что и сфероцилиндры в анизотропной щетке. Контурную длину цепи в изотропной щетке выбирали равной длине анизотропной щетки, т.е. каждая цепь содержала 80 сферических мономеров.

Щетку помещали в молекулярно-динамическую ячейку. Вдоль осей X и Z декартовой системы координат вводили периодические граничные условия. Первый мономер каждой из цепей в щетках соединялся упругой связью с поверхностью $Y = 0$. Ячейку частично заполняли сферами, идентичными мономерам в изотропных цепях (рис. 1).

Парные взаимодействия между сферами описываются отталкивающим потенциалом Леннарда–Джонса

$$U_{LJ}(r) = 4\varepsilon((\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^{6} + 1/4) \quad \text{при} \quad r \le 2^{1/6}\sigma$$
$$U_{LJ}(r) = 0 \quad \text{при} \quad r > 2^{1/6}\sigma \qquad (1)$$

Здесь σ и ε – параметры Леннарда–Джонса, которые были приняты за единицы длины и энергии соответственно, r – расстояние между центрами

масс частиц. Значение D принимали равным единице длины: $D = \sigma \equiv 1$.

Для описания парных взаимодействий между сфероцилиндрическими мономерами использовали "мягкий" отталкивающий потенциал Kihara [24, 25]:

$$U_{sc}(c) = 4\varepsilon((\sigma/c)^{12} - (\sigma/c)^{6} + 1/4) \quad \text{при} \quad c/\sigma < 2^{1/6}$$
$$U_{sc}(c) = 0 \quad \text{при} \quad c/\sigma > 2^{1/6} \qquad (2)$$

(c – кратчайшее из возможных расстояний между точками длинных осей цилиндров двух взаимодействующих сегментов).

Потенциал парного взаимодействия леннард-джонсовской частицы со сфероцилиндром $U_{LJsc}(c')$ определяется выражением вида (2), в котором c' – кратчайшее расстояние от центра сферы до длинной оси цилиндра мезогенного сегмента. На рис. 2а приведены графики функции $U_{sc}(r)$ при различных ориентациях $\mathbf{e}_i$ и $\mathbf{e}_j$, где r – расстояние между центрами масс, а $\mathbf{e}_i$ и $\mathbf{e}_j$ – единичные векторы, направленные вдоль длинных осей сфероцилиндров i и j. На рис. 2б представлены аналогичные графики для функции $U_{LJsc}(r)$.

Валентные связи между соседними мономерами в цепях задавали упругим потенциалом

$$U_b = 0.5K_b(l - l_0) \qquad (3)$$

Здесь l – расстояние между центрами концевых полусфер соседних сфероцилиндров или расстояние между центрами шаров (в случае изотропной щетки). Такой же потенциал связывает первое звено каждой цепи с точкой прививки на стенке.

В нашей модели $K_b = 400\varepsilon/\sigma^2$, $l_0 = 1.12$. При таком выборе K_b величина $|l - l_0|/l_0$ обычно не превышала 0.10–0.15.

Для сферических частиц решаются уравнения Ньютона для поступательного движения центра масс каждой частицы в системе:

$$\partial \mathbf{r}_i/\partial t = \mathbf{v}_i \qquad (4)$$

$$m_i \partial \mathbf{v}_i/\partial t = \mathbf{f}_i, \quad i = 1, \ldots, N, \qquad (5)$$

где $\mathbf{r}_i$ – радиус-вектор центра масс i-й частицы, m_i – масса, $\mathbf{v}_i$ – вектор скорости центра масс i-й частицы, $\mathbf{f}_i = \nabla U^{(i)}(\mathbf{r}_i)$, N – число частиц в системе, $U^{(i)}$ – суммарный потенциал взаимодействий данной частицы с другими частицами в системе.

Для сфероцилиндров наряду с решением уравнений, аналогичных (4) и (5) для поступательного движения центров масс, одновременно решаются уравнения, описывающие вращательное движение сфероцилиндров. Они имеют вид

$$\partial \mathbf{e}_i/\partial t = \mathbf{w}_i \qquad (6)$$

$$M_i(\partial \mathbf{w}_i/\partial t)_\perp = [\mathbf{G}_i \mathbf{e}_i] \qquad (7)$$

Здесь $\mathbf{w}_i$ – вектор скорости вращательного движения i-й частицы, M_i – момент инерции i-го сфероцилиндра относительно центра масс, $\mathbf{G}_i$ – момент внешней силы относительно центра масс i-й частицы, квадратные скобки означают векторное произведение, индекс $\perp$ – компоненту вектора, нормальную к $\mathbf{e}_i$. Интегрирование уравнений движения (4)–(7) во время основного цикла моделирования осуществляли по ступенчатому алгоритму Верле для NVT-ансамбля, т.е. при постоянных числе частиц, объеме и температуре системы. В процессе приготовления заданной NVT-системы ячейку подвергали сжатию при постоянном давлении P, при этом применялся ступенчатый алгоритм для NPT-ансамбля. Постоянство температуры системы поддерживали с помощью процедуры термостатирования: после каждого шага интегрирования уравнений движения значения v_i приводили к виду: $v_i' = v_i(T_{fix}/T_{trans})^{1/2}$, $w_i' = w_i(T_{fix}/T_{rot})^{1/2}$, где T_{fix} – заданная температура, $T_{trans} = 2E_{trans}/(3k_B(N-1))$ – фактическая температура трансляционного движения частиц, $T_{rot} = E_{rot}/(k_B N_{sc})$ – фактическая температура вращательного движения сфероцилиндров, E_{trans} и E_{rot} – полная кинетическая энергия трансляционного и вращательного движения частиц соответственно, N_{sc} – общее число сфероцилиндров, k_B – постоянная Больцмана. Значения v_i', w_i' являлись исходными для следующего шага молекулярной динамики.

Непроницаемая стенка задавалась следующим образом: на каждом шаге для всех частиц проверяли условия

$$\Delta_d \equiv (r_{yi} - 0.5\sigma) \geq \delta \qquad (8)$$

$$\Delta_u \equiv (H_{box} - (r_{yi} + 0.5\sigma)) \geq \delta, \qquad (8')$$

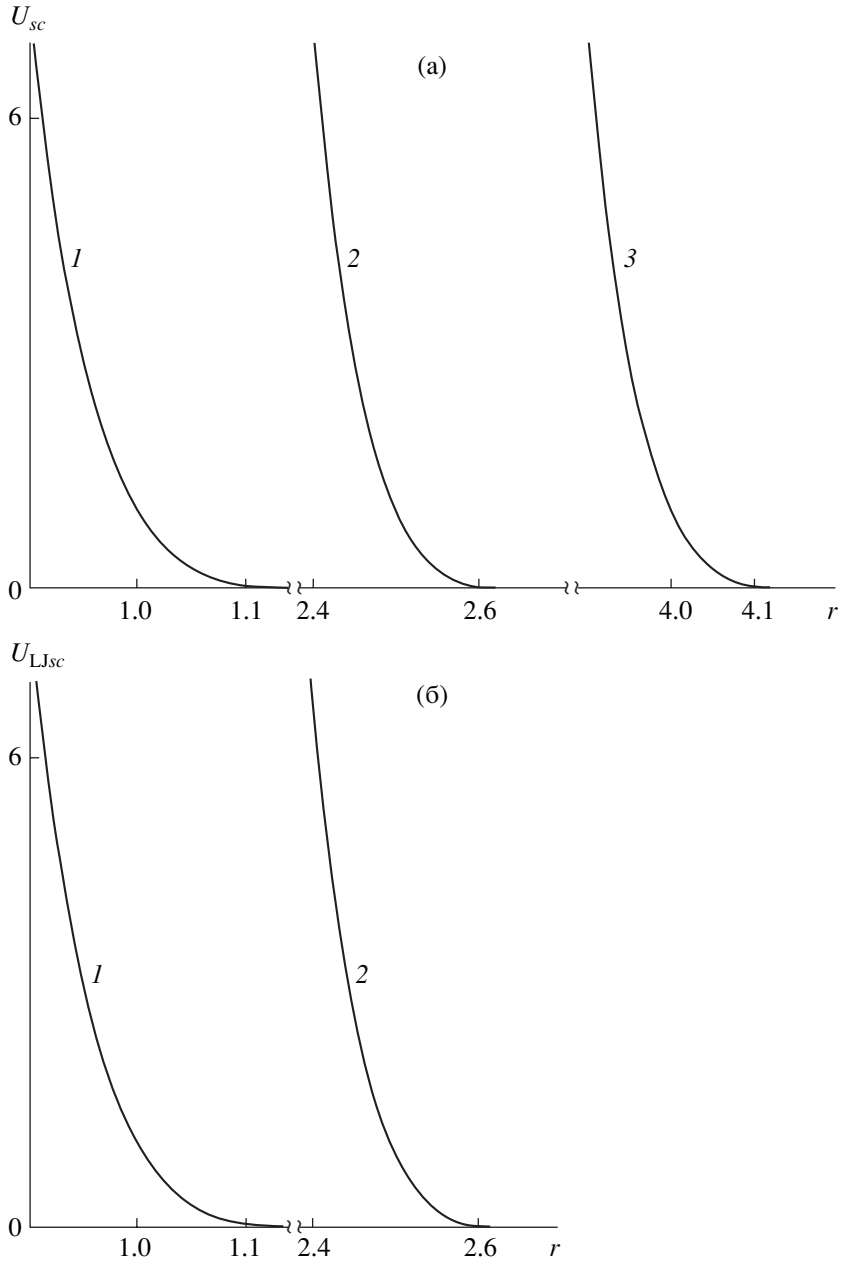


Рис. 2. Графики зависимости потенциала парных взаимодействий от расстояния между центрами масс частиц. а – Потенциал взаимодействия сфероцилиндров с радиусами-векторами центров масс $\mathbf{r}_i$ и $\mathbf{r}_j$; *1* – $|(\mathbf{e}_i\mathbf{e}_j)| = 1$, $(\mathbf{e}_i\mathbf{r}_{ij}) = 0$, где $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, круглые скобки обозначают скалярное произведение; *2* – $(\mathbf{e}_i\mathbf{e}_j) = 0$, $(\mathbf{e}_i\mathbf{r}_{ij}) = 0$; *3* – $|(\mathbf{e}_i\mathbf{e}_j)| = 1$, $|(\mathbf{e}_i\mathbf{r}_{ij})| = |\mathbf{r}_{ij}|$. б – Потенциал взаимодействия сфероцилиндра с радиусом-вектором центра масс $\mathbf{r}_i$ и сферы с радиусом-вектором центра $\mathbf{r}_j$: *1* – $(\mathbf{e}_i\mathbf{r}_{ij}) = 0$; *2* – $|(\mathbf{e}_i\mathbf{r}_{ij})| = |\mathbf{r}_{ij}|$.

где r_{yi} – y-координата центра изотропной частицы или y-координата центра ближайшей к стенке полусферы анизотропной частицы, H_{box} – высота молекулярно-динамической ячейки, $\delta = 0.01$. Если условие (8) не выполняется, частица "отскакивает" от нижней стенки, т.е.

$$\begin{aligned} v_{yi}^{\mathrm{new}} &= |v_{yi}| \\ w_{yi}^{\mathrm{new}} &= |w_{yi}| \\ r_{yi}^{\mathrm{new}} &= r_{yi} + \Delta_d \end{aligned} \qquad (9)$$

(v_{yi}, v_{yi}^{new}, w_{yi}, w_{yi}^{new} – y-компоненты векторов скорости поступательного и вращательного (для

сфероцилиндров) движения i-й частицы в момент соударения и после соударения со стенкой соответственно, r_{yi}^{new} – y-компонента радиус-вектора центра частицы после соударения).

При нарушении условия (8') частица отскакивает от верхней стенки:

$$\begin{aligned} v_{yi}^{new} &= -|v_{yi}| \\ w_{yi}^{new} &= -|w_{yi}| \\ r_{yi}^{new} &= r_{yi} - \Delta_u \end{aligned} \qquad (9')$$

Предварительным этапом исследования являлось моделирование поведения щетки в "пустой" молекулярно-динамической ячейке при различных значениях плотности прививки цепей d (число цепей на единицу площади). Горизонтальные размеры ячейки определялись выбранным значением плотности прививки d: минимальное и максимальное значения d составляли 0.02 и 0.37, что отвечает горизонтальным размерам ячейки 28×28 и 6.57×6.57. Вертикальный размер (высота) ячейки устанавливался в зависимости от высоты щетки при данном d; значение высоты ячейки при минимальной плотности прививки было равно 64, при максимальной – 80.2.

При моделировании поведения щетки в присутствии свободных частиц плотность прививки d выбирали равной 0.12, и размеры основания ячейки составляли 11.5×11.5. При такой плотности прививки макромолекулы перекрываются, что приводит к вытягиванию цепей, но при этом степень упорядочения мономеров, обусловленная только растяжением цепей, еще не слишком высока.

Первоначальную конфигурацию анизотропной щетки создавали на простой кубической решетке с постоянной решетки σ следующим образом. На плоскости $Y = 0$ задавали точки прививки с координатами $(x, 0, z)$, где переменные x, z принимают значения 0, 7, 14, 21, что соответствует плотности прививки $d \approx 0.02$. Вдоль осей X и Z вводили периодические граничные условия. Конфигурацию каждой из 16 цепей задавали методом случайных блужданий без самопересечений на участке решетки, ограниченном параллелепипедом с высотой $H_{box} = 64$ (как правило, она превышала высоту щетки на 10–12). Основанием параллелепипеда являлся квадрат с вершинами в точках с координатами $(x + m, 0, z + m)$, где $(x, 0, z)$ – координаты точки прививки цепи; $m = \pm 3$. Каждый мономер занимает на решетке четыре последовательных узла в случайно выбранном направлении из пяти возможных $\pm X$, $+Y$, $\pm Z$, причем первый узел (начало) $(n + 1)$-го мономера ($n = 1$, 2…20) есть точка с координатами x, $y + 1$, z, где x, y, z – координаты конца (четвертого узла) предыдущего n-го мономера. После построения всех цепей свободные узлы решетки заполняли сферическими частицами с некоторым шагом h_x, h_y, h_z вдоль каждой из осей. Значения h_x, h_y, h_z подбирали для каждой стартовой конфигурации отдельно в зависимости от величины заданной концентрации частиц.

Исходную конфигурацию для изотропной щетки готовили по аналогичному алгоритму.

Массу всех частиц в наших расчетах принимали равной единице ($m_{LJ} = m_{sc} = m = 1$). В качестве единицы времени использовали характерное время потенциала Леннарда–Джонса $\tau = \sigma(m/\varepsilon)^{1/2}$. Шаг интегрирования для разных систем и для различных стадий моделирования варьировали в пределах $(4 \times 10^{-3}\tau)$–$(6 \times 10^{-3}\tau)$. Направления векторов скоростей поступательного движения частиц $\mathbf{v}_i$ задавали на решетке случайным образом, а их значения принимали равными $(3k_B T_{in}/m)^{1/2}$ для всех частиц. (T_{in} – некоторая начальная температура системы.) Значения начальных скоростей вращательного движения сфероцилиндров $w = (2k_B T_{in}/M)^{1/2}$, где M – момент инерции сфероцилиндра. Векторы $\mathbf{w}_i$ в исходной системе ориентировали вдоль направлений, перпендикулярных $\mathbf{e}_i$.

На следующем этапе вводили потенциалы взаимодействия, запускали процесс моделирования, и для достижения значений $d > 0.02$ исходную систему сжимали вдоль осей X и Z при постоянном внешнем давлении P до необходимых размеров. В ряде случаев на этом этапе ячейку сжимали или расширяли вдоль оси Y. Периодичность распределения точек прививки в процессе деформации ячейки сохранялась. Постоянное давление при сжатии системы поддерживали с помощью баростата Нозе–Хувера. Величины P и T_{in} выбирали таким образом, чтобы обеспечить достаточно быстрое сжатие и при этом не допустить разрыва связей или возникновения сверхвысоких локальных плотностей в системе. После того, как

ячейка принимала заданные размеры, начиналось моделирование NVT-ансамбля. Полное время моделирования каждого ансамбля составляло $(40 \times 10^3\tau)$–$(45 \times 10^3\tau)$. Температура для большинства систем равна 1.5 ε/k_B. В некоторых случаях для ансамблей с высокой плотностью приходилось повышать температуру до 1.8–2.0 ε/k_B из-за крайне медленного процесса ("замерзания" системы) при более низких T.

Средние по ячейке объемные доли мономеров $\langle\rho_{mon}\rangle$ и свободных частиц $\langle\rho_{fr}\rangle$ определяли следующим образом:

$$\langle\rho_{mon}\rangle = N_{mon}V_{mon}/V_{box}$$

$$\langle\rho_{fr}\rangle = N_{fr}V_{fr}/V_{box},$$

где N_{fr}, N_{mon} – общее число свободных частиц и общее число мономеров в молекулярно-динамической ячейке соответственно, V_{fr}, V_{mon} – объем одной свободной частицы и объем одного мономера, V_{box} – объем ячейки.

Первоначально были исследованы восемь анизотропных щеток с различными значениями N_{fr} при постоянном значении $V_{box} = 11.5 \times 11.5 \times 64$; величина $\langle\rho_{fr}\rangle$ для этих систем принимала значения 0, 0.27, 0.30, 0.33, 0.34, 0.36, 0.38 и 0.42.

Для проверки устойчивости результатов к способу приготовления начальной конфигурации были проведены расчеты четырех систем, где стартовые конфигурации создавали путем одноосного сжатия ячейки, начиная с $\langle\rho_{fr}\rangle = 0.27$, до значений, соответствующих $\langle\rho_{fr}\rangle = 0.33$, 0.34, 0.36 и 0.37.

Для характеристики структуры щетки рассчитывали средние по времени профили объемных плотностей $\rho_{mon}(y)$ и $\rho_{fr}(y)$ мономеров и свободных частиц вдоль оси Y, профили параметра порядка $s(y)$ и y-компоненты директора $dr(y)$ (для анизотропной щетки), функцию распределения $g(y)$ свободных концов цепей вдоль оси Y. Для получения профилей все пространство ячейки разбивали на слои толщиной σ, ограниченные плоскостями XZ, и для каждого слоя находили свои характеристики. Объемную плотность частиц в слое $y = 1, 2, \ldots n$ вводили следующим образом: $\rho(y) = \sum_j V_j/V_y$ (V_j – объем, занимаемый частицей j в слое y, V_y – объем слоя).

Параметр порядка $s(y)$ в слое y анизотропной щетки принимали равным максимальному собственному числу матрицы с элементами $Q_{mn}(y) = 1/2\langle(3e_m(y)e_n(y) - \delta_{mn})\rangle$, где угловые скобки означают среднеарифметическое по всем частицам в слое, e_m, e_n – координаты единичного вектора мономера; δ_{mn} – символ Кронекера; $m, n = x, y, z$. Директор в каждом слое определяли как собственный вектор, соответствующий максимальному собственному значению матрицы $Q_{mn}(y)$.

Критерием стабилизации системы являлось постоянство во времени средних (средневзвешенных) по высоте щетки значений плотности ρ_{av} и параметра порядка s_{av} мономеров. Эти величины вычисляли следующим образом:

$$\rho_{av} = \sum\rho_{mon}(y)^2/\sum\rho_{mon}(y)$$
$$s_{av} = \sum s(y)\rho_{mon}(y)/\sum\rho_{mon}(y), \quad (10)$$

где $\sum$ означает суммирование по всем слоям y. Процессы сжатия щетки и упорядочения мономеров требуют максимальных затрат времени, поэтому являются определяющими для полного времени моделирования системы. Основной цикл моделирования завершали, если величины ρ_{av} и s_{av} оставались постоянными в пределах погрешности 5–7% в течение времени $\Delta t = 5 \times 10^3\tau$. Для получения средних по времени профилей плотности, параметра порядка и т.п. проводили дополнительный цикл моделирования стабильной системы в течение интервала $\Delta t = (4 \times 10^3\tau)$–$(5 \times 10^3\tau)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 и 4 представлены данные, характеризующие поведение анизотропной щетки в отсутствие сферических частиц при увеличении плотности прививки d. Видно, что по мере роста d щетка вытягивается вдоль оси Y (рис. 3а). При этом происходит постепенное увеличение параметра порядка для мономеров (рис. 3в, 3г, 4в), а также смещение y-координат свободных концов цепей к периферии щетки (рис. 3б).

Для щетки с низкой плотностью прививки ($d = 0.02$) профиль плотности хорошо аппроксимируется параболой

$$\rho_{mon}(z) = k(H'^2 - z^2), \quad (11)$$

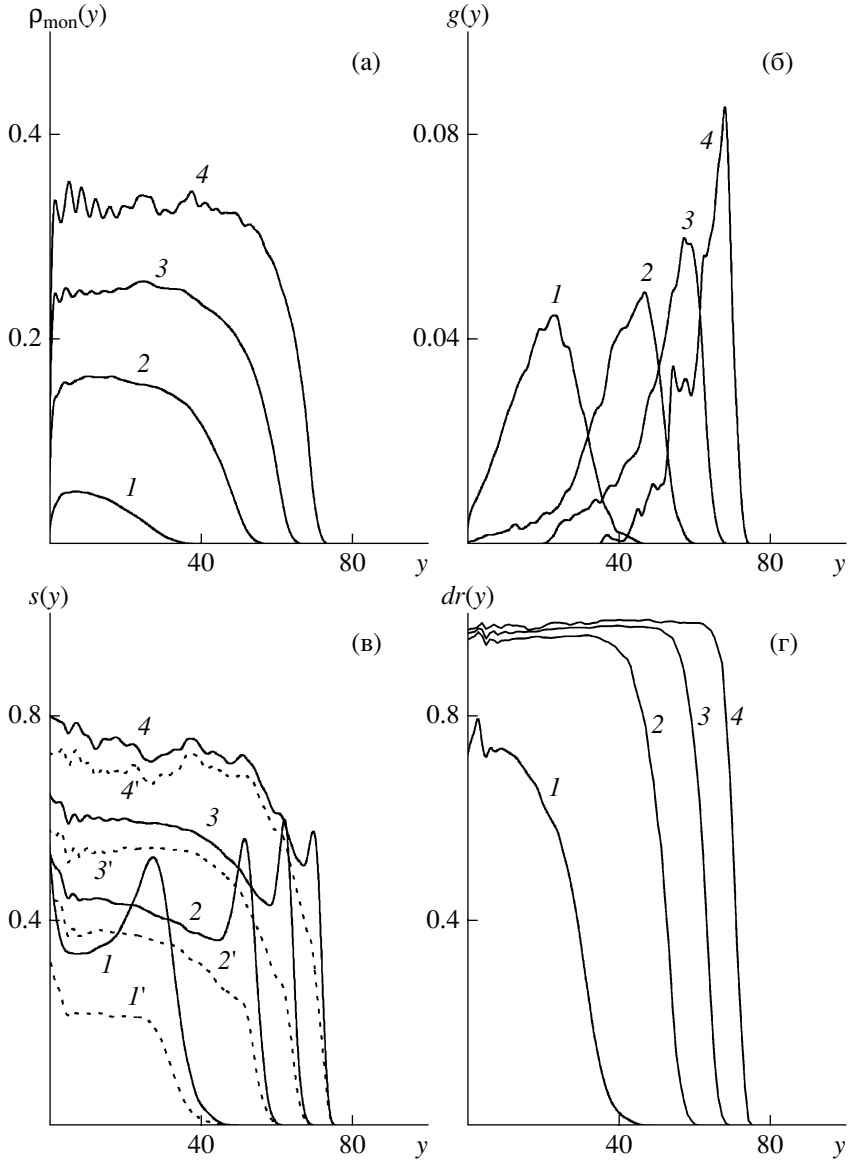


Рис. 3. Характеристики структуры анизотропной щетки в вакууме при значениях плотности прививки d = 0.02 (*1*), 0.12 (*2*), 0.24 (*3*) и 0.37 (*4*). а – Профили плотности мономеров $\rho_{mon}(y)$; б – функции распределения свободных концов цепей $g(y)$; в – профили параметра порядка $s(y)$; сплошные кривые соответствуют параметру порядка, определяемому как максимальное собственное число матрицы $Q_{mn}(y)$ (пояснения в тексте), штриховые – параметру порядка относительно директора, ориентированного вдоль оси Y; г – профили y-компоненты директора $dr(y)$.

где $z = y/L$, $H' = H/L$, H – высота щетки, L – контурная длина цепи, k – численный коэффициент. Высоту щетки в наших экспериментах определяли из хода зависимости $\rho_{mon}(y)$: она соответствовала значению y при $\rho_{mon}(y) \approx 0.001$.

Функция распределения свободных концов цепей $g(z)$ для щетки с d = 0.02 аппроксимируется формулой (рис. 4б)

$$g(z) = (3/H'^3)z(H'^2 - z^2)^{1/2} \quad (12)$$

Для щеток с более высокими значениями плотности прививки (d = 0.12 и выше) зависимости $\rho_{mon}(z)$ и $g(z)$ не соответствуют уравнениям (11), (12) (рис. 4а, 4б).

Выражения вида (11), (12) справедливы для изотропных щеток в хорошем растворителе (СВ-щеток) при не слишком сильном растяжении цепей. Такие щетки принято называть параболическими [9]. Известно, что изотропные щетки явля-

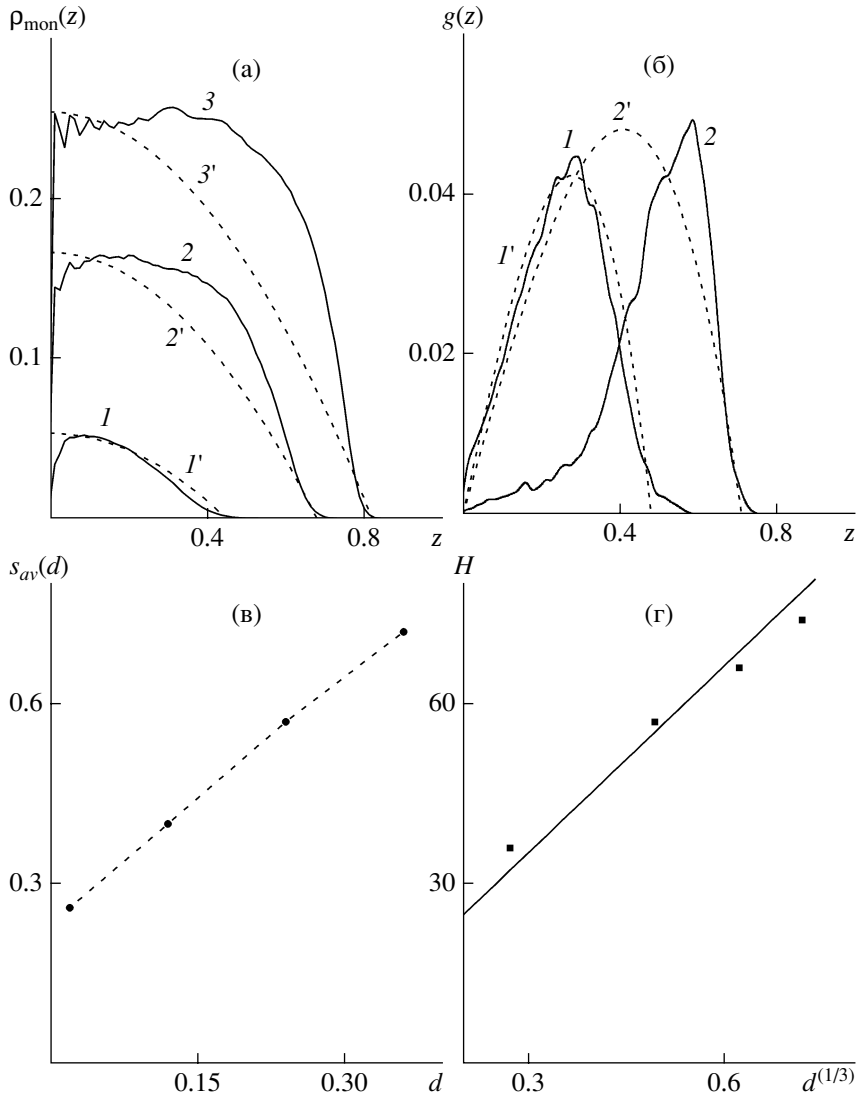


Рис. 4. а, б – Сравнение зависимостей $\rho_{mon}(z)$ и $g(z)$ для анизотропной щетки в вакууме с зависимостями, рассчитанными по формулам (11), (12) при разных значениях H'; $d = 0.02$ (*1*), 0.12 (*2*) и 0.24 (*3*). Аналитическим зависимостям соответствуют штриховые кривые (*1'*–*3'*); в – зависимость среднего параметра порядка s_{av} анизотропной щетки в вакууме от плотности прививки d; г – зависимость высоты H анизотропной щетки в вакууме от $d^{1/3}$.

ются параболическими в достаточно широком диапазоне значений d. Так, для модели щетки на простой кубической решетке заметные отклонения от уравнений вида (11), (12) наблюдаются лишь при $d > 0.5$ [5–7]. Для щеток, состоящих из макромолекул с жесткими анизотропными сегментами, анизотропия мономеров является дополнительным фактором, определяющим растяжение цепей, поэтому область "параболичности" для таких щеток должна сдвигаться в сторону малых значений d, что и имеет место.

Зависимость H от $d^{1/3}$ – линейная (рис. 4г), что характерно для СВ-щеток в гауссовой области растяжения (гауссова область – область "упругих" растяжений цепей, при таких растяжениях $E \sim H^2$, где E – свободная энергия растяжения).

Таким образом, в рассматриваемом интервале плотностей прививки ($0.02 \le d \le 0.37$) анизотропная щетка с отталкивающими взаимодействиями между звеньями в вакууме существует в режиме СВ. Вакуум в этом случае является хорошим растворителем.

Для щетки с добавленными сферическими частицами моделирование проводили, как уже говорилось, при одном значении плотности прививки $d = 0.12$. На рис. 5 представлены данные, характеризующие зависимость средних значений параметров щетки ρ_{av} и s_{av} от общей концентрации свободных частиц в системе $\langle\rho_{fr}\rangle$. При $\langle\rho_{fr}\rangle = 0.27$ ρ_{av} лишь незначительно увеличивается по сравнению с "пустой" щеткой, а степень упорядоченности щетки s_{av} остается практически неизменной. Резкий рост ρ_{av} и s_{av} наблюдается при изменении $\langle\rho_{fr}\rangle$ от 0.27 до 0.34. В диапазоне значений $\langle\rho_{fr}\rangle$ = = 0.34–0.38 параметры ρ_{av} и s_{av} достигают максимальных значений, причем ρ_{av} меняется немонотонно: средняя плотность мономеров щетки несколько уменьшается на участке $\langle\rho_{fr}\rangle = 0.34$–$0.36$ и снова увеличивается в области значений $\langle\rho_{fr}\rangle$ = = 0.36–0.38. Отметим, что средние характеристики систем, отличающихся лишь начальными конфигурациями, достаточно близки (кривые *1* и *2*).

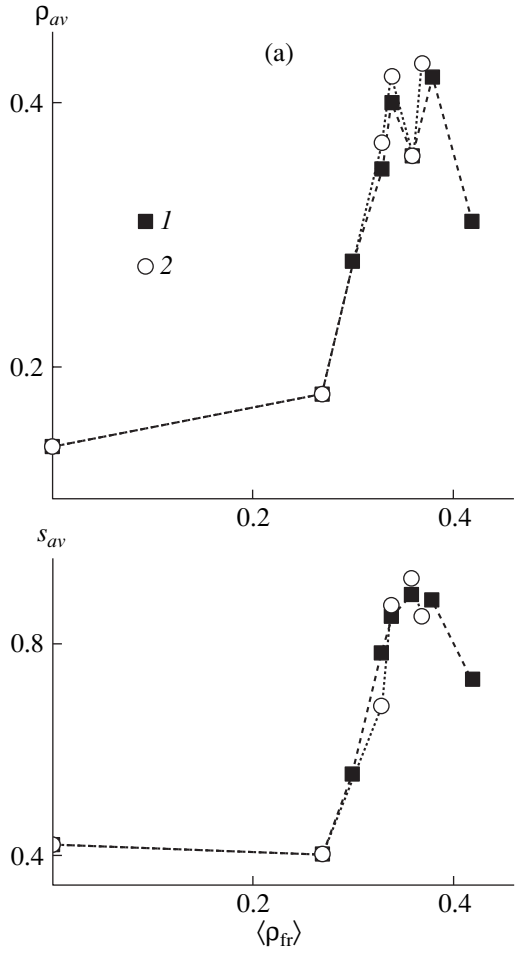


Рис. 5. Средние значения плотности мономеров анизотропной щетки ρ_{av} (а) и параметра порядка s_{av} (б) для систем с различными значениями концентрации свободных частиц $\langle\rho_{fr}\rangle$. Концентрацию свободных частиц увеличивали путем добавления частиц в систему с постоянным объемом (*1*) и путем сжатия системы с постоянным числом частиц (*2*).

Дальнейшее повышение концентрации сферических частиц до значения $\langle\rho_{fr}\rangle = 0.42$ приводит к уменьшению параметров ρ_{av} и s_{av}.

Эти результаты показывают, что в области $\langle\rho_{fr}\rangle$ = 0.27–0.34 формируется новая структура щетки, характеризующаяся высокой плотностью и упорядоченностью мономеров. Новая структура не является устойчивой: при изменении концентрации свободных частиц в диапазоне $\langle\rho_{fr}\rangle$ = = 0.34–0.42, видимо, происходят дальнейшие структурные превращения.

Более детальную картину дает анализ структурных характеристик щетки.

На рис. 6–9 приведены профили плотности, параметра порядка, *y*-компоненты директора, распределения свободных концов цепей, а также схематические изображения мгновенных конфигураций щетки в состоянии равновесия при различных концентрациях сферических частиц.

При $\langle\rho_{fr}\rangle = 0.27$ (рис. 6а, 7а, 8а, 9а) щетка хорошо смешивается со сферическими частицами, профиль плотности мономеров (рис. 6а) мало отличается от профиля плотности для "пустой" щетки при той же плотности прививки. Наличие свободных частиц практически не влияет и на упорядоченность мономеров: параметр порядка во всем объеме щетки за исключением узкого пристенного слоя не превышает 0.4 (рис. 7а). (Максимум $s(y)$ в области малых $\rho_{mon}(y)$ является артефактом.) Директор ориентирован преимущественно вдоль нормали к поверхности прививки. Как и в пустой шетке, свободные концы цепей распределены вдоль всей высоты щетки, график функции распределения $g(y)$ представляет собой кривую с одним широким максимумом (горбом) (рис. 8а). Неупорядоченная структура цепей хорошо видна на рис. 9а, где схематически представлена одна из мгновенных равновесных конфигураций щетки (проекции длинных осей мономеров на плоскость *yz*).

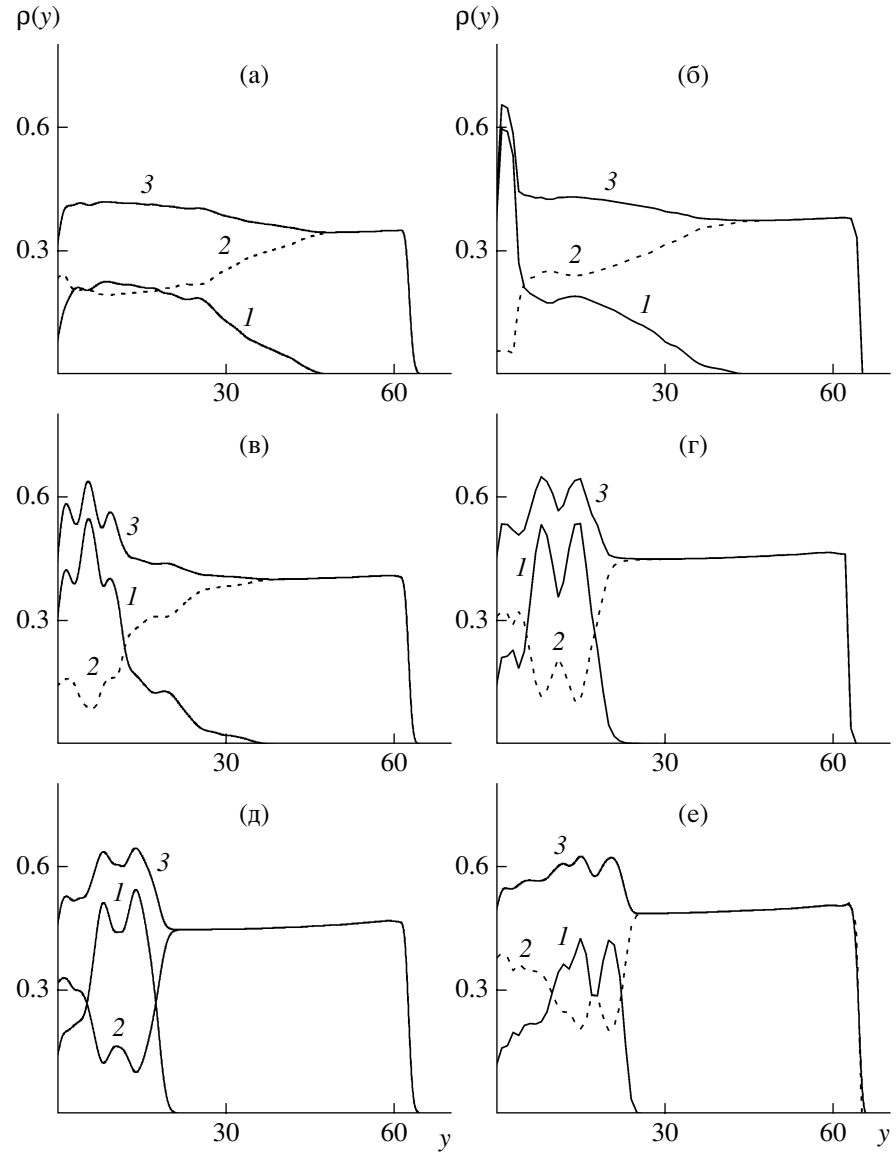


Рис. 6. Профили плотности мономеров анизотропной щетки (*1*), свободных частиц (*2*) и суммарный профиль (*3*) (кривая *3* есть сумма кривых *1* и *2*) для систем с $\langle\rho_{fr}\rangle$ = 0.27 (а), 0.30 (б), 0.33 (в), 0.36 (г), 0.38 (д) и 0.42 (е).

При повышении $\langle\rho_{fr}\rangle$ до значений 0.30 состояние системы резко изменяется (рис. 6б, 7б, 8б). Внутри щетки образуются две микрофазы, разделенные четкой границей. Одна микрофаза локализована вблизи поверхности стенки и характеризуется высокой плотностью мономеров, высоким параметром порядка и низкой концентрацией изотропных частиц; другая микрофаза, распространяющаяся на область с более высокими значениями y, является неупорядоченной и характеризуется низкой плотностью мономеров и соответственно высоким содержанием сферических частиц. На графиках функции распределения свободных концов цепей $g(y)$ в области малых значений y появляется несколько острых максимумов, при этом высота максимума в области высоких значений y уменьшается. Иными словами, часть цепей щетки находится в сжатом (сложенном) состоянии [9].

При повышении $\langle\rho_{fr}\rangle$ до 0.33 упорядоченная часть щетки заметно расширяется (рис. 6в, 7в, 8в). Число максимумов на функции распределения концов цепей увеличивается. На рис. 9б представлена мгновенная конфигурация щетки в микросегрегированном состоянии при $\langle\rho_{fr}\rangle$ = 0.33. Хоро-

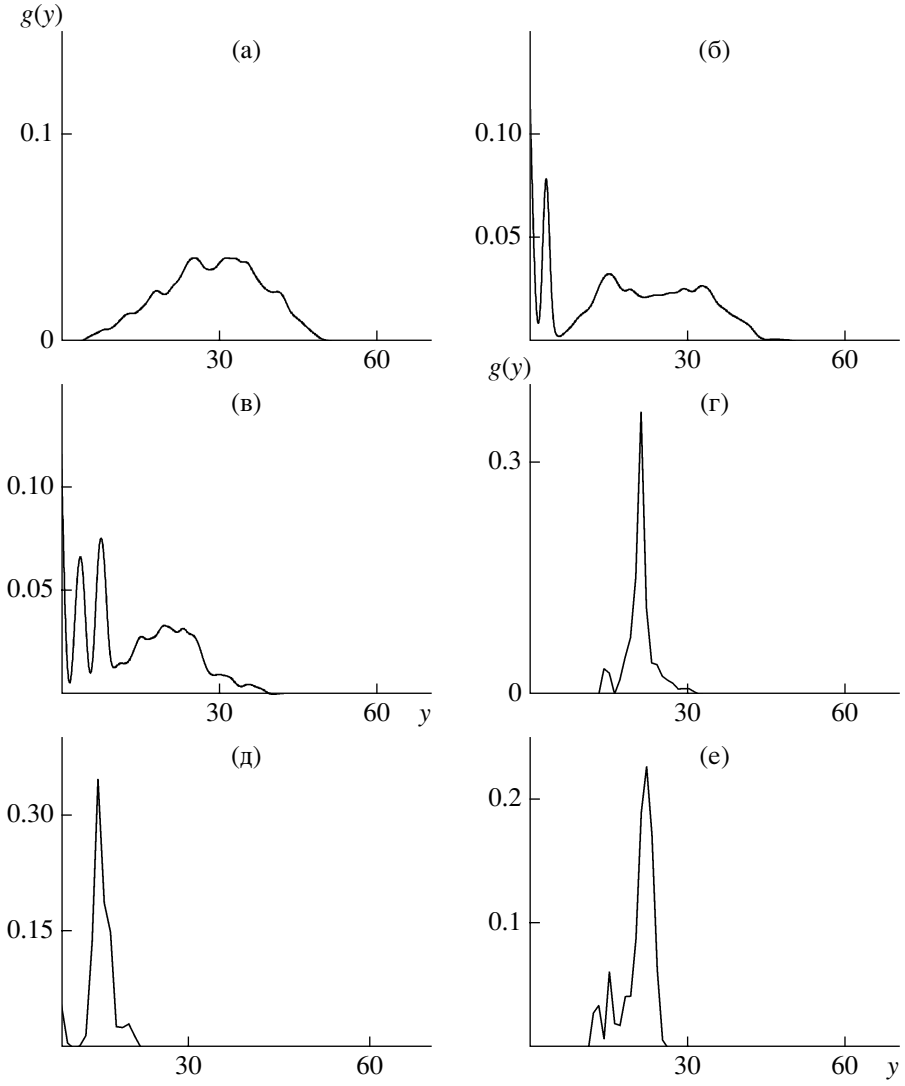


Рис. 7. Функции распределения свободных концов цепей анизотропной щетки $g(y)$ для систем с $\langle\rho_{fr}\rangle$ = = 0.27 (а), 0.30 (б), 0.33 (в), 0.36 (г), 0.38 (д) и 0.42 (е).

шо видна упорядоченная укладка мономеров в области с их повышенной плотностью. О структуре щетки в этой области можно судить и по функции распределения центров масс мономеров $q(y)$ (рис. 10а):

$$q(y) = \sum_i \delta_{y(i)y},$$

где $y(i)$ – y-координата центра тяжести i-го мономера. Видно, что центры тяжести мономеров в упорядоченной области расположены регулярно вдоль оси Y, т.е. микрофаза, локализованная вблизи стенки, имеет квазисмектическую структуру.

При более высоких значениях плотности сферических частиц $\langle\rho_{fr}\rangle$ = 0.36, 0.38 (рис. 6г, 6д, 7г, 7д, 8г, 8д) макромолекулы щетки образуют высокоупорядоченную ЖК-структуру, охватывающую практически весь объем щетки. Параметр порядка достигает значений 0.88–0.89. Свободные концы цепей локализованы в узкой области на периферии щетки. Однако профили плотности мономеров и параметра порядка не имеют характерной для LC-состояния щетки прямоугольной формы, на графиках $\rho_{mon}(y)$ и $s(y)$ видны локальные максимумы и минимумы. Максимумам и минимумам $\rho_{mon}(y)$ соответствуют минимумы и максимумы плотности сферических частиц (рис. 6г, 6д).

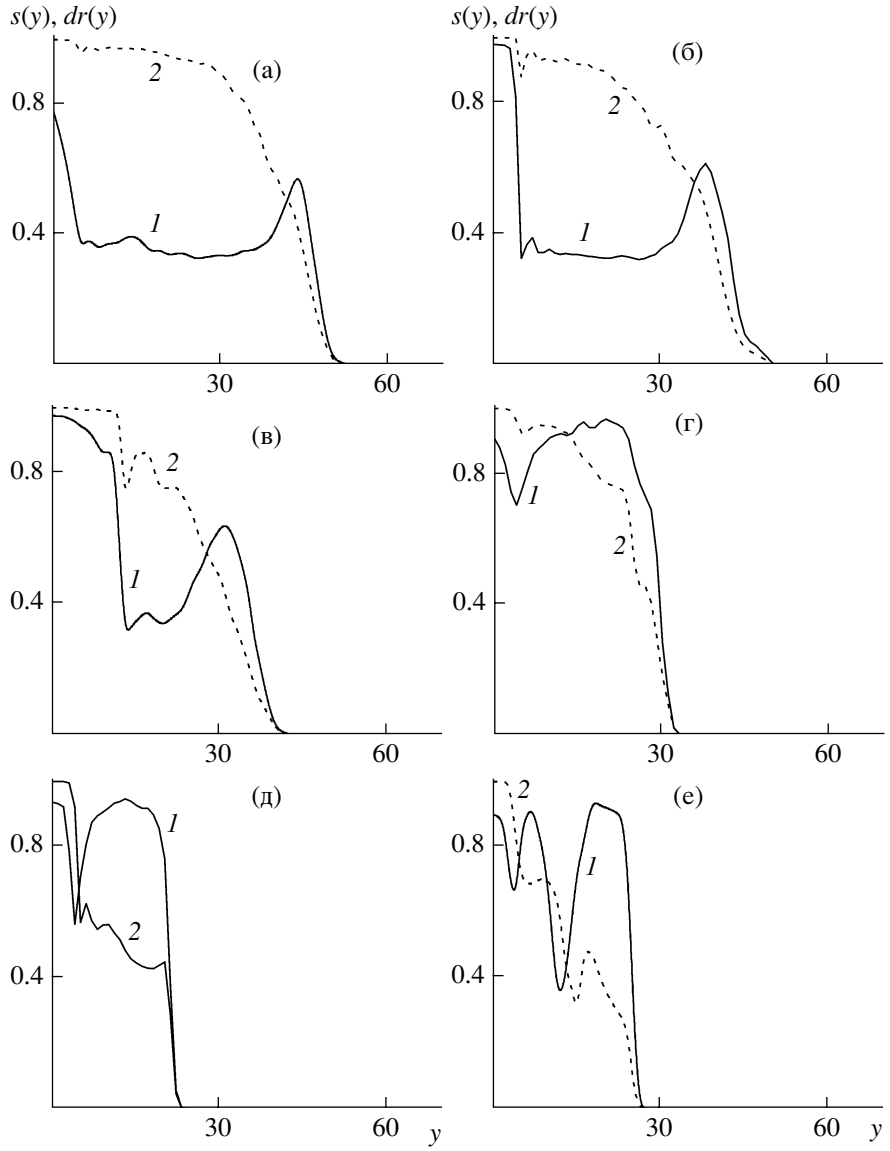


Рис. 8. Профили параметра порядка $s(y)$ (*1*) и y-компоненты директора $dr(y)$ (*2*) мономеров анизотропной щетки. $\langle\rho_{fr}\rangle$ = 0.27 (а), 0.30 (б), 0.33 (в), 0.36 (г), 0.38 (д) и 0.42 (е).

Рисунки 9в, 9г поясняют происхождение этих неоднородностей. Видно, что на "территории щетки" ($y < H$) существует область, недоступная для проникновения мономеров ("пустой" участок) и отделенная от основной области, занимаемой мономерами, четкой границей. Очевидно, что в этой микрообласти сосредоточены сферические частицы. Таким образом, внутри щетки происходит фазовое разделение сфероцилиндров и шаров. Результат такого разделения – образование обособленных микрообластей, заполненных сферическими частицами, – доменов. Домены являются устойчивыми образованиями, их размеры практически не меняются за все время цикла моделирования равновесной системы. Наличие доменов приводит к искажениям структуры щетки – перераспределению локальной плотности мономеров, изменению угла ориентации директора, появлению локальных минимумов на графике $s(y)$.

В области $\langle\rho_{fr}\rangle$ = 0.36–0.38, как следует из рис. 10б и 10в, осуществляется структурный переход от смектической ЖК-фазы щетки к нематической. Для системы с $\langle\rho_{fr}\rangle$ = 0.36 смектическая ЖК-структура щетки еще сохраняется, хотя и является сильно искаженной вследствие образования внутри щетки большой микрообласти, заполнен-

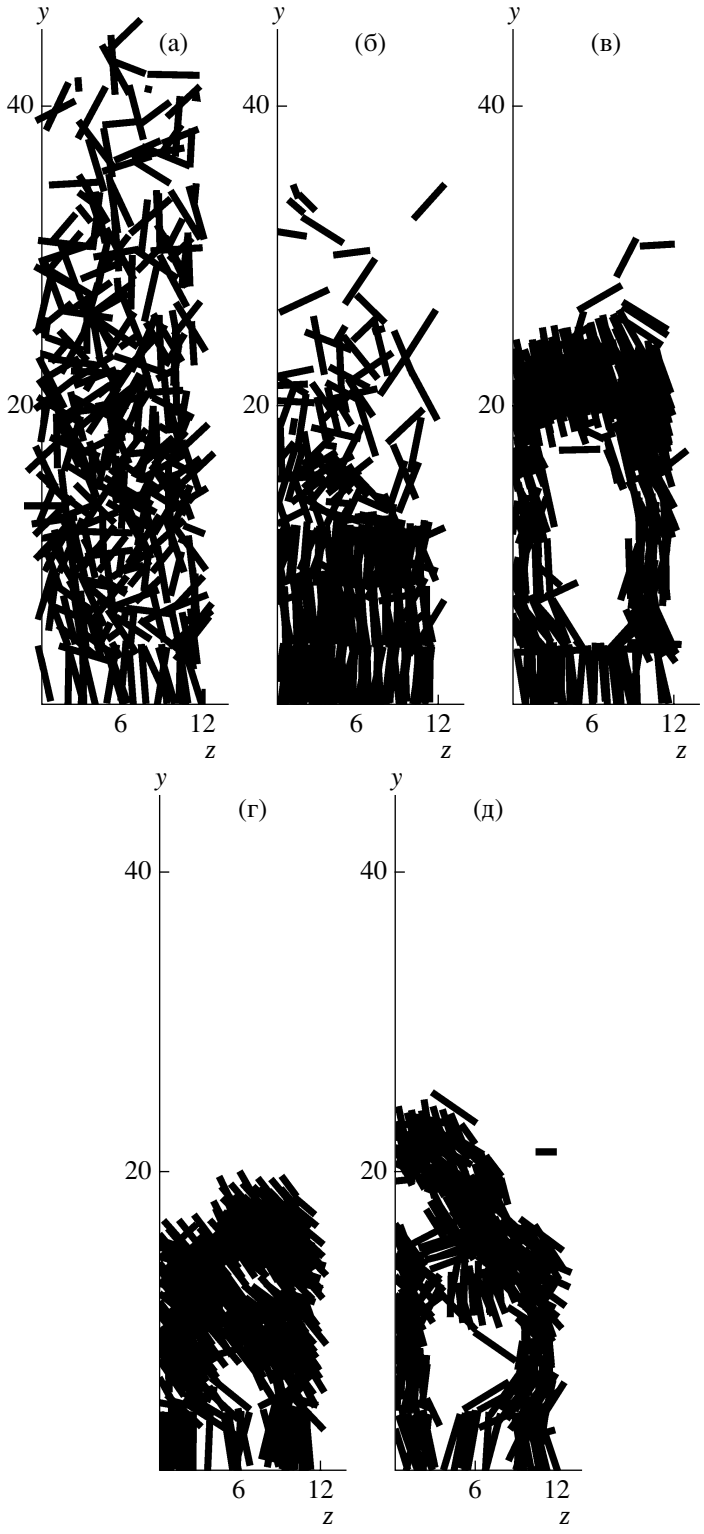


Рис. 9. Мгновенные конфигурации анизотропной щетки в состоянии равновесия. На рисунке представлены проекции длинных осей мономеров на плоскость *yz*. $\langle\rho_{fr}\rangle$ = 0.27 (а), 0.33 (б), 0.36 (в), 0.38 (г) и 0.42 (д).

ной свободными частицами (рис. 9в). При увеличении общей концентрации свободных частиц до $\langle\rho_{fr}\rangle$ = 0.38 смектическая фаза практически исчезает, при этом размеры домена внутри щетки уменьшаются и средняя плотность мономеров щетки возрастает (рис. 5а, 9г, 10в). Средний пара-

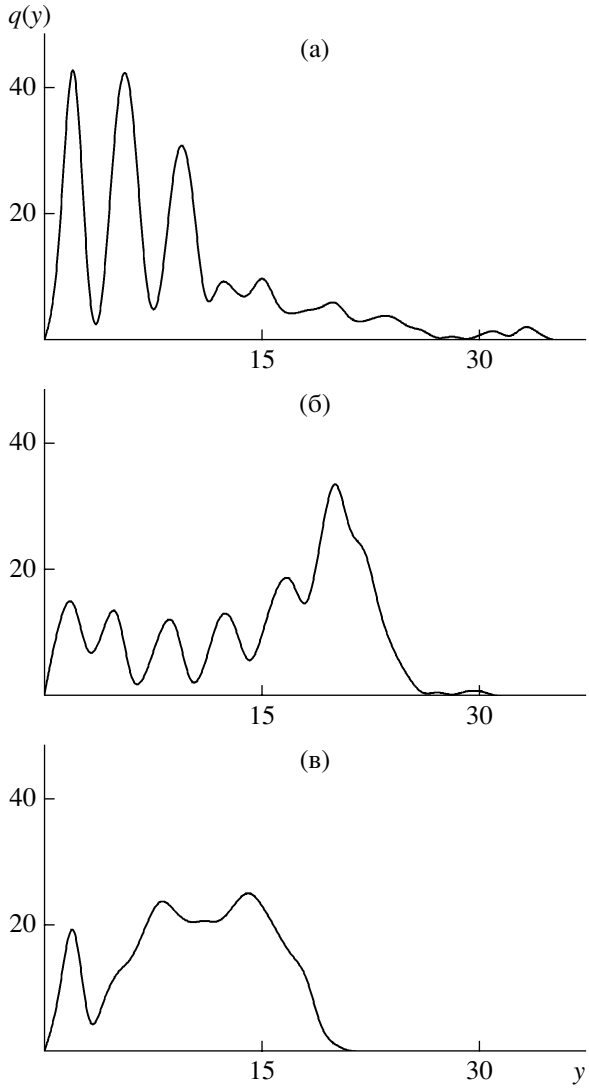


Рис. 10. Функции распределения центров масс мономеров анизотропной щетки $q(y)$. $\langle\rho_{fr}\rangle = 0.27$ (а), 0.33 (б) и 0.38 (в).

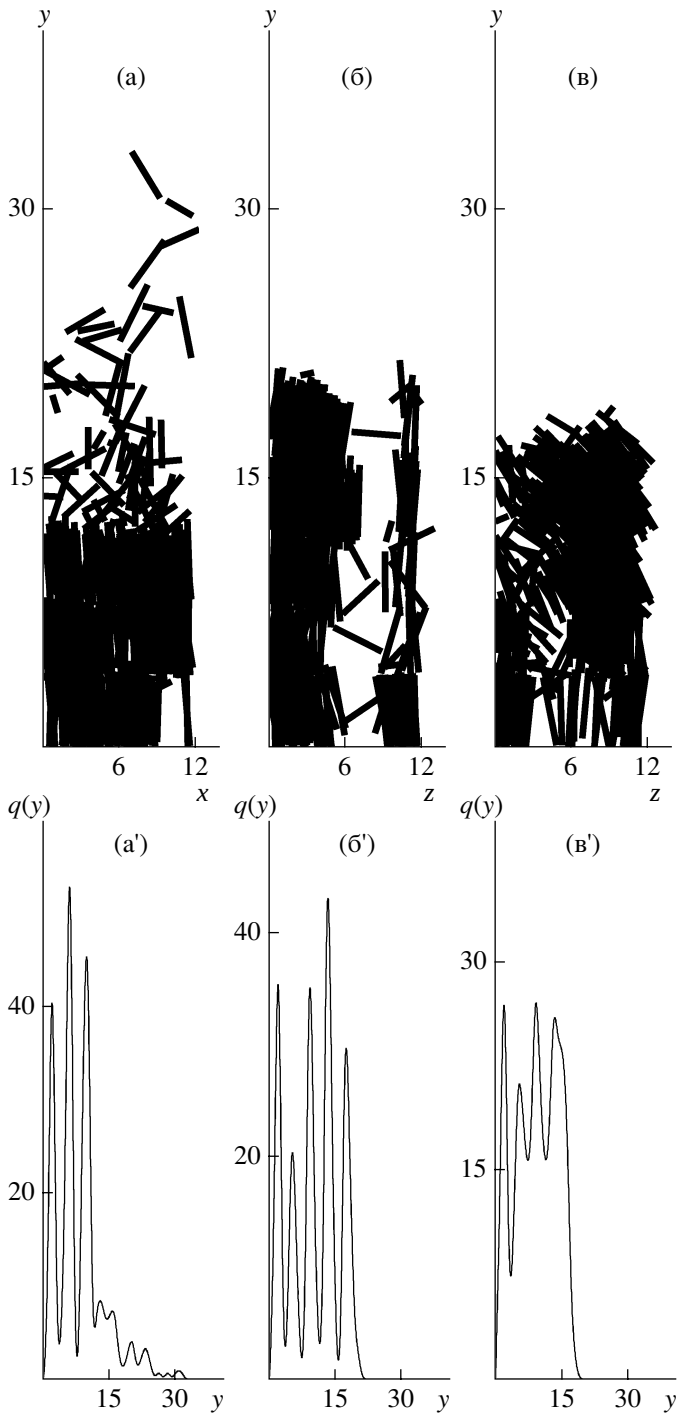


Рис. 11. Мгновенные конфигурации и функции $q(y)$ мономеров анизотропной щетки для систем с $\langle\rho_{fr}\rangle$ = 0.34 (а, а'), 0.36 (б, б') и 0.37 (в, в'). $\langle\rho_{fr}\rangle$ увеличивали путем сжатия молекулярно-динамической ячейки с постоянным числом частиц.

метр порядка щетки остается по-прежнему высоким. Щетка представляет собой нематический жидкий кристалл. Переход от смектической к нематической ЖК-структуре в смесях низкомолекулярных геометрически анизотропных и сферических частиц при повышении концентрации сфер наблюдался также в работах [19, 23].

При увеличении $\langle\rho_{fr}\rangle$ до значения 0.42 общий объем микрофазы, образованной сферическими частицами, заметно возрастает (рис. 9д). Появляются несколько доменов, локализованных в различных местах. Вследствие этого структура щетки разбивается на совокупность упорядоченных областей с различным направлением вектора ориентации мономеров. Обнаруженный эффект приводит к некоторому общему разупорядочению системы, хотя локальный параметр порядка внутри каждой области остается высоким

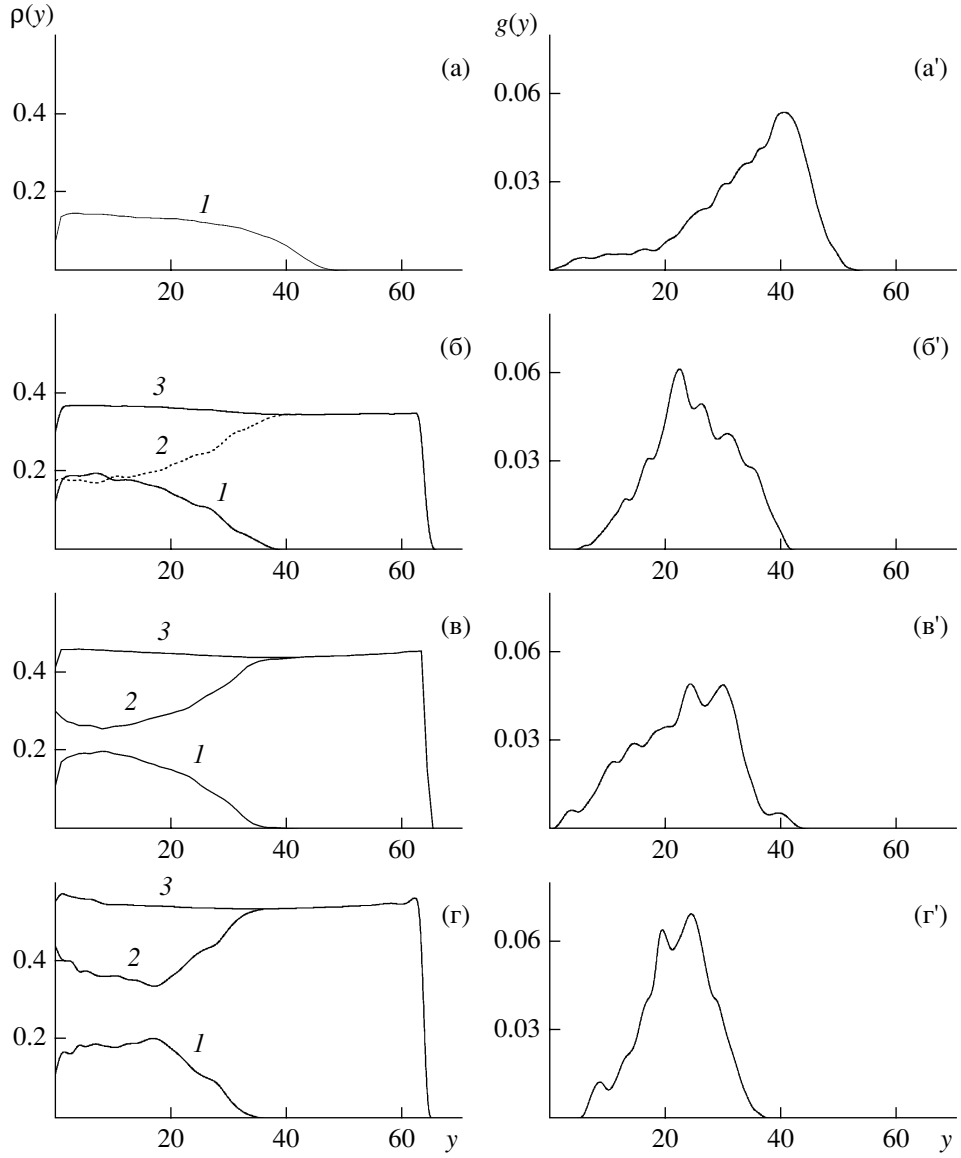


Рис. 12. Структурные характеристики изотропной щетки. Профили плотности мономеров (*1*), свободных частиц (*2*), суммарный профиль (*3*) и функции распределения свободных концов цепей $g(y)$ для систем с $\langle\rho_{fr}\rangle = 0.07$ (а, а'), 0.35 (б, б'), 0.45 (в, в') и 0.54 (г, г').

(рис. 8е). Средняя плотность мономеров щетки также уменьшается (рис. 5а).

Можно предположить, что дальнейшее увеличение концентрации свободных частиц в системе вызовет в конце концов разрушение нематической структуры. Однако сложности, связанные с моделированием щеток в системах с высокой плотностью заполнения (высокие времена релаксации в таких системах), не позволили нам проверить данное предположение.

До сих пор мы исследовали структурные характеристики систем, управляющий параметр которых $\langle\rho_{fr}\rangle$ изменяли только одним способом – путем добавления свободных частиц в ячейку с постоянным объемом. На рис. 11 приведены конформации и численные функции плотности при различных значениях $\langle\rho_{fr}\rangle$ для систем, стартовые конфигурации которых были получены в результате одноосного сжатия ячейки с постоянным числом частиц. Видно, что основные особенности изменений структуры щетки при увеличении $\langle\rho_{fr}\rangle$, а именно, переход в ЖК-фазу через MSB-состояние, образование доменов, переход от смектической фазы к нематической, со-

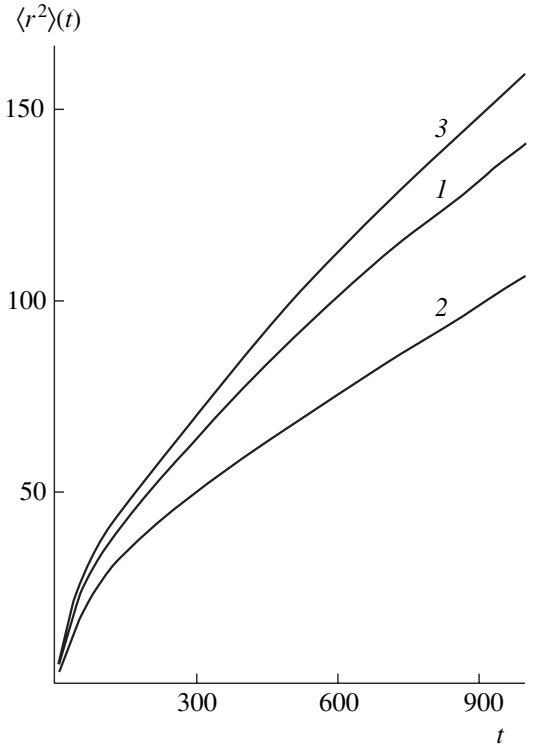


Рис. 13. Функция среднеквадратичного смещения свободных частиц $\langle r^2\rangle(t)$. $\langle\rho_{fr}\rangle$ = 0.36 (*1*), 0.42 (*2*) и 0.35 (*3*). *1*, *2* – анизотропная щетка, *3* – изотропная.

провождающийся увеличением средней плотности мономеров, воспроизводятся в тех же диапазонах изменений $\langle\rho_{fr}\rangle$, что и для ранее исследованных систем.

Как уже отмечалось, в работе было выполнено моделирование тестовой системы – изотропной щетки, состоящей из цепей, каждый мономер которых является сферической частицей, тождественной свободной частице. Контурную длину цепей выбирали равной контурной длине анизотропной цепи, так что полное число сферических мономеров равно 80. Поведение изотропной щетки исследовали при той же плотности прививки $d = 0.12$ при разной концентрации свободных сферических частиц $\langle\rho_{fr}\rangle$. Учитывая тот факт, что общий объем, занимаемый анизотропными цепями, превышает общий объем изотропных цепей при одинаковой контурной длине макромолекул, максимальная концентрация свободных частиц для тестовой системы была увеличена до 0.54. На рис. 12 приведены профили плотности и распределения свободных концов цепей для изотропной щетки при различных значениях $\langle\rho_{fr}\rangle$ в интервале 0.07–0.54. Видно, что мономеры цепей изотропной щетки хорошо смешиваются со свободными частицами; в исследуемом диапазоне $\langle\rho_{fr}\rangle$ коллапса щетки не происходит, можно отметить лишь незначительное уменьшение ее высоты.

Чтобы убедиться в том, что за время моделирования сферические частицы имеют возможность "просканировать" все пространство ячейки, были рассчитаны среднеквадратичные смещения свободных сферических частиц $\langle r^2\rangle(t)$ (рис. 13):

$$\langle r^2\rangle(t) = \langle(\mathbf{r}(0) - \mathbf{r}(t))^2\rangle \qquad (13)$$

Проведенные на основе этих данных оценки показывают, что в течение полного времени моделирования ($\sim 45 \times 10^3\tau$) свободные частицы в системах с высокой плотностью заполнения смещаются в среднем на 65–70σ. Таким образом, время моделирования достаточно для перемешивания сферических частиц с мономерами цепи, и в том случае, когда мономеры и свободные частицы не различаются по размерам и форме, такое перемешивание реализуется (рис. 12).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основной результат настоящей работы – демонстрация того, что в анизотропной щетке микрофазное разделение и ЖК-упорядочение могут быть достигнуты путем добавления изотропных частиц. Это явление наблюдали ранее для смесей низкомолекулярных анизотропных и сферических частиц, однако для полимерных щеток было показано впервые. Заслуживает внимания тот факт, что обсуждаемые эффекты в случае щетки проявляются при относительно низкой степени анизотропии мономеров ($p = 4$), в то время как в случае низкомолекулярных смесей фазовое разделение наблюдали лишь при степени анизотропии палочковидных частиц не ниже шести [19–23]. Ранее авторами работы [18] лиотропные ЖК-переходы в анизотропной полимерной щетке при $p = 4$ были получены при ухудшении качества растворителя, т.е. усилении изотропного притяжения между мономерами щетки. Поскольку в нашем случае в системе между всеми частицами существуют только отталкивательные взаимодействия, обнаруженные эффекты имеют не энергетическую, а чисто энтропийную природу. Следует заметить, что фазовое разделение и упо-

рядочение анизотропных компонент низкомолекулярных смесей наблюдали при моделировании с использованием моделей абсолютно жестких частиц, где потенциал взаимодействия представляет собой прямоугольную стенку. В нашей модели из соображений удобства вычислений в потенциалы взаимодействия мономеров и сферических частиц вводили некоторую "мягкость". Это может привести к численным различиям с абсолютно жесткими моделями, но не скажется на качественных эффектах.

В данной работе была рассмотрена анизотропная щетка только с одним значением числа мономеров в цепях (20), одним значением плотности прививки (0.12), одним значением степени анизотропии мономера (4) и одним значением диаметра сферических частиц (равным диаметру мономеров цепи). Представляет интерес исследование обнаруженных эффектов в более широком диапазоне указанных выше параметров. Для выявления специфики щетки было бы желательно также одновременно моделировать сходные по составу системы, состоящие из низкомолекулярных частиц, а также из свободных анизотропных полимерных цепей, смешанных со сферическими частицами.

Другим направлением исследований может быть обобщение теорий, развитых для смесей анизотропных частиц разной формы [20–23], на случай анизотропной полимерной щетки, смешанной с изотропными сферическими частицами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alexander S.* // J. Phys. Paris. 1977. V. 38. № 8. P. 977.
2. *De Gennes P.-G.* // Macromolecules. 1980. V. 13. № 5. P. 1069.
3. *Семенов А.Н.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 88. № 4. С. 1242.
4. *Бирштейн Т.М., Караев А.К.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 1001.
5. *Milner S.T.* // Science. 1991. V. 251. P. 905.
6. *Halperin A., Tirel M., Lodge T.P.* // Adv. Polym. Sci. 1992. V. 100. P. 31.
7. *Amoskov V.M., Birshtein T.M., Pryamitsyn V.A.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 22. P. 7240.
8. *Birshtein T.M., Amoskov V.M., Mercurieva A.A., Pryamitsyn V.A.* // Macromol. Symp. 1997. V. 113. P. 151.
9. *Бирштейн Т.М., Амосков В.М.* // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 12. С. 2286.
10. *Даринский А.А., Тупицына А.И., Бирштейн Т.М., Сафьянникова М.Г., Амосков В.М., Emri I.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 7. С. 1135.
11. *Onsager L.* // Ann. N. Y. Acad. Sci. 1949. V. 51. P. 627.
12. *Frenkel D., Mulder B.M.* // Mol. Phys. 1985. V. 55. P. 1171.
13. *Grosberg A.Yu., Khokhlov A.R.* // Soc. Sci. Rev., Phys. 1987. V. 8. P. 147.
14. *Allen M.P., Wilson M.R.* // Mol. Phys. 1992. V. 80. P. 277.
15. *Dijkstra M., Frenkel D.* // Phys. Rev. E. 1995. V. 51. P. 5891.
16. *Yethiraj A., Fynewever H.* // Mol. Phys. 1998. V. 93. P. 693.
17. *Birshtein T.M., Mercurieva A.A., Klushin L.J., Polotsky A.* // Comput. Theor. Polym. Sci. 1998. V. 8. № 1–2. P. 179.
18. *Полоцкий А.А., Бирштейн Т.М., Черняв-ский М.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 5. С. 844.
19. *Sakurai Y., Ono I.* // Molec. Cryst. Liq. Cryst. 2000. V. 346. P. 173.
20. *Dijkstra M., Van Roij R.* // Phys. Rev. E. 1997. V. 56. P. 5594.
21. *Koda T., Numajiri M., Ikeda S.* // J. Phys. Soc. Jpn. V. 11. P. 3551.
22. *Dogic Z., Frenkel D., Fraden S.* // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. P. 3925.
23. *Cinacchi G., Velasco E., Mederos L.* // J. Phys., Condens. Mater. 2004. V. 16. P. 2003.
24. *Kihara T.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1951. V. 16. P. 289.
25. *Blandon P., Frenkel D.* // J. Phys., Condens. Mater. 1996. V. 8. P. 9445.

Liquid Crystal Transitions Induced by Spherical Particles in Anisotropic Polymer Brushes: Molecular Dynamics Simulation

A. A. Darinskii[a], A. I. Tupitsyna[b], M. P. Allen[c], and I. Emri[d]

[a] *Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

[b] *Institute of Problems of Mechanical Engineering, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 61, St. Petersburg, 199178 Russia*

[c] *Department of Physics, University of Warwick, Coventry CV4 7AL, the United Kingdom*

[d] *Center of Experimental Mechanics, University of Ljubljana, Slovenia*

e-mail: adar@imc.macro.ru

Abstract—A change in the structure of a polymer brush with chains composed of anisotropic monomers by filling the volume of the system with free spherical particles was studied by means of molecular dynamics simulation. Microphase separation takes place at a certain concentration of spherical particles inside the brush. A microphase that contains a small amount of isotropic particles and is characterized by a high density and high ordering of the monomers is formed near the wall. A disordered microphase with a low monomer density and a high concentration of spherical particles is located on the periphery of the brush. The microphases are separated from one another by a distinct boundary. As the concentration of isotropic particles further increases, the ordered microphase expands until the entire volume of the brush becomes occupied. It was also found that the brush in the ordered state forms different LC structures, namely, smectic or nematic entities at relatively low concentrations or at higher concentrations of spheres, respectively.

Высокомолекулярные соединения
Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 8, с. 1571–1576

УДК 541.64:535.5

СПОНТАННОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПЛЕНКАХ НЕКОТОРЫХ ФЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

© 2007 г. Г. М. Павлов*, А. С. Губарев*, И. И. Зайцева*, Ю. А. Федотов**

**Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета*
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1
***Научно-производственное объединение "Владипор"*
600016 Владимир, ул. Большая Нижегородская, 77

Поступила в редакцию 01.08.2006 г.
Принята в печать 26.03.2007 г.

Изучено спонтанное двойное лучепреломление в пленках, полученных свободным испарением растворителя из растворов сульфатированных фенилсодержащих полимеров в зависимости от толщины пленок и угла падения поляризованного луча. Обнаружено, что величина коэффициента поверхностного двойного лучепреломления зависит не только по величине, но и по знаку от способа включения бензольных колец в полимерную цепь. Разделены структурный и ориентационный факторы, определяющие спонтанное двойное лучепреломление в пленках. Проведено сравнение с данными, полученными на пленках водорастворимых полисахаридов. Степень порядка в приповерхностных слоях полимерных пленок, приготовленных свободным выпариванием из растворов, определяется длиной статистического сегмента макромолекул и не зависит от химической природы цепи в рассматриваемом ряду водорастворимых полимеров.

Полимерные мембраны и пленки играют важную роль в живой природе и находят разнообразное применение в многочисленных технологических процессах. В большинстве случаев уникальные свойства пленок и мембран определяются свойствами их приповерхностных слоев. В связи с этим изучение физико-химических свойств пленок и их приповерхностных слоев представляет важную практическую и фундаментальную задачу [1–3]. Одним из эффективных методов изучения полимерных пленок и мембран является метод наклонного поляризованного луча [4–6]. Оказалось, что в пленках, полученных из растворов путем свободного испарения растворителя (без наложения дополнительных физических полей), обнаруживается спонтанное ДЛП. Оно может менять величину и знак в зависимости от химического строения повторяющегося звена полимера и от характера ориентации анизодиаметрических фрагментов макромолекул вблизи поверхности в результате различного взаимодействия с подложкой системы полимер–растворитель.

Феноменологическая теория Черкасова–Витовской–Бушина [4] позволяет разделить структурный и ориентационный вклады в величину спонтанного ДЛП. В дальнейшем была предложена слоевая модель пленки, объясняющая эффект насыщения спонтанного ДЛП с увеличением толщины пленки [7]. На примере полимергомологического ряда полисахаридов было показано, что степень ориентационного порядка анизодиаметрических фрагментов макромолекул однозначно связана с такой структурно-конформационной характеристикой макромолекул, как длина их

E-mail: Georges.Pavlov@pobox.spbu.ru (Павлов Георгий Михайлович).

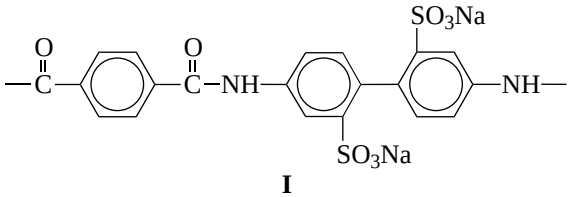
Таблица 1. Характеристическая вязкость [η], молекулярная масса M и контурная длина L макромолекул изученных сульфатированных фенилсодержащих полимеров

Полимер	[η], см^3/г	$M \times 10^{-3}$	L, нм
III	174	920	1100
	118	740	900
	22	50	60
II	209	250	760
I	473	240	730

статистического сегмента (длина сегмента Куна) [8, 9]. В настоящей работе представлены результаты изучения спонтанного ДЛП методом наклонного поляризованного луча в пленках сульфатированных ароматических водорастворимых полимеров. Оптическая поляризуемость повторяющегося звена макромолекул, содержащих оптически анизотропные фенильные циклы, зависит как по величине, так и по знаку от способа их включения в полимерную цепь [10, 11]. Это в свою очередь должно отразиться на оптических свойствах пленок. Цель настоящей работы – количественное изучение спонтанного ДЛП в пленках полимеров с различными способами включения фенильных циклов в макромолекулы.

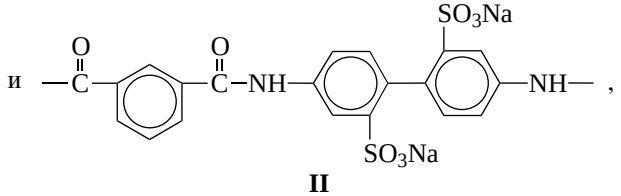
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучали пленки, полученные из водных растворов сульфатированного ароматического полиамида с *пара*- и *мета*-включением бензольного кольца в основную цепь [12, 13]



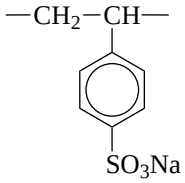
I

и



II

а также пленки из полистирол-4-сульфоната натрия [14]



III

Их основные характеристики приведены в табл. 1.

Пленки были получены нанесением водных бессолевых растворов разных концентраций на поверхность горизонтально расположенных предметных стекол с дальнейшим свободным испарением растворителя при комнатной температуре.

Толщину пленок оценивали по массе вещества, его плотности ρ и занимаемой веществом площади в предположении равномерности распределения массы вещества в пленке. Краевыми эффектами (рант пленки имеет, как правило, большую толщину) в первом приближении пренебрегали. Для полистиролсульфоната натрия принимали ρ = 1.61 г/см^3 [14], а для ароматических сульфатированных полиамидов ρ = 1.81 г/см^3 [12, 13] соответственно.

Спонтанное ДЛП в пленках измеряли на установке с визуальной системой регистрации, описание которой было дано ранее [4, 10]. Оптическую разность фаз δ, создаваемую полимерной пленкой, определяли при помощи полутеневого компенсатора Брейса как

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

где $\Delta\varphi = \varphi - \varphi_0$ – разность отсчетов компенсатора при расположении исследуемой пленки под углом к оптической оси и при нормальном падении поляризованного луча на пленку, δ_0 – разность фаз, создаваемая слюдяной пластинкой компенсатора (δ_0 = 0.076 рад).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теория Черкасова–Витовской–Бушина [4] количественно интерпретирует спонтанное ДЛП в пленках при наклонном прохождении поляризованного луча:

$$\delta = -[\pi N_A \rho n^3 \lambda]((n^2+2)/3)^2 \times \times ((a_\parallel - a_\perp)/M_0) S_0 H(1-\cos^2 i) = (2B)\sin^2 i \qquad (2)$$

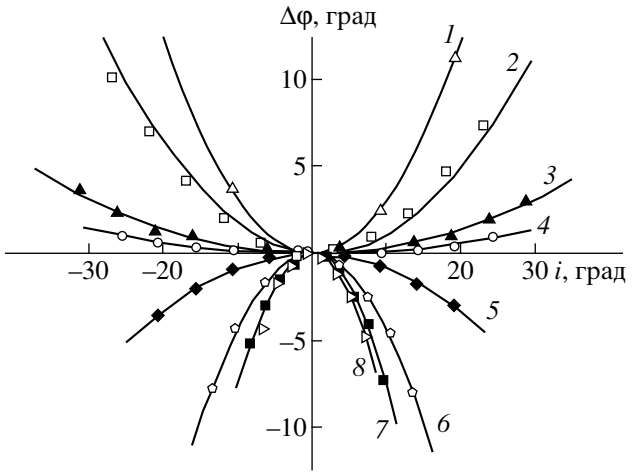


Рис. 1. Зависимость разности отсчетов компенсатора Δφ от угла между лучом и нормалью к пленке i для сульфатированных фенилсодержащих полимеров II (*1–3*), I (*4*) и III (*5–8*). Толщина пленки $H \times 10^2 = 0.58$ (*1*), 0.32 (*2*), 0.07 (*3*), 0.01 (*4*), 1.50 (*5*), 5.0 (*6*), 10.0 (*7*) и 13.0 мм (*8*).

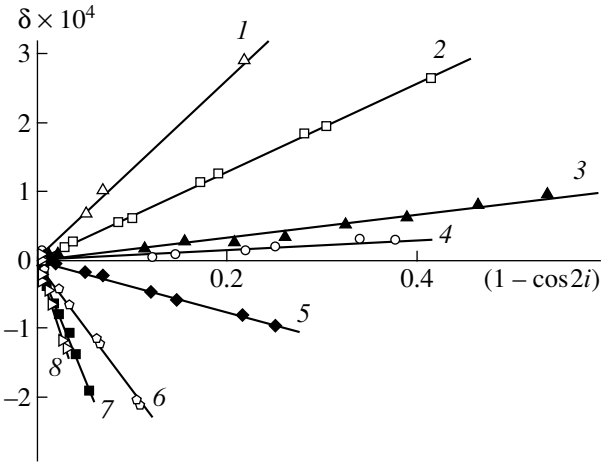


Рис. 2. Разность фаз δ в зависимости от (1 – – cos2i). Номера у прямых соответствуют номерам парабол на рис. 1.

Здесь N_A – число Авогадро, n – показатель преломления полимера, ρ – его плотность, λ – длина волны света, $(a_\parallel - a_\perp)$ – разность главных поляризуемостей мономерного звена, M_0 – его молекулярная масса, H – толщина пленки, i – угол между нормалью к поверхности пленки и направлением падающего луча, B – коэффициент двойного лучепреломления

$$B = -[\pi N_A \rho n^3 \lambda]((n^2 + 2)/3)^2((a_\parallel - a_\perp)/M_0)S_0 H,$$

S_0 – параметр порядка, характеризующий ориентацию мономерных единиц относительно поверхности пленки и равный

$$S_0 = (3\langle\cos^2\theta\rangle - 1)/2$$

(θ – угол между направлением главной оси мономерного звена и нормалью к поверхности пленки).

При малых углах, как видно из сопоставления уравнений (1) и (2), должно выполняться соотношение $\Delta\varphi \sim i^2$. На рис. 1 представлены первичные экспериментальные результаты измерений, хорошо описывающиеся параболическими зависимостями. При этом пленки, полученные на основе сульфатированных ароматических полиамидов, с одной стороны, и полистиролсульфоната, с другой, обнаруживают спонтанное ДЛП разного знака. Параболические зависимости могут быть преобразованы в линейные переходом к переменным $\delta = f(2\sin^2 i)$ (рис. 2), наклон которых в соответствии с соотношением (2) позволяет определить коэффициент поверхностного спонтанного двойного лучепреломления B. Зависимости коэффициента B от толщины пленок приведены на рис. 3. ДЛП не проявляет тенденции к насыщению при увеличении толщины и эти зависимости дают возможность определить наклон $\Delta B/\Delta H$, который в соответствии с теорией при малых значениях толщины равен

$$\Delta B/\Delta H = -[\pi N_A \rho/n^3 \lambda]\{(n^2 + 2)/3\}^2((a_\parallel - a_\perp)/M_0)S_0$$

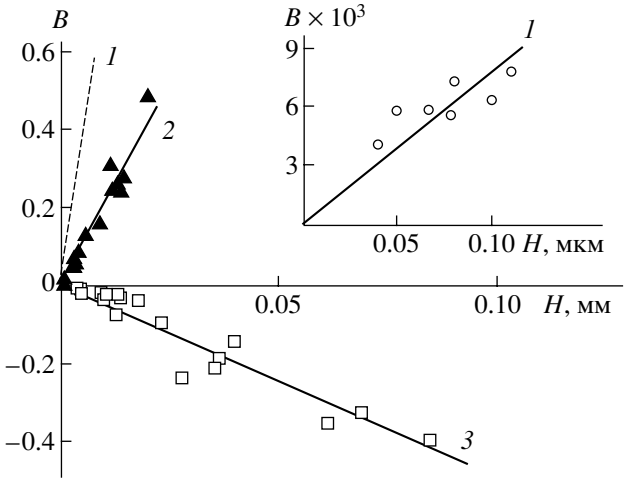


Рис. 3. Зависимость коэффициентов поверхностного ДЛП B от толщины пленок H для полимеров I (*1*), II (*2*) и III (*3*).

Таблица 2. Оптические характеристики макромолекул β_M и пленок $\Delta B/\Delta H$, длина статистического сегмента Куна макромолекул A и параметр ориентационного порядка S_0 в поверхностных слоях пленок некоторых сульфатированных фенилсодержащих полимеров

Полимер	$\Delta B/\Delta H$, $см^{-1}$	A, нм	$\beta_M \times 10^{27}$, $см^3$ моль/г	S_0
III	–(49 ± 3)	4	–(10–17)	–(0.14–0.085)
II	+(210 ± 10)	9	+30	–0.19
I	+(770 ± 50)	70	+40	–0.50

Различия между величинами $\Delta B/\Delta H$ для полистиролсульфонатов натрия разных ММ практически не наблюдались.

Величина $\Delta B/\Delta H$ определяется структурным ($(a_\parallel - a_\perp)/M_0$) и ориентационным ($S_0$) факторами. Сравнение структур повторяющихся звеньев с величинами $\Delta B/\Delta H$ позволяет сделать следующие качественные выводы. Во-первых, при переходе от структур, в которых фенильные циклы включены в цепь главных валентностей, к структуре, где бензольное кольцо находится в боковой цепи, наблюдается перемена знака величины $\Delta B/\Delta H$. Это связано с изменением знака собственной оптической анизотропии цепи (собственной удельной анизотропии $\beta_M = ((a_\parallel - a_\perp)/M_0)$). Для полистиролсульфоната величина $(a_\parallel - a_\perp)$ является отрицательной как для ПС и(или) паразамещенных ПС [10, 15], а для ароматических полиамидов и гетероамидов величина $(a_\parallel - a_\perp)$ положительна [11, 15–17]. Следовательно, знак параметра порядка S_0 для всех изученных структур будет отрицательным. Это означает, что фрагменты полимерных цепей (сегменты, повторяющиеся звенья) изученных в настоящей работе систем ориентированы преимущественно параллельно поверхности подложки/пленки.

Во-вторых, в рассматриваемом ряду полимеров абсолютная величина $\Delta B/\Delta H$ тем больше, чем больше равновесная жесткость полимерной цепи, что находится в соответствии с выводами работ [8, 9], где были проанализированы данные для полимергомологического ряда незамещенных водорастворимых полисахаридов в интервале изменения длины статистического сегмента A = 1–240 нм.

Чтобы определить параметр S_0, необходимо знать величину структурного фактора, который представляет собой отношение анизотропии собственной оптической поляризуемости повторяющегося звена $(a_\parallel - a_\perp)$ к его молекулярной массе M_0: $\beta_M = (a_\parallel - a_\perp)/M_0$. Значение $(a_\parallel - a_\perp)$ исследуемых полимеров может быть оценено из результатов измерения ДЛП в растворе (эффект Максвелла) полимеров аналогичных структур. В первом приближении будем полагать, что оптические анизотропии сульфатированных и несульфатированных фенилсодержащих полимеров близки по величине. Для полистиролсульфоната натрия в качестве полимеров аналогичной структуры будем рассматривать атактические поли-*n*-метилстирол, для которого $(a_\parallel - a_\perp) = -20 \times 10^{-25}$ $см^3$ и(или) поли-*n*-хлорстирол, для которого $(a_\parallel - a_\perp) = -35 \times 10^{-25}$ $см^3$ [10, 15].

Оценку β_M сульфатированных ароматических полиамидов проведем на основе анализа результатов, полученных для полимеров аналогичных структур (нейтральных ароматических полиамидов и полигетероамидов) в растворах H_2SO_4 и(или) ДМАА + LiCl [11, 15–17]. Изучение ДЛП в потоке растворов ароматических полиамидов и гетероамидов, содержащих в основной цепи бензольные кольца в *пара*- и *мета*-положениях, приводит к следующим значениям: ${}^{exp}\beta_{Mp} = (88 \pm 7) \times 10^{27}$ $см^3$моль/г для I и ${}^{exp}\beta_{Mм} = (74 \pm 4) \times 10^{27}$ для II. Поскольку инкремент показателя преломления таких систем полимер–растворитель существенно отличен от нуля (как и для сульфатированных полиамидов в воде), наблюдаемый эффект ДЛП в потоке в принципе может определяться не только величиной собственной оптической анизотропии, но и эффектом оптического близкодействия (эффектом микроформы). В общем случае для жесткоцепных полимеров можно записать [16]

$$ {}^{exp}\beta_M = \beta_M + (\Delta n/\Delta c)^2/2\pi N_A v, $$

где $\Delta n/\Delta c$ – инкремент показателя преломления, v – парциальный удельный объем полимера в используемом растворителе, а второе слагаемое определяет вклад эффекта микроформы в суммарный эффект. Как показывает анализ работ [18–21], ароматические полиамиды и гетероамиды с бензольными кольцами в *мета*- и *пара*-положениях в основной цепи имеют практически одинаковую величину $\Delta n/\Delta c = (0.27 \pm 0.01)$ $см^3/г$, что приводит к оценке вклада эффекта микроформы как $(\Delta n/\Delta c)^2/2\pi N_A v = +27 \times 10^{-27}$ $см^3$ моль/г. Значе-

ния собственной удельной оптической анизотропии с учетом различия ММ повторяющихся единиц сульфатированных и несульфатированных полиамидов приведены в табл. 2. С использованием этих значений были затем определены величины параметра ориентационного порядка S_0 (табл. 2).

Для *пара*-ароматического сульфатированного полиамида величина S_0 соответствует минимально возможному значению –0.50, отвечающему планарной упаковке. Это означает, в частности, что при исследовании пленок из жесткоцепных полимеров, для которых длина статистического сегмента цепи $A > 30$ нм, метод наклонного поляризованного луча может быть использован для оценки величины оптической анизотропии повторяющейся единицы полимерной цепи, поскольку с большой степенью вероятности в этом случае можно положить $S_0 = –0.50$.

Сопоставим параметр ориентационного порядка S_0 с длиной статистического сегмента макромолекул A и сравним результат с данными для пленок полисахаридов [8, 9] (рис. 4). Отметим, что в сравниваемых полимерных системах при получении пленок использованы одни и те же растворитель (вода) и подложка (стекло). Очевидно, что точки, соответствующие сульфатированным фенилсодержащим полимерам, удовлетворительно коррелируют с зависимостью для водорастворимых полисахаридов. Следовательно, степень порядка в приповерхностных слоях полимерных пленок, полученных свободным выпариванием из растворов, определяется длиной статистического сегмента макромолекул и не зависит от химической природы цепи в рассматриваемых рядах водорастворимых полимеров. Это свидетельствует о том, что термодинамическая жесткость молекулярных цепей может служить одним из количественных критериев молекулярной самоорганизации цепных молекул на межфазных границах.

Таким образом, количественное изучение спонтанного ДЛП в пленках сульфатированных фенилсодержащих полимеров показало, что величина и знак коэффициента ДЛП зависят от способа включения фенильных циклов в полимерную цепь. Учет вклада структурного фактора, определяющего спонтанное ДЛП в пленках, позволил оценить параметр ориентационного порядка, величина которого изменяется от –0.085 до –0.5 и определяется равновесной жесткостью макромолекул.

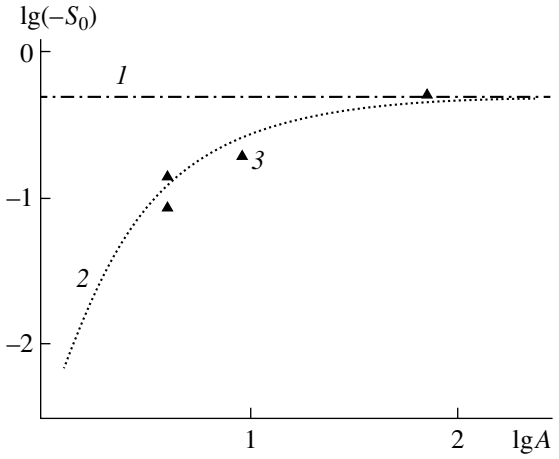


Рис. 4. Зависимость модуля параметра ориентационного порядка $|S_0|$ от длины статистического сегмента A в логарифмическом масштабе: прямая *1* соответствует предельному значению $S_0 = –0.50$ при планарной ориентации фрагментов цепей у поверхности, *2* – зависимость, соответствующая пленкам водорастворимых полисахаридов [8, 9], *3* – значения, представленные в табл. 2 для сульфатированных фенилсодержащих полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jones R.A.L., Richards R.W.* Polymers at Surfaces and Interfaces. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1999.
2. Polymer Surfaces, Interfaces and Thin Films/Ed. by Karim A., Kumar S. Singapore: Word Scientific, 2000.
3. *ten Bosch A.* // Phys. Rev. E. 2001. V. 63. № 061808.
4. *Черкасов А.Н., Витовская М.Г., Бушин С.В.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 7. С. 1628.
5. *Черкасов А.Н., Пасечник В.А.* Мембраны и сорбенты в биотехнологии. Л.: Химия, 1991.
6. *Грищенко А.Е., Черкасов А.Н.* // Успехи физ. наук 1997. Т. 167. № 3. С. 269.
7. *Грищенко А.Е., Павлов Г.М., Вихорева Г.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 8. С. 1347.
8. *Pavlov G.M., Grishchenko A.E.* // Biotechnology Genetic Eng Rev. 1999. V. 16. P. 347.
9. *Павлов Г.М., Грищенко А.Е.* // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 10. С. 1882.
10. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. Л.: Наука, 1964.

11. *Цветков В.Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.

12. *Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Федотов Ю.А., Полушина Г.Е., Андреева И.Е.* // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 5. С. 824.

13. *Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Федотов Ю.А.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 12. С. 1979.

14. *Павлов Г.М., Зайцева И.И., Губарев А.С., Гаврилова И.И., Панарин Е.Ф.* // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 9. С. 1506.

15. *Tsvetkov V.N., Andreeva L.N.* // Polymer Handbook/Ed. by Brandrup J., Immergut E.H. New York: Wiley, 1989. V. 1.

16. *Tsvetkov V.N., Andreeva L.N.* // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 39. P. 96.

17. *Павлов Г.М., Козлов А.Н., Якопсон С.М., Усова С.В., Эфрос Л.С.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 30.

18. *Витовская М.Г., Лавренко П.Н., Окатова О.В., Астапенко Э.П., Николаев В.Я., Калмыкова В.Д., Волохина А.В., Кудрявцев В.И., Цветков В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 9. С. 1966.

19. *Лавренко П.Н., Окатова О.В.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 372.

20. *Витовская М.Г., Лавренко П.Н., Окатова О.В., Астапенко Э.П., Новаковский В.Б., Бушин С.В., Диденко С.А., Авророва Л.В., Токарев А.В., Кудрявцев Г.И., Цветков В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 1959.

21. *Лавренко П.Н., Новаковский В.Б., Микрюкова О.И., Колот В.Н., Кудрявцев Г.И., Цветков В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 785.

Spontaneous Birefringence in Films of Some Phenyl-Containing Polymers

G. M. Pavlov[a], A. S. Gubarev[a], I. I. Zaitseva[a], and Yu. A. Fedotov[b]

[a] Fock Institute of Physics, St. Petersburg State University, ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, 198504 Russia

[b] NPO Vladipor, Bol'shaya Nizhegorodskaya ul. 77, Vladimir, 600016 Russia

e-mail: Georges.Pavlov@pobox.spbu.ru

Abstract—The spontaneous birefringence in films prepared by free evaporation of a solvent from solutions of sulfated phenyl-containing polymers has been investigated in relation to the thickness of films and the incidence angle of a polarized light beam. It has been demonstrated that not only the value but also the sign of the coefficient of surface birefringence depends on the mode of incorporation of benzene rings into a polymer chain. The structural and orientation factors determining the spontaneous birefringence in the films have been distinguished. The results are compared with the data available for the films of water-soluble polysaccharides. The degree of order in the near-surface layers of polymer films cast from solutions is determined by the statistical segment length of macromolecules and is independent of the chemical nature of chains in the number of water-soluble polymers under consideration.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 8, с. 1577–1581

УДК 541.64:547.538.141

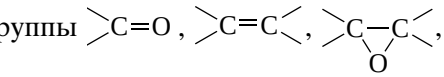
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭПОКСИСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЦИКЛОПРОПИЛСТИРОЛОВ

© 2007 г. К. Г. Гулиев, Г. З. Пономарёва, А. М. Гулиев

Институт полимерных материалов
Национальной академии наук Азербайджана
AZ 5004 Сумгаит, ул. С. Вургуна, 124

Поступила в редакцию 07.08.2006 г.
Принята в печать 27.03.2007 г.

Синтезированы новые эпоксисодержащие циклопропилстиролы и исследована их сополимеризация со стиролом в растворе в бензоле в присутствии ДАК. Константы сополимеризации указанных соединений (r_1) со стиролом (r_2) лежат в пределах r_1 = 1.15–1.18, r_2 = 0.55–0.58, а значения параметров Q_1 = 2.86–3.07, e_1 = 1.43–1.45. Определены фоточувствительность и некоторые физико-механические свойства синтезированных сополимеров.

Известно, что высокомолекулярные соединения, содержащие в своем составе функциональные группы  , –N=N– и т.д., используют в фотолитографических процессах в качестве фоторезистов [1, 2].

Функциональнозамещенные циклопропаны привлекают большое внимание исследователей своими специфическими свойствами (бактерицидной активностью и фоточувствительностью) [3, 4]. Это делает перспективным исследования в области синтеза производных циклопропана с целью поиска новых фоторезистов с высокой чувствительностью к действию света.

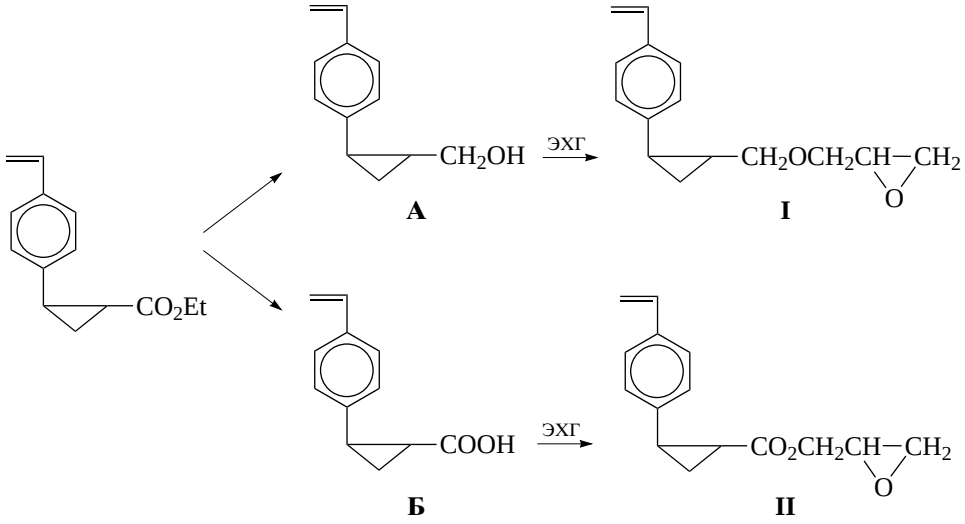
Основной проблемой при создании светочувствительных полимеров и полимерных композиций является получение материалов, обладающих достаточно высокой степенью светочувствительности в сочетании с высокой разрешающей способностью, стойкостью к агрессивным средам, хорошей адгезией, термостойкостью и т.д. Несмотря на накопленный к настоящему времени довольно большой экспериментальный материал по созданию светочувствительных полимеров, поиск новых более эффективных светочувствительных материалов остается актуальным. На светочувствительности полимеров сказывается строение их цепи и присутствие различных функциональных групп.

E-mail: ipoma@science.az (Гулиев Казым Гафар оглу).

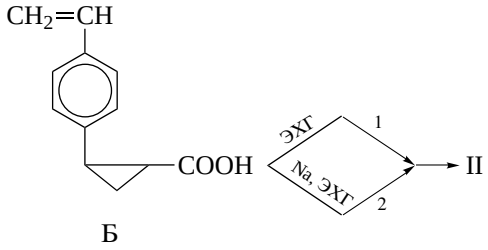
Настоящая работа предпринята с целью синтеза новых мономеров – производных циклопропана и полимеров на их основе, в макромолекуле которых имеются либо два трехчленных кольца (циклопропановое и эпоксидное), либо два последних в сочетании с карбонильной группой, находящихся в боковой цепи. Эти группы, будучи светочувствительными, должны придавать полимерам высокую фоточувствительность и другие технологические свойства, необходимые для использования их в качестве светочувствительной основы при создании фоторезистных материалов.

Задача настоящей работы – синтез и изучение реакционной способности указанных мономеров и полимеризация их со стиролом, а также исследование влияния заместителей на фоточувствительность образующихся полимеров.

Синтез мономеров 2-(*n*-винилфенил)циклопропилметил-2',3'-эпоксипропилового эфира (I) и 2',3'-эпоксипропил-2-(*n*-винилфенил)циклопропилкарбоксилата (II) осуществляли реакцией эпихлоргидрина (**ЭХГ**) с 2-(*n*-винилфенил)циклопропилметанолом (А) или 2-(*n*-винилфенил)циклопропанкарбоновой кислотой (Б); соединения А и Б получали из этилового эфира 2-(*n*-винилфенил)циклопропанкарбоновой кислоты [5]:



Синтез мономера II осуществляли двумя путями: взаимодействием соединения Б с ЭХГ и реакцией натриевой соли соединения Б с ЭХГ:



Следует отметить, что наибольший выход мономера II достигается по второму пути.

В ИК-спектрах соединений I и II обнаружены характеристические частоты поглощения при 830–850, 990–1000, 1250, 1640–1645, 1035–1045 и 1105–1100 $см^{-1}$, принадлежащие эпоксидному кольцу, винильной группе, трехчленному углеродному циклу и простой эфирной связи соответственно. Кроме этих полос в ИК-спектре мономера II присутствует также полоса поглощения при 1720 $см^{-1}$, характерная для карбонильной группы.

В спектрах ПМР мономеров I и II имеются сигналы, относящиеся к протонам бензольного ядра (δ = 6.60–7.30 м.д.), циклопропанового кольца (0.65–1.66 м.д.) и винильной группы (δ = 5.10–6.65 м.д.). Протоны эпоксидного кольца характеризуются сигналами – при 2.30–2.60 м.д. $\overline{\text{CH}_2}$ и при 2.96 м.д. $\overline{\text{CH}}$.

Сополимеризацию мономеров I и II со стиролом проводили в различных соотношениях исходных мономеров и в растворе в бензоле при 70°C в присутствии ДАК.

Сополимеры после очистки и высушивания представляли собой белые порошки, растворимые в ацетоне, в ароматических и хлорсодержащих углеводородах и не растворимые в петролейном эфире и спиртах.

В ИК-спектрах сополимеров, как и в мономерах, обнаруживаются интенсивные полосы поглощения при 860, 916, 1250 $см^{-1}$, относящиеся к симметричным и асимметричным валентным колебаниям эпоксидного кольца; поглощение при 1030–1040 $см^{-1}$ характерно для скелетного колебания циклопропанового кольца. В спектре сополимера II со стиролом, как и в мономере II, обнаруживается полоса поглощения для карбонильной группы при 1720 $см^{-1}$.

В спектрах сополимеров также отчетливо проявляются полосы при 1110 и 1010 $см^{-1}$, характерные для 1,4-дизамещенного бензольного цикла. В ИК-спектрах сополимеров отсутствуют полосы 995, 1640 $см^{-1}$, соответствующие колебаниям связей C=C.

Полученные результаты показывают, что совместная полимеризация приводит к образованию сополимеров с эпоксидными и циклопропановыми группами:

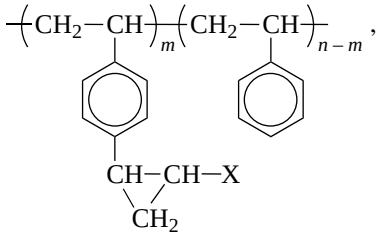


Таблица 1. Сополимеризация мономеров I и II (M_1) со стиролом

Сомономер M_1	M_1^*, мол. %	m_1^{**}, мол. %	Эпоксидное число, %	r_1	r_2	r_1r_2	Q_1	e_1
I	10.0	15.3	2.7	1.15	0.58	0.667	2.86	–1.436
	25.0	33.6	5.9					
	50.0	57.6	10.2					
	75.0	78.9	13.9					
	90.0	91.4	16.1					
II	10.0	16.0	3.0	1.18	0.55	0.649	3.07	–1.457
	25.0	34.5	6.4					
	50.0	58.4	10.9					
	75.0	79.3	14.8					
	90.0	91.6	17.1					

* Содержание M_1 в исходной смеси.
** Содержание звеньев M_1 в сополимере.

Таблица 2. Некоторые свойства сополимеров стирола с мономерами I или II*

Содержание звеньев I или II в сополимере, мол. %	Адгезионная прочность, МПа	Теплостойкость по Вика, °C	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Удельная ударная вязкость, Н/см
0	1.2	103	39	1.7	156.8
16.0	3.8/4.1	108/105	–	1.8/1.9	–
34.4	4.9/5.5	–	40.6/42.0	–	180.3/200.1
58.4	7.0/7.6	115/110	–	–	–
79.3	9.1/9.4	120/112	47.5/50.8	2.0/2.1	221.5/231.3

* Для сополимеров на основе I (числитель) и II (знаменатель).

где X = $-CH_2OCH_2CH(O)CH_2$ или $-COCH_2CH(O)CH_2$.

Константы сополимеризации исследуемых мономеров находили при их конверсии не более 10% (табл. 1).

Как следует из табл. 1, значения констант сополимеризации мономеров I и II характеризуют большую их активность по сравнению со стиролом. Это, очевидно, связано с наличием сопряжения трехуглеродного цикла с заместителями, что согласуется с данными работ [6, 7].

Исходя из полученных значений r_1 и r_2, рассчитаны значения параметров Q и e. Увеличение значения Q_1 указывает на возросшее сопряжение в молекуле, что обусловливает высокую реакционную способность мономеров и более низкую реакционную способность их радикалов.

Разные значения полярного фактора e_1 для мономеров I и II свидетельствуют о влиянии карбонильной группы в мономере II на электронное состояние всей молекулы. Этот факт согласуется с УФ-спектрами мономеров, для которых максимумы полосы поглощения различаются: 275 нм для соединения I и 293 нм для соединения II.

В табл. 2 приведены также некоторые физико-механические характеристики сополимеров для сравнения с полистиролом, полученным в идентичных условиях. Как видно, по мере повышения содержания звеньев мономеров I или II в сополимерах значительно увеличиваются их адгезионные свойства. Наряду с этим наблюдается понижение их хрупкости при сохранении основных механических характеристик.

Наличие в макромолекулах синтезированных сополимеров циклопропиловых и эпоксидных групп, а в случае сополимеров II еще и карбонильных групп, позволило создать на базе этих

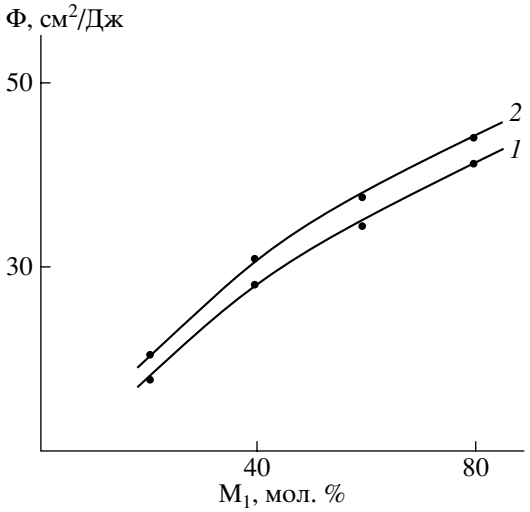


Рис. 1. Зависимость фоточувствительности Ф сополимеров на основе мономеров I (*1*) и II (*2*) от их состава.

сополимеров материал с высокой светочувствительностью: под действием УФ-облучения они легко претерпевают структурирование, в результате чего пленка и покрытия на их основе становятся нерастворимыми. Мы установили, что синтезированные сополимеры, во-первых, проявляют достаточно высокую фоточувствительность, а, во-вторых, их фоточувствительность находится в прямой зависимости от содержания эпоксисодержащих циклопропилстиролов (рис. 1).

На основе данных ИК-спектров сополимеров до и после облучения мы установили, что процесс фотосшивки происходит за счет раскрытия трехчленных циклопропановой и эпоксидной групп.

Таким образом, наличие в структуре синтезированных сополимеров циклопропанового и эпоксидного колец, а также карбонильной группы обеспечивает этим сополимерам высокую фоточувствительность, создание твердого эластичного слоя с хорошей адгезией к подложкам и малой дефектностью пленок полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-(п-винилфенил)циклопропилметил-2′,3′-эпоксипропиловый эфир (I)

В трехгорлую колбу помещали 17.4 г (0.1 моля) 2-(*п*-винилфенил)циклопропилметанола в 50 мл абсолютного серного эфира, 0.2 г гидрохинона и 8 г (0.2 моля) порошкообразного едкого натрия; затем при интенсивном перемешивании добавляли 14 г (0.15 моля) эпихлоргидрина. Реакционную смесь перемешивали 4 ч, выпавший NaCl отфильтровывали. После этого сначала отгоняли серный эфир, а затем остаток перегоняли. Выделенный продукт имел $T_{кип}$ = 150–153°/1 мм рт. ст., выход 18.86 г (82%), n_D^{20} = 1.5220, d_4^{20} = = 1.04, MR_D (вычислено/найдено) 67.07/67.45.

Вычислено, %:	C 78.26;	H 7.83.
Найдено, %:	C 78.30;	H 7.80.

2′,3′-эпоксипропил-2-(п-винилфенил)циклопропилкарбоксилат (II)

Синтез осуществляли в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой; в колбу помещали 18.2 г (0.1 моля) 2-(*п*-винилфенил)циклопропанкарбоновой кислоты, 50 мл безводного эфира, 0.2 г гидрохинона. При перемешивании в атмосфере азота добавляли 2.3 г (0.1 г-атом) мелко нарезанного металлического натрия. После полного растворения натрия прикапывали 14 г (0.15 моля) эпихлоргидрина. Смесь нагревали до 40°C в течение 1 ч, после завершения реакции отфильтровывали NaCl, отгоняли эфир и непрореагировавший эпихлоргидрин. Остаток перегоняли в вакууме.

$T_{кип}$ = 160–162°/1 мм рт. ст., выход 22.21 г (91%), n_D^{20} = 1.5310, d_4^{20} = 1.12, MR_D (вычислено/найдено) 67.09/67.36.

Вычислено, %:	C 73.77;	H 6.56.
Найдено, %:	C 73.74;	H 6.52.

Синтез этого же мономера другим способом осуществляли прямым присоединением эпихлоргидрина по методике, описанной для получения 2-(*п*-винилфенил)циклопропилметил-2',3'-эпоксипропилового эфира.

Сополимеризацию проводили в растворе в бензоле в присутствии 0.2 мол. % ДАК при 70°C. Образовавшиеся сополимеры очищали двукратным осаждением из бензольных растворов метанолом и сушили при 30°C в вакууме (15–20 мм рт. ст.).

ММ сополимеров определяли методом ГПХ [8] на высокоэффективном жидкостном хроматографе фирмы “Kovo” (Чехия) с рефрактометри-

ческим детектором. Для сополимера на основе мономера I с содержанием звеньев I 78.9 мол. % M_w = 407550, M_n = 165000, M_w/M_n = 2.47; для сополимера на основе мономера II с содержанием звеньев II 79.3 мол. % M_w = 550000, M_n = 220000, M_w/M_n = 2.50.

ИК-спектры полимеров регистрировали на спектрометре UR-20. Спектры ПМР записывали на спектрометре BS-487B фирмы "Tesla" (80 МГц). Чистоту синтезированных соединений контролировали методом ГЖХ на хроматографе марки ЛХМ-8 МД (модель 3).

Состав сополимера оценивали химическим методом по содержанию эпоксидных групп, основанным на способности эпоксидного кольца полимера количественно присоединять хлористый водород. Константы относительной активности мономеров в сополимеризации со стиролом рассчитывали по методу Файнемана–Росса [9].

Фотохимическое структурирование сополимеров проводили следующим образом. Вначале готовили 2–10%-ные растворы сополимеров. Затем методом центрофугирования при 2500 об/мин осуществляли нанесение пленок на стеклянную подложку (К-8) размером 60 × 90 мм. Толщину получаемых пленко-резистов замеряли микроинтерферометром "ЛИННИКАМИИ-4". Толщина слоя резиста после его высушивания в течение 10 мин при комнатной температуре и в течение 20 мин при 40–45°С/10 мм рт. ст. составляла 0.15–0.20 мкм.

В качестве источника УФ-облучения использовали ртутную лампу ДРТ-220 (сила тока 2.2 А, расстояние от источника излучения 15 см, скорость передвижной заслонки экспонометра 720 мм/ч), время экспозиции 5–20 с. Содержание нерастворимого полимера рассчитывали по массе остатка.

Физико-механические свойства сополимеров определяли по методикам [10, 11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Боков Ю.С.* Фото-, электроно- и рентгенорезисты. М.: Радио и связь, 1982.
2. *Mijovic M., Beymor P., Shawe T., Petrak K., Reiser A.* // Macromolecules. 1982. V. 15. № 5. P. 1464.
3. *Яновская Л.А., Домбровский В.А., Хусид А.Х.* Циклопропаны с функциональными группами. М.: Наука, 1980.
4. *Гулиев К.Г., Пономарева Г.З., Назаралиев Х.Г., Гулиев А.М.* // Азерб. хим. журн. 2004. № 4. С. 168.
5. *Гулиев К.Г., Назаралиев Х.Г., Гулиев А.М.* // Азерб. хим. журн. 1999. № 1. С. 87.
6. *Петухов В.А., Сеин У.Ии, Болесов И.Г., Левина Р.Я.* // Журн. орган. химии. 1971. Т. 7. № 8. С. 1626.
7. *Фешин В.П., Воронков М.Г., Шостаковский С.М., Никитин П.А., Воропаева Т.К., Ретинский А.А.* // Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. № 6. С. 1380.
8. *Стыскин Е.Л., Ициксон Л.Б., Брауде Е.В.* Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография М.: Химия, 1986.
9. *Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М.* Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972.
10. *Григорьев А.П., Федотова О.Я.* Лабораторный практикум. М.: Высшая школа, 1977.
11. *Карякина М.И.* Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. М.: Химия, 1977.

Synthesis and Properties of Epoxy-Containing Poly(cyclopropylstyrenes)

K. G. Guliev, G. Z. Ponomareva, and A. M. Guliev

Institute of Polymer Materials, National Academy of Sciences of Azerbaijan, ul. S. Vurguna 124, Sumgait, AZ 5004 Azerbaijan

e-mail: ipoma@science.az

Abstract—New epoxy-containing cyclopropylstyrenes were synthesized and their copolymerization with styrene in benzene in the presence of AIBN was studied. The reactivity ratios of cyclopropylstyrenes (r_1) and styrene (r_2) range from 1.15 to 1.18 and from 0.55 to 0.58, respectively, and parameters Q_1 = 2.86–3.07 and e_1 = 1.43–1.45. The photosensitivity and some mechanical properties of the synthesized copolymers were estimated.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 8, с. 1582–1584

УДК 541.64:536.7:547.458.82

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ЦИАНЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ[1]

© 2007 г. С. А. Вшивков*, Е. В. Русинова*, Л. И. Куценко, А. Г. Галяс***

**Уральский государственный университет*
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51
***Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук*
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 16.10.2006 г.
Принята в печать 20.03.2007 г.

Методами точек помутнения, поляризационной микроскопии, с помощью поляризационно-фотоэлектрической и магнитной установок изучены фазовые переходы и фазовое состояние систем цианэтилцеллюлоза–ДМАА и цианэтилцеллюлоза–ДМФА в магнитном поле и в его отсутствие. Магнитное поле расширяет температурно-концентрационную область существования ЖК-фазы в растворах тем больше, чем выше напряженность поля и концентрация полимера. Обнаружено, что растворы цианэтилцеллюлозы являются "системами с памятью": после прекращения воздействия на них магнитного поля ориентация макромолекул и повышенная температура фазового перехода сохраняются в течение многих часов.

Широкое применение жидких кристаллов во многом обусловлено высокой чувствительностью мезофаз к воздействию внешних полей, которые могут существенно изменять как структуру ЖК-систем, так и температуру фазового ЖК-перехода. К настоящему времени синтезированы сотни ЖК-полимеров, среди которых особый интерес представляют производные целлюлозы. Построение фазовых диаграмм полимерных растворов, в которых образуются жидкие кристаллы, – одно из важных направлений исследований таких систем [1–3]. Фазовые диаграммы ряда систем производные целлюлозы–низкомолекулярные жидкости приведены в работах [4, 5]. Однако данные о фазовых диаграммах ЖК-систем в магнитном поле отсутствуют. Цель настоящей работы – изучение фазовых ЖК-переходов и фазового состояния систем цианэтилцеллюлоза (**ЦЭЦ**)–ДМАА и ЦЭЦ–ДМФА в магнитном поле и в его отсутствие.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали образец ЦЭЦ со степенью замещения 2.6 и $M_w = 1.9 \times 10^5$. В качестве растворителей использовали ДМФА и ДМАА квалификации х.ч. О чистоте растворителей судили по показателям преломления [6], величины которых определяли с помощью рефрактометра ИРФ-22. Растворы полимеров готовили в запаянных ампулах в течение нескольких недель при 360 K.

Температуру фазового перехода определяли методом точек помутнения (метод Алексеева) [7]. Скорость охлаждения растворов составляла 12 K/ч. Наблюдаемое явление помутнения было обратимым. Фазовое состояние растворов изучали с помощью поляризационных микроскопов "Polam-112" и "Olympus BX-51".

При проведении исследований в магнитном поле использовали установку, создающую постоянное магнитное поле напряженностью до 15000 Э [8]. В зазор между полюсами магнита помещали прозрачный при повышенной температуре раствор полимера в запаянной ампуле. Вектор напряженности магнитного поля был направлен перпендикулярно слою раствора толщиной ~5 мм в запаянной ампуле. С помощью термостатирующей рубашки температуру раствора понижали и фиксировали температуру начала появления опалесценции, которую связывали с возникновением ЖК-состояния.

Для определения типа фазового перехода в растворах использовали поляризационно-фотоэлектрическую установку [8]. В зазор между

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32888 и 05-08-17948 а).

E-mail: sergey.vshivkov@usu.ru (Вшивков Сергей Анатольевич).

скрещенными поляроидами (поляризатором и анализатором) помещали запаянную ампулу с прозрачным раствором полимера, температуру которой понижали с помощью термостатирующей рубашки. Через поляроиды перпендикулярно ампуле с раствором (толщина слоя раствора составляла ~5 мм) пропускали луч света от гелий-неонового лазера ЛГН-105. Когда раствор был прозрачен (изотропен), интенсивность прошедшего света была равна нулю. При помутнении системы, вызванном охлаждением, интенсивность светопропускания, фиксируемого с помощью фотосопротивления, увеличивалась. Это свидетельствовало об анизотропном характере образующейся фазы, т.е. о фазовом ЖК-переходе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены пограничные кривые, отделяющие изотропные растворы от анизотропных, для систем ЦЭЦ–ДМАА и ЦЭЦ–ДМФА. Наложение магнитного поля приводит к расширению температурно-концентрационной области существования ЖК-фазы данных систем. Обнаружено, что после прекращения воздействия магнитного поля повышенная температура фазового ЖК-перехода $T_ф$ наблюдается в течение многих часов (рис. 2). Это указывает на сохранение в растворах структуры, наведенной магнитным полем. Таким образом, данные системы являются "системами с памятью" [9]. Повышение температуры растворов облегчает разрушение вызванной магнитным полем структуры вследствие увеличения теплового движения молекул, что сокращает время понижения температуры возникновения ЖК-фазы до исходного значения.

Пограничные кривые системы ЦЭЦ–ДМАА при разной напряженности H магнитного поля представлены на рис. 3. Видно, что с увеличением H пограничные кривые смещаются в область более высоких температур. Как следует из литературных данных [3, 4], молекулы жидкого кристалла ориентируются в магнитном поле длинными цепями параллельно силовым линиям магнитного поля. Эта ориентация обусловлена диамагнитной анизотропией макромолекул. Дополнительная ориентация макромолекул, вызванная магнитным полем, приводит к расширению температурно-концентрационной области существования ЖК-фазы в растворах ЦЭЦ. Чем выше напряженность магнитного поля, тем больше ориентация макромолекул и тем выше $T_ф$. Аналогичное явление обнаружено и для растворов ЦЭЦ в

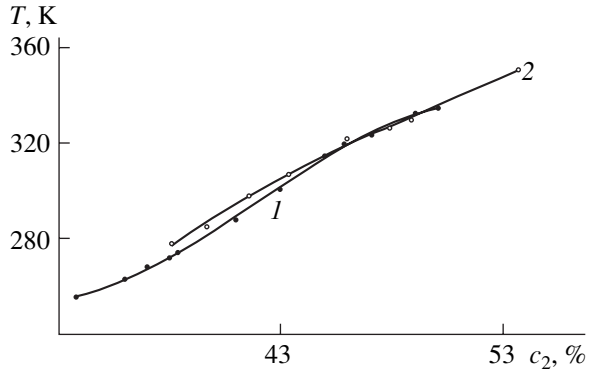


Рис. 1. Пограничные кривые систем ЦЭЦ–ДМФА (*1*) и ЦЭЦ–ДМАА (*2*).

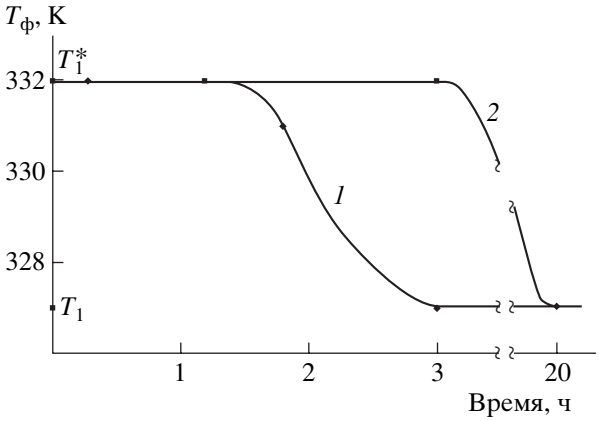


Рис. 2. Временная зависимость $T_ф$ раствора ЦЭЦ в ДМАА (c = 48.3%). Температура термостатирования 370 (*1*) и 298 K (*2*). T_1 и T_1^* – температуры фазового перехода вне поля и в поле (H = 7 кЭ) соответственно.

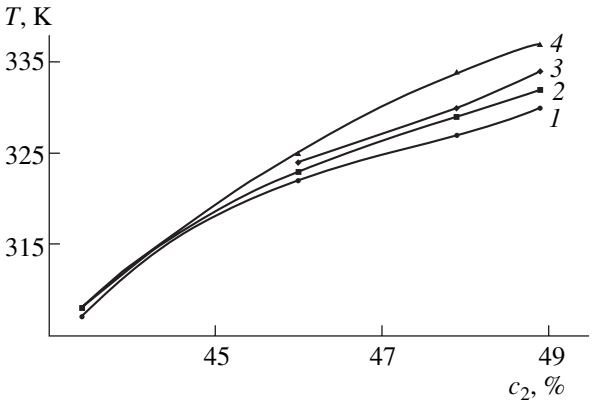


Рис. 3. Пограничные кривые системы ЦЭЦ–ДМАА. H = 0 (*1*), 3 (*2*), 5 (*3*) и 9 кЭ (*4*).

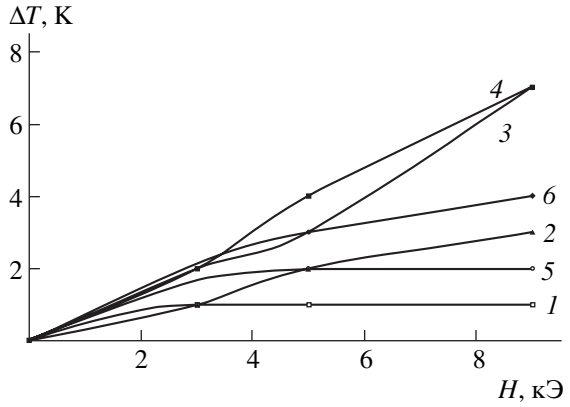


Рис. 4. Зависимость ΔT от H для растворов ЦЭЦ в ДМАА (*1–4*) и ДМФА (*5*, *6*). c = 43.4 (*1*), 46.0 (*2*), 47.9 (*3*), 48.9 (*4*), 47.1 (*5*) и 50.1% (*6*).

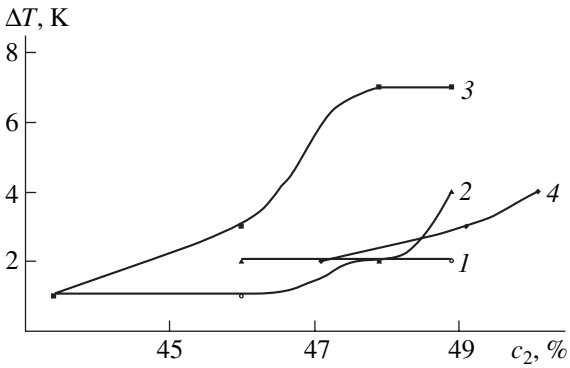


Рис. 5. Концентрационная зависимость ΔT растворов ЦЭЦ в ДМАА (*1–3*) и ДМФА (*4*). H = 3 (*1*), 5 (*2*) и 9 кЭ (*3*, *4*).

ДМФА. Наиболее явно это видно на рис. 4, на котором представлена зависимость ΔT от H (ΔT – разность температур ЖК-перехода в магнитном поле и в его отсутствие).

Концентрационная зависимость ΔT систем ЦЭЦ–ДМАА и ЦЭЦ–ДМФА при разных напряженностях магнитного поля показана на рис. 5. С повышением концентрации полимера в растворах величина ΔT возрастает, что обусловлено увеличением числа макромолекул, способных к ориентации в магнитном поле. Чем выше H, тем в большей степени проявляется этот эффект.

Авторы благодарят Р.Ф. Тазетдинова за участие в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Папков С.П.* Равновесие фаз в системе полимер–растворитель. М.: Химия, 1981.
2. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988.
3. *Папков С.П., Куличихин В.Г.* Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
4. *Куличихин В.Г., Голова Л.К.* // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
5. *Волков Л.А., Куценко Л.И., Кулакова О.М., Мельцер Ю.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 27.
6. *Иоффе Б.В.* Рефрактометрические методы в химии. Л.: Химия, 1974.
7. *Вшивков С.А., Русинова Е.В.* Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2001.
8. *Вшивков С.А., Русинова Е.В., Кудреватых Н.В., Галяс А.Г., Алексеева М.С., Кузнецов Д.К.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 10. С. 1870.
9. *Тагер А.А.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 1347.

Phase Transitions in Liquid-Crystalline Cyanoethyl Cellulose Solutions in Magnetic Field

S. A. Vshivkov[a], E. V. Rusinova[a], L. I. Kutsenko[b], and A. G. Galyas[a]

[a] *Ural Sate University, pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia*

[b] *Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

e-mail: sergey.vshivkov@usu.ru

Abstract—The cloud-point method and polarization microscopy have been used to investigate the phase transitions and the phase state of cyanoethyl cellulose–dimethylacetamide and cyanoethyl cellulose–dimethylformamide systems in the presence and absence of the magnetic field with the help of polarization photoelectric and magnetic setups. The temperature–concentration region of liquid-crystalline phase existence in solutions widens in the magnetic field; the higher the field strength and polymer concentration, the more pronounced this widening. Cyanoethyl cellulose solutions are found to possess "memory": after the magnetic field is switched-off, the orientation of macromolecules and the increased phase transition temperature are preserved for many hours.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 8, с. 1585–1590

УДК 541(64+14):542.954:535.5

СИНТЕЗ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИАРИЛЭФИРКЕТОНОВ, СОДЕРЖАЩИХ БИФЕНИЛЬНЫЕ ЗВЕНЬЯ

© 2007 г. Mu Jianxin*, **, Zhang Chunling*, Wu Weichun*, Jiang Zhenhua*, В. В. Киреев**, Е. А. Карпузова****

**Alan G. MacDiarmid Laboratory, College of Chemistry of Jilin University 2699 Qianjin Street Changchun, P.R.China*

***Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева 125047 Москва, Миусская пл., 9*

****College of Materials Science and Engineering of Jilin University, 125 Renmin Street 130021 Changchun, P.R.China*

Поступила в редакцию 02.11.2006 г.
Принята в печать 22.03.2007 г.

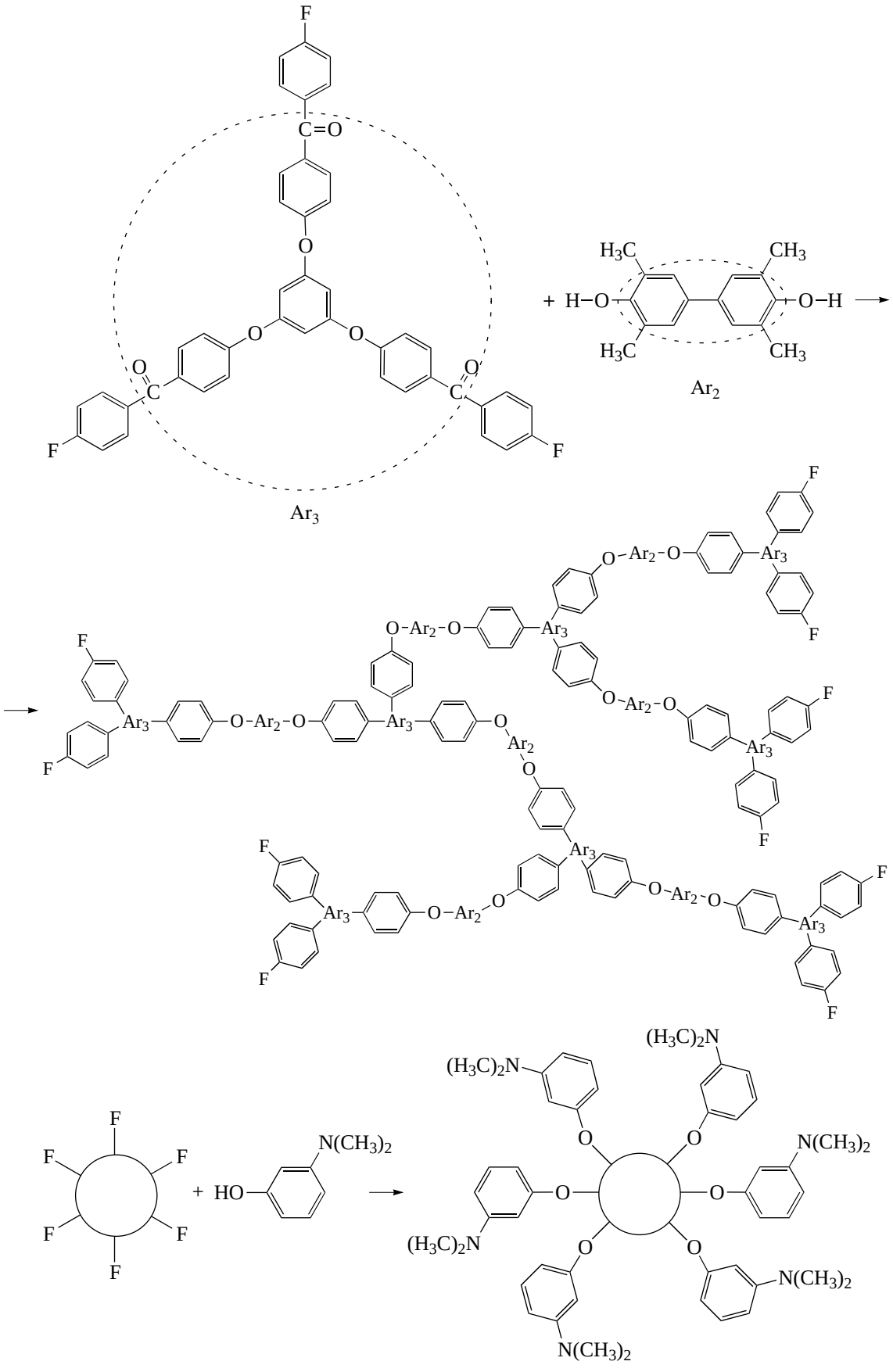
Поликонденсацией 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-дигидроксидифенила (A_2) и 1,3,5-*трис*-[4-(4-фторбензоил)феноксi]бензола (B_3) в мольном соотношении (0.720–0.675) : 1 синтезированы сверхразветвленные полиарилэфиркетоны с $M_n = (8–10) \times 10^3$ и концевыми атомами фтора. При замещении последних на остатки *м*-N,N-диметиламинофенола образуются полимеры, обладающие зелено-голубой флуоресценцией как в растворе, так и в твердом виде. Обнаружено тушение флуоресценции при повышении концентрации растворов указанных полимеров выше 3 г/л.

Сверхразветвленные полимеры привлекают пристальное внимание исследователей в связи с их уникальными физическими и химическими свойствами и перспективностью потенциального использования в качестве покрытий, модифицирующих добавок, носителей лекарственных и биологически активных веществ, в нано- и супрамолекулярной технологии [1–7]. Особый интерес представляют сверхразветвленные функционализированные полимеры. Так, в работе [8] получены сверхразветвленные полимеры, содержащие карбазольные фрагменты с двумя замещающими акцепторными группами и 3,6-диформилкарбазольными концевыми группами; эти полимеры обладали нелинейными оптическими свойствами и фотопроводимостью. Катализируемой рубением полимеризацией 4-[(триметилсилил)этинил]ацетофенона синтезирован полимер, обладающий флуоресценцией при 450 ± 10 нм. Поликонденсацией AB_2 мономера 3,5-*бис*-(пентафторфенил)фенола получен аморфный полимер с низким содержанием связей C–H, представляющий интерес для волоконно-оптического применения [9, 10].

Все упомянутые выше сверхразветвленные полимеры синтезированы из функционализированных мономеров и содержат функциональные группы в основных цепях макромолекул.

Сверхразветвленные полиарилэфиркетоны с концевыми функциональными группами (F и OH) получены поликонденсацией мономеров типа AB_2, включающих одну гидроксильную группу и два атома фтора или наоборот [11–16]. Однако синтез исходных мономеров типа AB_2 затруднен, поэтому в настоящей работе мы осуществили поликонденсацию 1,3,5-*трис*-[4-(4-фторбензоил)феноксi]бензола с 4,4'-дигидрокси-3,3',5,5'-тетраметилдифенилом и последующим замещением концевых атомов фтора на флуоресцентные группы:

E-mail: Jiangzhenhua@jlu.edu.cn (Jiang Zhenhua), kireev@muctr.edu.ru (Киреев Вячеслав Васильевич).



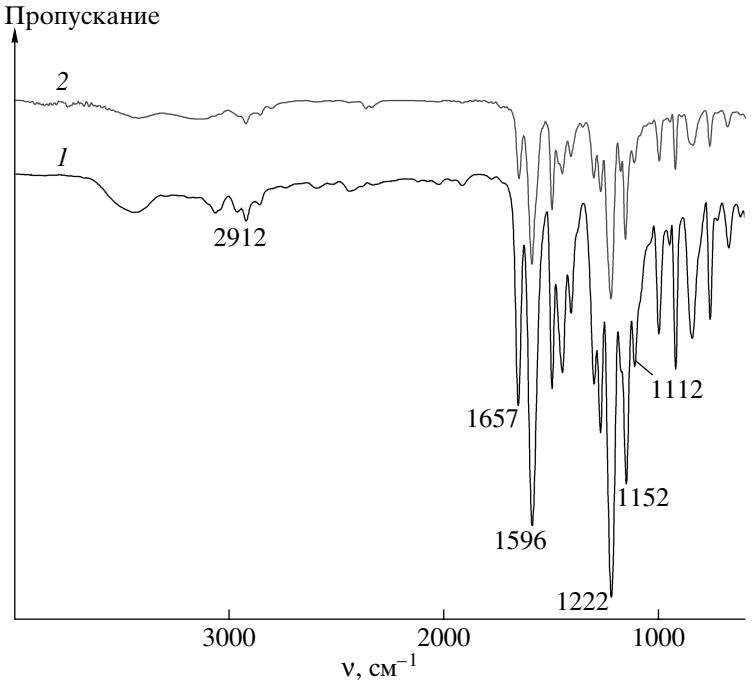


Рис. 1. ИК-спектры ПАЭК-F-1 (*1*) и ФАЭК-1 (*2*).

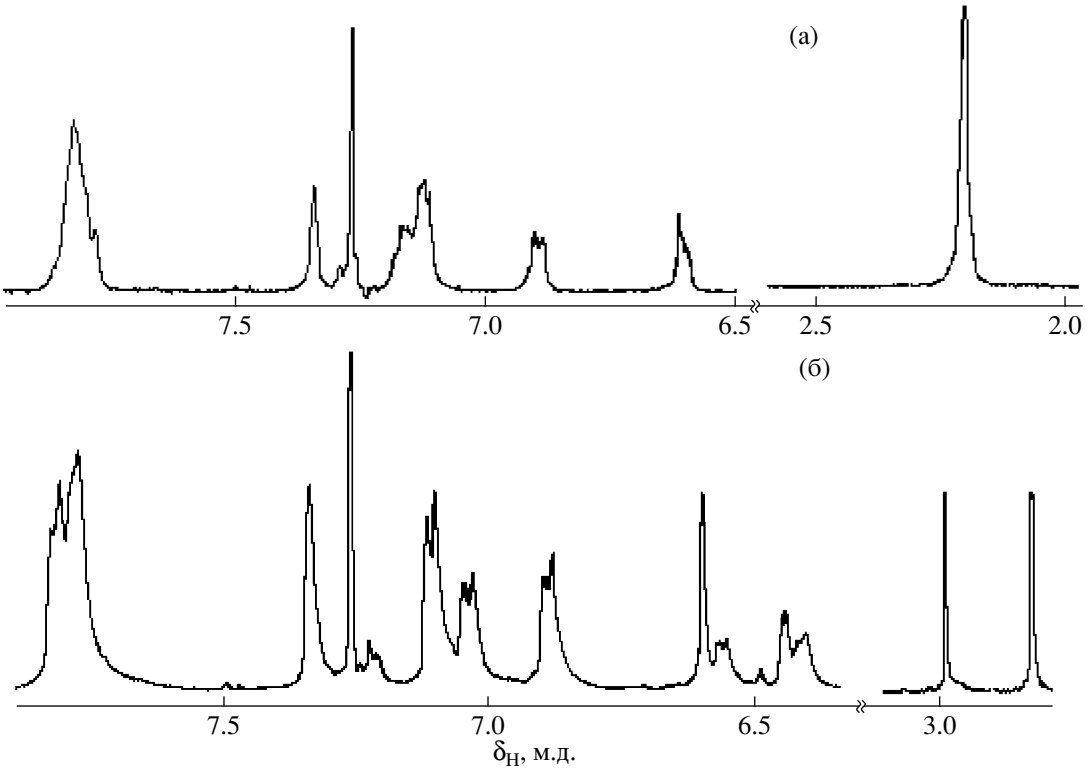


Рис. 2. ПМР-спектры ПАЭК-F-1 (а) и ФАЭК-1 (б).

Некоторые характеристики ПАЭК-F и ФАЭК

Полимер	Соотношение функциональных групп F : OH	M_n	M_w	M_w/M_n	T_c, °C	Температура 10%-ной потери массы*, °C	Степень разветвления
ПАЭК-F-1	1 : 0.45	8600	20300	2.35	122	490	0.67
ФАЭК-1	–	8900	21300	2.38	122	460	–
ПАЭК-F-2	1 : 0.47	10500	19600	1.85	138	490	0.63
ФАЭК-2	–	11500	20900	1.81	135	450	–

* По данным динамического ТГА при нагревании в атмосфере азота со скоростью 10 К/мин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,3,5-*Трис*-[4-(4-фторбензоил)феноксиj]бензол (B_3) и 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-дигидроксидифенил (A_2) синтезировали по методикам [17, 18]. *м*-N,N-Диметиламинофенол производства "Aldrich" использовали без дополнительной очистки. Тетраметиленсульфон получен от "Jinzhou Oil Refinery"; перед использованием его перегоняли под вакуумом. Безводные K_2CO_3 и толуол получены от "Beijing Chemicals".

ГПХ осуществляли на приборе "Waters 410"; ИК-спектры записывали на спектрофотометре "Nicolet Impact 410", спектры ЯМР ^1H – на спектрометре "Bruker 510" (500 МГц).

Температуру стеклования определяли на приборе "Mettler Toledo" (модель DSC 821) при скорости нагревания 10 К/мин в атмосфере N_2; кривые ТГА получали на приборе "NetzchSta 449c" в тех же условиях. УФ-спектры и спектры в видимой области снимали на приборе "Shimadzu UV-2501PC" в растворе в ТГФ, спектры флуоресценции – на приборе "Perkin-lmer LS 55" в растворе в ТГФ; длина волны возбуждающего излучения $\lambda_{возб}$ – 310 ± 10 нм.

*Синтез сверхразветвленного полиарилэфиркетона с концевыми атомами фтора (**ПАЭК-F**)*

7.20 или 6.75 ммолей A_2 и 10 ммолей B_3 растворяли в 40 мл тетраметиленсульфона в высушенной продувкой азотом трехгорлой колбе и добавляли 1.04 г K_2CO_3 и 20 мл толуола. Реакционную смесь выдерживали 4 ч при 130°C, отгоняли толуол и остаток нагревали 5 ч при 220°C. Образовавшуюся вязкую массу выливали в равнообъемную

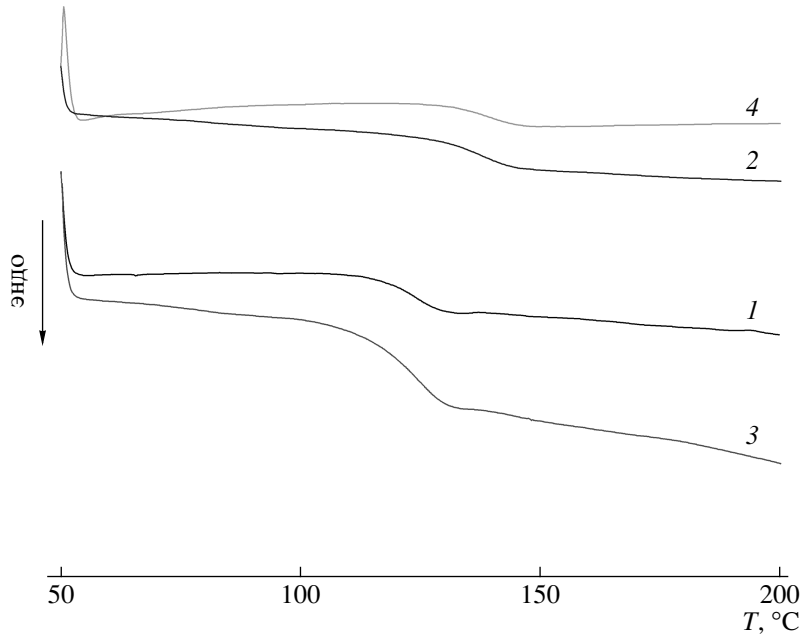


Рис. 3. ДСК-кривые ПАЭК-F-1 (*1*), ПАЭК-F-2 (*2*), ФАЭК-1 (*3*) и ФАЭК-2 (*4*).

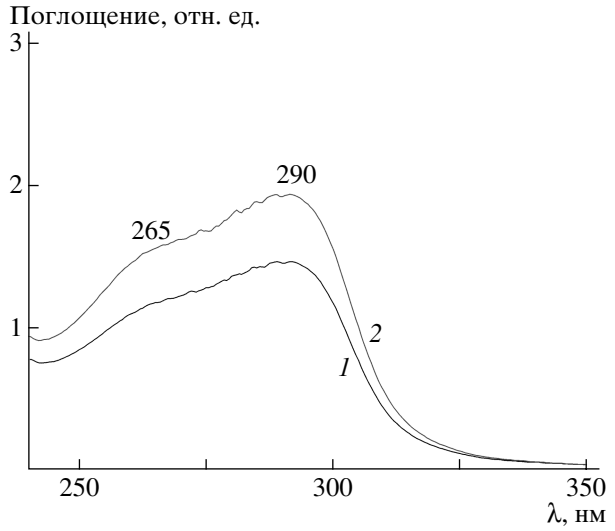


Рис. 4. УФ-спектры ФАЭК-1 (*1*) и ФАЭК-2 (*2*) в ТГФ. [ФАЭК] = 2.25×10^{-3} г/л.

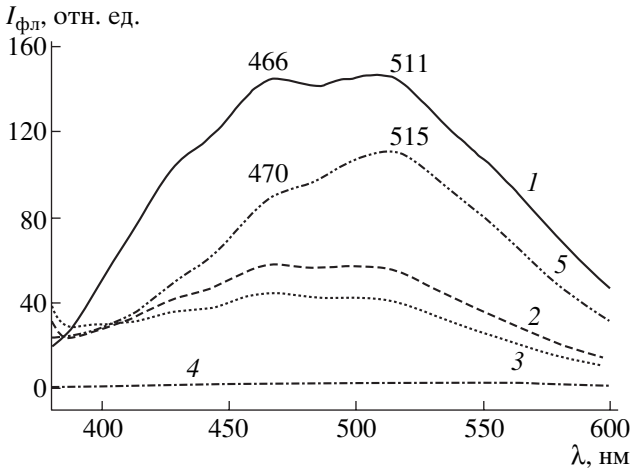


Рис. 5. Спектры флуоресценции растворов ФАЭК-2 (*1–4*) и ФАЭК-1 (*5*) в ТГФ при $\lambda_{возб}$ = 310 нм. [ФАЭК] = 3.21×10^{-1} (*1*), 1.26×10^{-2} (*2*), $8.82 \times \times 10^{-3}$ (*3*, *5*) и 3.5 г/л (*4*).

смесь воды и метанола. Полимер промывали горячим метанолом, водой и сушили 10 ч при 120°C.

*Синтез флуоресцентного сверхразветвленного полиарилэфиркетона (**ФАЭК**)*

3.01 г (22 ммоля) *м*-N,N-диметиламинофенола, 1.52 г (11 ммолей) K_2CO_3, 35 мл N-метил-2-пирролидона и 25 мл толуола кипятили 4 ч, удаляя толуол в ловушку Дина–Старка. В охлажденную до комнатной температуры массу добавляли 3.341 г ПАЭК-F и нагревали 12 ч при 160°C. Образовавшуюся вязкую массу выливали в деионизованную воду, полимер измельчали в порошок и промывали несколько раз горячим метанолом и водой, затем сушили 10 ч при 100°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Строение макромолекул ПАЭК-F и ФАЭК было подтверждено спектрами ИК- и ЯМР ^{1}H (рис. 1 и 2). На ИК-спектрах ПАЭК-F присутствуют полосы поглощения, соответствующие простым эфирным связям (1228 $см^{-1}$), карбонильным группам (1589 $см^{-1}$), связям C–F (1112 $см^{-1}$) и $–CH_3$ (2925 $см^{-1}$). ИК-спектры ПАЭК-F не содержат полос валентных колебаний групп OH (3240 $см^{-1}$), что свидетельствует об их полном замещении на концевые группы из остатков B_3. На ИК-спектрах ФАЭК (рис. 1, кривая *2*) из основных полос поглощения исчезает максимум при 1112 $см^{-1}$ (связи C–F), что показывает на полное замещение атомов фтора.

ПМР-спектры ПАЭК-F-1 содержат сигналы (δ_H, м.д.): 6.61 (с., 3H), 6.89 (с., 3.38H), 7.12, 7.10 (м., 10H), 7.16 (м., 4H), 7.34 (м., 3.49H), 7.83 (м., 14.3H), 2.20 (с., 42.8H). На ПМР-спектрах ФАЭК при сохранении сигналов ароматических протонов в области 6.40–6.44 и 6.55–6.57 м.д. появляются сигналы при 2.95 м.д., соответствующие протонам диметиламиногрупп, при этом исчезает сигнал при 7.16 м.д., отвечающий *орто*-протонам по отношению к атомам F, которые замещаются на диметиламинные группы. Как видно из таблицы, молекулярные массы ПАЭК-F и ФАЭК зависят от соотношения A_2 : B_3 в предгелевой области. Степень разветвления обоих типов полимеров отличается незначительно (таблица), а температуры стеклования с большим соотношением функциональных групп (OH : F = 0.48) оказываются несколько выше (рис. 3).

Полученные ФАЭК обладают зелено-голубой флуоресценцией как в твердом виде, так и в растворе. На УФ-спектрах растворов в ТГФ (рис. 4) присутствуют максимумы поглощения при λ = = 265 и 290 нм. Эмиссионные спектры при длине волны возбуждающего излучения 320 ± 10 нм (рис. 5) обнаруживают два пика с максимумом при 470 и 515 нм, причем с повышением соотношения групп OH : F интенсивность пиков флуоресценции возрастает. При уменьшении количе-

ства мономера B_3 в исходной смеси увеличивается ММ полимера, что приводит к повышению числа концевых хромофорных групп.

Рисунок 5 иллюстрирует также концентрационное тушение флуоресценции на примере ФАЭК-2. Сначала с повышением концентрации полимера в растворе в ТГФ от 10^{-3} до 10^{-1} г/л интенсивность флуоресценции растет, но затем она полностью исчезает при [ФАЭК] = 3.5 г/л, когда превалирующими становятся взаимные контакты возбужденных и невозбужденных хромофоров при сближении молекул [19].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kim Y.H., Webster O.W.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 21. P. 5561.
2. *Teasley M.F., Hsiao B.S.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 20. P. 6432.
3. *Kim Y.H.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 11. P. 1685.
4. *Magnusson H., Malmstrom E., Hult A.* // Macromol. Rapid Commun. 1999. V. 20. № 8. P. 453.
5. *Schlüter A. D., Rabe J.P.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. B. 39. № 5. S. 864.
6. *Voit B.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. № 14. P. 2505.
7. *Gao C., Tang W., Yan D.Y.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. № 14. P. 2340.
8. *Zhang Y., Wang L., Wada T., Sasabe H.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 7. P. 1359.
9. *Londergan T.M., You Y., Thompson M.E., Weber W.P.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 9. P. 2784.
10. *Pitois C., Wiesmann D., Lindgren M., Hult A.* // Adv. Mater. 2001. V. 13. № 19. P. 1483.
11. *Miller T.M., Neenan T.X., Kwock E.W., Stein S.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 1. P. 356.
12. *Chu F.K., Hwawker C.J.* // Polym. Bull. 1993. V. 30. № 7. P. 265.
13. *Hawker C.J., Chu F.K.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 12. P. 4370.
14. *Shu C.F., Leu C.M.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 1. P. 100.
15. *Shu C.F., Leu C.M., Huang F.Y.* // Polymer. 1999. V. 40. № 23. P. 6591.
16. *Baek J.B., Tan L.S.* // Polymer. 2003. V. 44. № 12. P. 3451.
17. *Mu J.X., Wang G.B., Jiang Z.H.* // Polym. Prepr. 2003. V. 44. № 2. P. 418.
18. *Allan S., Hay* // J. Org. Chem. 1969. V. 34. № 4. P. 1160.
19. *Gao C., Hou J., Yan D.Y., Wang Z.J.* // React. Functional Polymers. 2004. V. 58. № 7. P. 65.

Synthesis of Fluorescent Hyperbranched Poly(aryl ether ketones) Containing Biphenyl Units

Mu Jianxin[a],[b], Zhang Chunling[c], Wu Weichun[a], Jiang Zhenhua[a], V. V. Kireev[b], and E. A. Karpuzova[b]

[a] *Alan G. MacDiarmid Laboratory, College of Chemistry of Jilin University 2699 Qianjin Street Changchun, P. R. China*

[b] *Mendeleev University of Chemical Technology, Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia*

[c] *College of Materials Science and Engineering of Jilin University, 125 Renmin Street 130021 Changchun, P. R. China*

Abstract—Hyperbranched poly(aryl ether ketones) with $M_n = (8–10) \times 10^3$ and terminal fluorine atoms have been synthesized through the polycondensation of 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-dihydroxydiphenyl(A_2) and 1,3,5-tris[4-(4-fluorobenzoyl)phenoxy]benzene (B_3) taken at a molar ratio of (0.720-0.675) : 1. The replacement of the terminal fluorine atoms by residues of *m*-N,N-dimethylaminophenol yields polymers demonstrating green–blue fluorescence both in solution and in the solid state. Fluorescence quenching is observed at concentrations of the said polymers in solutions above 3 g/l.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 8, с. 1591–1595

УДК 541.64:547.458.82:536.7

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ ГИДРОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗА–ВОДА В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ И В СДВИГОВОМ ПОЛЕ[1]

© 2007 г. С. А. Вшивков, Е. В. Русинова

Уральский государственный университет
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 11.12.2006 г.
Принята в печать 14.03.2007 г.

Методами точек помутнения и измерения интенсивности пропускания поляризованного света построены фазовые диаграммы системы гидроксипропилцеллюлоза–вода в статических условиях и в сдвиговом поле. С увеличением ММ полимера пограничная кривая, отделяющая изотропные растворы от анизотропных, смещается в область более разбавленных растворов. Деформирование приводит к изменению температуры фазовых переходов растворов как при нагревании, так и при охлаждении.

Целлюлоза и ее производные относятся к полужесткоцепным полимерам. ЖК-состояние их расплавов и растворов было обнаружено и изучено в 1960–1980-х годах [1, 2]. Значительный интерес представляет гидроксипропилцеллюлоза (**ГПЦ**), растворимая как в воде, так и в большом числе органических растворителей. ГПЦ широко применяется при приготовлении лекарственных форм, покрытий и пр. Водные растворы ГПЦ относятся к системам с сильными электронодонорными (водородными) связями. При этом сама вода является специфическим растворителем с очень развитой структурой водородных связей, зависящей от природы и концентрации растворенного в ней вещества [3]. Вследствие наличия двух подвижных протонов и двух неподеленных электронных пар на атоме кислорода молекула воды может выступать и как донор, и как акцептор электронов, а также участвовать в образовании четырех водородных связей с энергией 20 кДж/моль. Благодаря этому формируется рыхлая ажурная структура воды с большим свободным объемом. В воде доля неспецифического взаимодействия составляет всего 7% [3]. Межмолекулярные взаимодействия ГПЦ с водой могут определяться как гидрофильной гидратацией с образованием водородных связей между полимером и растворителем [1], так и явлением "гидрофобной гидратации" самой воды [3], заключающимся в уплотнении структуры воды при проникновении в ее ажурные пустоты неполярных молекул или их фрагментов. В случае ГПЦ неполярными фрагментами могут являться ее метильные и метиленовые группы. В результате гидрофобной гидратации уменьшаются межмолекулярные расстояния в воде вокруг полости. При этом наблюдается экзотермический эффект и отрицательные значения энтропии растворения вследствие дополнительного структурирования. Преобладание того или другого вклада зависит от концентрации системы и температуры.

С ростом температуры взаимодействие между эфирами целлюлозы и полярными растворителями (вода, этанол и другие) уменьшается. Это обычно связывают с разрушением водородных связей между полимером и растворителем, т.е. с уменьшением гидрофильной гидратации. Расслаивание при нагревании описывается как аморфное разделение, и приводятся значения НКТР и нижней $\theta_н$-температуры. Например, для системы метилцеллюлоза–вода НКТР составляет 328 K [4], для системы нитрат целлюлозы–этанол величина $\theta_н$ = 301–310 K [5].

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32888 и 05-08-17948).

E-mail: sergey.vshivkov@usu.ru (Вшивков Сергей Анатольевич).

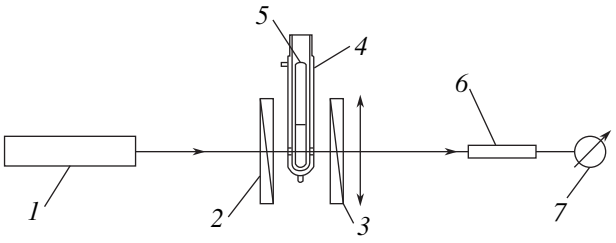


Рис. 1. Схема поляризационно-фотоэлектрической установки: *1* – гелий-неоновый лазер ЛГН-105, *2* – поляризатор, *3* – анализатор, *4* – термостатирующая рубашка, *5* – ампула с раствором, *6* – фотодиод, *7* – микроамперметр.

Исследованию фазового равновесия системы ГПЦ–вода посвящено достаточно много работ [6–18], в ряде которых даны значения НКТР. В работе [8] одной из причин, вызывающей фазовое разделение системы ГПЦ–вода при нагревании, называется плавление уплотненной структуры воды вокруг гидрофобных фрагментов полимера. О роли гидрофобной гидратации в фазовом разделении систем с НКТР говорится и в работах [18, 19]. Однако фазовые диаграммы системы ГПЦ–вода приведены для статических условий. Цель настоящей работы – построение фазовых диаграмм системы ГПЦ–вода как в статических условиях, так и в сдвиговом поле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали образцы гидроксипропилцеллюлозы марки “Klucel-JF” фирмы “Hercules” со степенью замещения 3.4 и $M_w = 9.5 \times 10^4$ (ГПЦ-1), $M_w = 1.4 \times 10^5$ (ГПЦ-2) и $M_w = 1.15 \times 10^6$ (ГПЦ-3). Методом РСА было показано, что степень кристалличности образцов ГПЦ не превышает 15%, что согласуется с литературными данными [20, 21]. Рентгеноструктурные исследования проводили с помощью дифрактометра ДРОН-4-13 в излучении CuK_α.

В качестве растворителя использовали свежеперегнанную дистиллированную воду. О чистоте растворителя судили по величинам показателя преломления и температуры кипения, значения которых хорошо совпадали с литературными данными [22]. Растворы полимеров готовили в запаянных ампулах в течение нескольких недель при комнатной температуре.

Температуру фазового перехода определяли методом точек помутнения (метод Алексеева) [23]. Скорость охлаждения (нагревания) растворов составляла 12 К/ч. Наблюдаемое помутнение было обратимым.

При определении типа фазового перехода в растворах использовали поляризационно-фотоэлектрическую установку (рис. 1). В зазор между скрещенными поляроидами (поляризатором и анализатором) помещали запаянную ампулу с раствором полимера. Через поляроиды перпендикулярно ампуле с раствором (толщина слоя раствора ~5 мм) пропускали луч света от гелий-неонового лазера ЛГН-105. Когда раствор был изотропен, интенсивность прошедшего света равна нулю. Наблюдаемый при изменении температуры раствора или при увеличении концентрации полимера в растворе рост интенсивности светопропускания, фиксируемый с помощью фотодиода и микроамперметра, свидетельствовал об анизотропном характере образующейся фазы, т.е. о фазовом ЖК-переходе.

Температуру фазового перехода в динамических условиях определяли с помощью модифицированного ротационного пластовискозиметра ПВР-2. В зазор ~0.3 мм между стеклянным ротором и статором помещали раствор полимера. Температуру раствора изменяли со скоростью 12 К/ч при постоянной скорости сдвига. За температуру фазового перехода принимали температуру появления сильной опалесценции раствора. Наблюдаемое явление помутнения было обратимым.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлена фазовая диаграмма системы ГПЦ-1–вода. В основном она согласуется с фазовыми диаграммами этой системы, приведенными в обзоре [1] и в работах [6–18]. На диаграмме можно выделить пять областей: I – область изотропных прозрачных растворов, II – область анизотропных прозрачных растворов, III – область расслаивания при нагревании с выпадением анизотропного осадка белого цвета, IV – область анизотропных, опалесцирующих по всему объему растворов (*1* – неокрашенных, *2* – окрашенных в синий цвет, что типично для жидких кристаллов

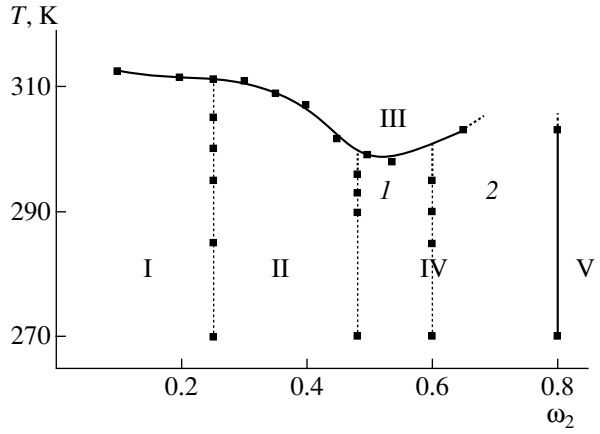


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы ГПЦ-1–вода. Пояснения в тексте.

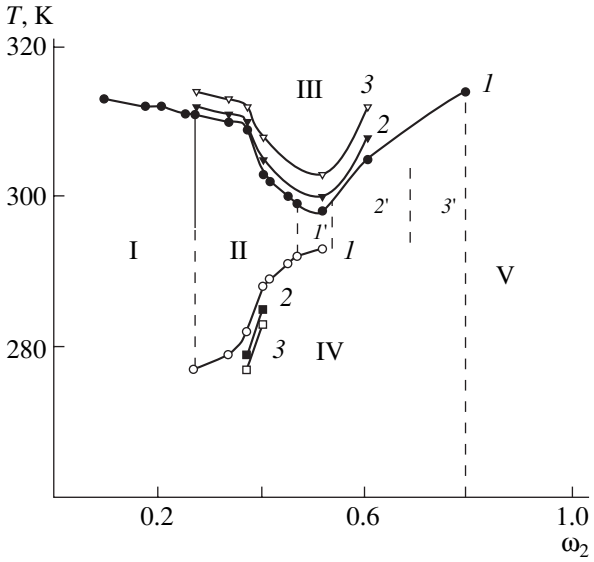


Рис. 3. Пограничные кривые системы ГПЦ-2–вода, определенные при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 0$ (*1*), 12 (*2*) и 60 $с^{-1}$ (*3*). Цвет растворов: *1'* – красный, *2'* – зеленый, *3'* – фиолетовый.

холестерического типа [1, 24]). Согласно литературным данным [12], при концентрации ГПЦ $\omega_2 \sim 0.8$ в растворах образуются кристаллосольваты (область V). При 293–298 K и концентрации ГПЦ $\omega_2 \sim 0.50$–0.55 возникновению стабильной анизотропной мезофазы соответствует примерно 18 молекул воды на звено полимера [12]. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к уменьшению количества воды, приходящейся на звено ГПЦ. В результате при $\omega_2 = 0.76$ мономерному звену соответствует лишь шесть молекул воды, т.е. примерно две молекулы воды на гидроксильную группу звена полимера. При этом ГПЦ и вода образуют устойчивые кристаллогидраты, сохраняющиеся и при повышенных температурах. В рассматриваемой области составов с ростом концентрации ГПЦ при комнатной температуре происходит, по данным ЯМР, локальное упорядочение молекул воды [6] и уменьшение шага надмолекулярной холестерической спирали [1].

Пограничная кривая, характеризующая фазовый переход при нагревании, имеет форму бинодали. По-видимому, в результате разрушения гидрофильной и гидрофобной гидратации вначале происходит аморфное расслаивание растворов с образованием двух сосуществующих разбавленной и концентрированной фаз (НКТР равна 298 K). Одновременно с этим в концентрированной фазе образуются описанные выше анизотропные кристаллосольваты, выпадающие в осадок.

На рис. 3 и 4 приведены фазовые диаграммы систем ГПЦ-2–вода и ГПЦ-3–вода, определенные в статических условиях и в сдвиговом поле. Фазовая диаграмма системы ГПЦ-2–вода практически совпадет с диаграммой системы ГПЦ-1–вода, поскольку ММ образцов отличаются не очень существенно, НКТР равна 298 K. На диаграмме существуют те же пять областей, что и для системы ГПЦ-1–вода. Отличием является изменение цветности растворов с массовой долей полимера $\omega_2 > 0.45$. Наблюдаемый переход цветов красный ⟶ зеленый ⟶ фиолетовый может быть

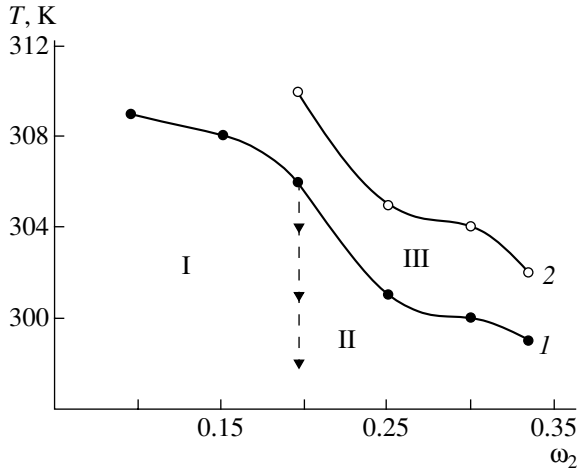


Рис. 4. Пограничные кривые системы ГПЦ-3–вода, определенные при $\dot{\gamma} = 0$ (*1*) и 12 $с^{-1}$ (*2*).

связан с уменьшением шага холестерической спирали при увеличении концентрации полимера в растворе. Следует отметить также, что для растворов ГПЦ-2 в отличие от растворов ГПЦ-1 кривая, разделяющая области II и IV, смещается в область меньших концентраций полимера при низких температурах.

В связи с тем, что ММ образца ГПЦ-3 почти на порядок больше ММ образцов ГПЦ-1 и ГПЦ-2, не удалось приготовить растворы ГПЦ-3 в широком диапазоне концентраций из-за ее плохой растворимости. На фазовой диаграмме (рис. 4) можно выделить три области: область изотропных растворов (I), область прозрачных анизотропных растворов (II) и область расслаивания при нагревании с выпадением анизотропного осадка белого цвета (III). Из сопоставления фазовых диаграмм, приведенных на рис. 2 и 4, следует, что увеличение ММ полимера приводит к смещению пограничной кривой, отвечающей образованию анизотропных ЖК-растворов в область меньших концентраций. Это согласуется с существующими теоретическими положениями. Так, согласно Флори [25], критическая концентрация полимера φ_2^*, выше которой наблюдается возникновение ЖК-порядка, связано с асимметрией макромолекул x соотношением $\varphi_2^* = \frac{8}{x}\left(1 - \frac{2}{x}\right)$, где x – отношение длины макромолекулы к ее диаметру. С повышением ММ полимера степень анизометрии макромолекулы возрастает, в результате чего уменьшается φ_2^*.

Для обеих систем деформирование приводит к увеличению температур расслаивания при нагревании и понижению температур перехода из области II в область III. С повышением скорости сдвига абсолютная величина ΔT растет для обоих переходов (ΔT – разность между температурами фазовых переходов в динамических и статических условиях) и достигает 7 K. Это явление может быть обусловлено разрушением зародышей новых фаз механическим полем, как это было обнаружено для ряда систем полимер–растворитель с аморфным и кристаллическим разделением фаз [23].

Авторы благодарят В.Г. Куличихина (ИНХС РАН) за предоставленные образцы гидроксипропилцеллюлозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Куличихин В.Г., Голова Л.К.* // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
2. *Gray D.G.* // J. Appl. Polym. Sci., Polym. Symp. 1983. V. 37. P. 179.
3. *Белоусов В.П., Панов М.Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983.
4. *Kagemoto A., Tada K., Baba Y., Fujishiro R.* // Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn. 1970. V. 13. P. 43.
5. *Nystrom B., Bergman R.* // Eur. Polym. J. 1978. V. 14. P. 431.
6. *Werbowyj R.S., Gray D.G.* // Macromolecules. 1980. V. 13. № 1. P. 69.
7. *Nishio Y., Chiba R., Miyashita Y., Oshima K., Miyajima T., Kimura N., Suzuki H.* // Polym. J. 2002. V. 34. № 3. P. 149.
8. *Fortin S., Charlet G.* // Macromolecules. 1989. V. 22. № 5. P. 2286.
9. *Werbowyj R.S., Gray D.G.* // Molec. Cryst. Liq. Cryst. 1976. V. 34. № 4. P. 97.
10. *Ryotarou C., Yoshiyuki N.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 5. P. 1706.
11. *Guido S.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 13. P. 4530.
12. *Fisher H., Murray M., Keller A., Odell J.A.* // J. Mater. Sci. 1995. V. 30. № 23. P. 4623.
13. *Furusawa K., Tagawa T.* // Colloid Polym. Sci. 1985. V. 263. № 5. P. 353.
14. *Suto S., Nishibory W., Kudo K., Karasawa M.* // J. Appl. Polym. Sci. 1989. V. 37. № 3. P. 737.
15. *Werbowyj R.S., Gray D.G.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1979. V. 20. № 1. P. 102.
16. *Lu X., Hu Z., Schwartz J.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 24. P. 9164.
17. *Bergman R., Sundelof Z.O.* // Eur. Polym. J. 1977. V. 13. P. 881.
18. *Тагер А.А., Сафронов А.П., Березюк Е.А., Галаев И.Ю.* // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32. № 8. С. 572.

19. *Taylor L.D., Cerankowski L.D.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1975. V. 13. № 11. P. 2551.

20. *Shimura K., White J.L., Feller J.F.* // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. № 7. P. 2165.

21. *Charlet G., Gray D.G.* // Macromolecules. 1987. V. 20. № 1. P. 33.

22. *Иоффе Б.В.* Рефрактометрические методы в химии. Л.: Химия, 1974.

23. *Вшивков С.А., Русинова Е.В.* Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2001.

24. *Папков С.П., Куличихин В.Г.* Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.

25. *Flory P.J.* // Proc. Roy. Soc. London. A. 1956. V. 234. № 1. P. 73.

Phase Diagrams of a Hydroxypropyl Cellulose–Water System under Static Conditions and in the Shear Field

S. A. Vshivkov and E. V. Rusinova

Ural state University,
pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia
e-mail: sergey.vshivkov@usu.ru

Abstract—Phase diagrams have been constructed for the hydroxypropyl cellulose–water system under static conditions and in the shear field by the cloud-point method and the transmitted polarized light intensity measurements. As the molecular mass of the polymer is increased, the curve delimiting isotropic and anisotropic solutions shifts to lower concentrations. Deformation causes changes in the phase transition temperatures of solutions both upon heating and cooling.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 8, с. 1596–1600

УДК 541.64:539.226:547.321

ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СОПОЛИМЕРА ПЕРФТОРВИНИЛОВОГО ЭФИРА С ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ В НАБУХШЕМ СОСТОЯНИИ

© 2007 г. С. Е. Бурмистров, И. А. Малышкина

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

Поступила в редакцию 20.12.2006 г.
Принята в печать 13.03.2007 г.

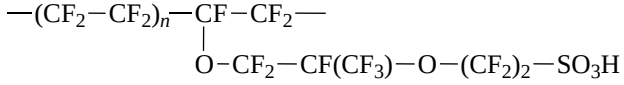
Изучены температурные и частотные зависимости диэлектрического импеданса образцов сополимера перфторвинилового эфира с тетрафторэтиленом. Измерены импедансные спектры набухших в воде пленок в частотном диапазоне 10^{-1}–10^{7} Гц при 213–278 K. Для анализа зависимостей импеданса сополимера от частоты предложена модель эквивалентных электрических цепей. Получены параметры модели и описано соответствие этих параметров эффектам в полимерной матрице, в частности, определена чистая омическая проводимость образца.

ВВЕДЕНИЕ

Топливные элементы в последнее время все глубже и шире входят в нашу жизнь. Они относятся к химическим источникам энергии, в которых энергия химических реакций непосредственно преобразуется в электрический ток. Одной из первых и самых близких к массовому внедрению областью применения топливных элементов являются источники электроэнергии для мобильных электронных устройств: в отличие от аккумуляторных батарей (вторичных источников энергии) они не требуют перезарядки.

Основная часть твердо-полимерного топливного элемента (**ТПТЭ**) – мембранно-электродный блок, состоящий из газодиффузионных слоев, катализаторов и полимерной мембраны в качестве электролита [1]. Это полимерные мембраны, имеющие в своем составе функциональные группы, способные к диссоциации с образованием ионов, направленное движение которых внутри структуры полимера обусловливает ионную проводимость. Принципиальное требование к мембранам, использующимся в качестве ТПТЭ, – высокая протонная проводимость выше 100 и ниже 0°C.

На протяжении длительного времени наиболее распространенными для применения в качестве твердых полимерных электролитов являются мембраны Nafion®, разработанные и производимые компанией E.I. du Pont de Nemours & Co. Полиэлектролитные мембраны такого типа обладают высокой протонной проводимостью, характеризуются хорошими термическими, химическими и механическими свойствами, которые наиболее важны для промышленного применения. Рабочий материал мембраны – пленка сополимера перфторвинилового эфира с тетрафторэтиленом общей формулы [2]



Эксперименты по малоугловому рентгеновскому рассеянию показали, что в мембране образуются богатые ионами области – кластеры, включенные в кристаллическую перфтороуглеродную матрицу [3–8]. Исследования этих же мембран методом токов термодеполяризации [4] выявили дипольную β-релаксацию, отвечающую вращению комплексов группа (SO_3^-)–вода на концах боковых цепей.

Известно [9], что структура воды, находящейся в полимере, определяется ее окружением. Справедливо и обратное утверждение: свойства и поведение полимеров (особенно полиэлектролитов) зависят от структуры и свойств содержащей-

E-mail: burmistr@polly.phys.msu.ru (Бурмистров Святослав Евгеньевич).

ся в них воды. В связи с этим несомненный интерес вызывает изучение процессов кристаллизации и плавления воды в присутствии полимера, а также изучение сопутствующих релаксационных процессов.

Привлекательность метода диэлектрической спектроскопии состоит в том, что ее удобно применять для установления прямой связи отклика реальной системы и идеализированной эквивалентной цепи, составленной из электрических элементов – идеальных резисторов и конденсаторов. Такой подход известен достаточно давно [10, 11], однако он пока не нашел широкого применения в исследованиях проводящих свойств полимеров.

Настоящая работа посвящена изучению процессов переноса заряда в набухших в воде пленках сополимера при 213–278 K. Ранее в работе [1] мы исследовали поведение подвижных заряженных частиц в этих пленках, определяли механизмы проводимости [5, 6], анализировали влияние температуры на активность носителей заряда в рамках формализма диэлектрической проницаемости и диэлектрического модуля. В настоящей работе исследовали пленки сополимера перфторвинилового эфира с тетрафторэтиленом в рамках формализма импеданса с использованием метода эквивалентных цепей, что дополняет предложенную ранее модель проводящих кластеров [1] и дает более ясную картину процессов, протекающих в системе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения эксперимента пленку сополимера (Nafion 115®) выдерживали в дистиллированной воде для набухания до равновесного состояния (толщина полученного образца 0.14 мм). Затем образец помещали между двумя позолоченными электродами диаметром 9 мм и проводили измерения импеданса Z в интервале частот 10^{-1}–10^7 Гц и температур 213–278 K с использованием спектрометра “Novocontrol” (concept 40), включающего в себя цифровой анализатор импеданса, систему измерения и систему стабилизации температуры.

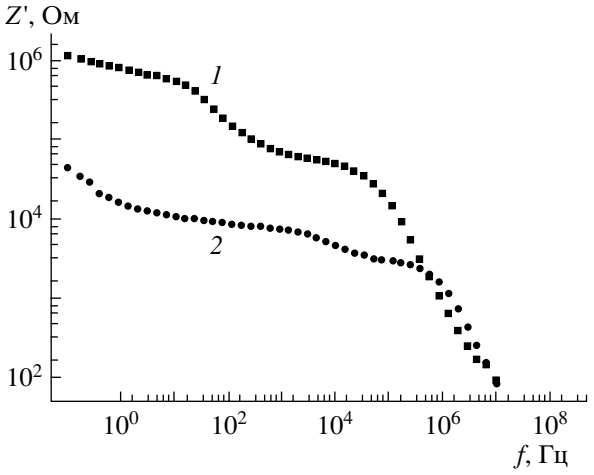


Рис. 1. Зависимость действительной части импеданса Z' от частоты f в логарифмическом масштабе для набухшей пленки соплимера при 213 (*1*) и 253 K (*2*).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Импеданс Z – комплексная величина, ее спектр определяется зависимостями мнимой и действительной частей от частоты $Z(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega)$.

На рис. 1 представлены зависимости действительной части Z' импеданса от частоты f в логарифмическом масштабе для набухшего образца сополимера при 213 и 253 K. На обеих кривых можно отметить по две ступени, которые отражают два релаксационных процесса. Как видно, при повышении температуры они сдвигаются в сторону больших частот, что связано с увеличением молекулярной подвижности при нагревании мембраны. Чтобы найти механизмы и параметры этих процессов, полезно использовать комплексные диаграммы $Z''(Z')$ (диаграммы Найквиста).

На рис. 2 показаны диаграммы Найквиста для 248 и 273 K. Кривую при 248 K можно условно разделить на три области – две полуокружности и прямая линия, а при 273 K наблюдается только одна область – прямолинейная. Полученные для разных температур зависимости между Z'', Z' и частотой f аппроксимировали эквивалентной схемой, показанной на рис. 3.

Соответствие элементов эквивалентной схемы и групп объектов в образце схематично изображено на рис. 4. Согласно модели проводящих кластеров [1], диэлектрический отклик в полимере формируется по двум механизмам: внутрикластерные движения протонов на высоких частотах

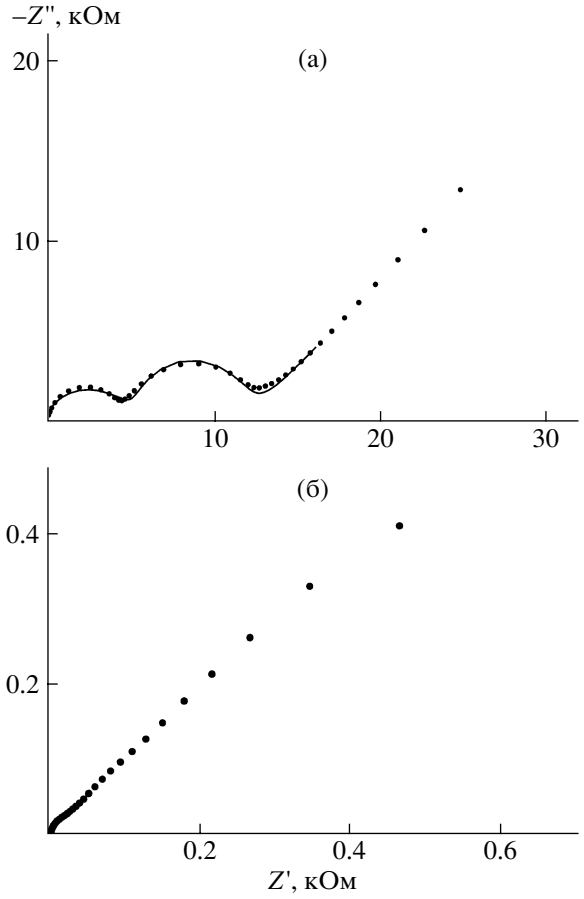


Рис. 2. Зависимость мнимой Z'' от действительной части импеданса Z' для набухшей пленки сополимера при 248 (а) и 273 K (б). Сплошная линия – расчетный спектр для эквивалентной схемы.

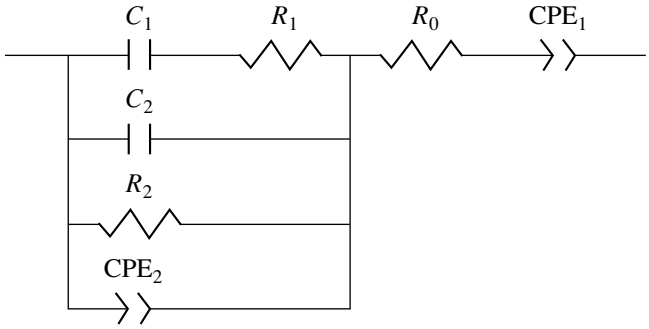


Рис. 3. Эквивалентная схема, используемая для интерпретации спектра сополимера на рис. 2. R_0, R_1 и R_2 – сопротивления, C_1 и C_2 – конденсаторы, CPE_1 и CPE_2 – элементы постоянной фазы. T = = 248 K. $C_1 = 1.46 \times 10^{-9}$ Ф, $R_1 = 1.11 \times 10^{-4}$ Ом, $C_2 = 3.78 \times 10^{-11}$ Ф, $R_2 = 1.28 \times 10^4$ Ом, $R_0 = 27$ Ом; $t = 1.88 \times 10^{-5}$ (CPE_1) и $t = 5.07 \times 10^{-7}$ (CPE_2), $P = 0.52$.

и межкластерные прыжки протонов на длинные расстояния на низких частотах. Таким образом, можно сопоставить элемент R_1 сопротивлению при движении протонов внутри проводящего кластера, а емкость C_1 – накоплению заряда на границах между проводящими кластерами и политетрафторэтиленом. Емкость C_2 представляет общую макроскопическую электроемкость образца, обусловленную политетрафторэтиленовым каркасом, а R_2 отражает сопротивление движению протонов на дальние расстояния, включая проводящие кластеры и переходы между ними. Элемент постоянной фазы CPE_1 (constant phase element) вместе с элементом R_0 моделируют переход мембрана–электрод.

Введение элементов CPE при описании экспериментальных данных представляет собой чисто формальную процедуру, поскольку физический смысл этого элемента, за исключением частных случаев, пока не ясен. Его введение служит скорее для упрощения расчетов, чем для понимания протекающих в образце процессов [12].

Импеданс элемента постоянной фазы CPE определяется выражением

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{t(i\omega)^P}, \qquad (1)$$

где t – коэффициент, P – параметр, принимающий значения от нуля до единицы. Приведенное выражение описывает прямолинейную часть зависимости $Z''(Z')$ и отражает процесс электродной поляризации или эффекты блокировки электродов. При $P = 1$ элемент CPE становится идентичным конденсатору, а параметр t играет роль величины емкости. В нашем случае для элемента CPE_1 параметр P соответствует тангенсу угла наклона прямолинейного участка годографа импеданса (см. рис. 2), равен 0.52 и не изменяется от температуры.

Для 248 K получили следующие параметры: $C_1 = 1.46 \times 10^{-9}$ Ф, $R_1 = 1.11 \times 10^{-4}$ Ом, $C_2 = 3.78 \times \times 10^{-11}$ Ф, $R_2 = 1.28 \times 10^4$ Ом; $R_0 = 27$ Ом. При повышении температуры радиусы полуокружностей стремятся к нулю (величины сопротивлений R_1 и R_2 уменьшаются), и в результате при 273 K мы наблюдаем только прямолинейный сегмент. Таким образом, ниже 273 K образец с электродами хорошо моделируется при помощи эквивалентной схемы, состоящей из нескольких элемен-

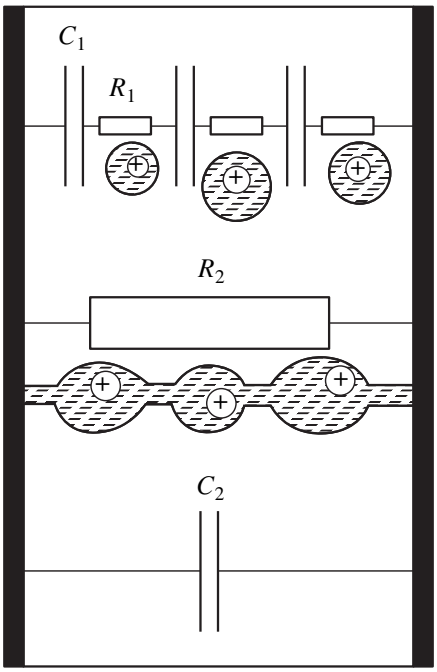


Рис. 4. Схематичное изображение соответствия элементов эквивалентной схемы процессам переноса и накопления заряда в образце пленки сополимера.

тов, каждый из которых отражает отдельный процесс в мембране [7, 8, 13].

Итак, согласно эквивалентной схеме (рис. 3), сопротивление движению ионов между кластерами на дальние расстояния представляется элементом R_2. Следовательно, используя величину этого сопротивления, с учетом толщины и площади пленки, несложно рассчитать проводимость. Зависимость проводимости σ от величины обратной температуры показана на рис. 5. Ее прямолинейный характер указывает на экспоненциальный рост проводимости, описываемый законом Аррениуса $\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-E_a/kT]$. Найденное значение энергии активации составило 0.67 эВ, что в пределах ошибки (10%) хорошо согласуется с величиной, полученной для рассматриваемого релаксационного процесса в рамках формализма диэлектрической проницаемости и диэлектрического модуля [1].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом импедансной спектроскопии исследованы набухшие в воде образцы сополимера перфторвинилового эфира с тетрафторэтиленом

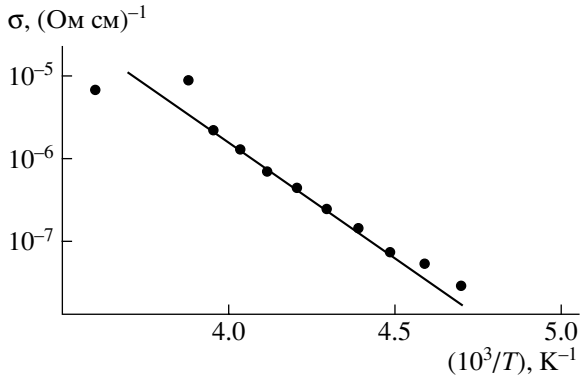


Рис. 5. Температурная зависимость проводимости σ для сополимера в аррениусовых координатах.

в диапазоне 213–278 K. Установлено, что в данном интервале температур комплексные диаграммы импеданса $Z''(Z')$ представляют собой две полуокружности и прямолинейный участок. Полученные зависимости хорошо аппроксимируются эквивалентной схемой, состоящей из комбинации параллельного и последовательного соединения резисторов (R_1, R_2, R_0), конденсаторов (C_1, C_2) и элементов постоянной фазы (CPE_1, CPE_2). Предложено соответствие элементов эквивалентной схемы группам объектов в образце. Для элемента R_2, соответствующего сопротивлению межкластерному движению протонов, рассчитана температурная зависимость проводимости. Энергия активации процесса 0.67 эВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тимонов А.М.* // Соросовский образоват. журн. 2000. Т. 6. № 8. С. 69.
2. *Mauritz K., Moore R.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 10. P. 4535.
3. *Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. № 11. P. 1687.
4. *Yeo S.C., Eisenberg A.* // J. Appl. Polym. Sci. 1977. V. 21. № 4. P. 875.
5. *Гаврилова Н.Д., Махаева Е.Е., Малышкина И.А., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 12. С. 2113.
6. *Малышкина И.А., Махаева Е.Е., Гаврилова Н.Д., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 3. С. 482.
7. *Albery W.J., Mount A.R.* // J. Electroanal. Chem. 1995. V. 388. № 1–2. P. 1.

8. *Hasbach A., Retter U., Siegler K., Kautek W.* // J. Electroanal. Chem. 2004. V. 561. № 1. P. 29.

9. *Габуда С.П.* Связанная вода. Новосибирск: Наука, 1982.

10. *Macdonald J.R.* Impedance Spectroscopy. New York: Wiley, 1987.

11. *Archer W.I., Armstrong R.D.* // Electrochemistry. 1980. V. 7. № 2. P. 157.

12. *Kochowski S., Nitsch K.* // Thin Solid Films. 2002. V. 415. № 1–2. P. 133.

13. *Hurt R.L., Macdonald J.R.* // Solid State Ionics. 1986. V. 20. № 2. P. 111.

Electrochemical Impedance Spectroscopic Study of Perfluorovinyl Ether Copolymer with Tetrafluoroethylene in the Swollen State

S. E. Burmistrov and I. A. Malyshkina

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

Abstract—The temperature and frequency dependences of the dielectric impedance of the perfluorovinyl ether copolymer with tetrafluoroethylene have been studied. The impedance spectra of the films swollen in water have been measured in the frequency range of 10^{-1}–10^{7} Hz at 213–278 K. The model of equivalent electric chains has been suggested for the analysis of the frequency dependence of dielectric impedance. The parameters of this model have been calculated. The correlation of these parameters with effects in a polymer matrix is described. Specifically, the pure ohmic conductivity is determined for the copolymer under study.

Высокомолекулярные соединения
Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 9, с. 1605

ПЕРСОНАЛИИ

ИВАН МИХАЙЛОВИЧ ПАПИСОВ
(К 70-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)

10 мая 2007 г. исполнилось 70 лет известному ученому-полимерщику, заведующему кафедрой химии и декану Естественнонаучного факультета Московского автомобильно-дорожного института (государственного технического университета), заслуженному деятелю науки РФ, доктору химических наук, профессору Ивану Михайловичу Паписову.

И.М. Паписов в 1960 г. окончил химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, защитив дипломную работу, а затем и кандидатскую диссертацию (1964 г.) под руководством академика В.А. Каргина и В.А. Кабанова. Докторскую диссертацию Иван Михайлович защитил в 1975 г. и до 1980 г. работал на кафедре высокомолекулярных соединений МГУ им. М.В. Ломоносова. С 1980 г. по настоящее время он работает в МАДИ (ГТУ).

Фундаментальные исследования И.М. Паписова широко известны в России и за рубежом. Он внес основополагающий вклад в разработку теоретических основ твердофазной полимеризации, интерполимерных взаимодействий, матричных и псевдоматричных процессов синтеза интерполимерных комплексов и нанокомпозитов, впервые обнаружил и теоретически обосновал высокую избирательность неспецифических кооперативных взаимодействий между макромолекулами и между макромолекулами с наночастицами, а также способность макромолекулярных систем к самоорганизации по принципу "все или ничего". Работа в области поликомплексов и матричных полиреакций увенчалась разработкой целой гаммы высокоэффективных реагентов, предназначенных для борьбы с ветровой и водной эрозией почвы, пылеподавления, укрепления откосов дорог и других инженерных сооружений, укрепления грунта, сгущения суспензий и т.п. Один из этих реагентов был успешно использован для предотвращения распространения радиоактивного заражения в зоне аварии на Чернобыльской АЭС, где И.М. Паписов лично принимал участие в испытаниях реагента и обучении персонала его применению. И.М. Паписовым опубликовано более 200 научных трудов.

Много сил Иван Михайлович отдает педагогической деятельности и воспитанию молодых ученых. Под его руководством подготовлено и защищено 18 кандидатских и 2 докторские диссертации.

И.М. Паписов является членом научных советов РАН по высокомолекулярным соединениям, коллоидной химии и физико-химической механике. С 1979 по 1987 г. он был титулярным членом Комиссии по номенклатуре макромолекул ИЮПАК, а затем – ее ассоциированным членом и консультантом. При его активном участии разработаны основные документы по номенклатуре и терминологии, используемые в большинстве стран мира при преподавании полимерных дисциплин, издании научных журналов, учебников, монографий.

И.М. Паписов – член редколлегии нашего журнала, с которым он начал активно сотрудничать с 1967 г. в качестве одного из научных редакторов.

Редколлегия и редакция журнала "Высокомолекулярные соединения" поздравляют Ивана Михайловича с юбилеем и желают ему здоровья и новых творческих успехов.

E-mail: papisov@chem.madi.ru (Паписов Иван Михайлович).

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 9, с. 1606–1620

УДК 541.64:541.952:547.538.141

КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ АЗЕОТРОПНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И *н*-БУТИЛАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ *трет*-БУТИЛДИТИОБЕНЗОАТА[1]

© 2007 г. Е. В. Черникова, А. В. Морозов, М. Б. Казиев, Е. С. Гарина, В. Б. Голубев

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

Поступила в редакцию 26.09.2006 г.
Принята в печать 26.01.2007 г.

Изучена радикальная азеотропная сополимеризация стирола и *н*-бутилакрилата в массе при 90°C в присутствии *трет*-бутилдитиобензоата и сополи(стирол-*н*-бутилакрилат)дитиобензоата в качестве агентов обратимой передачи цепи. Показано, что низкомолекулярный и высокомолекулярные агенты обратимой передачи цепи позволяют эффективно контролировать молекулярно-массовые характеристики сополимеров. Для всех исследованных систем молекулярная масса линейно растет с конверсией; образующиеся сополимеры характеризуются низкими значениями коэффициентов полидисперсности. При использовании в качестве полимерных агентов обратимой передачи цепи полистиролдитиобензоата и полибутилакрилатдитиобензоата в азеотропной сополимеризации стирола с *н*-бутилакрилатом были получены диблок-сополимеры с контролируемой длиной блоков. Методом ЭПР установлено, что при азеотропной сополимеризации стирола и *н*-бутилакрилата в присутствии *трет*-бутилдитиобензоата и сополимерного агента обратимой передачи цепи образуются радикальные интермедиаты; изучена кинетика их образования. Обнаружено, что скорость азеотропной сополимеризации в присутствии низко- и высокомолекулярного агентов обратимой передачи цепи понижается при увеличении их концентрации. Предложено объяснение наблюдаемых закономерностей.

ВВЕДЕНИЕ

Решение проблемы эффективного контроля молекулярно-массовых характеристик полимеров в радикальной полимеризации – одна из важнейших задач химии полимеризационных процессов. Наиболее перспективным способом ее решения в настоящее время является реализация процессов в режиме псевдоживой полимеризации. В данном случае создаются условия, при которых необратимый процесс гибели радикалов роста заменяется обратимыми реакциями обрыва или передачи цепи, и полимерная цепь растет на протяжении всего времени проведения полимеризации. В настоящее время разработаны различные способы осуществления этих процессов. При гомополимеризации указанными методами удается получать полимеры с заданной ММ и узким ММР; при сополимеризации к этому добавляется возможность управления строением макромолекул, т.е. получение композиционно однородных сополимеров с различной структурой, в том числе – блок-сополимеров и градиентных сополимеров [1].

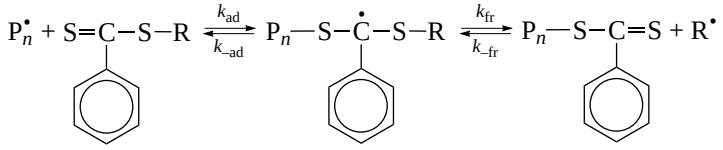
Одним из новых методов контролируемой радикальной полимеризации является радикальная полимеризация в присутствии агентов обратимой передачи цепи (**ОПЦ**) [2]. Механизм ОПЦ-гомополимеризации был подробно рассмотрен в работе [3]. В настоящее время в литературе описано много примеров использования ОПЦ-гомополимеризации для контролируемого синтеза полимеров и установлены его основные кинетические закономерности. При этом теоретическое осмысление механизма ОПЦ-полимеризации заметно отстает от разработки методов и анализа условий ее практического осуществления. Следует отме-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-33069).

E-mail: chernikova_elena@mail.ru (Черникова Елена Вячеславовна).

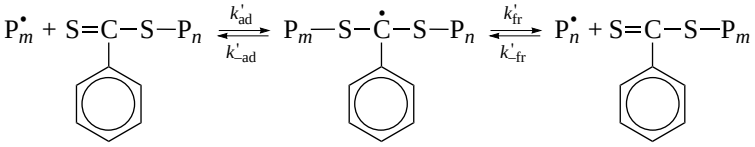
тить, что кинетический анализ общей схемы ОПЦ-гомополимеризации очень сложен. Если в обычной радикальной гомополимеризации кинетическая схема включает не более семи элементарных реакций, то в присутствии агентов обратимой передачи цепи количество элементарных реакций – свыше 30.

Подбор оптимальных ОПЦ-агентов и условий проведения процесса остается во многом чисто эмпирическим, поскольку полной картины механизма процесса и надежных количественных данных о значениях кинетических констант элементарных реакций и констант равновесия (реакции (I) и (II)) до настоящего времени очень мало.



(I)

Int-1



(II)

Int-2

Отметим, что применительно к процессам бинарной ОПЦ-сополимеризации в элементарных реакциях обратимой передачи цепи участвуют макрорадикалы, содержащие концевые звенья мономеров обоих типов. Таким образом, количество элементарных реакций возрастает по меньшей мере в 3 раза. Если учесть тот факт, что скорости присоединения макрорадикала к ОПЦ-агенту и фрагментации образующегося интермедиата могут сильно различаться для разных мономеров, становится ясным, что механизм и кинетическое описание ОПЦ-сополимеризации заметно усложнится по сравнению с ОПЦ-гомополимеризацией.

Механизм ОПЦ-сополимеризации в литературе практически не описан. В работе [4] была изучена сополимеризация различных мономерных пар (метилметакрилат–стирол, метилакрилат–стирол и метилметакрилат–*н*-бутилакрилат) на начальных конверсиях в присутствии кумилдитиобензоата. Авторы проанализировали состав образующихся сополимеров, определили константы сополимеризации и смоделировали изменение состава сополимера при изменении концентрации ОПЦ-агента. Оказалось, что в исследованных системах мольная доля более активного мономера в сополимере несколько выше по сравнению с сополимером, полученным в отсутствие ОПЦ-агента. На основании результатов моделирования авторы предположили, что концентрация макрорадикалов и состав сополимера может меняться при введении ОПЦ-агента за счет появления в системе дополнительных реакций, связанных с образованием интермедиата. Важно отметить, что эти выводы касаются главным образом образования интермедиата Int-1 (реакция (I)), в то время как образование интермедиата Int-2 (реакция (II)) заметно не влияет на состав сополимера. До сих пор ни для одного из указанных выше мономеров не удалось прямо наблюдать образования интермедиата Int-1 при полимеризации в присутствии кумилдитиобензоата, хотя из результатов квантово-химических расчетов следует, что он более стабилен, чем интермедиат Int-2 [5].

Простейшей и поэтому наиболее удобной моделью для начала исследования кинетики и механизма ОПЦ-сополимеризации являются системы, имеющие азеотропный состав, поскольку именно в таких условиях можно наиболее точно оценить влияние ОПЦ-агента на процесс сополимеризации.

Настоящая работа посвящена изучению азеотропной сополимеризации стирола и *н*-бутилак-

рилата в присутствии *трет*-бутилдитиобензоата. Гомополимеризация обоих мономеров с участием данного ОПЦ-агента, как и классическая радикальная сополимеризация этой сомономерной пары, подробно описаны в литературе [6–11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол и *н*-бутилакрилат (**БА**) перед использованием перегоняли в вакууме. ДАК перекристаллизовывали из метанола. *трет*-Бутилдитиобензоат (**ТБТБ**) получали согласно методике [6].

Для синтеза поли(стирол–БА)дитиобензоата (**ПАТБ**) готовили раствор ДАК (10^{-2} моль/л) и ТБТБ (10^{-1} моль/л) в 20 мл смеси свежеперегнанных мономеров – стирола и БА (мольное соотношение 87 : 13). Реакционную смесь заливали в ампулу, дегазировали путем замораживания–размораживания смеси до остаточного давления ~5 × $\times 10^{-3}$ мм рт. ст. и ампулу отпаивали. Образец помещали в термостат при 90°C, полимеризацию проводили в течение 2.5 ч. Затем ампулу вынимали из термостата, быстро охлаждали в жидком азоте, вскрывали и высаждали при перемешивании в 15-кратный избыток метанола. Полученный полимер отфильтровывали, промывали холодным метанолом и сушили в вакууме. По данным ГПХ значения M_n = 1750, M_w/M_n = 1.17.

Синтез полистиролдитиобензоата (**ПСТБ**) осуществляли следующим образом: готовили раствор ДАК (10^{-2} моль/л) и ТБТБ (10^{-1} моль/л) в 20 мл свежеперегнанного стирола. Смесь заливали в ампулу, дегазировали и ампулу отпаивали. Полимеризацию проводили при 80°C в течение 2 ч. Выделение полимера проводили, как описано выше. M_n = 1500, M_w/M_n = 1.18 (ГПХ).

Для синтеза поли(*н*-бутилакрилат)дитиобензоата (**ПБАТБ**) в ампуле готовили раствор ДАК (10^{-3} моль/л) и ТБТБ (10^{-1} моль/л) в 20 мл свежеперегнанного БА. Полимеризацию осуществляли при 90°C в течение 3 ч. Ампулу вынимали из термостата, охлаждали в жидком азоте, вскрывали и отгоняли мономер при пониженном давлении. Полученный полимер растворяли в 10-кратном избытке бензола и лиофильно сушили в вакууме. M_n = 700, M_w/M_n = 1.13 (ГПХ).

Образцы для полимеризации готовили растворением рассчитанного количества ДАК в азеотропной смеси дважды перегнанных мономеров (стирол : БА = 87 : 13 мол. %). В отдельный сосуд помещали навеску ОПЦ-агента (ТБТБ, ПАТБ, ПСТБ или ПБАТБ) и приливали необходимое количество раствора ДАК в смеси сомономеров. Растворы с различными концентрациями ОПЦ-агентов готовили путем последовательного разбавления исходной реакционной смеси стирол–БА–ОПЦ-агент–ДАК раствором ДАК в смеси стирол–БА. Растворы заливали в ампулы; после дегазации путем повторения циклов замораживания–размораживания ампулы отпаивали. Полимеризацию проводили при 90°C. Полимеры выделяли лиофильным высушиванием из бензола; конверсию определяли гравиметрически.

Кинетику полимеризации исследовали калориметрическим методом на дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1а в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения в изотермических условиях при 90°C. Из калориметрических данных рассчитывали кинетические параметры сополимеризации с помощью программ, разработанных на кафедре высокомолекулярных соединений МГУ им. М.В. Ломоносова. В расчетах использовали значение энтальпии полимеризации ΔH = –67 и –75 кДж/моль для стирола и БА соответственно; средний тепловой эффект реакции перекрестного роста принимали равным 72 кДж/моль [12].

Молекулярно-массовые характеристики образцов полимеров определяли методом ГПХ в ТГФ при 35°C на жидкостном хроматографе "Waters" с рефрактометрическим детектором и колонками, наполненными ультрастирагелем с размером пор 10^3, 10^5 Å и линейной колонкой. Хроматограммы обрабатывали на интеграторе "Data Module-730" с использованием калибровки по ПС-стандартам.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1307. Термостатирование образцов проводили, пропуская воздух, нагретый до 90°C, по тефлоновой трубке, проходящей через резонатор. Температуру контролировали в точке расположения образца. Количество радикалов определяли двойным интегрированием по программе EPR (версия 2.3). Стандартом служил калиброванный образец сахарного угля, содержащий 6×10^{15} спин.

Спектры ПМР снимали в 10%-ных растворах сополимеров в $CDCl_3$ в Университете имени Пьера

и Марии Кюри (Париж, Франция) на спектрометре "Bruker DRX-200" с рабочей частотой 200 МГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярно-массовые характеристики полимеров

Азеотропная сополимеризация стирола и БА в присутствии ТБТБ. Ранее было показано, что ТБТБ является эффективным ОПЦ-агентом в гомополимеризации БА [6] и стирола [7], т.е. в его присутствии удается получать гомополимеры с заданной ММ и узким ММР. В указанных системах исходный ТБТБ полностью расходуется на начальных конверсиях, при этом концентрация "живых" цепей становится постоянной и практически равной концентрации введенного ОПЦ-агента. Для такого случая теоретическая среднечисленная молекулярная масса гомополимеров, образующихся в ходе полимеризации, описывается уравнением [3]

$$M_n^{\text{теор}} = M_{\text{ОПЦ}} + \frac{q[\text{M}]_0}{[\text{ОПЦ}]_0 + [\text{ДАК}]_0(1 - e^{-k_и t})} M_{\text{M}}, \quad (1)$$

где $M_{\text{ОПЦ}}$, M_{M} – молекулярные массы ОПЦ-агента и мономера, $[\text{M}]_0$, $[\text{ОПЦ}]_0$ и $[\text{ДАК}]_0$ – начальные концентрации мономера, ОПЦ-агента и инициатора соответственно, $k_и$ – константа распада ДАК, t – время полимеризации.

Если речь идет о бинарной сополимеризации, то уравнение (1) усложняется за счет участия в процессе полимеризации двух мономеров. Иными словами, в общем случае необходимо учитывать изменение состава сомономерной смеси с увеличением конверсии. Если при азеотропной ОПЦ-сополимеризации, как и в случае классической радикальной сополимеризации, состав сомономерной смеси сохраняется постоянным в ходе процесса, то уравнение (1) можно представить в виде

$$M_n^{\text{теор}} = M_{\text{ОПЦ}} + \frac{q(f_1[\text{M}]_{1,0} + f_2[\text{M}]_{2,0})}{[\text{ОПЦ}]_0 + [\text{ДАК}]_0(1 - e^{-k_и t})}(f_1 M_{\text{M},1} + f_2 M_{\text{M},2}), \quad (2)$$

где $[\text{M}]_{1,0}$ и $[\text{M}]_{2,0}$ – начальные концентрации мономеров M_1 и M_2, а f_1 и f_2 – их мольные доли.

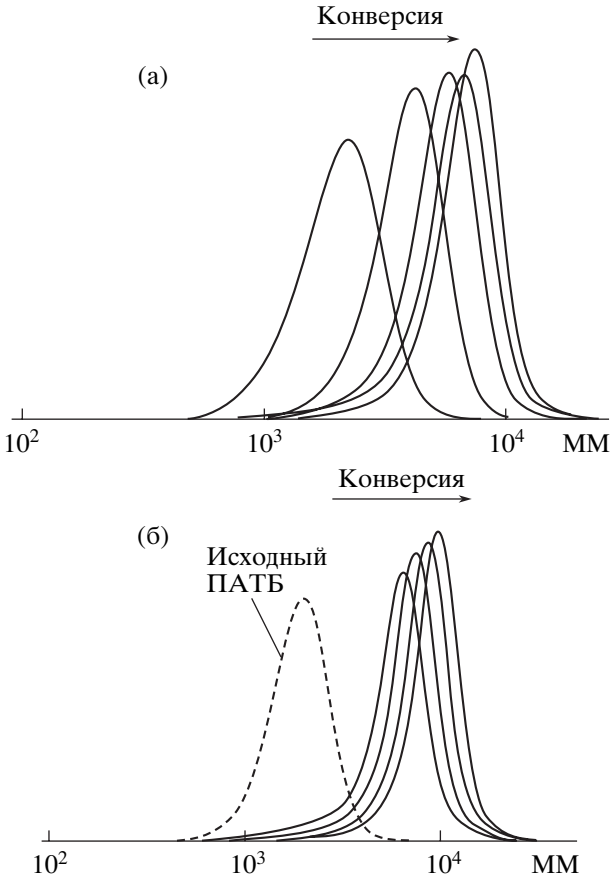


Рис. 1. Нормированные к единичной площади ГПХ-кривые сополимеров, полученных при азеотропной сополимеризации стирола и БА в присутствии ТБТБ (а) и ПАТБ (б). $[\text{ТБТБ}]_0 = [\text{ПАТБ}]_0 = 10^{-1}$, $[\text{ДАК}]_0 = 10^{-2}$ моль/л. 90°C.

В настоящей работе исследованы состав и молекулярно-массовые характеристики сополимеров, синтезированных в ходе азеотропной сополимеризации трех систем с концентрацией компонентов $[\text{ТБТБ}]_0 = [\text{ДАК}]_0 = 10^{-3}$ моль/л, $[\text{ТБТБ}]_0 = 10^{-2}$, $[\text{ДАК}]_0 = 10^{-3}$ моль/л и $[\text{ТБТБ}]_0 = 10^{-1}$, $[\text{ДАК}]_0 = 10^{-2}$ моль/л.

На рис. 1а представлены типичные кривые ГПХ полученных сополимеров, нормированные к единичной площади. Видно, что с ростом конверсии унимодальные кривые последовательно сдвигаются в область высоких ММ.

Зависимости среднечисленной молекулярной массы M_n от конверсии для сополимеров, полученных в исследованных системах, приведены на рис. 2а. Как мы и ожидали, M_n сополимеров повышается по ходу процесса, и во всем интервале изученных конверсий экспериментальные данные удо-

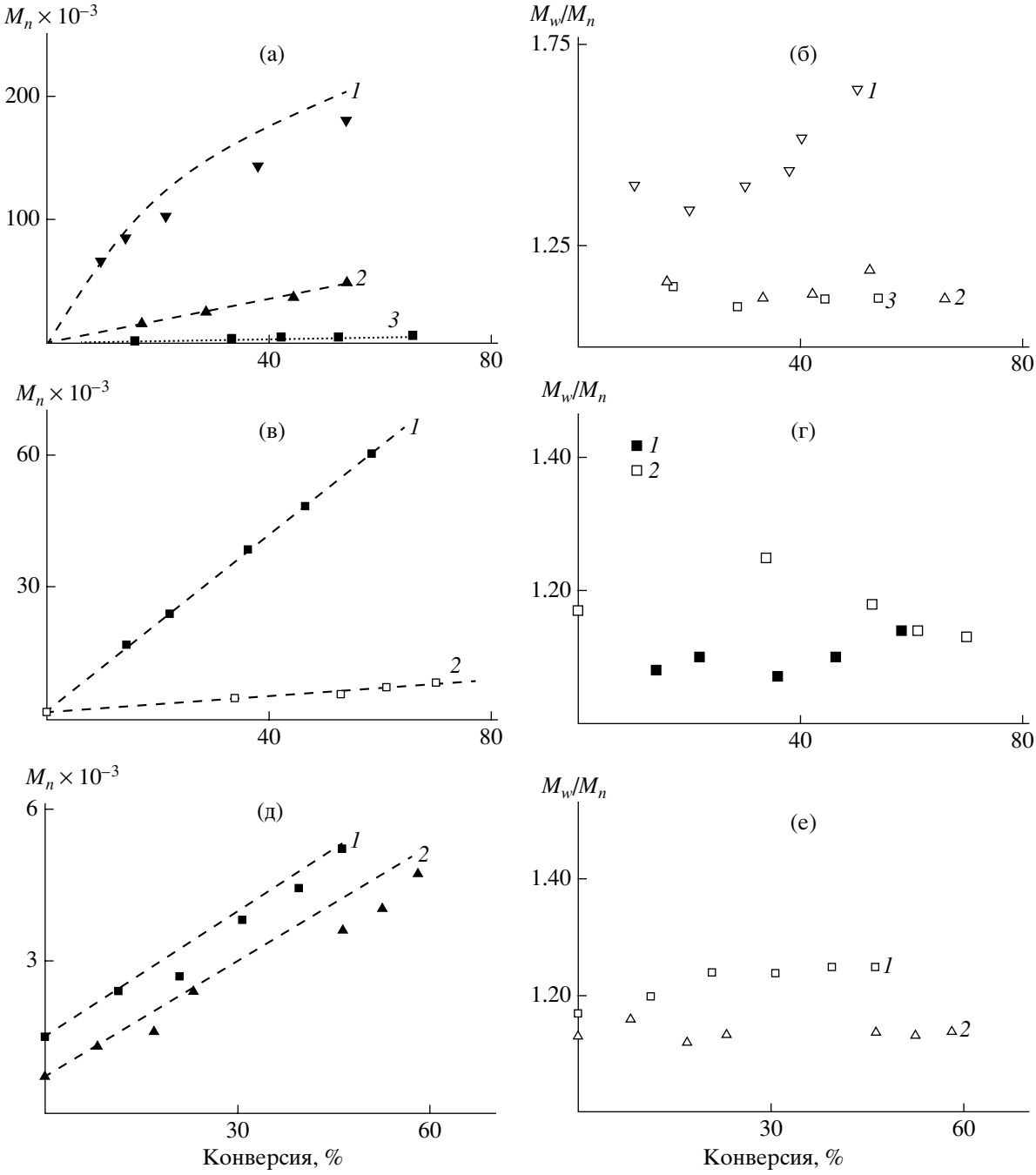


Рис. 2. Зависимость M_n (а, в, д) и M_w/M_n (б, г, е) от конверсии сополимеров, полученных при азеотропной сополимеризации стирола и БА при 90°C в присутствии ТБТБ (а, б), ПАТБ (в, г) и ПСТБ и ПБАТБ (д, е). а, б: *1* – $[ТБТБ]_0 = 10^{-3}$, $[ДАК]_0 = 10^{-3}$, *2* – $[ТБТБ]_0 = 10^{-2}$, $[ДАК]_0 = 10^{-3}$, *3* – $[ТБТБ]_0 = 10^{-1}$, $[ДАК]_0 = 10^{-2}$ моль/л; в, г: *1* – $[ПАТБ]_0 = 10^{-2}$, $[ДАК]_0 = 10^{-3}$, *2* – $[ПАТБ]_0 = 10^{-1}$, $[ДАК]_0 = 10^{-2}$ моль/л; д, е: *1* – $[ПСТБ]_0 = 10^{-1}$, $[ДАК]_0 = 10^{-2}$, *2* – $[ПБАТБ]_0 = 10^{-1}$, $[ДАК]_0 = 10^{-2}$ моль/л. а, в, д: пунктирные линии – расчет по уравнению (2).

влетворительно описываются теоретическими зависимостями, рассчитанными по уравнению (2).

Из рис. 2б видно, что сополимеры, образующиеся при малом относительном количестве инициатора ($[ДАК]_0 : [ТБТБ]_0 = 0.1$), характеризуются низкими значениями коэффициентов полидисперсности (1.10–1.17). При увеличении относительного количества инициатора ($[ДАК]_0 : [ТБТБ]_0 = 1$) полидисперсность возрас-

тает до 1.4–1.6. Полученный результат обусловлен, как мы показали ранее [3], тем, что с увеличением отношения $[ДАК]_0 : [ТБТБ]_0$ доля "живых" цепей уменьшается, и процесс все сильнее приближается к обычной радикальной полимеризации.

Приведенные данные однозначно свидетельствуют о том, что процесс азеотропной ОПЦ-сополимеризации стирола и БА, как и гомополимеризации этих мономеров в присутствии ТБТБ, происходит по псевдоживому механизму.

Азеотропная сополимеризация стирола и БА в присутствии полимерных ОПЦ-агентов. После того, как исходный низкомолекулярный ОПЦ-агент полностью израсходуется, "живой" механизм сополимеризации в присутствии радикального инициатора должен обеспечиваться сополимером, который содержит концевую дитиобензоатную группу и является полимерным ОПЦ-агентом. Такой сополимер, выделенный на начальных конверсиях, был добавлен к новой порции сомономеров и инициатора. В этом случае также удалось эффективно контролировать ММ-характеристики сополимеров.

Как следует из рис. 1б, хроматограммы вновь образующихся сополимеров являются унимодальными и последовательно сдвигаются в область высоких ММ с увеличением конверсии.

На рис. 2в представлены зависимости M_n от конверсии для сополимеров, полученных в присутствии сополимерного ОПЦ-агента, а именно – ПАТБ. Видно, что M_n в исследованных системах линейно растет с конверсией, и экспериментальные данные удовлетворительно описываются теоретическими зависимостями, рассчитанными по уравнению (2). Сополимеры, полученные в указанных системах, как и ожидалось, характеризуются низкими значениями коэффициентов полидисперсности: $M_w/M_n \sim 1.1–1.2$ (рис. 2г), и, как будет представлено ниже, имеют азеотропный состав.

Приведенные результаты показывают, что, как и в случае гомополимеризации стирола и БА [6, 7], полимерные ОПЦ-агенты остаются также эффективными и в азеотропной сополимеризации этих мономеров. Естественно ожидать, что в качестве полимерных агентов обратимой передачи цепи могут быть использованы не только сополимерный ПАТБ, но и гомополимерные ОПЦ-агенты – ПСТБ и ПБАТБ, полученные гомополимеризацией стирола и БА соответственно в присутствии ТБТБ. Данное предположение полностью подтвердилось: и в этих случаях значения M_n сополимеров линейно увеличиваются с конверсией, а синтезированные продукты характеризуются узким ММР (рис. 2д, 2е). В каждой из указанных систем образуются диблок-сополимеры, в которых первый блок представляет собой гомополимер (от исходного полимерного ОПЦ-агента), а второй – "нарастающий" сополимер стирола и БА, имеющий азеотропный состав.

Таким образом, низкомолекулярный ТБТБ и полимеры, полученные с его участием (ПАТБ, ПСТБ и ПБАТБ), являются эффективными ОПЦ-агентами в псевдоживой сополимеризации стирола и БА.

Радикальные интермедиаты в ОПЦ-сополимеризации

Радикальные интермедиаты, образующиеся при сополимеризации в присутствии ТБТБ. Ранее было показано [13], что в ходе гомополимеризации стирола и БА в присутствии ТБТБ методом ЭПР можно прямо наблюдать радикальные интермедиаты Int-1 и Int-2 (реакции (I) и (II)). Естественно было ожидать, что и в ходе сополимеризации названных мономеров в присутствии ТБТБ методом ЭПР будет фиксироваться образование тех же интермедиатов.

Мы изучили образование радикальных интермедиатов при азеотропной сополимеризации стирола и БА в присутствии ТБТБ. Следует отметить, что в этих экспериментах использованы существенно более высокие концентрации ДАК и ТБТБ, чем в предыдущих опытах. При нагревании до 90°C реакционной смеси уже в первые секунды появляется сложный мультиплетный спектр ЭПР, приведенный на рис. 3а. Спектр состоит из четырех основных компонент сверхтонкой структуры с соотношением интенсивности 1 : 3 : 3 : 1, расщепленных в свою очередь не менее чем на 14 компонент каждая. Как было показано ранее, полученный спектр отвечает интермедиату Int-1, образующемуся по реакции радикала роста с ТБТБ [6, 13]. Сверхтонкая структура этого спектра ЭПР в первую очередь определяется взаимодействием неспаренного электрона с

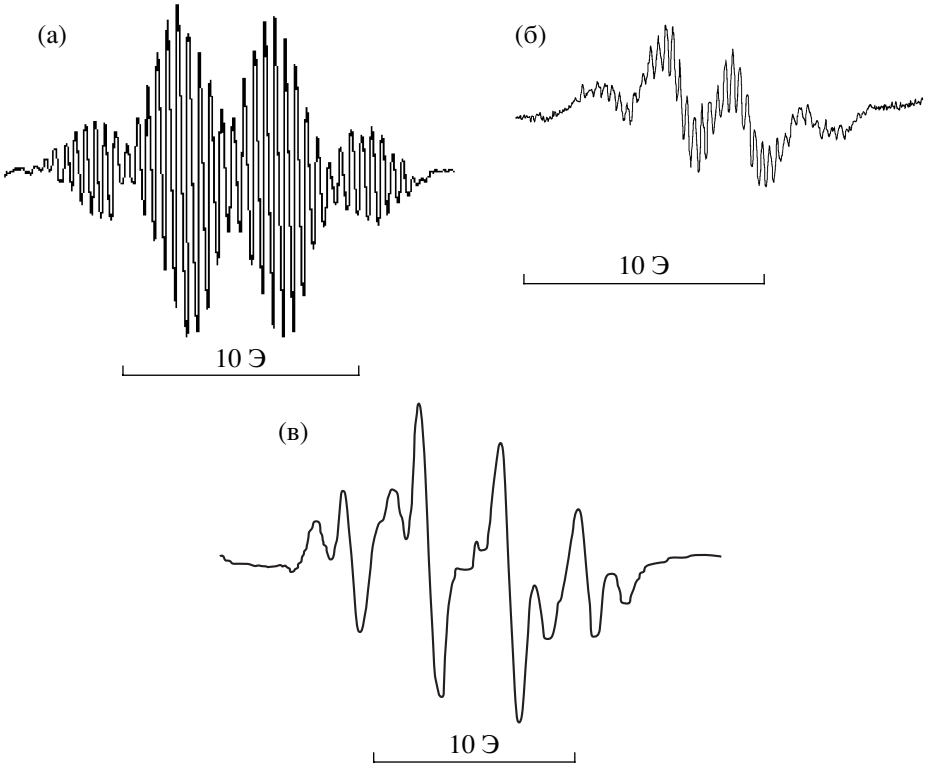


Рис. 3. Спектры ЭПР, наблюдаемые при азеотропной сополимеризации стирола и БА в присутствии ТБТБ при 90°С и времени полимеризации 3 мин (а), 30 мин (б) и 90 мин (в). $[ТБТБ]_0 = 1.3$, $[ДАК]_0 = 0.2$ моль/л.

протонами бензольного кольца. Кроме того, вклад в сверхтонкую структуру спектра дают протоны уходящей *трет*-бутильной группы. Протоны полимерного заместителя в спектре не проявляются, поэтому различить природу концевого звена в полимерном заместителе Int-1 по спектрам ЭПР, к сожалению, невозможно [13].

По ходу процесса спектр ЭПР деформируется (рис. 3б): компоненты убывающего по интенсивности спектра интермедиата Int-1 накладываются на растущий более широкий (в основном также четырехкомпонентный) спектр, который затем становится единственным (рис. 3в). Данный спектр отвечает радикальному интермедиату Int-2, в структуре которого уже нет уходящей *трет*-бутильной группы, но есть два полимерных заместителя, и спектр определяется только сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с протонами бензольного кольца [13].

Различие в виде спектров интермедиатов Int-1 и Int-2 позволило разделить сигналы, отвечающие этим интермедиатам [13], и определить изменение концентрации каждого из них в ходе процесса. На рис. 4а приведены кинетические кривые изменения суммарной концентрации интермедиатов, образующихся в ходе сополимеризации при различных значениях концентраций ДАК и ТБТБ. Видно, что суммарная концентрация интермедиатов достигает своего максимального значения в первые 3–10 мин полимеризации, затем медленно понижается в ходе процесса; увеличение концентрации ТБТБ приводит к повышению суммарной концентрации интермедиатов. Интересно отметить тот факт, что при уменьшении концентрации ДАК в ходе эксперимента более чем на порядок ($\tau_{1/2}$ ~ 20 мин при 90°С [12]) концентрация интермедиатов уменьшается всего в 2–3 раза. На рис. 4б видно, что концентрация интермедиата Int-1 достигает своего максимального значения в первые минуты нагревания, после чего резко падает, в то же время в системе появляется интермедиат Int-2, концентрация которого вначале растет, а затем выходит на стационарное значение. Оказалось, что чем выше начальная концентрация ТБТБ, тем дольше наблюдается в системе интермедиат Int-1.

Исследования, проведенные нами ранее [6, 13], показали, что при гомополимеризации БА концен-

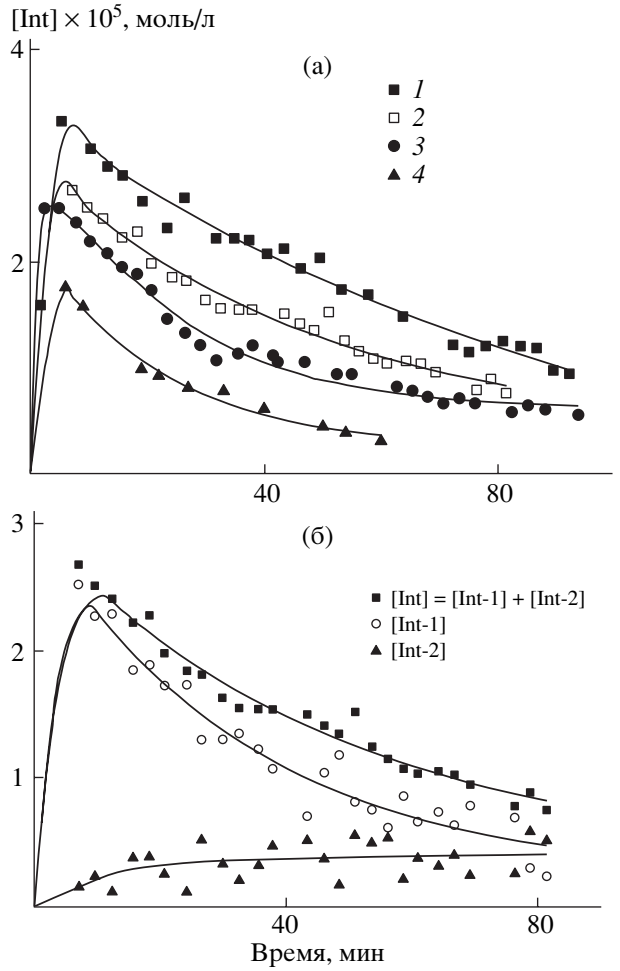


Рис. 4. Кинетические кривые изменения суммарной концентрации интермедиатов (а) и концентраций интермедиатов Int-1 и Int-2 (б), образующихся в модельных системах при азеотропной сополимеризации стирола и БА в присутствии ТБТБ при 90°C. а: $[ТБТБ]_0$ = 1.30 (*1*), 0.87 (*2*), 0.66 (*3*) и 0.40 моль/л (*4*); $[ДАК]_0$ = 0.20 (*1*), 0.23 (*2*) 0.25 (*3*) и 0.28 моль/л (*4*); б: $[ДАК]_0$ = = 0.23, $[ТБТБ]_0$ = 0.87 моль/л.

трацию радикальных интермедиатов ~10^{-5} моль/л удается наблюдать при $[ДАК]_0$ = 0.05 и $[ТБТБ]_0$ = = 0.3 моль/л, но при гомополимеризации стирола та же концентрация интермедиатов достигается при существенно более высоких концентрациях компонентов: $[ДАК]_0$ = 0.3 и $[ТБТБ]_0$ = 0.6 моль/л. При азеотропной сополимеризации стирола и БА концентрация интермедиатов оказывается в ~3 раза выше, чем при гомополимеризации стирола, но заметно ниже, чем при гомополимеризации БА (рис. 4а). Это вполне естественный результат, так как содержание стирола в исходной мономерной смеси составляет 87%.

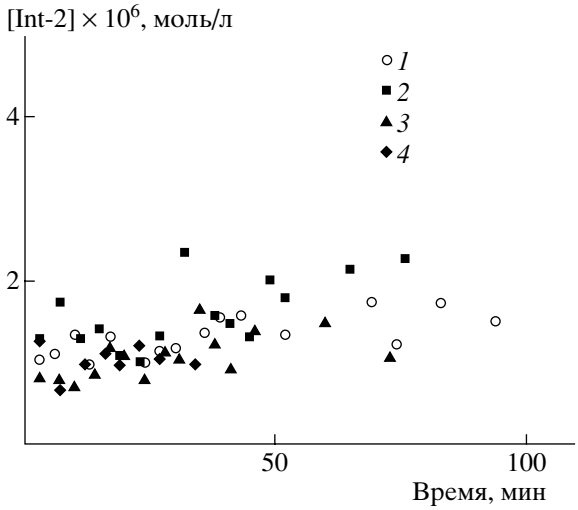


Рис. 5. Изменение во времени концентрации интермедиатов, образующихся при азеотропной сополимеризации стирола и БА в присутствии ПАТБ при 90°C. $[ДАК]_0$ = 0.3 моль/л, $[ПАТБ]_0$ = = 0.2 (*1*), 0.15 (*2*), 0.1 (*3*) и 0.075 моль/л (*4*).

Радикальные интермедиаты, образующиеся при сополимеризации в присутствии ПАТБ. При использовании в качестве ОПЦ-агента полимерного ПАТБ естественно ожидать образования интермедиата Int-2, поскольку образование интермедиата Int-1 в данном случае уже невозможно. Действительно, при нагревании (90°C) реакционной смеси, содержащей мономеры, ДАК и ПАТБ, мы наблюдали спектр ЭПР, идентичный представленному на рис. 3в. Этот спектр, как мы уже отмечали выше, принадлежит радикальному интермедиату Int-2.

На рис. 5 представлены кинетические кривые изменения концентрации интермедиата Int-2 от времени, полученные при различных концентрациях ПАТБ и постоянной концентрации ДАК. Видно, что уже в первые минуты нагревания концентрация интермедиата достигает значения ~$(1–2) \times 10^{-6}$ моль/л и далее сохраняется практически постоянной в течение всего эксперимента. Отметим, что в предыдущих экспериментах с ТБТБ концентрация интермедиата Int-2 также достигала стационарного значения после полного исчезновения в системе интермедиата Int-1. Существенно, что и в экспериментах с ПАТБ уменьшение текущей концентрации ДАК в ходе опыта более чем на порядок практически не отражается на содержании интермедиата Int-2.

Если сравнить эти данные с результатами, полученными при исследовании гомополимеризации [14, 15], то оказывается, что при азеотропной сополимеризации кинетика изменения концентрации интермедиата Int-2 близка к наблюдаемой при гомополимеризации стирола.

Таким образом, в ходе азеотропной сополимеризации стирола и БА в присутствии ТБТБ и ПАТБ удается зафиксировать образование радикальных интермедиатов, обнаруженных ранее в гомополимеризации указанных мономеров. При этом кинетические закономерности изменения концентрации образующихся интермедиатов близки к закономерностям, обнаруженным для гомополимеризации стирола.

Кинетика сополимеризации

Состав сополимера и выбор кинетической модели для описания кинетики сополимеризации. Первая проблема, которая возникает при исследовании кинетики сополимеризации, – выбор кинетической модели. Из литературных данных известно, что кинетика классической радикальной сополимеризации стирола и БА описывается моделью неявного эффекта предконцевого звена [16]. Однако прежде всего необходимо убедиться в том, что параметры, используемые для описания кинетики классической радикальной сополимеризации, пригодны и для описания кинетики ОПЦ-сополимеризации. Эта проблема возникла в ходе анализа литературы; в соответствии с данными работы [4], при высоких концентрациях ОПЦ-агента (кумилдитиобензоата) состав сополимера, а следовательно, и константы сополимеризации в системах ММА–стирол, МА–стирол, БА–ММА несколько отличаются от состава сополимеров, полученных классической радикальной сополимеризацией.

Аналогичную картину наблюдали при сополимеризации стирола и БА в присутствии ТБТБ при малой конверсии. Ранее мы показали, что при $[\text{ТБТБ}]_0 \le 10^{-2}$ моль/л константы сополимеризации $r_{\text{стирол}}$ и $r_{\text{БА}}$ совпадают со значениями, определенными для классической полимеризации ($r_{\text{стирол}} = 0.88$ и $r_{\text{БА}} = 0.20$), но при $[\text{ТБТБ}]_0 = 10^{-1}$ моль/л константы меняются и составляют 0.42 и 0.28 соответственно [17]. Причины такого влияния могут быть различны. Например, при повышении концентрации ОПЦ-агента увеличивается отношение скорости реакции передачи цепи к скорости реакции роста и повышается общая концентрация радикальных интермедиатов. При этом соотношение концентраций макрорадикалов с концевым стирольным или БА-звеном может измениться по сравнению с классической радикальной сополимеризацией, поскольку скорости образования и фрагментации радикальных интермедиатов, содержащих в полимерном заместителе концевое стирольное и БА-звенья, могут различаться. Это может привести к изменению состава сополимера.

Методом ПМР был исследован состав сополимеров, синтезированных при соотношении мономеров стирол : БА = 87 : 13 при концентрации ТБТБ 10^{-1} и 10^{-2} моль/л. Такой состав мономерной смеси, как уже было отмечено, отвечает азеотропному в классической радикальной полимеризации при 90°C.

Типичный спектр ПМР сополимера, полученного в присутствии ТБТБ при 90°C, инициированной ДАК, представлен на рис. 6. В спектре можно выделить три характерные области. Первая область от 6 до 7.7 м.д. отвечает сигналам протонов бензольного кольца; вторая область от 3 до 4 м.д. – сигналам протонов группы CH_2 в *н*-бутильном фрагменте звена БА; в третьей области располагаются сигналы протонов групп CH_2 и CH_3 основной цепи и боковых радикалов. Учитывая, что на одну макромолекулу приходится только одна дитиобензойная группа, сигналом этой группы можно пренебречь. Тогда состав сополимера можно рассчитать по следующим формулам: $F_{\text{стирол}} = \dfrac{(I_1/5)}{(I_1/5 + I_2/2)}$, $F_{\text{БА}} = \dfrac{(I_2/2)}{(I_1/5 + I_2/2)}$, где I_1 – площадь первой области в спектре ПМР, I_2 – площадь второй области.

Из рис. 7 следует, что состав сополимеров остается постоянным в ходе сополимеризации и не зависит от концентрации ТБТБ. Экспериментальные точки лежат на теоретической прямой, рассчитанной для классического азеотропного состава ($r_{\text{стирол}} = 0.88$ и $r_{\text{БА}} = 0.20$). Это означает, что в интервале концентраций ТБТБ $\le 10^{-1}$ моль/л ОПЦ-агент практически не влияет на состав сополимера, а изменение значений констант сополимеризации, обнаруженное нами [17] на малых конверсиях при высоких концентрациях ТБТБ, от значе-

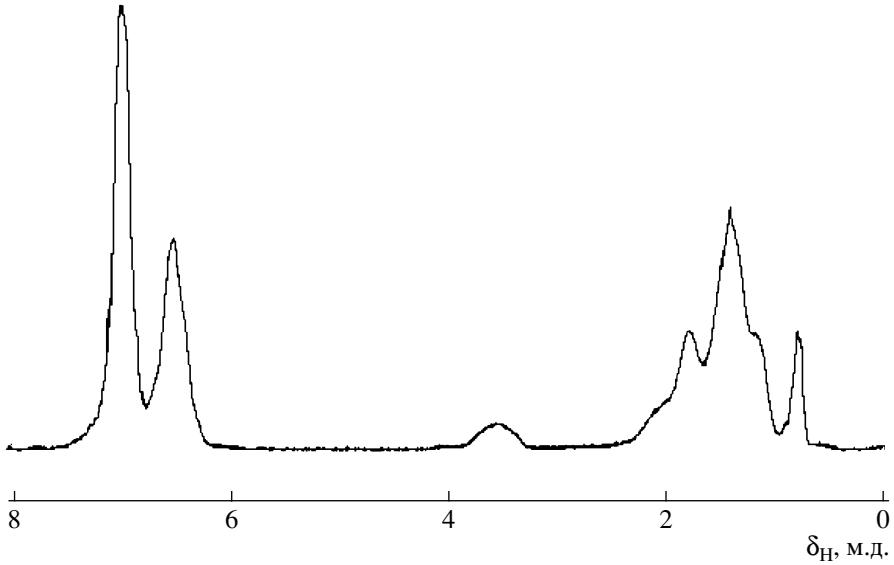


Рис. 6. Спектр ПМР сополимера стирола и БА, полученного при азеотропной сополимеризации при 90°C. $[ТБТБ]_0 = 10^{-2}$, $[ДАК]_0 = 10^{-3}$ моль/л; конверсия 28%.

ний классической радикальной сополимеризации вызвано иными причинами.

Опираясь на полученные результаты и используя литературные значения параметров $r_1 = 0.88$ (стирол), $r_2 = 0.20$ (БА), $s_1 = 0.90$ (стирол), $s_2 = 0.11$ (БА), $k_{р,\,стирол} = 890$ л/моль с, $k_{р,\,БА} = 5.9 \times \times 10^4$ л/моль с для модели неявного эффекта предконцевого звена [11], мы рассчитали значение константы скорости роста $k_р$ азеотропной сополимеризации:

$$k_р = \frac{r_1(f_1)^2 + 2f_1f_2 + r_2(f_2)^2}{\frac{r_2f_2}{k_{р,2}}\frac{r_2f_2 + f_1/s_2}{r_2f_2 + f_1} + \frac{r_1f_1}{k_{р,1}}\frac{r_1f_1 + f_2/s_1}{r_1f_1 + f_2}},$$

которая составила 1020 л/моль с. Как и следовало ожидать, эта величина оказалась близкой к значению константы скорости роста цепи при полимеризации стирола.

Влияние ТБТБ на кинетику азеотропной сополимеризации стирола и *н*-бутилакрилата. На рис. 8а представлены начальные участки кривых зависимости конверсии от времени для систем с постоянной концентрацией ДАК и разной концентрацией ТБТБ. Видно, что при $[ТБТБ]_0 \le 10^{-2}$ моль/л скорость ОПЦ-сополимеризации практически не отличается от скорости классической радикальной сополимеризации (т.е. в отсутствие ТБТБ), и лишь введение в систему ТБТБ с концентрацией 3×10^{-2} моль/л и выше приводит к резкому понижению скорости полимеризации и появлению на кинетической кривой индукционного периода.

Явление замедления скорости ОПЦ-полимеризации, особенно при высоких концентрациях ОПЦ-агента, хорошо известно [18–22]. Замедление сополимеризации, проявляющееся на ранних конверсиях при $[ТБТБ]_0 \ge 10^{-1}$ моль/л, на наш

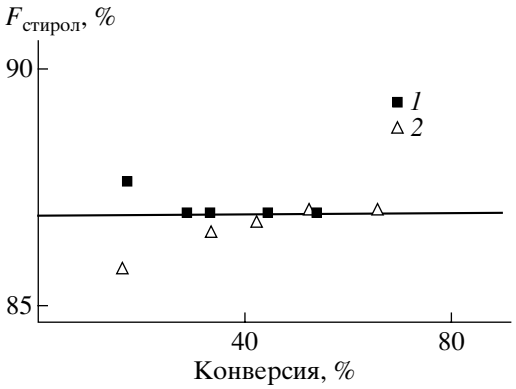


Рис. 7. Зависимость состава сополимера от конверсии в системе стирол–БА, *f*(стирол) : : *f*(БА) = 87 : 13; 90°C; $[ТБТБ]_0 = 10^{-2}$ (*1*) и 10^{-1} моль/л (*2*), $[ДАК]_0 = 10^{-3}$ (*1*) и 10^{-2} моль/л (*2*). Прямая линия – теоретическая зависимость, рассчитанная по модели неявного эффекта предконцевого звена со значениями констант сополимеризации $r_{стирол} = 0.88$, $r_{БА} = 0.20$.

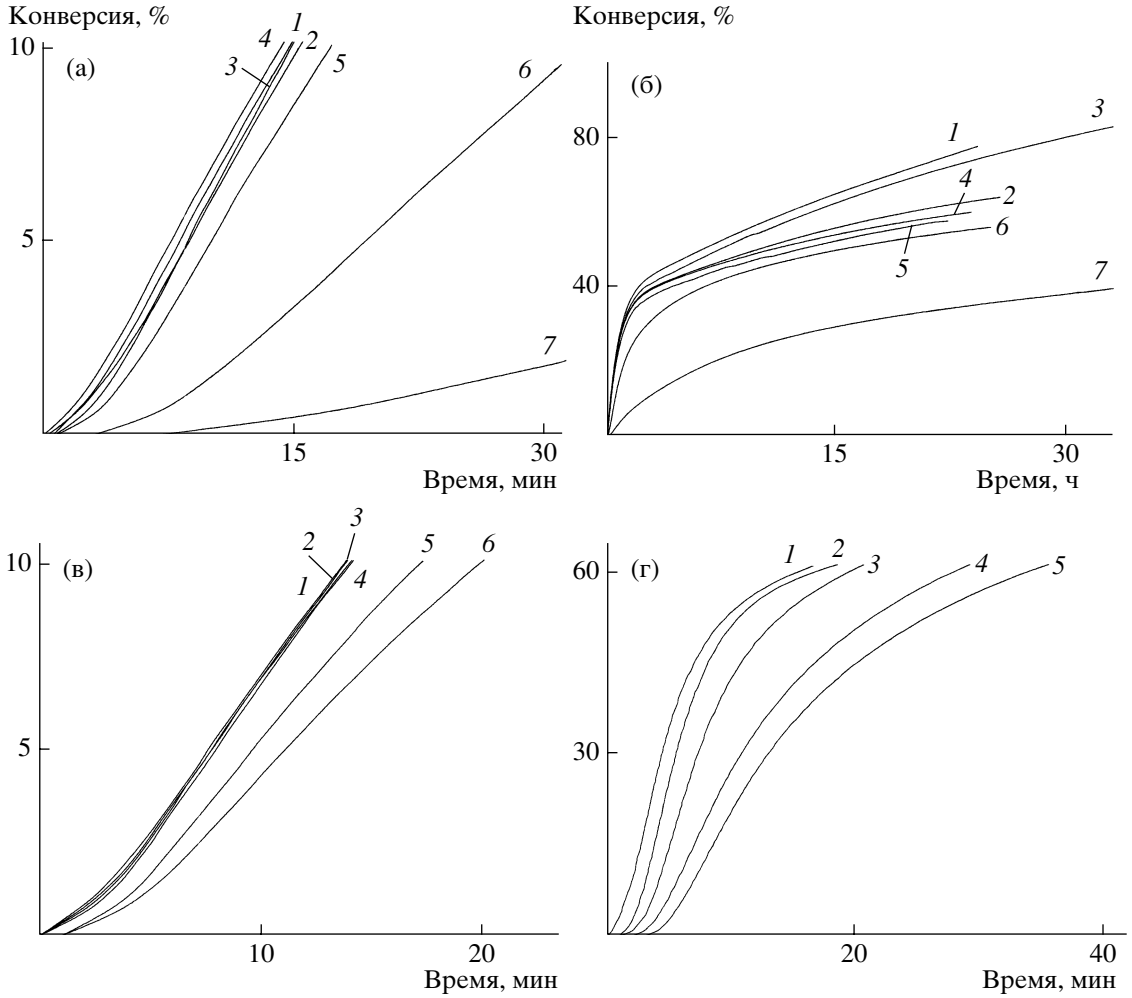


Рис. 8. Зависимость конверсии от времени при азеотропной сополимеризации стирола и БА в присутствии ТБТБ (а, б) и ПАТБ (в, г) при 90°C. а, в – на начальном участке, б, г – во всем интервале конверсий; а, б: $[ДАК]_0 = 10^{-2}$, $[ТБТБ]_0 = 0$ (*1*), 10^{-3} (*2*) , 3×10^{-3} (*3*), 10^{-2} (*4*), 3×10^{-2} (*5*), 10^{-1} (*6*) и 3×10^{-1} моль/л (*7*); в: $[ДАК]_0 = 10^{-2}$, $[ПАТБ]_0 = 0$ (*1*), 3×10^{-3} (*2*), 6×10^{-3} (*3*), 10^{-2} (*4*), 6×10^{-2} (*5*), 10^{-1} моль/л (*6*); г: $[ДАК]_0 = 0.3$, $[ПАТБ]_0 = 0$ (*1*), 7.5×10^{-2} (*2*), 10^{-1} (*3*), 1.5×10^{-1} (*4*), 2×10^{-1} моль/л (*5*).

взгляд, может быть связано с относительно медленной фрагментацией радикальных интермедиатов Int-1 и Int-2. Действительно, выше было показано, что при высоких концентрациях ДАК и ТБТБ (~0.3 и 0.4 моль/л соответственно) в системе наблюдается образование обоих интермедиатов (рис. 3–5), и их концентрация оказывается достаточно высокой. Следствием этого должно явиться заметное уменьшение концентрации макрорадикалов, т.е. понижение скорости полимеризации.

Полные кинетические кривые сополимеризации, полученные при постоянной концентрации ДАК и разной концентрации ТБТБ, приведены на рис. 8б. Видно, что замедление полимеризации наблюдается и на глубоких конверсиях. При увеличении концентрации ТБТБ уменьшается также и значение предельно достижимой конверсии.

На рис. 9а кинетические данные представлены в виде зависимости скорости полимеризации R_p, приведенной к концентрации мономера и инициатора, $(R_p/([M][ДАК]^{1/2})$ от конверсии мономера. Видно, что при $[ТБТБ]_0 < 10^{-1}$ моль/л приведенная скорость мало меняется с ростом конверсии; это означает, что в системе успевает установиться стационарная концентрация радикалов роста, а внутренний порядок по концентрации мономера и инициатора близок 1 и 0.5 соответственно. При более высоких концентрациях ТБТБ (рис. 9а, кривые *6* и *7*) приведенная ско-

рость заметно понижается по сравнению с остальными системами. Возможные причины этого будут обсуждены ниже.

Влияние полимерного ОПЦ-агента на кинетику азеотропной сополимеризации стирола и *н*-бутилакрилата. Учитывая высокую эффективность ТБТБ в реакции передачи цепи [6, 7], можно полагать, что первая стадия (реакция (I)) в этой системе завершается достаточно быстро по времени и по конверсии, после чего "живой" механизм сополимеризации обеспечивается полимерным ОПЦ-агентом – ПАТБ (реакция (II)). Таким образом, в присутствии как низко-, так и высокомолекулярного ОПЦ-агентов (ТБТБ и ПАТБ) равновесие (II) может устанавливаться уже на начальных конверсиях, и кинетические закономерности сополимеризации в обоих случаях должны быть одинаковыми.

На рис. 8в представлены начальные участки кривых зависимости конверсии от времени для систем с постоянной концентрацией ДАК и разной концентрацией ПАТБ. Видно, что кинетические закономерности сополимеризации в присутствии ПАТБ действительно аналогичны описанным выше для ТБТБ. Кроме того, исследование кинетики сополимеризации систем, содержащих более высокие концентрации ПАТБ и ДАК, показало, что и в этом случае кинетические закономерности оказываются похожими (рис. 8г). На основании приведенных данных можно сделать вывод о том, что замедление сополимеризации, проявляющееся на ранних конверсиях при высоких концентрациях ОПЦ-агентов, скорее всего, связано с относительно медленной фрагментацией радикальных интермедиатов Int-1 и Int-2 (в случае ТБТБ) и Int-2 (в случае ПАТБ).

Естественно, что характер изменения скорости, приведенной к концентрации мономера и инициатора (R_p/([М][ДАК]$^{1/2}$)), с конверсией в системах с ТБТБ и ПАТБ также оказывается практически одинаковым (рис. 9а и 9б).

Рассмотрим возможные причины замедления полимеризации после установления стационарной концентрации макрорадикалов в исследуемых системах. Для описания скорости ОПЦ-полимеризации на стационарном участке была предложена кинетическая схема, учитывающая возможность протекания реакций обрыва интер-

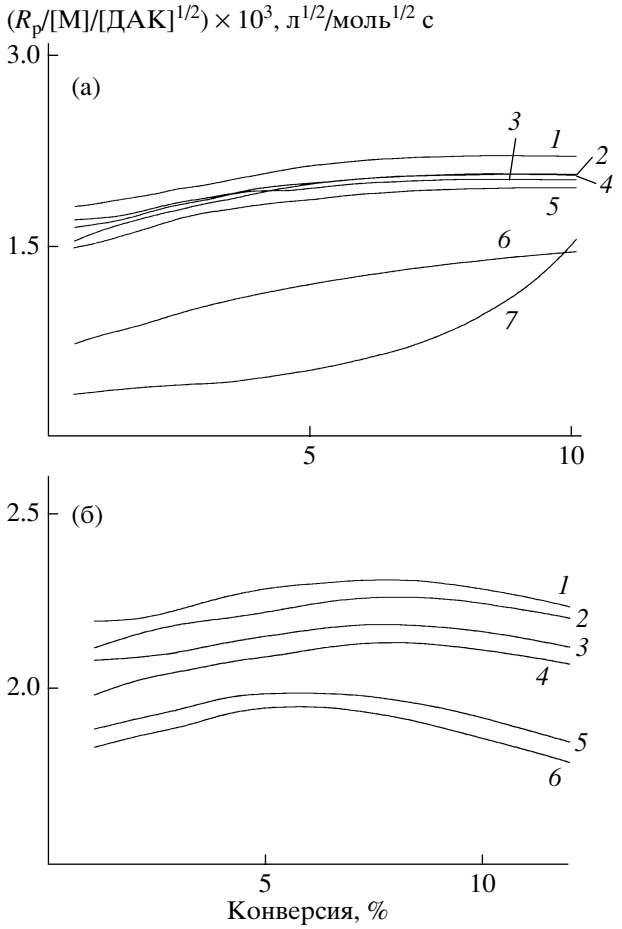


Рис. 9. Зависимость скорости полимеризации, приведенной к концентрации мономера и инициатора, от конверсии при азеотропной сополимеризации стирола и БА при 90°С и [ДАК]$_0$ = = 10^{-2} моль/л. а: [ТБТБ]$_0$ = 0 (*1*), 10^{-3} (*2*), 3 × × 10^{-3} (*3*), 10^{-2} (*4*), 3 × 10^{-2} (*5*), 10^{-1} (*6*) и 3 × × 10^{-1} моль/л (*7*); б: [ПАТБ]$_0$ = 0 (*1*), 3 × 10^{-3} (*2*), 6 × 10^{-3} (*3*), 10^{-2} (*4*), 6 × 10^{-2} (*5*) и 10^{-1} моль/л (*6*).

медиатов с макрорадикалами (перекрестный обрыв k_o') и друг с другом (квадратичный обрыв k_o'') [23]. В соответствии с этой схемой скорость ОПЦ-полимеризации описывается уравнением

$$(R_p)^2 = \frac{(R_{p,0})^2}{1 + 2\frac{k_o'}{k_o}K[\text{ОПЦ}]_0 + \frac{k_o''}{k_o}K^2[\text{ОПЦ}]_0^2}, \quad (3)$$

где R_p, $R_{p,0}$ – скорость полимеризации в присутствии и в отсутствие ОПЦ-агента соответственно, K – константа равновесия (реакция (II)), k_o – константа скорости квадратичного обрыва макрорадикалов. Таким образом, если в системе замедление не про-

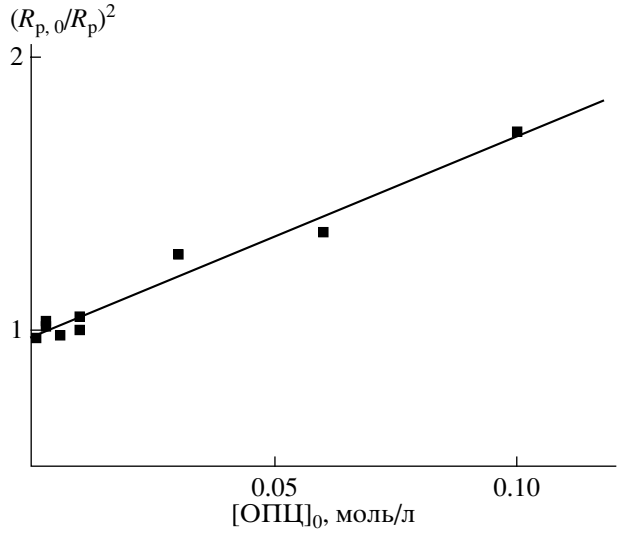


Рис. 10. Зависимость $(R_{p,0}/R_p)^2$ от начальной концентрации ОПЦ-агентов в координатах уравнения (3).

является, то коэффициент $1 + 2k_o'/k_oK[ОПЦ]_0 + k_o''/k_oK^2[ОПЦ]_0^2 = 1$, и для описания скорости ОПЦ-полимеризации используется то же уравнение, что и для скорости классической радикальной полимеризации, т.е. значения скорости, приведенной к концентрации мономера и инициатора, для них будут совпадать. Если замедление наблюдается, то коэффициент $1 + 2k_o'/k_oK[ОПЦ]_0 + k_o''/k_oK^2[ОПЦ]_0^2 > 1$, и приведенная скорость ОПЦ-полимеризации будет меньше скорости классической полимеризации. В исследуемой системе полимеризация замедляется при $[ОПЦ]_0 \geq 10^{-1}$ моль/л. Можно предположить, что при этих концентрациях ОПЦ-агента реакциями обрыва с участием интермедиатов уже пренебречь нельзя.

На рис. 10 приведена зависимость $(R_{p,0}/R_p)^2$ от $[ОПЦ]_0$; мы использовали результаты, полученные для систем, содержащих как ТБТБ, так и ПАТБ. Аппроксимация данных полиномом второй степени (т.е. учет возможности одновременного протекания обеих реакций обрыва) показала, что значение коэффициента k_o''/k_oK^2 близко к нулю, т.е. квадратичный обрыв радикальных интермедиатов для исследуемых систем нехарактерен. Аппроксимация экспериментальных данных линейной зависимостью позволила нам оценить

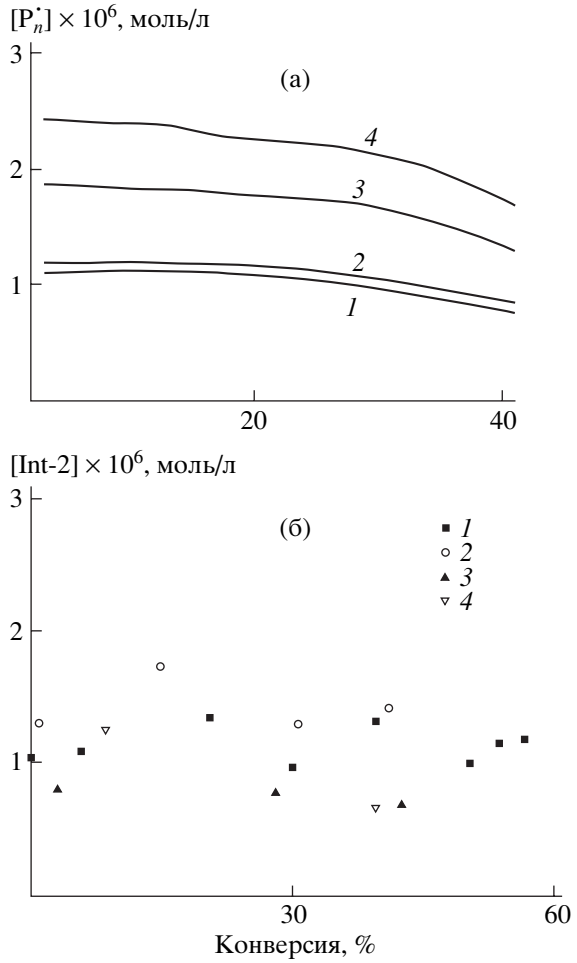


Рис. 11. Изменение концентраций макрорадикалов $P_n^{\bullet}$ (а) и интермедиата Int-2 (б) с конверсией при азеотропной сополимеризации стирола и БА при 90°C. $[ДАК]_0 = 0.3$ моль/л, $[ПАТБ]_0 = 2 \times 10^{-1}$ (*1*), 1.5×10^{-1} (*2*), 10^{-1} (*3*), 7.5×10^{-2} моль/л (*4*).

значение коэффициента $2k_o'K/k_o$, который оказался равен 7 ± 2 л/моль. Из оценки следует, что при высоких концентрациях ОПЦ-агента ($[ОПЦ]_0 > 0.1$ моль/л) свой вклад в уменьшение скорости сополимеризации вносит перекрестный обрыв интермедиатов; при более низких его концентрациях реакции обрыва с участием интермедиатов не играют заметной роли.

Константа равновесия в ОПЦ-сополимеризации

Величина константы равновесия (реакция (II)) в значительной степени определяет кинетику ОПЦ-полимеризации [24]. В исследуемых систе-

мах при $[ДАК]_0 = 0.3$ моль/л устанавливается стационарная концентрация макрорадикалов $P_n^{\cdot}$ и интермедиата Int-2 (рис. 11); это позволяет определить значение константы равновесия K

$$K = \frac{[\text{Int-2}]}{[P_n^{\cdot}][ОПЦ]_0}$$

Зависимость константы K от конверсии приведена на рис. 12. Видно, что в широком интервале конверсий значение K практически постоянно и не зависит от концентрации исходного ОПЦ-агента; оно составляет 5.7 ± 1.6 л/моль.

Выше на основании анализа кинетики сополимеризации мы оценили величину коэффициента $2k_0' K/k_0$. Подставляя значение константы $K = 5.7$ л/моль, получаем, что $2k_0'/k_0 \sim 1$; данная оценка хорошо согласуется с величиной, полученной нами для гомополимеризации стирола [15].

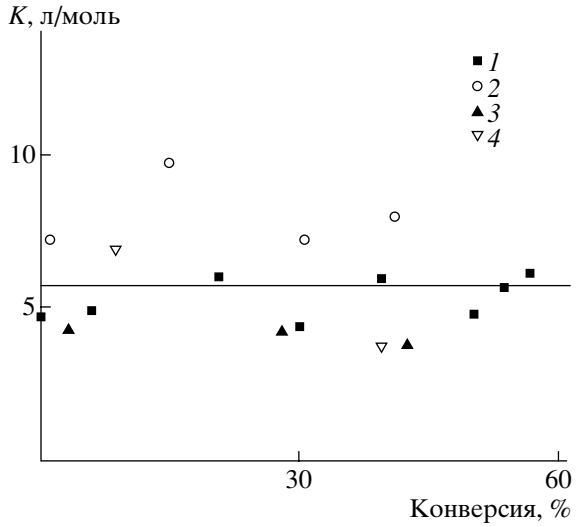


Рис. 12. Зависимость константы равновесия K от конверсии при азеотропной сополимеризации стирола и БА при 90°C. $[ДАК]_0 = 0.3$ моль/л, $[ПАТБ]_0 = 2 \times 10^{-1}$ (*1*), 1.5×10^{-1} (*2*), 10^{-1} (*3*), 7.5×10^{-2} моль/л (*4*).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Стирол и БА по отдельности легко полимеризуются по псевдоживому механизму с обратимой передачей цепи в присутствии ТБТБ; при этом образуются узкодисперсные гомополимеры с ММ, которая заранее задается концентрацией ОПЦ-агента. То же полностью относится и к их азеотропной сополимеризации.

Количественные кинетические и термодинамические характеристики процесса оказались промежуточными между соответствующими характеристиками гомополимеризации данных мономеров в присутствии как исходного ОПЦ-агента (ТБТБ), так и образующегося полимерного ОПЦ-агента (ПАТБ). Поскольку в составе азеотропной смеси мономеров содержится существенный избыток стирола, соответствующие количественные характеристики процесса оказались более близкими к процессу гомополимеризации стирола.

Отметим также, что введение ТБТБ не меняет азеотропного состава сополимера в широком интервале концентраций ОПЦ-агента. Нельзя исключать, что эти свойства присущи лишь конкретному процессу азеотропной сополимеризации стирола и БА и не являются общими.

В заключение необходимо подчеркнуть, что использование режима ОПЦ-сополимеризации позволяет получать узкодисперсные блок-сополимеры стирола и БА различного строения с регулируемой длиной блоков и заданной ММ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of Radical Polymerization / Ed. by Matyjaszewski K., Davis T.P. Hoboken: Wiley, 2002.
2. *Mayadunne R.T.A., Rizzardo E., Chiefari J., Chong J., Chong Y.K., Moad G., Thang S.H.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 21. P. 6977.
3. *Черникова Е.В., Тарасенко А.В., Гарина Е.В., Голубев В.Б.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 10. С. 1787.
4. *Feldermann A., Toy A.A., Phan H., Stenzel M.H., Davis T.P., Barner-Kowollik C.* // Polymer. 2004. V. 45. P. 3997.
5. *Feldermann A., Coote M.L., Stenzel M.H., Davis T.P., Barner-Kowollik C.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 15915.
6. *Chernikova E., Morozov A., Leonova E., Garina E., Golubev V., Bui Ch., Charleux B.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 19. P. 6329.
7. *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.

8. *Kaszas G., Foldes-Berezsnich T., Tudos F.* // J. Macromol. Sci., Chem. 1985. V. 22. P. 1571.

9. *Semchikov Yu., Smirnova L.A., Knyazeva T., Bulgakova S.A.* // Eur. Polym. J. 1990. V. 26. P. 883.

10. *Chambard G., Klumperman B., German A.L.* // Polymer. 1999. V. 40. P. 4459.

11. *Dube M.A., Penlidis A., O'Driscoll K.F.* // Chem. Eng Sci. 1990. V. 45. P. 2785.

12. Polymer Handbook/Ed. by Brandrup J., Immergut E.H., Crulue E.A. New York: Wiley, 1999.

13. *Голубев В.Б., Черникова Е.В., Леонова Е.А., Морозов А.В.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 7. С. 1115.

14. *Chernikova E., Morozov A., Terpugova P., Golubev V., Charleux B., Bui Ch.* // Proc. Eur. Polym. Congress. Moscow. 2005. Section. 1. o.1.1.6.

15. *Тарасенко А.В., Морозов А.В., Юлусов В.В., Черникова Е.В., Гарина Е.С., Голубев В.Б.* // Тез. докл. IV Всероссийской Каргинской конференции "Наука о полимерах XXI веку". Москва, 2007, Т. 2. С. 271.

16. *Fukuda T., Ma Y.-D., Kubo K., Inagaki H.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 2. P. 370.

17. *Morozov A., Tarasenko A., Kaziev M., Garina E., Golubev V., Chernikova E., Bui Ch., Charleux B.* // Proc. Eur. Polym. Congress. Moscow, 2005. Section 1. P. 1.2–37.

18. *McLeary J.B., Calitz F.M., McKenzie, Tonge M.P., Sanderson R.D., Klumperman B.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 7. P. 2383.

19. *Feldermann A., Toy A., Davis T., Stenzel M., Barner-Kowollik Ch.* // Polymer. 2005. V. 46. № 19. P. 8448.

20. *Черникова Е.В., Терпугова П.С., Гарина Е.С., Голубев В.Б.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 2. С. 208.

21. *Perrier S., Barner-Kowollik C., Quinn J.F., Vana P., Davis T.P.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 22. P. 8300.

22. *Goto A., Sato K., Tsujii Y., Fukuda T., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 3. P. 402.

23. *Kwak Y., Goto A., Fukuda T.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 4. P. 1219.

24. *Barner-Kowollik C., Quinn J.F., Morsley D.R., Davis T.P.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2001. V. 39. P. 1353.

Controlled Free-Radical Azeotropic Copolymerization of Styrene and *n*-Butyl Acrylate in the Presence of *tert*-Butyl Dithiobenzoate

E. V. Chernikova, A. V. Morozov, M. B. Kaziev, E. S. Garina, and V. B. Golubev

Faculty of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

e-mail: chernikova_elena@mail.ru

Abstract—The free-radical azeotropic bulk copolymerization of styrene and *n*-butyl acrylate at 90 mediated by *tert*-butyl dithiobenzoate and copoly(styrene–*n*-butyl acrylate) dithiobenzoate as reversible chain-transfer agents has been studied. It has been shown that low- and high-molecular mass chain-transfer agents allow one to efficiently control the molecular-mass characteristics of the copolymers. For all studied systems, the molecular mass linearly increases with conversion, and the copolymers are characterized by low polydispersity indexes. When polystyryl dithiobenzoate and poly(butyl acrylate) dithiobenzoate are used as polymer reversible chain-transfer agents in the azeotropic copolymerization of styrene and *n*-butyl acrylate, the diblock copolymers with the controlled block lengths have been prepared. As evidenced by ESR studies, radical intermediates are formed in the course of the azeotropic copolymerization of styrene and *n*-butyl acrylate mediated by *tert*-butyl dithiobenzoate and the copolymer reversible chain-transfer agent; the kinetics of formation of these intermediates has been investigated. It has been demonstrated that the rate of the azeotropic copolymerization mediated by low- and high-molecular-mass reversible chain-transfer agents decreases with an increase in their concentration. The possible causes of this phenomenon are discussed.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 9, с. 1621–1627

УДК 541.64:547(398.1+426.1)

СПОНТАННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА В СМЕСИ С ГЛИЦЕРИНОМ[1]

© 2007 г. А. И. Большаков, Д. П. Кирюхин

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

Поступила в редакцию 29.11.2006 г.
Принята в печать 20.02.2007 г.

Впервые обнаружена и изучена спонтанная полимеризация акриламида в глицерине в интервале 250–350 K. Показано, что полимеризация происходит при растворении акриламида в глицерине с образованием гель-глобул, в которых и наблюдается рост полимерных цепей. Реакция протекает без обрыва кинетических цепей в режиме "живой" полимеризации. Эффективная передача цепи при низкой концентрации активных центров обеспечивает высокий выход полимера.

Обычно в процессах полимеризации необходимые для инициирования реакции активные центры возникают в результате распада специально введенных вещественных инициаторов, фото- или радиационно-химического облучения, использования окислительно-восстановительных систем и т.д. [1–3]. Однако в некоторых случаях наблюдается и спонтанная (самопроизвольная) полимеризация мономеров. Протекание самопроизвольной реакции связывают с различными причинами случайного возникновения активных центров (радикалов, ионов и других), инициирующих рост полимерных цепей. Так, например, спонтанная полимеризация полисульфонов происходит при смешении мономеров в результате образования донорно-акцепторных комплексов и наличия в мономерах примесей гидропероксида [4, 5]. Термическое самоинициирование стирола, как предполагается в работах [2, 3], связано с наличием "бирадикальных" димеров, превращающихся затем в инициирующие полимеризацию монорадикалы. В последнее время наблюдалась спонтанная ω-полимеризация 2-гидроксиэтилакрилата в результате многократного замораживания и размораживания образцов. В этом случае инициирование полимеризации связано, видимо, с механохимическим разрывом связей в результате возникающих термических напряжений [6].

Неконтролируемый процесс спонтанной полимеризации является крайне нежелательным при производстве и хранении мономеров, а в дальнейшем и в ходе регулирования процесса их полимеризации. Для подавления самопроизвольной полимеризации вводятся ингибиторы и стабилизирующие добавки.

В настоящей работе впервые обнаружена и изучена спонтанная полимеризация акриламида в растворах глицерина. Инициирование полимеризации и образование полимера происходят при растворении акриламида в вязкой среде глицерина. Реакция протекает без обрыва полимерных цепей в режиме "живой" полимеризации.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Акриламид очищали перекристаллизацией из раствора в ацетоне. В экспериментах использовали измельченный в агатовой ступке порошок, средний размер частиц 100 мк. Глицерин (ч.д.а.) специальной очистке не подвергали. Фазовый анализ и кинетику полимеризации изучали калориметрическим методом [7]. Для низкотемпературных исследований образцы охлаждали погружением в жидкий азот, помещали в калориметрический блок при 77 K и проводили разогрев со скоростью ~0.5 K/мин. Кислород из реакционной системы не удаляли. После термостатирования образцов полимеризацию акриламида прерывали добавлением 1 мас. % раствора гидрохинона в этаноле. Образовавшийся полимер отмывали от

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-97237 р2004 наукоград_а).

E-mail: kir@icp.ac.ru (Кирюхин Дмитрий Павлович).

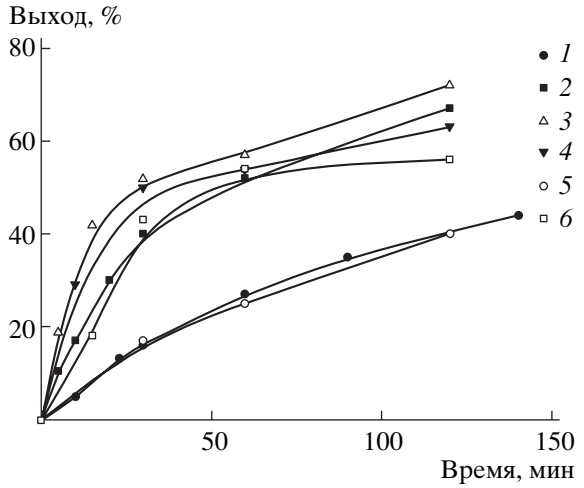


Рис. 1. Зависимость выхода полимера от продолжительности термостатирования для 20 мас. % акриламида в глицерине при 273 (*1*), 293 (*2*), 310 (*3*), 324 (*4*), 338 (*5*) и 348 K (*6*).

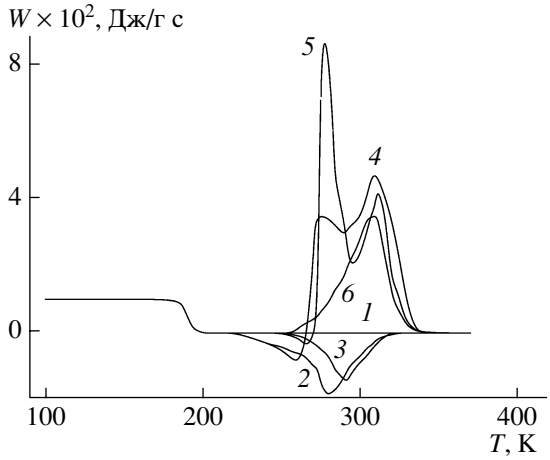


Рис. 2. Калориметрические кривые нагревания быстроохлажденных до 77 K образцов глицерина (*1*), механических смесей порошкообразных акриламида (20 мас. %) и глицерина с гидрохиноном (1 мас. %) (*2*, *3*) и без гидрохинона (*4–6*). Температура приготовления 77 (*2*, *4*) и 293 K (*3*, *5*, *6*). Образец *6* прогрет до 300 K и снова охлажден до 77 K.

глицерина и непрореагировавшего мономера этанолом. Выход полимера определяли гравиметрически после высушивания образца в вакууме. ММ измеряли вискозиметрическим методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе приготовления растворов акриламида в глицерине при комнатной температуре было обнаружено увеличение их вязкости, возрастающей при хранении образцов. Этот процесс связан с образованием полимера и развивается самопроизвольно в отсутствие источников инициирования.

Для исследования спонтанной полимеризации тонкоизмельченный порошок акриламида добавляли в глицерин при заданной температуре и быстрым перемешиванием (в течение 10 с) равномерно распределяли по всему объему образца. На рис. 1 представлена зависимость выхода полимера от продолжительности выдерживания 20 мас. % растворов акриламида при разных температурах. Полимеризация наблюдается при всех исследованных температурах (273–348 K), не имеет индукционного периода, и выход полимера монотонно увеличивается во времени. При введении в раствор (при его приготовлении) ингибитора радикальной полимеризации гидрохинона (~1 мас. %) образования полимера не наблюдалось. Следовательно, спонтанная полимеризация акриламида в глицерине развивается по радикальному механизму, а растворенный кислород воздуха, по-видимому, из-за его малого содержания в образцах, не оказывает существенного влияния на процесс.

Температурная зависимость выхода полимера имеет необычный характер. При повышении температуры скорость образования и выход полимера увеличиваются в интервале 273–310 K (рис. 1, кривые *1–3*). Однако при дальнейшем повышении температуры выход полимера уменьшается (кривые *4*, *5*) и затем вновь возрастает (кривая *6*).

Для выяснения особенностей происходящих процессов были проведены калориметрические исследования растворения и спонтанной полимеризации акриламида. На рис. 2 приведены калориметрические кривые нагревания предварительно охлажденных глицерина и его смесей с акриламидом. При охлаждении до 77 K глицерин полностью переходит в стеклообразное состояние. На калориметрической кривой нагревания такого образца регистрируется только переход из твердого стеклообразного состояния в вязкую переохлажденную жидкость (T_c ~ 190 K). В области более высоких температур каких-либо изменений фазового состояния образца нет (кривая *1*). Охлажденный до 77 K акриламид представляет собой кристаллический порошок. На калориметриче-

ской кривой в интервале 77–340 K фазовых превращений и самопроизвольной полимеризации не происходило. Акриламид плавится при 358.5 K.

Исследование растворения акриламида в глицерине проводили в присутствии гидрохинона (~1 мас. %), который добавляли в глицерин перед приготовлением образцов, чтобы исключить образование полимера. На рис. 2 (кривая *2*) приведена калориметрическая кривая нагревания механической смеси, приготовленной при 77 K, порошкообразного акриламида с измельченным в жидком азоте стеклообразным раствором гидрохинона в глицерине. После расстекловывания глицерина (переход при T_c ~ 190 K) в интервале 220–320 K наблюдается эндотермический пик растворения акриламида. Теплота растворения составляет 28 кДж/моль.

Содержание растворенного акриламида зависит от температуры приготовления смеси, количества вводимого акриламида и продолжительности перемешивания. С повышением температуры и продолжительности перемешивания количество растворенного акриламида должно увеличиваться. Для образца, приготовленного при 293 K, содержащего 20 мас. % (перемешивание ~10 с), величина теплового эффекта растворения составляет ~14 кДж/моль (рис. 2, кривая *3*). Из этого следует, что количество акриламида, оставшегося нерастворенным в данных условиях, составило ~50%. Отметим, что после приготовления образца визуально можно было наблюдать наличие мелкодисперсной взвеси акриламида в глицерине, которая полностью исчезала после прогревания до 300 K, и образец становился прозрачным.

Повышение температуры приготовления образцов и увеличение времени перемешивания приводило к получению гомогенного раствора. На калориметрических кривых нагревания таких образцов эндотермического пика уже не наблюдалось, что свидетельствовало о полном растворении акриламида.

Далее были проведены калориметрические исследования спонтанной полимеризации акриламида в области 77–340 K в ходе нагревания образцов, приготовленных при различных температурах. При нагревании порошкообразной механической смеси акриламида и глицерина (без добавок гидрохинона, температура приготовления 77 K), а также образца, полученного перемешиванием компонентов в течение 10 с при 293 K, калориметр фиксирует в интервале 270–340 K тепловыделение, связанное с самопроизвольной полимеризацией акриламида (рис. 2, кривые *4*, *5*). Выход полимера по завершении процесса составляет 90 и 75% соответственно.

Из сопоставления калориметрических кривых спонтанной полимеризации (рис. 2, кривые *4* и *5*) и фазового анализа (кривые *2* и *3*) видно, что инициирование полимеризации и рост полимерных цепей наблюдаются в интервале температур, в котором происходит растворение акриламида. Поскольку полимеризация кристаллического акриламида в отсутствие глицерина не происходила, спонтанное образование полимера, по-видимому, следует связывать с растворением акриламида и его взаимодействием с глицерином.

Для образцов, приготовленных при 220 K, когда акриламид не растворяется в вязком переохлажденном глицерине и после перемешивания образуется только мелкодисперсная взвесь, полимеризация происходит в той же области температур, что и для образцов, приготовленных при 77 K. Калориметрические кривые для этих образцов полностью совпадали с калориметрическими кривыми растворения (рис. 2, кривая *2*) и спонтанной полимеризации (кривая *4*) акриламида в механической смеси, приготовленной при 77 K. Выход полимера по завершении процесса составил 90%.

В ходе приготовления образцов при температурах выше 220 K одновременно наблюдается растворение акриламида в глицерине и его полимеризация. Так как реакция полимеризации при указанной температуре не имеет индукционного периода (рис. 1) и образование полимера начинается сразу при добавлении акриламида, время приготовления образцов было минимальным и не превышало ~10 с. За этот период превращение мономера в полимер составляло ~0.3%, что не сказывалось на последующих результатах калориметрических и гравиметрических измерений.

Количество нерастворенной мелкодисперсной фазы акриламида в образце зависит не только от температуры приготовления раствора, но и от количества вводимого акриламида. При постоянной температуре и одной и той же продолжительности перемешивания (10 с) содержание нерастворенной мелкодисперсной фазы в образце будет

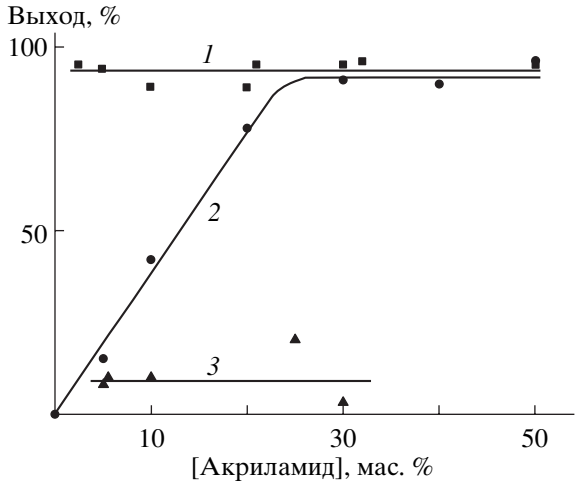


Рис. 3. Зависимость выхода полимера от концентрации акриламида в глицерине в образцах, приготовленных при 220 (*1*), 293 (*2*) и 338 K (*3*).

возрастать с увеличением массы вводимого акриламида. Если процесс полимеризации связан с растворением акриламида в глицерине, то повышение содержания нерастворенного акриламида должно привести к возрастанию скорости полимеризации и выхода полимера при нагревании охлажденных до 77 K образцов.

На рис. 3 приведена зависимость выхода полимера от концентрации акриламида, вводимого в глицерин при разной температуре приготовления смесей $T_{пр}$. Образцы охлаждали до 77 K погружением в жидкий азот и затем разогревали (0.5 град/мин) до 330 K. Для системы, когда растворения акриламида не происходит и он находится в виде мелкодисперсной взвеси ($T_{пр}$ = 220 K), выход полимера составляет 90% и не зависит от концентрации мономера (кривая *1*). Для образцов, когда с повышением исходной концентрации количество нерастворенного акриламида увеличивается ($T_{пр}$ = 293 K), выход полимера возрастает (кривая *2*), причем при малых исходных концентрациях акриламида (<25 мас. %) выход полимера для $T_{пр}$ = 293 K существенно ниже, чем для $T_{пр}$ = 220 K (ср. кривые *1* и *2*). Более того, для образцов с $T_{пр}$ = 338 K, когда акриламид полностью растворен в глицерине (при нагревании таких образцов в интервале 77–338 K калориметр не фиксирует растворения акриламида в глицерине), наблюдается резкое снижение выхода полимера по сравнению с образцами, содержащими нерастворенную часть акриламида (кривая *3*). Таким образом, выход полимера и скорость полимеризации зависят от содержания в системе нерастворенного акриламида и увеличиваются с ростом его концентрации.

Из полученных экспериментальных данных следует, что полимеризацию и, следовательно, зарождение активных центров роста полимерной цепи следует связывать с растворением акриламида. Процесс происходит, по-видимому, на границе раздела вязкой среды глицерина и твердой фазы акриламида. Полимеризация начинается сразу же при введении акриламида, и ее начало совпадает с началом образования раствора акриламида в глицерине (рис. 1; рис. 2, кривые *2*–*5*). Полимерные цепи, зародившиеся в пограничном слое, не прорастают внутрь кристаллов акриламида, поскольку полимеризация твердого акриламида при таких температурах не протекает. Образующийся полимер, как оказалось, растворим в глицерине, и поэтому начинающийся процесс полимеризации приводит к возрастанию локальной вязкости пограничного слоя. Полимерные цепи в таких условиях обладают значительно меньшей трансляционной подвижностью, чем молекулы глицерина и акриламида. Мономер по мере его растворения относительно легко будет диффундировать к активному центру, обеспечивая рост цепи и повышение ММ полимера.

Несмотря на увеличение локальной вязкости в пограничном слое из-за образования полимера, возможно дальнейшее растворение твердого мономера, приводящее к появлению новых активных центров и продолжению полимеризации. В результате этих процессов (в отсутствии интенсивного перемешивания) будет происходить формирование гелеобразных глобулярных структур, состоящих из твердого мономера и полимерной оболочки, постепенно растворяющихся в глицерине, в которых и развивается процесс полимеризации. Такой механизм возникновения глобул, в которых и развивается процесс полимеризации, предполагает наличие внутри глобулы градиента концентрации и сил поверхностного натяжения. Образующийся в пограничном слое кристаллического акриламида полимер затрудняет диффузию мономера и активных центров из формирующейся глобулы. Поэтому гель-глобулярная структура в ходе полимеризации будет сохраняться. По завершении процесса образец представляет собой прозрачный раствор полимера и оставшегося незаполимеризованного мономера в глицерине.

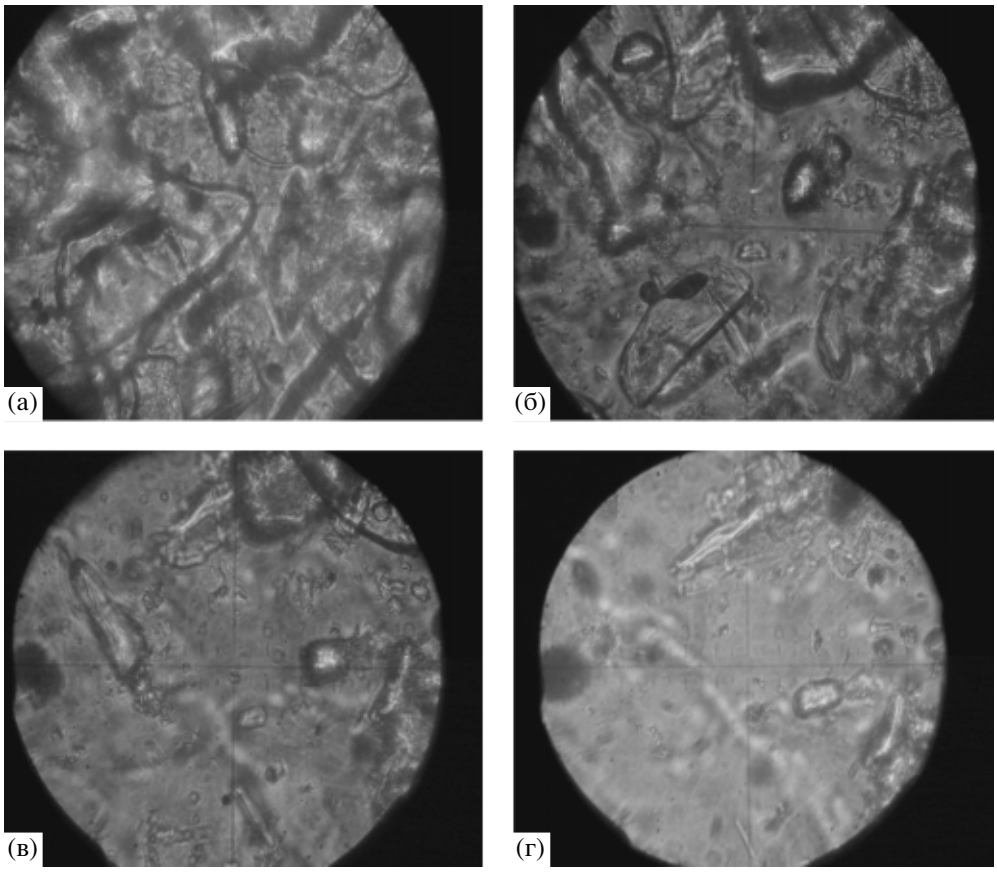


Рис. 4. Кадры фотосъемки полимеризации порошкообразного акриламида в глицерине при 293 K. Время реакции 5 (а), 45 (б), 120 (в) и 200 мин (г).

Гель-глобулярную структуру (после равномерного распределения частичек акриламида по всему объему образца) можно было наблюдать визуально. Была проведена фотосъемка реакционной среды на протяжении всей реакции полимеризации. На рис. 4 приведены отдельные кадры для различного времени протекания процесса. Из представленных результатов видно, что в процессе полимеризации сохраняется гель-глобулярная структура образца. Исчезновение гель-глобул с увеличением продолжительности процесса связано с тем, что по ходу полимеризации твердая фаза акриламида расходуется на образование растворимого полимера, глобулы становятся прозрачными и не фиксируются при фотосъемке.

Кроме того, при проведении полимеризации при интенсивном непрерывном перемешивании в течение всего процесса, когда акриламид быстро растворяется в вязкой среде глицерина и формирование гель-глобулярной структуры затруднено, выход полимера резко уменьшается. Так, например, для образца, содержащего 20 мас. % акриламида, при проведении полимеризации в течение 1 ч (T = 293 K) выход полимера снижается с 50% (в отсутствие непрерывного перемешивания) до 10% (в случае интенсивного непрерывного перемешивания в течение всего процесса).

Высокая концентрация растворенного акриламида в пограничном слое и вязкая среда глицеринового раствора создают благоприятные условия для инициирования и роста полимерных цепей. Вязкая среда препятствует быстрой гибели зародившихся активных центров и растущих полимерных цепей, а подача небольших и подвижных молекул мономера к активному центру полимеризации достаточна для эффективного процесса полимеризации. Возникают условия для безобрывного роста полимерных цепей, и реакция протекает в режиме “живой” полимеризации [8]. В данном случае реализуется ситуация, наблюдаемая для низкотемпературной радиационно-инициированной постполимеризации раз-

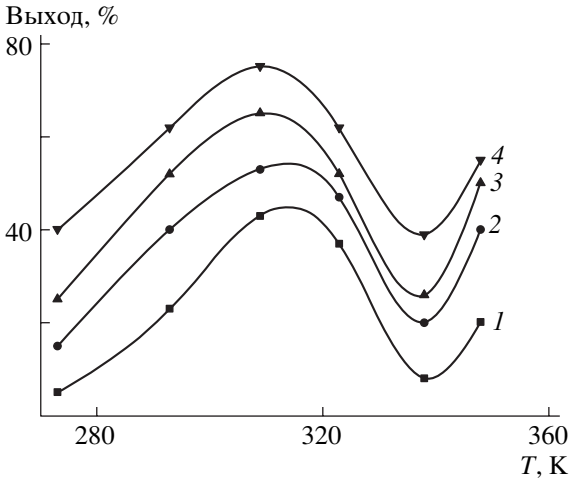


Рис. 5. Температурная зависимость выхода полимера при времени термостатирования 5 (*1*), 30 (*2*), 60 (*3*) и 120 мин (*4*).

личных мономеров в вязкой переохлажденной жидкости при нагревании стеклообразных растворов (в том числе и акриламида в глицерине). Эффективное инициирование полимеризации в этом случае обеспечивается радикалами, заранее заготовленными при низкотемпературном (77 K) радиолизе [9, 10].

Для образцов, приготовленных при разной температуре, в ходе нагревания калориметр регистрирует два пика тепловыделения, связанных с самопроизвольной полимеризацией акриламида (рис. 2, кривые *4*, *5*). Полимеризация имеет сложный микрогетерогенный характер и зависти от скорости растворения акриламида и образования активных центров, диффузии мономера к активным центрам, изменения температуры в ходе эксперимента. Начальное увеличение скорости полимеризации связано, видимо, с нарастающей концентрацией активных центров, возникающих при растворении акриламида, высокой концентрацией акриламида в пограничном слое и повышением температуры в ходе нагревания. Быстрый рост полимерных цепей приводит к увеличению вязкости и, следовательно, к уменьшению скорости растворения акриламида. Результатом этого является снижение скорости полимеризации (первый пик на калориметрической кривой). Однако при дальнейшем повышении температуры скорость реакции вновь возрастает. Спад скорости полимеризации при $T > 310$ K связан с израсходованием мономера (второй пик на калориметрической кривой).

Активные центры полимеризации не гибнут в ходе процесса и оказываются реакционноспособными при низких температурах. Был проведен следующий эксперимент. Разогрев образца в ходе полимеризации проводили до 295 K, а затем его быстро охлаждали до 77 K, что приводило к стабилизации активных центров в твердой стеклообразной матрице. При последующем нагревании образца реакция возобновлялась, и на калориметрической кривой после расстекловывания, начиная с 230 K, наблюдалось тепловыделение, связанное с продолжением роста полимерных цепей (рис. 2, кривая *6*). При этом на калориметрической кривой отсутствовал первый пик тепловыделения, и реакция полимеризации протекала в режиме медленного растворения акриламида и его диффузии к активным центрам полимерной цепи.

Измерение концентрации активных центров полимеризации методом ЭПР-спектроскопии показало, что их концентрация для всех исследованных систем ниже предела чувствительности прибора (~10^{14} спин/г). Поэтому каких-либо выводов о структуре и концентрации активных центров инициирования и роста полимерных цепей сделать не удалось.

Аналогичная картина полимеризации акриламида реализуется и при более высоких температурах (273–348 K) в экспериментах, которые проводят при постоянной температуре (рис. 1). Однако здесь необходимо учитывать существенное увеличение скорости растворения твердых частичек акриламида с повышением температуры и уменьшением вязкости глицерина. Уменьшение диффузионных затруднений в данном случае приводит к росту гибели образующихся активных центров полимеризации. Возможно, что быстрое растворение значительной доли микрочастиц твердого мономера происходит до того, как успеет сформироваться вязкая среда гелеподобных образований.

Из серии кривых на рис. 1 получена зависимость выхода полимера от температуры для 20 мас. % акриламида в глицерине при различных временах термостатирования (рис. 5). С ростом температуры выход полимера увеличивается, и наибольшая скорость полимеризации наблюдается при 310 K. Дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению выхода полимера

(минимальное значение соответствует температуре 338 K), что связано, видимо, с уменьшением содержания в образце нерастворенного акриламида и увеличением скорости гибели зародившихся активных центров, инициирующих полимеризацию. При $T > 338$ K скорость полимеризации вновь возрастает, по-видимому, уже за счет начинающегося термического инициирования полимеризации [2].

ММ полимеров, измеренная вискозиметрическим методом ($M_w \sim 10^5$), как оказалось, не зависит от условий приготовления образцов (температуры и времени термостатирования) и проведения процесса. Данный факт свидетельствует о том, что при спонтанной полимеризации происходит эффективная передача цепи, ограничивающая ММ образующегося полимера. Из данных [10] по исследованию радиационно-инициированной постполимеризации акриламида в стеклующихся растворах глицерина длина кинетических цепей (10^7) превышала среднюю длину материальной цепи в 10^4 раз, т.е. на один активный центр приходится 10^4 актов передачи цепи. С этим, вероятно, и связана эффективная спонтанная полимеризация акриламида в глицерине, когда незначительная концентрация образовавшихся активных центров ($<10^{14}$ центров/г) приводит к практически полному превращению акриламида в полимер. Вязкая среда глицеринового раствора создает условия не только для зарождения активных центров, но и препятствует их гибели на стадиях инициирования и роста полимерных цепей.

Таким образом, в настоящей работе впервые обнаружена и изучена спонтанная полимеризация акриламида в глицерине. Образование полимера происходит при растворении акриламида в вязкой среде глицерина при низких (~250 K) и более высоких температурах и сопровождается возникновением гель-глобулярной структуры. Полимеризация не имеет индукционного периода и контролируется скоростью растворения акриламида и его диффузией к активному центру. Реакция протекает без обрыва полимерных цепей в режиме "живой" полимеризации. Эффективная передача цепи при низкой концентрации активных центров обеспечивает высокий выход полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. С. 844.
2. *Багдасарьян Х.С.* Теория радикальной полимеризации. М.: Изд-во АН СССР, 1966.
3. *Иванчев С.С.* Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1985.
4. *Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д.* Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
5. *Голубев В.Б.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 298.
6. *Розенберг Б.А., Джавадян Э.А., Кузина С.И., Михайлов А.И.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 12. С. 1973.
7. *Кирюхин Д.П., Баркалов И.М.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 3. С. 245.
8. *Королев Г.В., Марченко А.П.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 401.
9. *Barkalov I.M., Bolshakov A.I., Mikhailov A.I.* // Eur. Polym. J. 1981. V. 17. № 7. P. 773.
10. *Большаков А.И., Баркалов И.М., Гольданский В.И.* // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. № 2. С. 367.

Spontaneous Polymerization of Acrylamide in Glycerol

A. I. Bol'shakov and D. P. Kiryukhin

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

e-mail: kir@icp.ac.ru

Abstract—The spontaneous polymerization of acrylamide in glycerol in the range of 250–350°C has been first observed and investigated. It has been shown that the polymerization proceeds during dissolution of acrylamide in glycerol and leads to formation of gel globules in which the growth of polymer chains takes place. The reaction occurs without termination of kinetic chains in the living polymerization mode. The effective chain transfer at a low concentration of active centers ensures a high yield of the polymer.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 9, с. 1628–1634

УДК 541.64:547.245

СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИСИЛИЛКАРБОДИИМИДОВ

© 2007 г. А. Б. Колесникова, М. Ю. Митрофанов, Е. А. Грузинова, А. М. Музафаров

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук 117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 23.10.2006 г.
Принята в печать 23.03.2007 г.

Изучены условия синтеза линейных полисилилкарбодиимидов на основе *бис*-(триметилсилил)карбодиимида. Разработан метод синтеза новых силилкарбодиимидсилазановых полимеров поликонденсацией *бис*-(триметилсилил)карбодиимида с метилфенилдихлорсиланом и циклосилазанами. Наибольшая ММ полимера, определенная методом ГПХ, достигала 10000. Строение полисилилкарбодиимидсилазанов подтверждено методами ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР ^{1}H. Силазановые звенья встраивались в цепи полимеров в виде линейных и напряженных циклодисилазановых фрагментов. Методом ТГА показано, что силазановые фрагменты уменьшают потери массы новых полимеров при термодеструкции.

Кремнийорганические карбодиимиды успешно применяют в качестве соединений-предшественников трехкомпонентных керамических материалов. Благодаря строению основной цепи полисилилкарбодиимидов соотношение азота и кремния в них близко к двум, что позволяет получать обогащенную азотом керамику не только в среде аммиака, но и при пиролизе в инертной атмосфере.

К настоящему времени относительно хорошо изучены предкерамические свойства разветвленных полисилилкарбодиимидов. На завершающей стадии синтеза такие полимеры, как правило, образуют сшитые нерастворимые продукты [1, 2]. Линейные полисилилкарбодиимиды изучены значительно меньше. Отмечают высокую термостойкость полидиорганосилилкарбодиимидов, способность выдерживать электронный удар [3, 4]. Однако систематические исследования процессов их термодеструкции отсутствуют.

Другой широко распространенной группой прекурсоров керамики на основе карбида и нитрида кремния являются полиорганосилазаны [5, 6], получаемые в различных поликонденсационных процессах. И в этом случае основные успехи связаны с синтезом разветвленных или полициклических продуктов [7]. Что же касается линейных полимеров этого типа, то, несмотря на многочисленные попытки, получить относительно высокомолекулярные продукты удалось лишь полимеризацией с раскрытием дисилазановых циклов [8–10]. Поликонденсационные методы синтеза линейных кремнийазоторганических полимеров из-за большой склонности к циклизации подобных систем оказались малоэффективными. Развитие химии кремнийсодержащих карбодиимидов, содержащих в структуре молекул жесткий карбодиимидный фрагмент [11], позволяет более оптимистично оценить возможности использования поликонденсационных процессов для образования линейных кремнийазотсодержащих полимеров.

Цель настоящей работы – синтез реакцией поликонденсации линейных силилкарбодиимидных полимеров. Еще одной целью являлось изучение условий встраивания метилсилазановых фрагментов в полисилилкарбодиимидную цепь и получение линейных высокомолекулярных сополимеров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве одного из исходных продуктов был использован *бис*-(триметилсилил)карбодиимид (I), синтезированный по методике [11] из цианогуанидина и гексаметилдисилазана (**ГМДС**):

E-mail: abkolesnikova@mail.ru (Колесникова Александра Борисовна).

$$H_2NC(NH)_2CN + 2\left[(CH_3)_3Si\right]_2NH \xrightarrow[-2NH_3\uparrow]{} \underset{\mathbf{I}}{2(CH_3)_3SiNCNSi(CH_3)_3}$$

Линейные полисилилкарбодиимиды синтезировали пересилилированием соединения I в соответствии с работой [3] по схеме

$$n(CH_3)_3SiN{=}C{=}NSi(CH_3)_3 + nPh_2SiCl_2 \xrightarrow[-2n(CH_3)_3-Si-Cl]{} \left[\begin{array}{c} Ph \\ | \\ SiN{=}C{=}N \\ | \\ Ph \end{array}\right]_n$$

В отличие от цитированного случая мы использовали предложенный метод для синтеза метилфенилсодержащих полимеров реакцией соединения I с метилфенилдихлорсиланом (**МФДХС**).

Пересилилирование соединения I вели до прекращения выделения низкомолекулярных продуктов конденсации. В жидких продуктах реакции были хроматографически идентифицированы триметилхлорсилан и следы соединения I.

В табл. 1 приведены условия получения метилфенилзамещенных полисиликарбодиимидов. Выход полимеров количественный. При этом в составе полимеров оставалось значительное число концевых триметилсилильных групп и атомов хлора. Проведение реакции в присутствии высококипящего растворителя дифенилметана, добавленного в количестве 25 мас. %, способствовало образованию полимера наибольшей ММ (табл. 1). Высококипящий растворитель позволил обеспечить необходимый температурный режим поликонденсации, но при этом возросла сложность очистки полимера.

Неполное удаление хлора в процессе реакции обусловило гидролитическую нестабильность ее продуктов. При длительном хранении полимеров и в условиях их анализа протекали реакции между полимерными цепями и низкомолекулярными продуктами гидролиза. Это отражалось на кривых ГПХ и приводило, в частности, к уширению ММР. Использование 10%-ного избытка соединения I дало возможность резко понизить содержание остаточных хлорсилильных групп, однако отклонение от стехиометрии процесса привело к уменьшению ММ полимера до 1800. Значение коэффициента полидисперсности возросло до 3.8. ММ полимера уменьшалась и с увеличением времени синтеза, когда МФДХС добавляли в кипящую реакционную смесь (табл. 1).

Более успешной оказалась стабилизация полимера с помощью гексаметилдисалазана (**ГМДС**), который добавляли в небольшом количестве в реакционную смесь на заключительных стадиях процесса. Анализ спектров ЯМР ^{1}H показал, что в составе полимера существенно повышалось содержание триметилсилильных групп. Так, соотношение протонов триметилсилильных групп и протонов фенильной группы у атома кремния в цепи после стабилизации полимера возросло от 0.034 до 0.260. Коэффициент полидисперсности понизился до двух.

Полученные полимеры представляли собой вязкие жидкости, растворимые в бензоле, толуоле и не растворимые в алифатических растворителях.

Отмеченное выше увеличение содержания триметилсилильных групп при стабилизации высокомолекулярного продукта свидетельствовало о том, что ГМДС взаимодействовал с хлорсилильными концевыми группами цепей полимера. Это в свою очередь позволило предположить, что использование силазанов с большей функциональностью могло не только стабилизировать про-

Таблица 1. Поликонденсация соединения I с МФДХС с последующей стабилизацией ГМДС

Растворитель	Время реакции, ч	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Отношение интегральной интенсивности сигналов протонов в группах $-Si(CH_3)_3/PhSi\equiv$
Нет	9	2.5	2.0	0.260
Дифенилметан	9	10.0	1.9	0.082
Нет	21.5	1.8	2.5	0.420

Таблица 2. Поликонденсация соединения I с МФДХС в присутствии различного количества ГМЦТС

Мольное соотношение силазан : : силилкарбодиимид	Выход полимера, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Отношение интегральной интенсивности протонов в группах MeSi≡/PhSi≡	
				теоретическое	из спектра ЯМР ^{1}H
0.17	96	5.4	1.6	1.20	1.15
0.25	98	9.2	1.2	1.50	1.38
0.33	100	10.0	1.2	1.80	1.46
0.45	99	10.7	Бимодальное	2.20	2.12
0.90	86	3.7	»	3.80	2.87

дукт, но и привело бы к встраиванию силазановых фрагментов в состав полимера.

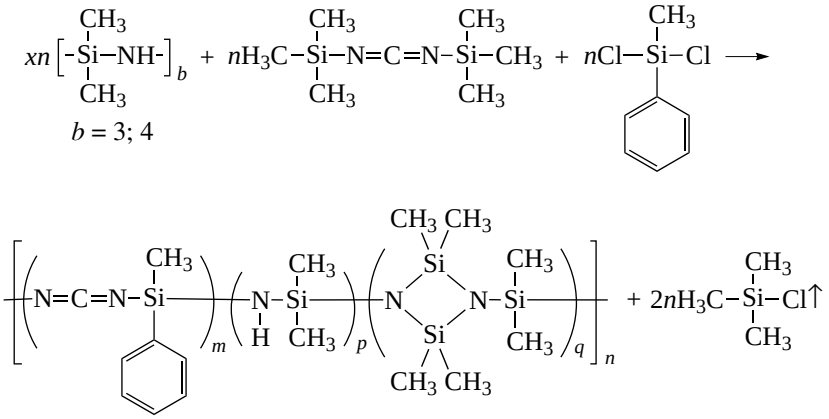
Исходя из этого предположения, на следующем этапе исследования к взятым в стехиометрических количествах соединению I и МФДХС добавляли гексаметилциклотрисилазан (**ГМЦТС**) или октаметилциклотетрасилазан (**ОМЦТС**).

При этом мы добивались участия диметилсилазанов в формировании цепи полимера и максимального замещения хлора в хлорсилильных группах за счет высокого содержания силазанов в реакционной системе.

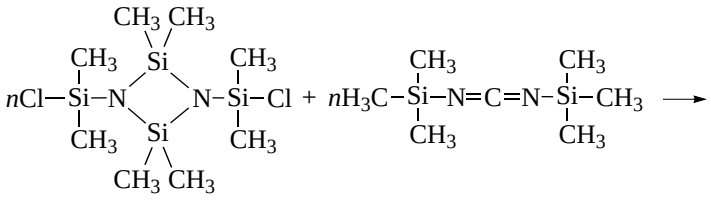
Из приведенных в табл. 2 данных видно, что полимер с наибольшей ММ (1×10^4 по данным ГПХ) и мономодальным ММР образовывался при мольном отношении (x) ГМЦТС к силилкарбодиимиду I, равном 0.33. Выход полимера оказался количественным. Хорошее совпадение величин отношений интегральной интенсивности сигналов протонов метильных и фенильных заместителей у атома кремния, рассчитанных по данным спектроскопии ЯМР ^{1}H полимеров, с вычисленными исходя из соотношения исходных продуктов (табл. 2) свидетельствовало о включении диметилсилазанильных фрагментов в продукты поликонденсации. Вероятность именно такого развития процесса подтверждала и мономодальная кривая ГПХ полученного образца при довольно низком коэффициенте полидисперсности 1.2 (табл. 2).

Таким образом, наше предположение о возможном встраивании силазановых фрагментов по результатам проведенных экспериментов подтвердилось. Вместе с тем оставалось не ясным, каким образом и в виде каких структурных фрагментов силазановые звенья были включены в цепь полимера.

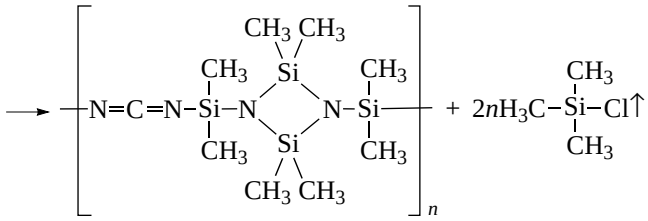
В ИК-спектрах модифицированных циклическими силазанами полисилилкарбодиимидов присутствовали полосы поглощения в области 880–890 и 1030–1040 см$^{-1}$, характерные для связи Si–N(Si)$_2$ в напряженных дисилазановых циклах [12], а также полоса поглощения в области 930–940 см$^{-1}$, соответствующая связи Si–N(H) в силазанах и полисилазанах [13]. На рис. 1 для сравнения приведены ИК-спектры и немодифицированного, и модифицированного циклосилазаном полисилилкарбодиимида. По данным спектроскопии ЯМР ^{1}H, все модифицированные полимеры включали диметилсилильные группы. Результаты анализа данных спектроскопии позволили предположить вариант встраивания силазановых звеньев в виде циклодисилазановых структурных фрагментов:



Для подтверждения структуры полимера был синтезирован 1,3-*бис*-(диметилхлорсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазан (II) [14] и проведена его конденсация с соединением I:



II



На рис. 1 также представлены ИК-спектры исходного цикла II и продукта его конденсации с соединением I, стабилизированного ГМДС. Сравнение этих спектров со спектром полисилилкарбодиимидсилазана, полученного при значении $x = 0.33$, показало, что все они содержали полосы поглощения в области 880–890 и 1030–1040 $см^{-1}$, а в спектрах полимерных продуктов присутствовала

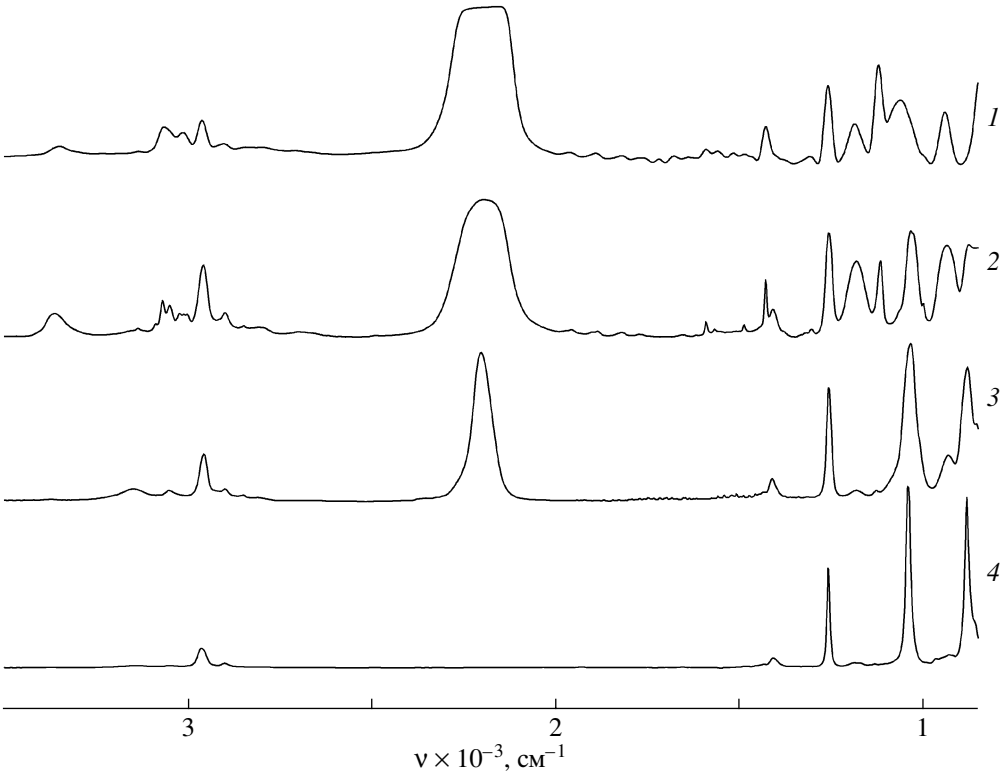


Рис. 1. ИК-спектры продукта конденсации соединения I с МФДХС, стабилизированного ГМДС (*1*), продукта конденсации соединения I с МФДХС, модифицированного ГМЦТС при мольном соотношении компонентов, равном 0.33 (*2*), продукта конденсации соединения I с соединением II, стабилизированного ГМДС (*3*), и циклического силазана II (*4*).

Таблица 3. Результаты ТГА в аргоне полисилилкарбодиимидов и полисилилкарбодиимидсилазанов

Мольное соотношение МФДХС : I : ГМЦТС	Температура, °C			Массовый остаток, %
	5%-ной потери массы	максимальной потери массы*	окончания потери массы**	
1 : 1 : 0	325	460	550	5
1 : 1 : 0 (в растворителе)	325	460	550	5
1 : 1 : 0.33	275	400	550	18
1 : 1 : 0.33***	275	400	550	12
1 : 1 : 0.9****	385	540	560	21

* Определено по максимуму на кривых ДТГ и ** по совпадению кривых ДТГ с нулевой линией.
*** ГМЦТС добавлен прикапыванием в ходе синтеза.
**** Дополнительно вакуумирован 11 ч при 300°C.

также широкая и интенсивная полоса поглощения группы –N=C=N– полисилилкарбодиимидов в области 2100–2300 $см^{-1}$ [1].

Таким образом, результаты синтеза циклолинейного полимера регулярного строения подтвердили предположение о встраивании циклосилазановых фрагментов в основную силилкарбодиимидную цепь при взаимодействии соединения I, МФДХС и диметилциклосилазанов с образованием новых полимеров – циклолинейных полисилилкарбодиимидсилазанов.

Мы изменяли порядок введения реагентов в реакционную смесь при сохранении общего соотношения МФДХС : I : ГМЦТС равным 1 : 1: 0.33.

Соединение I и ГМЦТС не реагировали друг с другом, и при добавлении к их кипящей смеси МФДХС реакция проходила так же, как в случае одновременной загрузки компонентов.

Продукты взаимодействия МФДХС и ГМЦТС с концевыми функциональными хлорсилильными группами [14] взаимодействовали с соединением I, однако скорость конденсации была меньше, чем при одновременной загрузке компонентов.

Продукты конденсации соединения I с МФДХС – олигомерные силилкарбодиимиды – вступали в реакцию с ГМЦТС с образованием полимеров. При этом большое количество ГМЦТС (до 30%) не реагировало и отгонялось по завершении синтеза. Возрастала полидисперсность продуктов.

Итак, именно при поликонденсации в условиях одновременного раскрытия силазановых циклов с присоединением хлорсиланов и пересилилирования в присутствии вторичных силиламиногрупп были получены высокомолекулярные продукты со сравнительно узким ММР. Одновременная загрузка реагентов обеспечивала образование сополимеров с высоким содержанием силазановых звеньев.

Оптимальное количество циклотрисилазана составило 0.33 моля на 1 моль силилкарбодиимида I или МФДХС. Образовавшиеся полимеры представляли собой вязкие жидкости желтоватого цвета, хорошо растворимые в углеводородных растворителях.

Данные ТГА в аргоне (табл. 3) показывают, что введение силазановых фрагментов в структуру линейных полисилилкарбодиимидов позитивным образом отразилось на свойствах полимера. Так, температура начала потери массы превышала 350°C, а массовый остаток модифицированных полимеров на 7–13% выше, чем немодифицированных. Если учесть, что введение силазановых фрагментов расширяет возможность предварительной сшивки полученных систем за счет участия более активных заместителей у атомов кремния, то предложенный вариант синтеза полимеров, содержащих силилкарбодиимидные и циклодисилазановые группировки, имеет хорошие перспективы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре “Bruker WM-250” (250.13 МГц), внутренний стандарт тетраметилсилан, в качестве растворителя использовали $CDCl_3$ и C_6D_6.

ИК-спектры снимали на спектрометре "Bruker Equinox 55/S" в пленках и в растворах CCl_4.

ГПХ-анализ осуществляли на приборе GTsP (Чехословакия), детектор – рефрактометр RIDK-102, колонки LiChrosphere 100, 300, Silasorb 600 (4 × 250 мм), элюент – толуол. ГЖХ проводили на хроматографе 3700 (Россия), детектор – катарометр. Длина колонок 2 м, диаметр 3 мм, газ-носитель гелий, скорость газа 30 мл/мин, неподвижная фаза SE-30 (5%), нанесенная на "Chromaton N-AW".

Термогравиметрические исследования образцов выполняли на дериватографе (МОМ, Венгрия) при скорости нагревания 5 К/мин до 950°С в атмосфере аргона.

Хлорсиланы перегоняли; толуол, гексан осушали и перегоняли над CaH_2.

Бис-(триметилсилил)карбодиимид (**I**) синтезирован из цианогуанидина и гексаметилдисилазана с катализатором сульфатом аммония по методике, предложенной Востоковым [11]. Соединение I идентифицировали методом ГЖХ, продукт имел $T_{кип}$ = 161–163°С (по лит. данным [11] $T_{кип}$ = 163–164°С).

Гексаметилдисилазан, гексаметилциклотри- и октаметилциклотетрасилазан получали аммонолизом хлорсиланов по стандартной методике [15].

После разгонки смеси силазанов выделяли ГМЦТС (чистота подтверждена методом ГЖХ), $T_{кип}$ = 182–185°С, ОМЦТС – $T_{кип}$ = 70–75°С/300 Па (по лит. данным [15] $T_{кип}$ = 138°С/60.6 кПа и 255°С/100 кПа соотвественно).

ГМДС получали перегонкой (чистота подтверждена методом ГЖХ), $T_{кип}$ = 123–126°С (по лит. данным [15] $T_{кип}$ = 125.4–125.6°С).

*Синтез 1,3-бис-(диметилхлорсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазана (**II**)*

Конденсацию диметилдихлорсилана и смеси циклосилазанов проводили по методике [14].

Перегонкой продуктов выделили 7.11 г (выход 23%) соединения II с $T_{кип}$ = 243°С, $T_{пл}$ = 65–67°С (по лит. данным [14] $T_{кип}$ = 153–154°С/6.1 кПа и 66–67°С соответственно). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$); δ_H, м.д.: 0.36 (с, 12H, CH_3), 0.39 (с, 12H, CH_3).

*Синтез линейного полисилилкарбодиимида поликонденсацией соединения **I** с метилфенилдихлорсиланом*

В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, подачей аргона, термометром, дефлегматором с прямым холодильником с 5.59 г (0.03 моля) соединения I, загружали 5.73 г (0.03 моля) МФДХС. Реакционную смесь кипятили 9 ч, максимальная температура 230°С. (Состав летучих продуктов анализировали методом ГЖХ.) Полимер выдерживали до постоянной массы в вакууме (300 Па при 60°С). Получили 4.8 г полимера.

В полимер добавляли 0.7 мл ГМДС (15 мас. %). Смесь нагревали до 160°С за 10 ч, выдерживали полимер до постоянной массы в вакууме для удаления остатка ГМДС (300 Па при 60°С). Получили 5.33 г стабилизированного ГМДС полимера с $M_n = 2.5 \times 10^3$ (ГПХ).

*Синтез полисилилкарбодиимидсилазана поликонденсацией соединения **I** с МФДХС и гексаметилциклотрисилазаном*

В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, подачей аргона, термометром, дефлегматором с прямым холодильником, загружали 4.66 г (0.025 моля) соединения I, 4.78 г (0.025 моля) МФДХС и 1.83 г (0.0083 моля) ГМЦТС (во всех синтезах соединение I и МФДХС брали в эквимольном соотношении, изменяя лишь количество ГМЦТС (табл. 2). Реакционную смесь кипятили 16 ч, максимальная температура 230°С. Состав летучих продуктов анализировали методом ГЖХ.

Полимер выдерживали до постоянной массы в вакууме (300 Па при 60°С). Получили 5.91 г (выход 100%) светло-коричневого вязкого полимера, растворимого в органических растворителях, $M_n = 1 \times 10^4$ (ГПХ).

Найдено, %:	C 53.49; H 6.58; Si 25.63; N 16.86.
Для $C_{58}H_{80}Si_{11}N_{16}$ вычислено, %:	C 53.21; H 6.12; Si 23.55; N 17.13.

*Синтез полисилилкарбодиимида поликонденсацией соединений **I** и **II***

В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, подачей аргона, термометром, дефлегматором с прямым холодильником, загружа-

ли 2.98 г (0.016 моля) соединения I и 5.30 г (0.016 моля) соединения II. Нагревали 21 ч до 230°C. Состав летучих продуктов анализировали методом ГЖХ. Получили 4.4 г (88%) олигомерных продуктов.

К олигомерам добавляли 1 мл ГМДС (30 мас. %), нагревали до 160°C за 5 ч, выдерживали полимер до постоянной массы в вакууме (300 Па при 60°C). Получили 4.13 г стабилизированного ГМДС олигомера с M_n = 660 и бимодальным ММР (ГПХ).

Найдено, %:	C 35.76;	H 8.58;	Si 36.26;	N 14.73.
Для $C_9H_{24}Si_4N_4$ вычислено, %:	C 36.00;	H 8.00;	Si 37.33;	N 18.67.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Riedel R., Kroke E., Greiner A., Gabriel A.O., Ruwisch L., Nicolich J., Kroll P.* // Chem. Mater. 1998. V. 10. P. 2964.
2. *Weinmann M., Horz M., Berger F., Muller A., Muller K., Aldinger F.* // J. Organomet. Chem. 2002. V. 659. № 1–2. P. 29.
3. *Klebe J.F., Murray J.G.* Pat. 3352799 USA. 1967.
4. *Панкратов В. А.* // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 12. С. 1185.
5. *Мазаев В.А., Котрелев Г.В., Жданов А.А., Казакова В.В., Миклин Л.С., Домашенко Т.М.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21. № 3. С. 416.
6. *Riedel R., Passing G., Schonfelder H., Brook R.J.* // Nature. 1992. V. 355. № 6362. P. 714.
7. *Kroke E., Li Y.-L., Konetschny Ch., Lecomte E., Fasel C., Riedel R.* // Mater. Sci. Eng. 2000. V. 26. № 4–6. P. 97.
8. *Duguet E., Schappacher M., Soum A.* // J. Organomet. Chem. 1993. V. 458. № 1–2. P. 9.
9. *Duguet E., Schappacher M., Soum A.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 19. P. 4835.
10. *Bouquey M., Brochon C., Bruzaud S., Mingotaud A.-F., Schappacher M., Soum A.* // J. Organomet. Chem. 1996. V. 521. № 1–2. P. 21.
11. *Востоков И.А., Дергунов Ю. И., Гордецов А.С.* // Журн. общ. химии. 1976. Т. 47. № 8. С. 1769.
12. *Wannagat U., Bogusch E., Geymayer P.* // Monatsh. 1971. B. 102. S. 1825.
13. *Котрелев Г.В., Митрофанов М.Ю., Грузинова Е.А., Петров В.С., Лазовская Е.В., Горелова М.М.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 6. С. 916.
14. *Fink W.* // Helv. Chim. Acta. 1968. V. 51. P. 1011.
15. *Андрианов К.А.* Методы элементоорганической химии. Кремний. М.: Наука, 1968.

Synthesis and Modification of Polysilylcarbodiimides

A. B. Kolesnikova, M. Yu. Mitrofanov, E. A. Gruzinova, and A. M. Muzafarov

Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia

e-mail: abkolesnikova@mail.ru

Abstract—Conditions for the synthesis of linear polysilylcarbodiimides on the basis of bis(trimethylsilyl)carbodiimide have been investigated. The method of preparing new silylcarbodiimidesilazane polymers via the polycondensation of bis(trimethylsilyl)carbodiimide with methylphenyldichlorosilane and cyclosilazanes has been developed. The highest molecular mass of the polymers achieves 10 000, as evidenced by GPC measurements. The structure of polysilylcarbodiimidesilazanes has been examined by IR spectroscopy and ^{1}H NMR studies. Silazane units are incorporated into polymer chains as linear and stressed cyclodisilazane fragments. TGA experiments have revealed that silazane fragments reduce weight losses of the new polymers in the course of thermal degradation.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 9, с. 1635–1648

УДК 541(64+127):542.952

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДНЫХ МОНОМЕРОВ[1]

© 2007 г. Л. Л. Гурьева, А. И. Ткачук, Э. А. Джавадян, Г. А. Эстрина, Н. Ф. Сурков, И. В. Сулименков, Б. А. Розенберг

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

Поступила в редакцию 04.10.2006 г.
Принята в печать 15.03.2007 г.

С использованием методов изотермической и сканирующей калориметрии, жидкостной хроматографии, ПМР- и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и химического анализа функциональных групп исследованы особенности термодинамики, кинетики и механизма анионной полимеризации ряда акриламидных мономеров. Показано, что полимеризационная система имеет "живущий" характер и реакции межцепного обмена отсутствуют. Обнаружено, что N,N-диэтанолакриламид и N,N-диэтанол(мет)акриламид не вступают в реакцию анионной полимеризации; выявлены причины такого поведения указанных мономеров. Показано, что продукты анионной полимеризации акриламидов представляют собой гиперразветвленные сополимеры, содержащие фрагменты гетероцепной и карбоцепной структуры. В качестве концевых групп макромолекулы имеют амидную и акриламидную группы; в некоторых макромолекулах обнаружены концевые *трет*-бутоксидные группы от используемого инициатора полимеризации. Измерены температуры стеклования и плавления продуктов анионной полимеризации изученных акриламидных мономеров.

ВВЕДЕНИЕ

Еще в самых ранних работах по анионной полимеризации акриламидных мономеров, содержащих группы с лабильным атомом водорода, было обнаружено, что из-за протекания реакции передачи протона на растущий активный центр вместо ожидаемых карбоцепных полимеров образуются гетероцепные полимеры, получение которых другими способами либо невозможно, либо крайне затруднительно [1–6]. В последнее время заметно возрос интерес к анионной полимеризации акрилатных мономеров, содержащих группы с подвижным атомом водорода [7–11]. Исследования кинетики и механизма анионной полимеризации гидроксиалкил(мет)акрилатов [12–19] показали, что действительный механизм полимеризации этих мономеров является весьма сложным. Полимеризация приводит к образованию гиперразветвленных сополимеров, содержащих в основной цепи как гетероцепные, так и карбоцепные фрагменты. Кроме того, вследствие интенсивного протекания реакций межцепного обмена образующиеся макромолекулы имеют концевые группы различного типа.

Развитые нами методологические подходы к изучению процессов анионной полимеризации виниловых мономеров, содержащих группы с подвижным атомом водорода, в настоящей работе распространены на акриламидные мономеры. Логично предположить, что установленные основные черты механизма анионной полимеризации гидроксиалкилакрилатов сохранятся и при полимеризации акриламидных мономеров, за исключением того факта, что амидная связь значительно более устойчива к действию нуклеофильных реагентов, чем сложноэфирная связь. Поэтому можно ожидать, что проявление реакции межцепного обмена при анионной полимеризации акриламидных мономеров значительно слабее либо она не протекает вовсе.

В настоящей работе приведены результаты исследования анионной полимеризации ряда акриламидных мономеров, таких как N,N-диэтанолакриламид (**ДЭАА**), N,N-диэтанолметакриламид

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32674а) и Отделения химии и наук о материалах РАН (коды проектов 04-12-131 и ОХ4).

E-mail: rozen@icp.ac.ru (Розенберг Борис Александрович).

(**ДЭМАА**) и N-метилолакриламид (**ММА**), синтезированных по усовершенствованным нами методикам [20, 21]. Наиболее подробно изучали термодинамику, кинетику и механизм анионной полимеризации и строение образующихся полимеров на примерах N-изопропилакриламида (**ИПАА**), акриламида и ММА как типичных представителей класса акриламидных мономеров, обладающих подвижным атомом водорода H.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

трет-Бутанол фирмы "Aldrich" очищали перегонкой в токе аргона при 82°C. ТГФ осушали кипячением над KOH, затем над металлическим калием, с последующей перегонкой в токе аргона при атмосферном давлении. ДМФА перегоняли над окисью бария или над гидридом кальция в вакууме. Пиридин кипятили над NaOH, затем выдерживали и перегоняли над CaH_2 в токе аргона при атмосферном давлении. Ингибитор 2,2,5,5-тетраметилпиперидин-N-оксид фирмы "Aldrich" использовали без дополнительной очистки.

Методом адсорбционной хроматографии установлено, что в коммерческом мономере ИПАА фирмы "Aldrich" присутствует до 25% примеси, не содержащей двойных C=C-связей. ИПАА перекристаллизовывали из гексана. После очистки продукт содержал 97% основного вещества (по данным химического анализа).

Акриламид фирмы "Aldrich" очищали перекристаллизацией из хлороформа.

ДЭАА и ДЭМАА синтезировали N-ацилированием диэтаноламина соответственно акрилоилхлоридом и метакрилоилхлоридом в присутствии триэтиламина. Подробно синтез и очистка ДЭАА и ДЭМАА описаны в работах [20, 21].

Синтез мономера ММА осуществляли по известной реакции акриламида с формальдегидом [22]. Подробная методика синтеза и очистки ММА приведена в работе [21]. Формальдегид использовали в виде медицинского 37%-ного формалина. Из-за нестабильности обезвоженного ММА, обусловленной образованием N,N'-бис(мет)акриламида, полимеризующегося с формированием сетчатого полимера, длительное хранение сухого ММА при комнатной температуре приводит к частичной потере растворимости в воде и ТГФ. В связи с этим ММА хранили во влажном состоянии (содержание воды 2–5 мас. %) при –10°C и очищали непосредственно перед проведением полимеризации.

Анализ чистоты мономеров проводили методом адсорбционной хроматографии на жидкостном хроматографе фирмы "Waters", снабженном двумя детекторами – рефрактометрическим (РФ-хроматограммы) и ультрафиолетовым (УФ-хроматограммы), на колонке REPROSIL 100 PHENYL. В качестве элюентов использовали смесь метанол–вода в соотношении 30 : 70 для ИПАА, ДЭАА и ДЭМАА, а также воду (бидистиллат) для акриламида, МЭАА и ММА при скорости элюирования 0.7 мл/мин и температуре колонки 35°C. Чистота всех полученных после очистки мономеров была в интервале 95–99%.

Инициатором анионной полимеризации служил *трет*-бутоксид лития (*трет*-BuOLi), синтезированный по методике [13], растворением навески литиевой проволоки в примерно четырехкратном избытке перегнанного *трет*-бутанола в колбе с обратным холодильником в токе сухого аргона при постепенном повышении температуры от 35°C до кипения и до полного растворения лития. Полученный раствор *трет*-BuOLi (~24.6 мас. %) в *трет*-бутаноле фильтровали при 60°C в токе аргона с последующим вакуумированием при комнатной температуре в течение 5 ч при ~0.05 мм рт. ст. (выход 75%). Чистоту *трет*-BuOLi проверяли прямым титрованием 0.1 H водным раствором HCl. Продукт 95%-ной чистоты хранили в аргоне при комнатной температуре в эксикаторе с осушающим агентом и анализировали перед каждой серией опытов.

Анионную полимеризацию изучаемых мономеров осуществляли в свежеосушенных растворителях (ТГФ, ДМФА или пиридин) в инертной атмосфере в интервале 30–80°C, варьируя соотношение концентраций мономеров и инициатора от 6 до 75 (табл. 1). Для предотвращения термически индуцируемой радикальной полимеризации процессы проводили в присутствии добавок нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидилоксила в количестве ~0.04 мас. %.

Анионную полимеризацию ИПАА осуществляли в ТГФ или ДМФА, при этом реакция протекала в гомогенных условиях в течение всего процесса. После окончания полимеризации гомогенную реакционную смесь разбавляли двойным

Таблица 1. Условия анионной полимеризации акриламидных мономеров (М) с инициатором *трет*-BuOLi (I)

Мономер	$[M]_0$, моль/л	$[I]_0$, моль/л	$[M]_0 : [I]_0$	T, °C
ИПАА	1.65–1.87	0.042–0.3	6.2–38.8	50–72
Акриламид	2.03–2.21	0.031–0.21	10.4–65.5	30–60
МАА	0.98–1.0	0.013–0.049	20.4–75.3	40–70
ДЭАА	1.09–1.81	0.1–0.24	7.6–10.9	60–70
ДЭМАА	0.9–1.28	0.094–0.137	9.3–9.6	60–80

избытком $CHCl_3$, растущие активные центры нейтрализовали добавлением двух-трех капель разбавленной HCl до нейтральной реакции, с последующей двух-трехкратной отмывкой водой от образующихся солей лития. Органический слой отделяли от водного слоя, сушили от остатков влаги над молекулярными ситами 4А и отгоняли растворитель. Выход олигомера ИПАА 69%.

Продукт анионной полимеризации МАА в ТГФ выпадал в осадок в процессе реакции, который отделяли декантацией растворителя, и для нейтрализации растущих активных центров смешивали с подкисленной HCl водой до нейтральной реакции, фильтровали и промывали на фильтре последовательно ледяной водой и этиловым эфиром с последующей сушкой от растворителей в вакууме. Выход олигомера МАА 65%.

В процессе анионной полимеризации незамещенного акриламида в пиридине образуется осадок. После декантации пиридинового раствора осадок смешивали с водой и добавляли несколько капель уксусной кислоты до нейтральной реакции. При этом осадок растворялся в воде не полностью. Водный раствор продукта декантировали с осадка, упаривали при 50°C и сушили в вакууме. Высушенный остаток содержал продукт полимеризации акриламида с примесью соли лития. Оставшийся не растворенным при смешении с водой осадок промывали водой и сушили в вакууме. Таким образом, продукт полимеризации акриламида в пиридине состоит из двух примерно равных по массе фракций: растворяющейся и не растворяющейся в воде. Продукт, оставшийся после синтеза растворенным в пиридине и составляющий около 8% по массе от суммы всех полученных продуктов полимеризации акриламида, был выделен отгонкой пиридина. Суммарный выход олигомеров акриламида ~90%.

В табл. 1 приведены условия анионной полимеризации исследованных акриламидных мономеров под действием инициатора *трет*-BuOLi.

Кинетические закономерности полимеризации акриламидов изучали с помощью метода изотермической калориметрии на калориметре ДАК1-1А.

Молекулярно-массовые характеристики продуктов полимеризации оценивали методами эксклюзионной и адсорбционной хроматографии.

Для эксклюзионной хроматографии применяли колонку REPROSIL 100 PHENYL (250 × 4 мм) с линейной калибровкой в интервале ММ от ~200 до 5×10^3. Элюенты для олигомеров ИПАА – смесь метанола с диоксаном в соотношении 50 : 50, а для олигомеров акриламида – смесь этиленгликоль–вода–изопропанол в соотношении 1 : 1 : 1. Скорость элюирования 0.3 мл/мин при температуре колонки 35°C. Для расчета ММ использовали ПС-стандарты. Регистрацию и обработку хроматограмм проводили с использованием программного обеспечения Millennium 32.

Для анализа олигомера в режиме адсорбционной хроматографии использовали колонку Silasorb SPH 600 (240 × 4 мм), элюент – смесь ацетонитрила и метанола в соотношении 80 : 20, скорость элюирования 0.7 мл/мин, температура колонки 60°C. Распределение концевых групп макромолекул по типу функциональности и разветвленности полимерной цепи исследовали методом жидкостной хроматографии в условиях, близких к критическим. Хроматографию в критических условиях продуктов анионной полимеризации ИПАА проводили в тех же условиях, что и адсорбционную хроматографию, но соотношение в смеси элюентов составляло 61 : 39.

Структуру продуктов полимеризации изучали методами ИК- и ПМР-спектроскопии и масс-

Таблица 2. Эффективные константы скорости при 60°C, энергии активации анионной полимеризации акриламидных мономеров и температура стеклования и плавления образующихся полимеров

Мономер	$k_p^{эф} \times 10^4$, л/моль с	$E_a^{эф}$, кДж/моль	T_c, °C	$T_{пл.}$, °C
ИПАА	4.4	72.7 ± 7.1	58	167
Акриламид	12.6	43.9 ± 2.1	–	143/129*
МАА	122	35.1 ± 5.8	33	86

* В числителе – температура плавления растворимой в воде фракции полимера, в знаменателе – нерастворимой.

спектрометрии. Спектры ПМР записывали на спектрометре ЯМР АС-200Р фирмы "Bruker". Для измерений готовили насыщенные растворы исследуемых веществ в $CDCl_3$. Спектры регистрировали при 25°C с накоплениями сигналов.

ИК-спектры исходных и конечных продуктов снимали на спектрометре "Specord M-80" в таблетках с KBr или в раздавленной капле между KBr или NaCl. Для получения спектров гигроскопичной реакционной системы ДЭАА с *трет*-BuOLi образцы готовили при соблюдении мер предосторожности от обводнения, т.е. все процедуры взвешивания и смешивания компонентов и нанесения смеси на пластины проводили в среде аргона. При этом контрольные спектры *трет*-BuOLi в вазелиновом масле показывали полное отсутствие полосы 3400–3500 $см^{-1}$, т.е. следов гидроксильных групп.

Термические характеристики олигомеров оценивали методом ДСК на приборе DSC 822^e фирмы "Metler-Toledo".

Для определения концентрации двойных связей как в акриламидных мономерах, так и в продуктах их анионной полимеризации использовали метод каталитического гидрирования в тонком слое [23] и метод бромид-броматного титрования [24].

Масс-спектрометрическое исследование образцов проведено с помощью времяпролетного масс-спектрометра высокого разрешения с ортогональным вводом ионов. Экспериментальная установка была создана в Филиале института энергетических проблем РАН и подробно описана в работе [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Строение и некоторые свойства продуктов полимеризации

Продукт анионной полимеризации ИПАА представляет собой белый порошок, не растворимый в воде в интервале 18–20°C. Олигомер ИПАА не растворяется также в алканах и диэтиловом эфире, но растворим в ТГФ, хлороформе, хлористом метилене, CCl_4, ацетонитриле, спиртах и ДМСО.

Олигомер МАА не растворим в воде и органических растворителях, но растворим в спиртовых смесях, в частности в смеси этиленгликоль–вода–изопропанол.

При анионной полимеризации акриламида выпадает белый осадок, который примерно наполовину растворим в воде. Не растворяющаяся в воде фракция растворяется в ДМСО, в уксусной кислоте, в кипящем этиленгликоле и в смеси этилацетата с хлоридом лития. ИК-спектры обеих фракций практически идентичны, что свидетельствует об их одинаковой химической природе, а отличающаяся растворимость этих фракций обусловлена их различной степенью кристалличности. Аналогичное заключение сделано на основании данных РСА в работе [2]. В табл. 2 приведены данные о температурах плавления и стеклования полимеров, полученных анионной полимеризацией исследованных акриламидных мономеров.

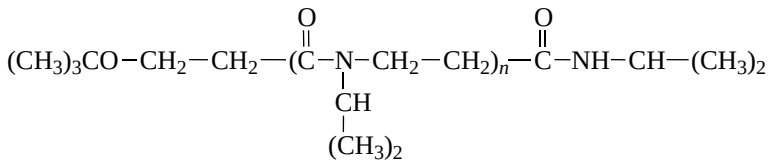
Характер распределения макромолекул по типу функциональности продукта анионной полимеризации ИПАА изучен с помощью метода жидкостной хроматографии в условиях, близких к критическим [26]. Хроматограмма образующегося олигомера характеризуется наличием одного пика *2*, содержащего небольшое плечо (пик *1*) (рис. 1). Такой вид хроматограммы свидетельствует об отсутствии распределения образующихся макромолекул по функциональности кон-

цевых групп и, следовательно, об отсутствии реакций межцепного обмена при анионной полимеризации ИПАА, что полностью соответствует нашим ожиданиям. В полимере, однако, содержится около 12% слабо адсорбирующегося, не содержащего двойных связей вещества (пик *1*). Как будет показано ниже, этот пик отвечает смеси линейных димерных и циклических продуктов олигомеризации.

Согласно данным эксклюзионной хроматографии (рис. 2), в полимере присутствует около 20% также выходящей отдельно низкомолекулярной фракции. На рис. 2 видно, что указанный низкомолекулярный продукт постепенно образуется в ходе полимеризации мономера. Для анализа структуры высокомолекулярной и низкомолекулярной фракций продукта полимеризации ИПАА были сняты РФ- и УФ-хроматограммы олигомера ИПАА, представленные на рис. 3. УФ-хроматограмма содержит три пика (*1'*, *2'* и *3'*), тогда как на РФ-хроматограмме имеется только два пика (*1* и *2*). Анализ УФ-спектров (рис. 3в), характеризующих вещества, отвечающие этим хроматограммам, однозначно указывает на присутствие в продукте линейных макромолекул с большой длиной цепи (пик *1*), мономера или его димера (пик *2*) и низкомолекулярной фракции (пик *3*), являющейся либо низкомолекулярным макроциклическим соединением, либо низкомолекулярным продуктом присоединения инициатора к мономеру.

Циклическая фракция наблюдается при анализе олигомеров методом адсорбционной хроматографии, где предполагается деление макромолекул по полярности и ММ на отдельные хорошо разделенные пики (рис. 4). Анализ адсорбционных РФ- и УФ-хроматограмм (рис. 4а и 4б) и их УФ-спектров показал, что в продукте полимеризации ИПАА содержатся линейные *n*-меры (пики *3*, *4*, *5*, *6*), мономер или димер (пик *2*) и низкомолекулярное соединение без двойных связей C=C (пик *1*). Последним может быть либо циклическое соединение, либо низкомолекулярный продукт присоединения алкоксидного аниона к мономеру, либо смесь этих соединений. Дополнительная информация о строении образующихся продуктов полимеризации получена с использованием методов протонного резонанса и масс-спектрометрии.

Масс-спектрометрический анализ (рис. 5) показал, что в продукте анионной полимеризации ИПАА имеются также следовые количества вещества с массой, соответствующей массе продукта присоединения *трет*-бутоксидного радикала к двойной связи димера:

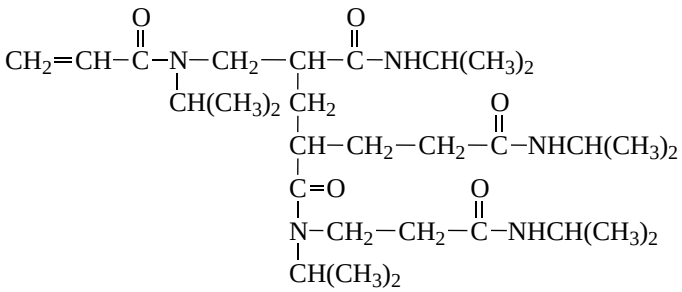


I

Образование олигомеров аналогичной структуры при анионной полимеризации N,N-диэтилакриламида под действием *н*-бутоксида лития наблюдали в работе [27]. Эти факты свидетельствуют о принципиальной возможности инициирования анионной полимеризации акриламидов непосредственно при взаимодействии *трет*-бутоксидного аниона инициатора с двойной связью мономера. Как уже было отмечено, при анионной полимеризации акриламида и гидроксиэтилакрилата под действием *трет*-BuOLi продуктов присоединения бутоксидной группы к двойной связи обнаружено не было [2, 13].

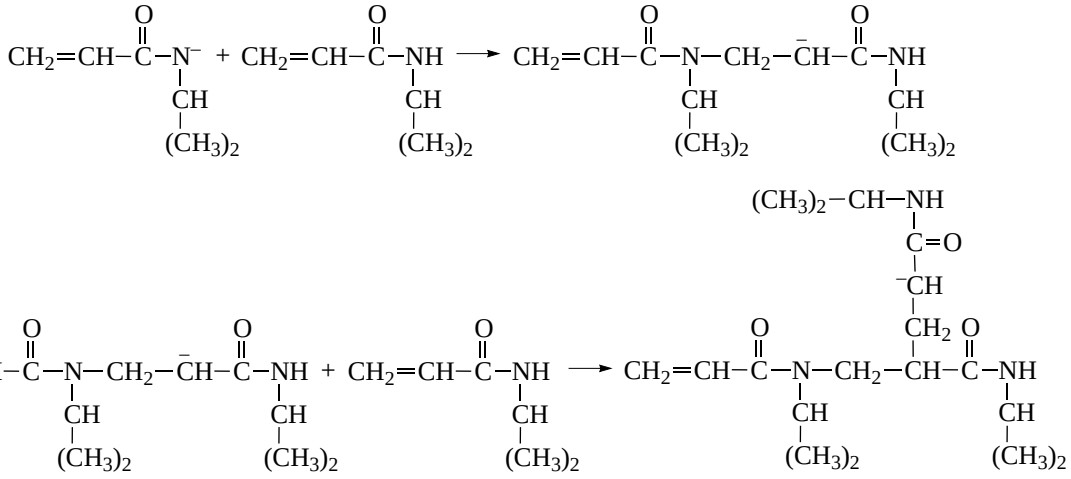
Результаты анализа ПМР-спектров (рис. 6) продуктов анионной полимеризации ИПАА однозначно указывают на то, что основные цепи образующегося полимера представляют собой сополимер, в котором чередуются фрагменты гетероцепной – полиамидной (1.15, 2.30 и 3.46 м.д.) структуры с фрагментами карбоцепной – полиакриламидной (1.82 и 2.30 м.д.). При этом наблюдается суперпозиция мультиплетов протонов ге-

теро- и карбоцепей (2.30 м.д.); примерная оценка показала, что соотношение их количества в сополимере составляет ~1 : 1. Из эволюции ПМР-спектров реакционной системы в процессе полимеризации (рис. 6, спектры *1–4*) видно, что пики протонов карбоцепей появляются уже на ранних стадиях анионной полимеризации ИПАА ($\alpha = 0.2$) параллельно с пиками протонов гетероцепей. На основании анализа спектров ПМР структуру образующегося олигомера ИПАА можно представить так:

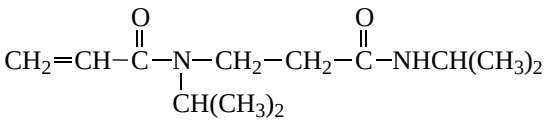


II

Гетероцепные и карбоцепные фрагменты цепей образуются по следующим реакциям:



В ПМР-спектре конечного продукта анионной полимеризации ИПАА (рис. 6, спектр *4*) на фоне уширенных мультиплетов олигомера наблюдаются характерные для низкомолекулярного вещества узкие дополнительные сигналы, положение которых в спектре совпадает с величинами хим. сдвигов, полученных расчетным путем для линейного димера ИПАА, имеющего структуру:



III

В работе [2] в результате анионной полимеризации акриламида из реакционной смеси в растворе пиридина также был выделен димер акриламида, в то время как полимер выпал в осадок.

Молекулярно-массовые характеристики

Экспериментальные значения степени полимеризации $P_{n,\,эксп}$ продуктов анионной полимеризации, полученные методом эксклюзионной хроматографии, линейно возрастают с конверсией α (рис. 7) и описываются выражением

$$P_n = \frac{\alpha[M]_0}{[I]_0}, \qquad (1)$$

где $[M]_0$ и $[I]_0$ – начальная мольная концентрация мономера и инициатора (*трет*-BuOLi) соответственно.

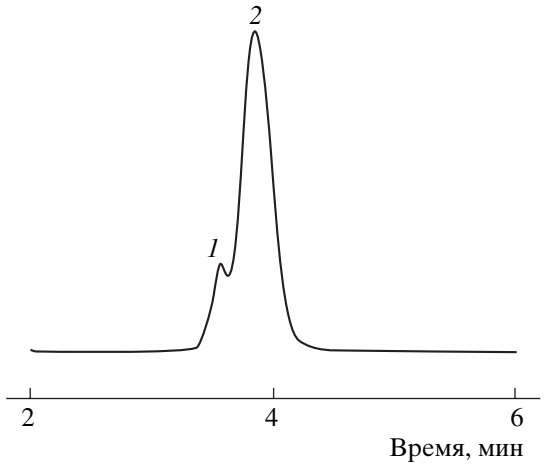


Рис. 1. Хроматограмма в критических условиях продукта анионной полимеризации ИПАА. Пояснения в тексте. Здесь и на рис. 2–7 $[ИПАА]_0 : [трет\text{-}BuOLi]_0 = 10$, $T = 60°C$.

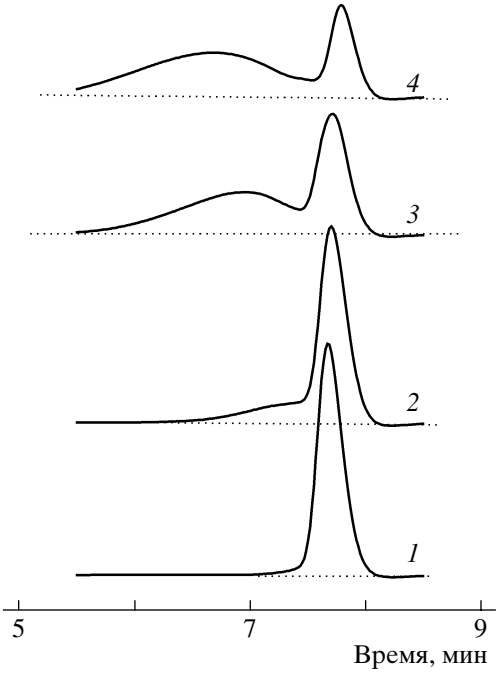


Рис. 2. Эксклюзионные хроматограммы продуктов анионной полимеризации ИПАА при степени конверсии $\alpha = 0.2$ (*1*), 0.5 (*2*), 0.79 (*3*) и 0.9 (*4*).

Предельные экспериментальные значения $P_{n,\infty}$ изученных акриламидных мономеров (табл. 3) близки к предельным расчетным значениям $P_{n,\infty}$, равным соотношениям исходных концентраций $[M]_0 : [I]_0$. Эти экспериментальные факты однозначно свидетельствует о том, что растущие полимерные цепи в исследуемых системах развиваются по кинетическому закону, характерному для "живых" цепей, а сама полимеризационная система в отсутствие агентов обрыва и передачи цепей является "живущей". Следует, однако, отметить, что при уменьшении мольной доли инициатора в полимеризующейся системе ИПАА–*трет*-BuOLi наблюдается некоторая тенденция к уменьшению M_n, что указывает на следующее: в системе имеются не идентифицированные нами примеси, роль которых возрастает с уменьшением концентрации растущих цепей.

Термодинамические и кинетические особенности анионной полимеризации акриламидных мономеров

Энтальпии полимеризации изученных мономеров при анионной и радикальной полимеризации, измеренные методами изотермической калориметрии и ДСК, суммированы в табл. 4. Здесь приведены также расчетные значения энтальпий полимеризации, полученные с использованием метода инкрементов [28]. В соответствии с ожидаемым измеренные величины энтальпий полимеризации при анионной полимеризации ниже, чем энтальпии полимеризации при радикальной полимеризации. Однако они существенно превышают энтальпии полимеризации, рассчитанные в предположении образования гетероцепных полимеров. Эти результаты на качественном уровне свидетельствуют о том, что при анионной полимеризации образуются цепи, содержащие фрагменты как гетероцепной, так и карбоцепной

Таблица 3. Расчетные и экспериментальные степени полимеризации олигомеров ИПАА, акриламида и МАА

Мономер	Значения $P_{n,\infty}$	
	расчетные	экспериментальные
ИПАА	9.9	9.1
	15.0	7.6
	19.8	7.4
	30.2	7.1
	40.0	6.6
Акриламид	13.1	12.6
	23.1	21.5
	57.7	56.5
	58.4	48.5
	65.5	58.3
МАА	36.8	34.6

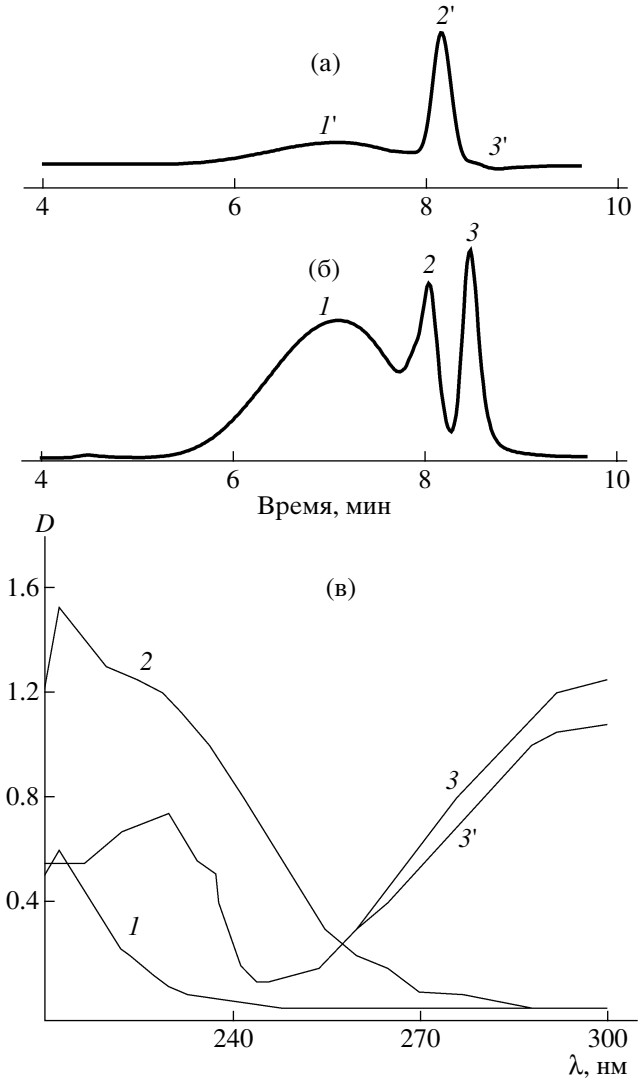


Рис. 3. Эксклюзионные РФ- (а) и УФ-хроматограммы (б) (при λ = 240 нм) и УФ-спектры (в) фракций *1*, *2* и *3* на эксклюзионных хроматограммах олигомера ИПАА.

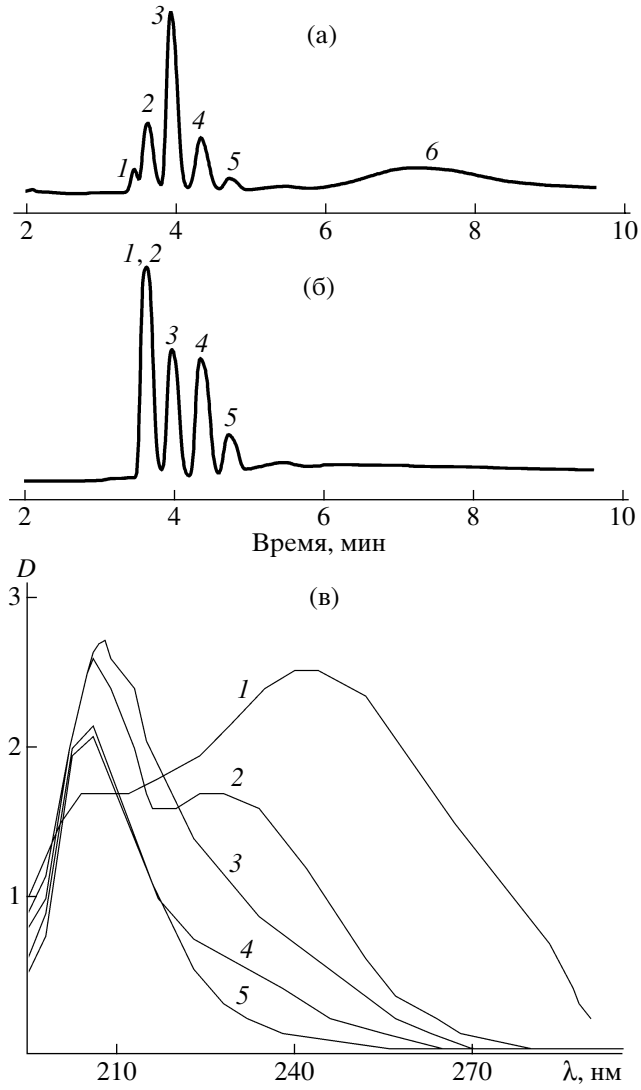


Рис. 4. Адсорбционные РФ- (а) и УФ-хроматограммы (б) (λ = 215 нм) и УФ-спектры (в) фракций *1–5* на адсорбционных хроматограммах олигомера ИПАА.

структуры. Рассчитанные с использованием аддитивного подхода [29] доли фрагментов обоих типов, приведенные в табл. 4, находятся в полном согласии со структурой мономеров. Действительно, при полимеризации акриламида образуется сополимер, содержащий около 30% карбоцепных фрагментов. В то же время введение электронодонорного алкильного заместителя в амидную группу (ИПАА), повышающего нуклеофильность промежуточно образующегося карбаниона

Таблица 4. Энтальпии анионной полимеризации некоторых акриламидных мономеров

Мономер	$-\Delta H_{эксп}$ при анионной полимеризации, кДж/моль	$-\Delta H_{расчет}$ гетероцепных фрагментов, кДж/моль	$-\Delta H_{эксп}$ карбоцепных фрагментов, кДж/моль	Соотношение гетеро- и карбоцепных фрагментов
Акриламид	36.5 ± 2.0	25.5	75.8 ± 2.0	0.78 : 0.22
ИПАА	52.3 ± 2.0	17.1	75.7 ± 2.0	0.40 : 0.60
МАА	42.5 ± 2.0	15.5	86.0 ± 2.0	0.62 : 0.53

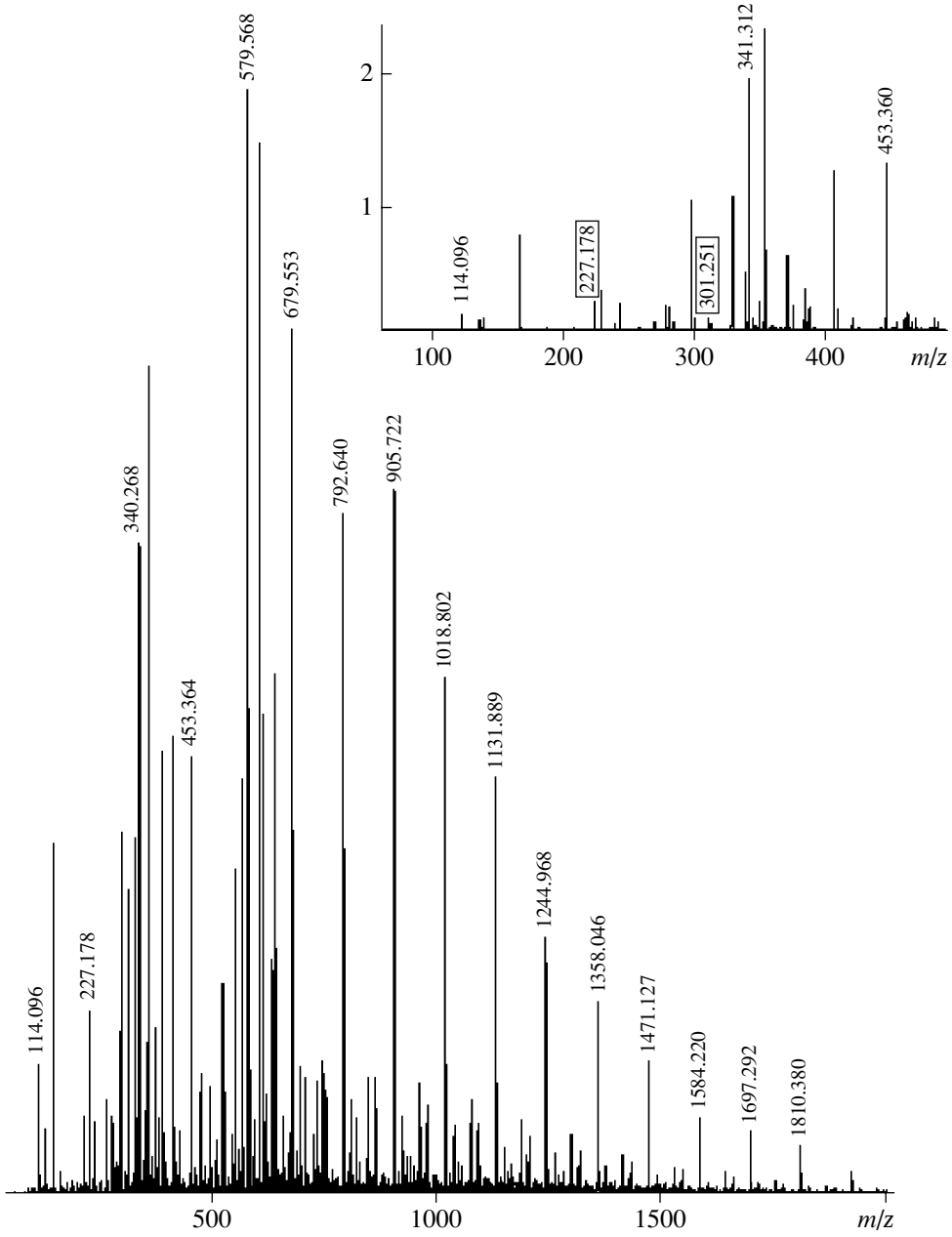


Рис. 5. Масс-спектр продукта анионной полимеризации ИПАА.

при присоединении растущего амидного аниона к двойной связи мономера, способствует формированию сополимера с содержанием карбоцепных фрагментов ~70%.

При анионной полимеризации МАА активным растущим центром является алкоксидный анион, приводящий к образованию полиэфирамидных цепей с примерно равным содержанием фрагментов обоих типов. Аналогичный результат был получен нами при анионной полимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата [13], близкого по строению к МАА.

Кинетические кривые анионной полимеризации ИПАА (рис. 8) имеют автоускоряющийся характер, а начальные участки кинетических кривых, предшествующие автоускорению, сокращаются при увеличении концентрации *трет*-BuOLi, т.е. при уменьшении соотношения $[ИПАА]_0 : [\textit{трет}\text{-BuOLi}]_0$. Такой характер кинетических кривых свидетельствует об относитель-

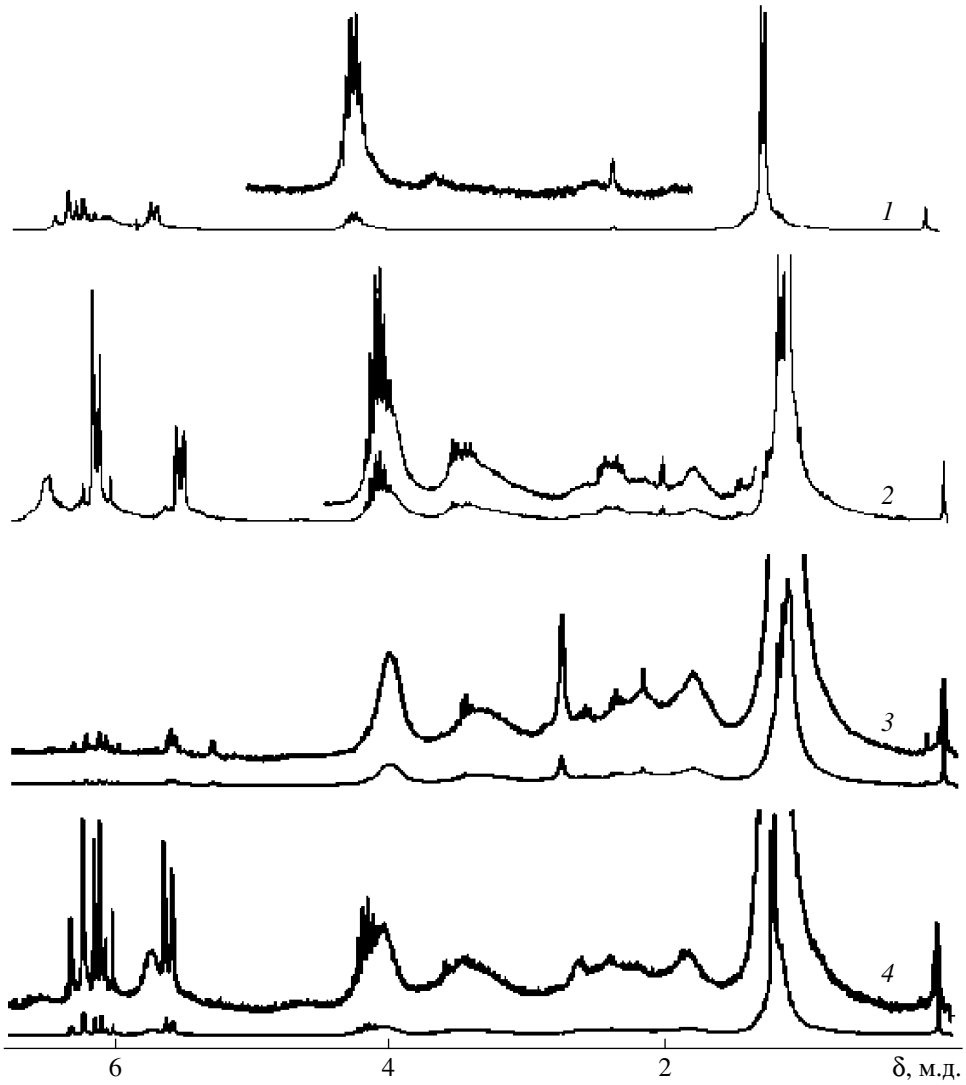


Рис. 6. Спектры ПМР продуктов, образующихся в процессе анионной полимеризации ИПАА при $\alpha = 0.2$ (*1*), 0.5 (*2*), 0.79 (*3*) и 0.96 (*4*).

но низкой скорости инициирования; однако этой скорости достаточно для превращения всего инициатора в растущие активные центры к моменту достижения максимальной скорости полимеризации. Как следует из рис. 9, приведенное значение максимальной скорости полимеризации $(w/M)_{max}$ описывается выражением:

$$(w/M)_{max} = k_p^{эф} [mpem\text{-BuOLi}]_0, \qquad (2)$$

где $k_p^{эф}$ – эффективная константа скорости роста цепи. Здесь мы не конкретизируем типы действующих активных центров.

Автоускоренный характер кинетических кривых анионной полимеризации акриламида (рис. 10) выражен гораздо слабее и наблюдается только при большей величине соотношения $[акриламид]_0 : [mpem\text{-BuOLi}]_0$, чем у кривых для ИПАА. Кинетические кривые полимеризации МАА (рис. 11) указывают на то, что реакция протекает с максимальной скоростью с начала процесса. Зависимости приведенной скорости полимеризации акриламида и МАА от концентрации инициатора также линейны (рис. 9). При этом необходимо отметить, что гетерогенность реакционных систем МАА и акриламида с инициатором наступает после достижения максимальной скорости. Найденные феноменологические зависимости дают возможность по наклону полученных прямых вычислить эффективные значения констант скорости поли-

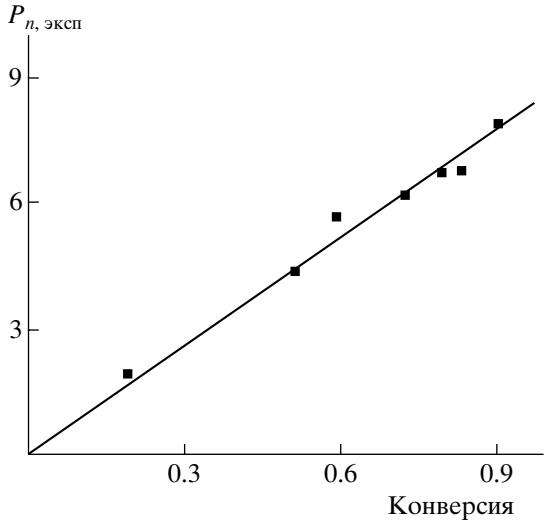


Рис. 7. Зависимость экспериментальной степени полимеризации продукта анионной полимеризации ИПАА от конверсии.

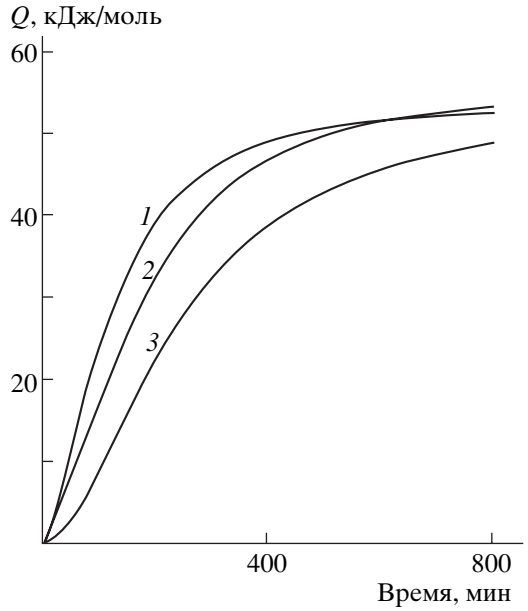


Рис. 8. Кинетические кривые анионной полимеризации ИПАА при 60°C в ТГФ при мольном соотношении $[\text{ИПАА}]_0 : [\textit{трет}\text{-BuOLi}]_0 = 9.9$ (*1*), 19.8 (*2*) и 30.2 (*3*).

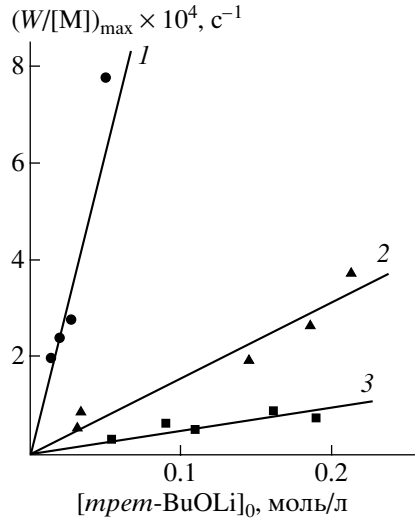


Рис. 9. Зависимость отношения приведенной максимальной скорости анионной полимеризации от концентрации инициатора ($[\textit{трет}\text{-BuOLi}]_0$) при 60°C: *1* – МАА, *2* – акриламид, *3* – ИПАА.

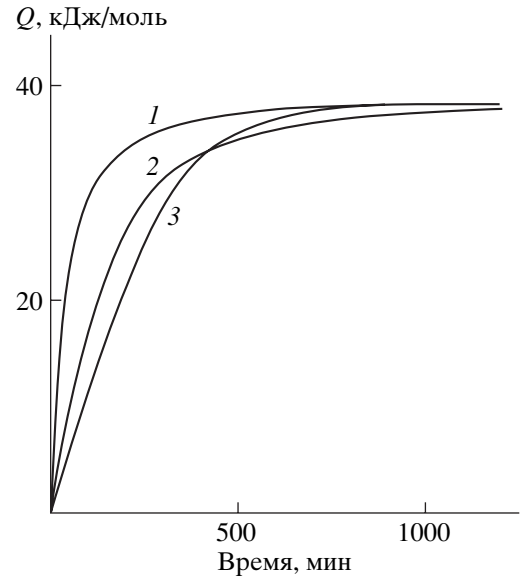
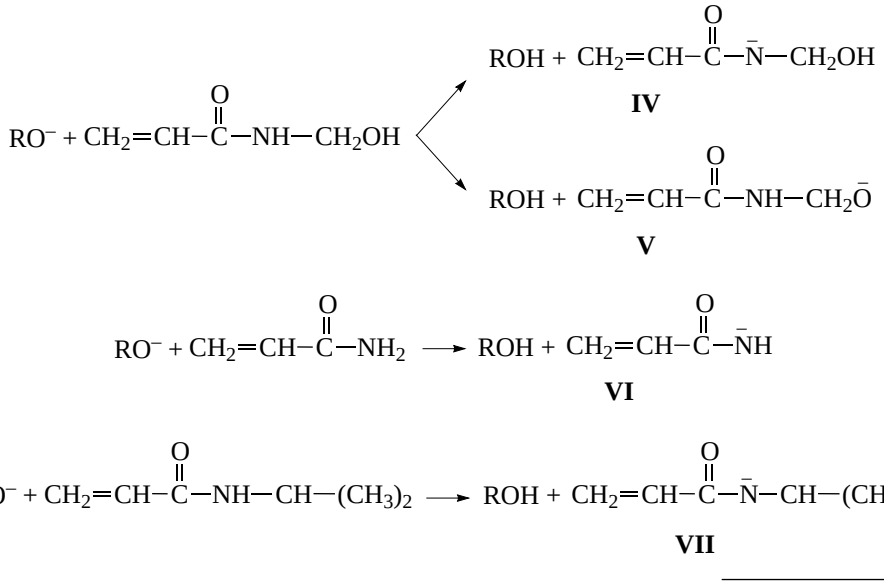


Рис. 10. Кинетические кривые анионной полимеризации акриламида при 60°C в пиридине при мольном соотношении $[\text{акриламид}]_0 : [\textit{трет}\text{-BuOLi}]_0 = 15$ (*1*), 25 (*2*) и 65 (*3*).

меризации изученных мономеров и эффективные энергии активации процессов (табл. 2).

Из приведенных результатов следует, что величины констант скорости анионной полимеризации акриламидных мономеров убывают, а энергии активации возрастают в ряду МАА–акриламид–ИПАА. Такая закономерность, очевидно, обусловлена строением акриламидных мономеров и соответственно строением образующихся активных центров, которые можно представить следующим образом:



Ради простоты записи мы представляем активные центры в виде свободных анионов.

МАА содержит два типа лабильных атома водорода в гидроксильной и амидной группах и может образовывать два типа активных центров: анион с зарядом на атоме азота амидной группы (IV) и алкоксианион (V). Очевидно, что ввиду значительно большей кислотности атома водорода в группе OH по сравнению с группой NH, полимеризация в основном инициируется через алкоксидный активный центр (V). При полимеризации акриламида перенос протона от амидной группы мономера (VI) происходит легче, чем от амидной группы ИПАА (VII), в котором подвижный атом водорода стерически экранирован присутствием объемной изопропильной группы.

При попытке провести анионную полимеризацию ДЭАА и ДЭМАА под действием *трет*-BuOLi тепловыделения не наблюдалось вовсе, что вместе с фактом отсутствия расходования двойных связей однозначно свидетельствует об их неспособности к анионной полимеризации. Инертность этих мономеров в анионной полимеризации легко понять, если учесть очевидную стерическую недоступность промежуточно образующегося енолятного аниона, экранируемого двумя гидрокси-

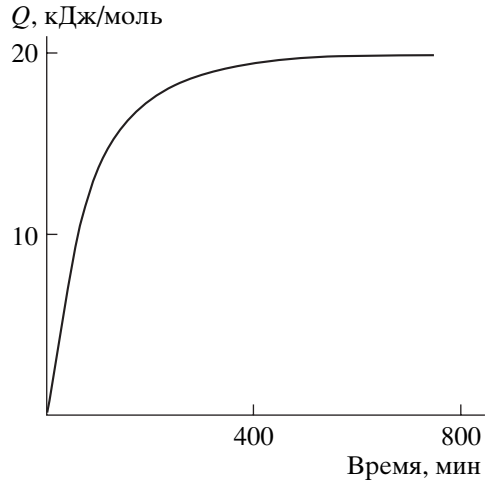


Рис. 11. Кинетическая кривая анионной полимеризации МАА при 60°C, в ТГФ при мольном соотношении $[МАА]_0 : [трет\text{-BuOLi}]_0 = 36.8$.

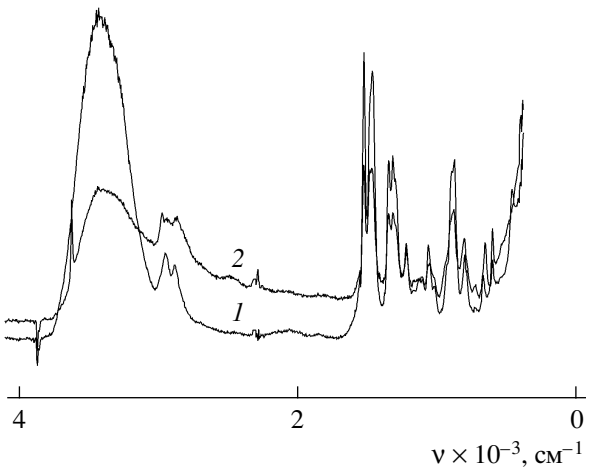
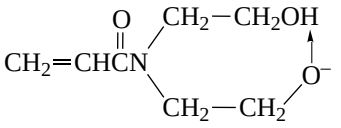


Рис. 12. ИК-спектры ДЭАА (*1*) и его смеси с *трет*-BuOLi (*2*) в соотношении 1 : 1.

этильными группами в случае ДЭАА, а в случае ДЭМАА он экранируется еще и метильной группой. Еще более важной причиной инертности указанных мономеров является низкая реакционная способность алкоксианиона, который должен был бы играть роль растущего активного центра. Из-за образования прочного внутримолекулярного комплекса с соседней гидроксильной группой происходит практически полная дезактивация нуклеофильных свойств этого алкоксианиона:



Данный вывод подтверждают результаты ИК-спектроскопического исследования суспензии ДЭАА + *трет*-BuOLi, полученной смешением при комнатной температуре компонентов в мольном соотношении 1 : 1 (рис. 12). В ИК-спектре значительно повышается фон в области 2400–2500 $см^{-1}$, что свидетельствует о присутствии в системе группировки водородных связей $–O^{-}\cdots H–O$ [30].

Таким образом, из приведенных результатов следует, что продукт анионной полимеризации ИПАА представляет собой олигомер, содержащий в своей структуре гетероцепные и карбоцепные фрагменты с концевыми связями C=C и амидными группами. В продукте также имеется низкомолекулярная фракция (около 12%), состоящая из линейного и циклического димера, а также продуктов присоединения *трет*-бутоксидной группы инициатора к двойной связи ИПАА. Полученные данные указывают на то, что реакция межцепного обмена, весьма характерная для анионной полимеризации акрилатов, отсутствует при анионной полимеризации ИПАА.

Реакция анионной полимеризации ИПАА протекает с образованием сверхразветвленного сополимера с фрагментами гетеро- и карбоцепей. Гетероцепной механизм анионной полимеризации осуществляется путем передачи активного протона амидной группы в каждом акте роста цепи, сопровождающейся изомеризацией основной цепи. К аналогичным результатам приводит и анионная полимеризация гидроксиалкил(мет)акрилатов. Эти два класса хорошо изученных мономеров, содержащих группы с лабильными атомами водорода, из-за осуществления актов передачи их на карбанион, образующийся при присоединении растущего алкоксидного или амидного аниона к двойной связи, полимеризуются с изомеризацией полимерной цепи. В синтезируемом полимере появляются амидные и сложноэфирные группы. При взаимодействии промежуточного карбаниона непосредственно с двойной связью наблюдается формирование карбоцепных фрагментов и, в конечном счете, сверхразветвленных сополимеров. Отметим, что это один из тех известных редких примеров в полимерной химии, когда на основе одного мономера можно получить сополимер из-за протекания актов передачи цепи, сопровождающихся изомеризацией с образованием гетероцепных фрагментов. Интенсивность данной реакции и соответственно состав получающегося сополимера определяются подвижностью атома водорода в мономере. Чем ниже кислотность группы, имеющей подвижный атом водорода, тем меньше вклад передачи цепи и соответственно меньше гетероцепных фрагментов в сополимере. С кинетической точки зрения полимеризационные системы при анионной полимеризации рассматриваемых мономеров, содержащих группы с подвижным атомом водорода, характеризуются "живущим" характером. В отсутствие специально введенных агентов обрыва цепей эти системы сохраняют квазиживущий характер, в которых каждая "мертвая" макромолекула, обладающая группой с подвижным атомом водорода, может быть "оживлена".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Matlack A.S.* Pat. 2672480 USA. 1954.
2. *Breslow D.S., Hulse G.E., Matlack A.S.* // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 14. P. 3760.
3. *Okamura S., Oishi Y., Higashimura T., Senoo T.* // Kobunshi Kagaku. 1962. V. 19. № 14. P. 323.
4. *Tsunetsugu T., Matsuo T., Furukawa J.* // Makromol. Chem. 1967. B. 107. № 2. S. 222.
5. *Wexler H.* // Makromol. Chem. 1968. B. 115. № 2. S. 262.
6. *Guaita M., Camino G., Trossarelli L.* // Makromol. Chem. 1970. B. 131. № 2. S. 309.
7. *Iwamura T., Tomita I., Suzuki M., Endo T.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 9. P. 1491.
8. *Iwamura T., Tomita I., Suzuki M., Endo T.* // Reactive and Functional Polymers. 1999. V. 40. № 1. P. 115.

9. *Розенберг Б.А., Комаров Б.А., Бойко Г.Н., Джавадян Э.А., Перехрест А.И., Эстрина Г.А.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 8. С. 1299.

10. *Koayashi S., Kadokawa J., Yen I.-F., Uyama H., Shoda S.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 24. P. 6690.

11. *Kadokawa J., Kaneko Y., Yamada S., Ikuma K., Tagaya H., Chiba K.* // Makromol. Rapid Commun. 2000. V. 21. № 7. P. 362.

12. *Розенберг Б.А., Богданова Л.М., Джавадян Э.А., Комаров Б.А., Бойко Г.Н., Гурьева Л.Л., Эстрина Г.А.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 1. С. 5.

13. *Розенберг Б.А., Бойко Г.Н., Богданова Л.М., Джавадян Э.А., Комаров Б.А., Кущ П. П., Эстрина Г.А.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1429.

14. *Розенберг Б.А., Гурьева Л.Л., Джавадян Э.А., Эстрина Г.А.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1454.

15. *Rozenberg B.A.* // Int. J. Plast. Techn. 2003. V. 6. № 1. P. 17.

16. *Rozenberg B.A.* // Macromol. Symp. 2003. V. 199. P. 443.

17. *Rozenberg B.A.* // Designed Monomers and Polymers. 2004. V. 7. № 1–2. P. 135.

18. *Розенберг Б.А., Комаров Б.А., Зуев М.Б., Ткачук А. И., Гурьева Л.Л., Эстрина Г.А.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 2. С. 206.

19. *Розенберг Б.А., Иржак В.И., Комаров Б.А., Эстрина Г.А.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 3. С. 403.

20. *Lachevsky A., Rekai E.D., Wischehoff E.* // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 2. P. 276.

21. *Гурьева Л.Л., Ткачук А.И., Эстрин Я.И., Комаров Б.А., Джавадян Э.А., Эстрина Г.А., Богданова Л.М., Сурков Н.Ф., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. В печати.

22. *Уокер Дж.Ф.* Формальдегид. М.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит., 1957.

23. *Rylander P.N.* Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals. New York: Acad. Press, 1967.

24. Методы анализа акрилатов и метакрилатов. Практическое руководство. М.: Химия, 1972.

25. *Dodonov A.F., Kozlovski V.I., Soulimenkov I.V., Raznikov V.V., Loboda A.V., Zhou Z., Horvath T., Wollnik H.* // Eur. J. Mass Spectrom. 2000. V. 6. № 6. C. 481.

26. *Rozenberg B.A., Estrin Ya.I., Estrina G.A.* // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2004. V. 9. № 4. P. 197.

27. *Freitag R., Baltes T., Eggert M.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. № 16. P. 3019.

28. *Берлин Ал.Ал., Вольфсон С.А., Ениколопов Н.С.* // Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978.

29. *Аскадский А.А., Кондращенко В.И.* // Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999. Т. 1.

30. *Hadzy D., Bratos S.* // The Hydrogen Bond. Recent Developments in Theory and Experiments / Ed. by Schuster P., Zundel G., Sandorfy C. Amsterdam; New York; Oxford: Noth-Holland Publ. Co, 1976. V. 2. P. 565.

Kinetics and Mechanism of the Anionic Polymerization of Acrylamide Monomers

L. L. Gur'eva, A. I. Tkachuk, E. A. Dzhavadyan, G. A. Estrina, N. F. Surkov, I. V. Sulimenkov, and B. A. Rozenberg

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

e-mail: rozen@icp.ac.ru

Abstract—The thermodynamics, kinetics, and mechanism of the anionic polymerization of a number of acrylamide monomers has been studied with the use of isothermal and scanning calorimetry, liquid chromatography, ^{1}H NMR and IR spectroscopy, mass spectrometry, and chemical analysis of functional groups. It has been demonstrated that the polymerization system shows the living character and the interchain exchange reactions are absent. It has been shown that N,N-diethanolacrylamide and N,N-diethanol(meth)acrylamide are uninvolved in anionic polymerization. The reasons for this phenomenon have been ascertained. The products of the anionic polymerization of acrylamides are hyperbranched copolymers containing heterochain and carbochain fragments. Macromolecules contain end amide and acrylamide groups; in some macromolecules, end *tert*-butoxide groups of the used polymerization initiator are detected. For the products of the anionic polymerization of the acrylamide monomers under study, the temperatures of glass transition and melting have been measured.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 9, с. 1649–1657

УДК 541(64+183.123.8)

КОНКУРЕНТНЫЕ РЕАКЦИИ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ АНИОННЫЙ ГЕЛЬ–ПОЛИПРОПИЛЕНИМИНОВЫЙ ДЕНДРИМЕР–ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЕ ВЕЩЕСТВО[1]

© 2007 г. В. Б. Рогачева*, О. А. Новоскольцева*, А. Б. Зезин*, J. Joosten, J. Brackman****

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

***DSM Research P.O. Box 18, 6160 MD Geleen, The Netherlands*

Поступила в редакцию 05.12.2006 г.
Принята в печать 20.02.2007 г.

Изучены конкурентные взаимодействия в тройных системах, включающих слабо сшитый полианионный гидрогель, протонированный Astramol^{TM} полипропилениминовый дендример (первой–пятой генераций) и ионногенное ПАВ. Установлено, что в системах, содержащих катионные ПАВ, направление реакции замещения зависит от длины алифатического радикала ПАВ, а также от номера генерации дендримера. В зависимости от указанных параметров интерполиэлектролитный комплекс, образованный сетчатым полианионом и катионным дендримером, не способен или способен сорбировать катионы ПАВ из водных растворов, превращаясь в комплекс сетчатый полианион–катионное ПАВ с выделением дендримеров в окружающий раствор. Показано, что в системах, включающих анионные ПАВ, реакция замещения приводит к формированию полианионного геля, армированного частицами комплекса дендример–анионное ПАВ.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие появилось большое число публикаций, в том числе и обзоров, посвященных синтезу и изучению структуры и свойств дендримеров. Заметное место среди этих работ занимают исследования взаимодействия компактных дендримерных молекул с химически комплементарными макромолекулами, в том числе катионных дендримеров с линейными и сетчатыми полианионами [1–3]. Было обнаружено, в частности, что гибкоцепные полианионы, включая и сетчатые, способны свободно проникать внутрь дендримерных молекул с образованием стехиометричных интерполиэлектролитных комплексов. Менее подробно изучены комплексы дендримеров с противоположно заряженными ПАВ, хотя, конечно, сам факт их образования установлен [4]. Одним из возможных и перспективных направлений развития исследований в области интерполиэлектролитных комплексов дендримеров и комплексов дендример–ПАВ представляется изучение тройных систем, в которых дендример имеет возможность выбирать, с чем ему предпочтительно взаимодействовать – с полианионом или с ПАВ. Наиболее подходящими с точки зрения экспериментального изучения являются тройные системы анионный гель–катионный дендример–ПАВ.

Тройные системы такого рода, в которых вместо катионного дендримера использованы линейные поликатионы, изучены нами недавно [5–7]. Было рассмотрено поведение двух типов таких систем. В системах первого типа одноименно заряженные линейный полиион и ПАВ, каждый из которых способен образовывать комплекс с противоположно заряженным сетчатым полиионом, конкурируют друг с другом. В системах второго типа линейный полиэлектролит выбирает между сетчатым полиионом и ПАВ. Принципиальное значение при изучении таких систем имеет выявление важнейших факторов, которые определя-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32318) и гранта Государственной поддержки ведущих научных школ (НШ-5899.2006.3).

E-mail: lelya@genebee.msu.su (Новоскольцева Ольга Александровна).

ют направление указанных процессов. В настоящее время эта область изучена недостаточно, и данная работа направлена на выявление влияния природы ионогенных групп заряженных частиц, участвующих в таких реакциях, а также ММ и величины заряда подвижных полиионов на направление процессов в тройных системах. В качестве подвижных полиионов нами выбраны Astramol™ полипропилениминовые дендримеры, имеющие строго регулярное строение и включающие в качестве ионогенных групп периферийные первичные и внутренние третичные аминогруппы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

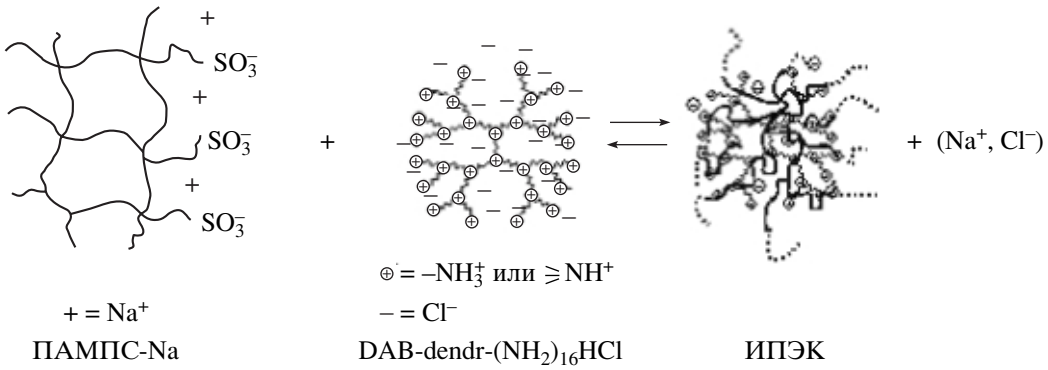
Слабо сшитую поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту получали радикальной сополимеризацией 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты с N,N'-метиленбисакриламидом в 20%-ном водном растворе. В качестве инициатора использовали персульфат аммония и метабисульфит натрия (0.25% от массы мономера). Полимеризацию проводили в запаянных ампулах в атмосфере аргона при температуре 40°C в течение суток. Полученный гель поликислоты превращали в натриевую соль (**ПАМПС-Na**), выдерживая в водном растворе, который содержал 1.5-кратный избыток NaOH по отношению к группам SO_3H. Гель ПАМПС-Na отмывали в течение месяца дистиллированной водой. Равновесная степень набухания $H = (m_н - m_с)/m_с$ ($m_н$ и $m_с$ – массы равновесно набухшего и высушенного до постоянной массы образцов) такого гидрогеля в бессолевой среде составляла 300.

Astramol™ полипропилениминовые дендримеры DAB-dendr-$(NH_2)_x$ пяти генераций (x = 4, 8, 16, 32 и 64) переводили в протонированную форму DAB-dendr-$(NH_2)_x$HCl добавлением эквимольного по отношению ко всем аминогруппам количества HCl. Концентрацию дендримеров определяли методом потенциометрического титрования, как описано в работе [8], с использованием pH-метра “Radiometer pHM-83” (Дания). Точность измерений ±0.02 ед. pH.

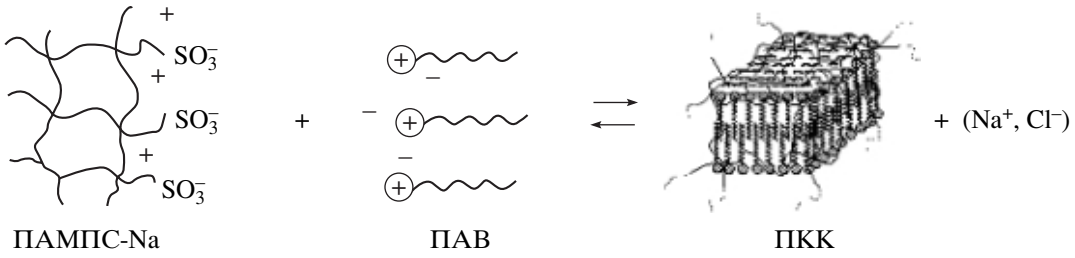
В качестве ПАВ использовали додецилпиридиний хлорид (**ДДПХ**), цетилпиридиний хлорид (**ЦПХ**) и додецилбензосульфонат натрия (**ДДБС-Na**) фирмы “Serva”. Концентрацию ПАВ определяли спектрофотометрически по полосе поглощения λ = 259 нм (ε = 4100 л/моль см) в случае пиридиниевых ПАВ и λ = 260 нм (ε = 420 л/моль см) для ДДБС-Na. Измерения проводили на спектрофотометре “Hitachi 150-20” (Япония).

Исходными объектами для изучения реакций в тройных системах служили образцы сетчатых стехиометричных интерполиэлектролитных (**ИПЭК**) и полиэлектролит-коллоидных (**ПКК**) комплексов, содержащих эквимольные количества анионных групп сетки и катионных групп (дендримера или ПАВ). ИПЭК и ПКК получали, помещая образцы исходного равновесно набухшего геля ПАМПС-Na в 0.01 моль/л водные растворы DAB-dendr-$(NH_2)_x$HCl или катионных ПАВ соответственно. Исходное мольное соотношение между положительно заряженными группами дендримера или ПАВ и анионными группами сетки равно двум. Ниже в качестве примера схематически показаны реакции соединения полисульфонатного геля с дендримером третьей генерации DAB-dendr-$(NH_2)_{16}$HCl или с катионным ПАВ – ДДПХ.

$$\text{ПАМПС-Na} + \text{DAB-dendr-}(NH_2)_{16}\text{HCl} \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{ИПЭК(ПАМПС–DAB-dendr-}(NH_2)_{16}) + \text{NaCl} \quad (1)$$



$$\text{ПАМПС-Na} + \text{ДДПХ} \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{ПКК(ПАМПС} - \text{ДДП)} + \text{NaCl} \quad (2)$$



ПАМПС-Na ПАВ ПКК

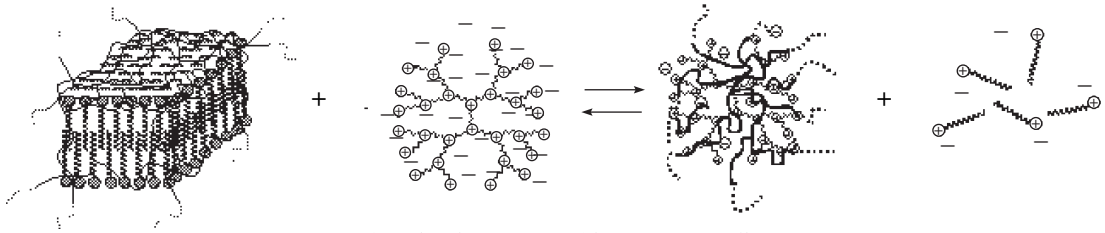
В результате реакций (1) и (2) изначально прозрачный сильно набухший образец геля превращается в матовый слабо набухающий комплексный гель, объем которого почти на три порядка меньше объема исходного геля. Образующиеся ИПЭК аморфны, в то время как ПКК характеризуются упорядоченной, в большинстве случаев ламелярной структурой. Равновесие и кинетика этих реакций рассмотрены в работах [2, 9].

Для изучения конкурентных реакций в тройных системах полученные образцы ИПЭК или ПКК помещали в водные бессолевые растворы ПАВ или дендримера соответственно и далее следили за изменением массы образцов и концентрации DAB-dendr-$(NH_2)_x$HCl и ПАВ в окружающем растворе. Исходное количество молей DAB-dendr-$(NH_2)_x$HCl и ПАВ в растворе в 1.5–2 раза превосходило количество молей сетчатого полиэлектролита в образцах комплексов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим тройные системы первого типа, включающие положительно заряженные DAB-dendr-$(NH_2)_x$HCl и алкилпиридиний галогенид, конкурирующие за связывание с отрицательно заряженным гелем. Процесс сорбции дендримеров комплексными гелями ПКК, приводящий к вытеснению катионов ПАВ в окружающий раствор и образованию нового комплекса ИПЭК, образованного сеткой и дендримером, можно представить следующей реакцией:

$$\text{ПКК(ПАМПС–ПАВ)} + \text{DAB-dendr-}(NH_2)_x\text{HCl} \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{ИПЭК(ПАМПС–DAB-dendr-}(NH_2)_x) + \text{ПАВ} \quad (3)$$



ПКК DAB-dendr-$(NH_2)_x$HCl ИПЭК ПАВ

(Здесь и далее при обозначении комплексов в скобках указаны компоненты, из которых они образованы.)

В результате экспериментального изучения этой реакции было обнаружено, что дендримеры всех изученных генераций вытесняют ДДПХ из ПКК, т.е. равновесие реакции (3) практически полностью смещено вправо. При погружении компактных образцов ПКК(ПАМПС–ДДП) в водные растворы DAB-dendr-$(NH_2)_x$HCl наблюдается уменьшение концентрации дендримера и выделение катионов ПАВ из геля в окружающий раствор.

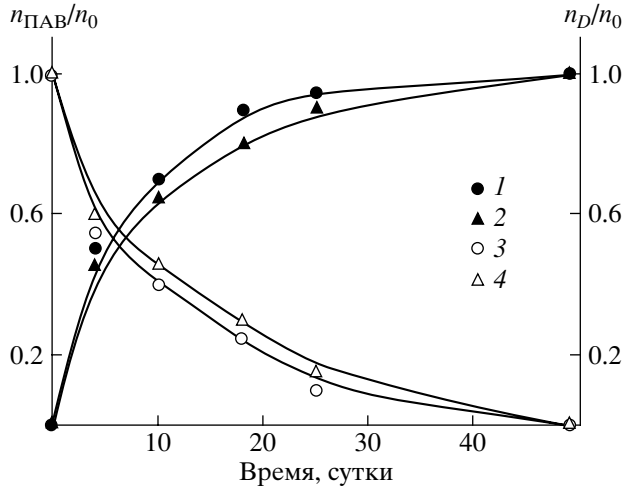


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции DAB-dendr-$(NH_2)_x$HCl (*1*, *2*) и выделения в раствор ДДПХ (*3*, *4*) при взаимодействии ПКК(ПАМПС–ДДП) с DAB-dendr-$(NH_2)_4$HCl (*1*, *3*) и DAB-dendr-$(NH_2)_8$HCl (*2*, *4*). T = 20°C, pH 3.0, $m_{ПКК}$ = 400 мг, концентрация дендримеров в исходном растворе 0.01 моль/л; n_0 – количество осново-молей сетчатого полиэлектролита в исходном образце ПКК, n_D и $n_{ПАВ}$ – количество осново-молей аминогрупп дендримера и катионов ПАВ в комплексном геле в текущий момент времени.

На рис. 1 в качестве примера приведены кинетические кривые сорбции дендримеров DAB-dendr-$(NH_2)_x$HCl первых двух генераций (кривые *1* и *2*) и соответствующие им кинетические кривые выделения ДДПХ в окружающий раствор (кривые *3* и *4*). Видно, что максимальное количество дендримера, поглощенного ПКК, отвечает эквимольному соотношению анионных групп сетки и положительно заряженных аминогрупп дендримера в образце. Иными словами, в реакции замещения (3) принимают участие все (периферийные первичные и внутренние третичные) аминогруппы дендримера. ДДПХ при этом количественно выделяется из геля в окружающий раствор. Из рисунка следует, что сорбция дендримерных молекул комплексными гелями ПКК и выделение ПАВ в раствор происходят медленно (в течение месяца) и синхронно. Поэтому реакция замещения (3) не сопровождается сколько-нибудь заметным изменением массы и внешнего вида компактных сетчатых образцов.

Принимая во внимание заметную погрешность определения количества того и другого компонента в растворе, утверждение о том, что равновесие реакции (3) полностью смещается вправо, необходимо дополнительно аргументировать. Мы убедились, что в противоположном направлении (справа налево) реакция не идет, поскольку синтезированные заранее образцы ИПЭК(ПАМПС–DAB-dendr-$(NH_2)_x$), погруженные в водные растворы ДДПХ различной концентрации (ниже и выше ККМ), в течение длительного времени (порядка 1 месяца) не сорбировали ПАВ. В реакционной системе не удавалось наблюдать никаких изменений в УФ-спектрах растворов. Это значит, что концентрация ДДПХ в окружающем гель растворе не понижалась.

Таким образом, даже дендримеры низших (первой и второй) генераций эффективно конкурируют с катионами ДДПХ за связывание с анионным гелем и количественно замещают ПАВ, включенный в исходный ПКК. Как и следовало ожидать, дендримеры третьей–пятой генераций также количественно замещают ПАВ с той разницей, что указанные процессы происходят значительно медленнее, причем тем медленнее, чем выше номер генерации дендримера.

Совершенно иначе протекает реакция (3) с более высоким гомологом катионного ПАВ – ЦПХ. В данном случае направление реакции (3) зависит от номера генерации дендримера. Оказалось, что для DAB-dendr-$(NH_2)_x$HCl высших (третьей–пятой) генераций (x = 16, 32 и 64) равновесие реакции (3), как и в случае с ДДПХ, полностью смещено вправо, т.е. в сторону образования ИПЭК. Напротив, для дендримеров первых двух генераций реакция (3) протекала в противоположном направлении – справа налево, т.е. предпочтительным оказывалось образование ПКК(ПАМПС–ЦП).

В качестве примера на рис. 2 представлены кинетические кривые сорбции ЦПХ образцами ИПЭК(ПАМПС–DAB-dendr-$(NH_2)_4$) и ИПЭК(ПАМПС–DAB-dendr-$(NH_2)_8$) (кривые *1*, *2* соответственно) и кривые выделения дендримеров в окружающий раствор (кривые *3*, *4*).

Из рис. 2 следует, что образцы ИПЭК сорбируют эквимольное количество ЦПХ по отношению к анионным группам сетки, и при этом наблюдается количественное выделение дендримеров первой и второй генераций в окружающий раствор. Оба процесса происходят синхронно, поэтому с начала реакции замещения и до ее завер-

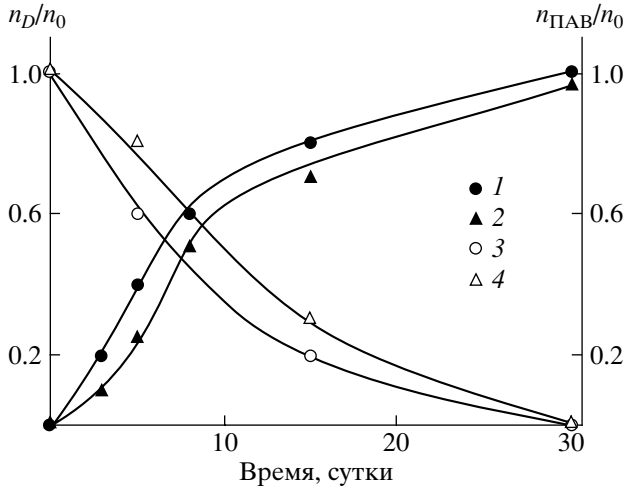


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции ЦПХ (*1*, *2*) и выделения в раствор DAB-dendr-$(NH_2)_x$HCl (*3*, *4*) при взаимодействии образцов ИПЭК(ПАМПС–DAB-dendr-$(NH_2)_4$) (*1*, *3*) и ИПЭК(ПАМПС–DAB-dendr-$(NH_2)_8$) (*2*, *4*) с ЦПХ. T = 20°C, pH 6.8, $m_{ИПЭК}$ = 100 мг. Концентрация ЦПХ в исходном растворе 0.0075 моль/л.

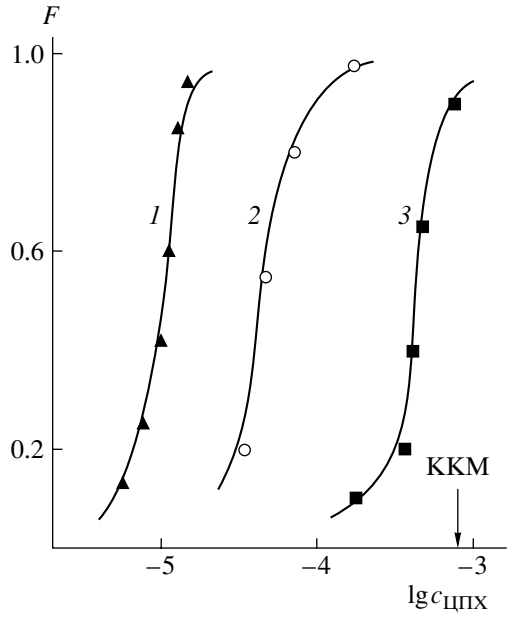


Рис. 3. Изотермы сорбции ЦПХ гелем ПАМПС-Na (*1*) и образцами ИПЭК(ПАМПС–DAB-dendr-$(NH_2)_4$) (*2*), ИПЭК(ПАМПС – DAB-dendr-$(NH_2)_8$) (*3*). T = 20°C, pH 6.7, $m_{ИПЭК}$ = 100 мг, $m_{ПАМПС\text{-}Na}$ = 2.3 г, бессолевой водный раствор. Значение $ККМ_{ЦПХ}$ при 25°C [11] указано стрелкой.

шения образец ИПЭК в ходе превращения в ПКК не претерпевает видимых изменений и остается компактным. Это существенно отличается от изученных ранее подобных реакций замещения с участием линейных полиионов, для которых характерно значительное различие скоростей сорбции ПАВ и десорбции линейных полиионов. Так, сорбция ПАВ образцами ИПЭК, образованными линейными полиаминами и анионным гелем, завершалась в течение нескольких суток, в то время как диффузия линейных полиионов из образца ИПЭК в окружающий раствор длилась порядка месяца, что приводило к существенному набуханию промежуточных продуктов реакций замещения [6, 7].

Процессы самоорганизации в системах, содержащих ПАВ, в том числе образование и разрушение мицелл в результате реакций замещения в тройных системах, критическим образом зависят от концентрации ПАВ в растворе. Поэтому изучение влияния концентрации ПАВ на равновесие реакции замещения (3) имеет первостепенное значение. Результаты такого анализа представлены на рис. 3 в виде изотерм сорбции ЦПХ образцами ИПЭК(ПАМПС–DAB-dendr-$(NH_2)_4$) и ИПЭК(ПАМПС–DAB-dendr-$(NH_2)_8$). Изотермы приведены в форме зависимости степени сорбции ПАВ $F = n^*_{ПАВ}/n_0$ ($n^*_{ПАВ}$ – равновесное количество молей ПАВ в комплексном геле) от логарифма равновесной концентрации ПАВ в растворе, окружающем комплексный гель. Экспериментальные точки, указанные на кривых *2* и *3*, получены для образцов гелей ИПЭК, выдержанных в растворах ЦПХ заданной концентрации в течение месяца.

Видно, что сорбция ЦПХ образцами комплексных гелей (кривые *2* и *3*) происходит в области более высоких концентраций ПАВ по сравнению с сорбцией ЦПХ свободным полисульфонатным гелем (кривая *1*). Из рис. 3 также следует, что концентрация ЦПХ, при которой наблюдается его сорбция комплексными гелями, растет при переходе от первой ко второй генерации дендримера, причем комплексный гель, включающий дендример первой генерации, способен сорбировать ПАВ при его концентрации значительно (на порядок) меньше, чем ККМ, а в случае дендримера второй генерации сорбция ПАВ происходит при концентрациях, близких к ККМ. Этот факт хорошо согласуется с повышением устойчивости комплексов по мере увеличения номера генера-

ции дендримера. Действительно, как показали специальные исследования, ИПЭК(ПАМПС–DAB-dendr-$(NH_2)_4$) диссоциирует при концентрации NaCl 0.4 моль/л, а ИПЭК(ПАМПС–DAB-dendr-$(NH_2)_8$) остается устойчивым вплоть до концентрации NaCl, равной 1.2 моль/л.

Если принять, что энергии кулоновского взаимодействия, т.е. электростатические энергии образования связей между звеном сетчатого полиона и звеном DAB-dendr-$(NH_2)_x$ в ИПЭК и между звеном сетки и катионом ПАВ в ПКК совпадают (что является, конечно, сильным упрощением), то движущая сила реакции (3), протекающей справа налево, обусловлена выигрышем свободной энергии образования мицеллы ПАВ на сетчатом полиионе. Этот выигрыш определяется свободной энергией гидрофобного взаимодействия между алифатическими радикалами ПАВ в водной среде, и он тем больше, чем выше номер гомолога ПАВ. Поэтому неудивительно, что в отличие от ДДПХ его высший гомолог ЦПХ способен замещать по крайней мере дендримеры двух низших (первой и второй) генераций в их комплексах с анионным гелем.

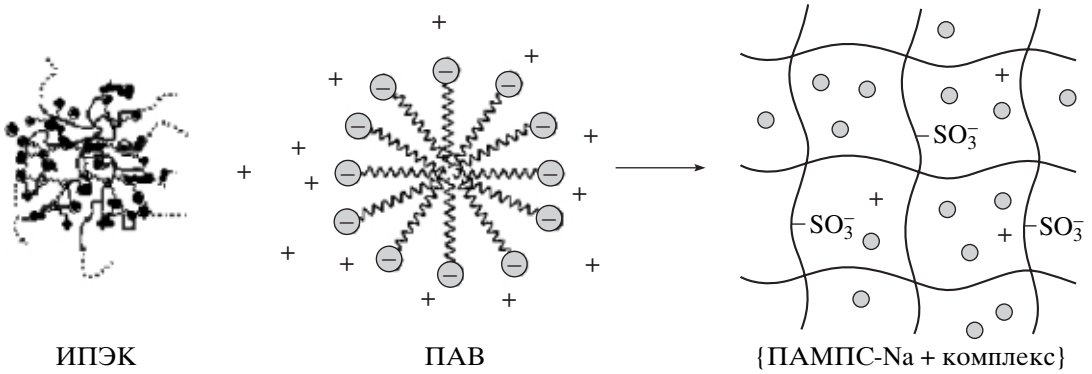
В то же время ЦПХ не способен замещать в этих комплексах дендримеры высших генераций (третьей–пятой). Это может быть объяснено действием факторов, препятствующих протеканию реакции замещения (3) справа налево: во-первых, проигрыш энтропии при иммобилизации $2x–2$ ионов ПАВ в ответ на выделение в раствор одной молекулы DAB-dendr-$(NH_2)_x$; во-вторых, проигрыш энтропии противоионов ПАВ ($Cl^–$-ионы), изначально свободных, если речь идет о концентрациях ПАВ ниже ККМ, которые в результате реакции замещения (3) становятся противоионами молекул дендримера. Проигрыш энтропии $Cl^–$-ионов обусловлен тем, что они оказываются иммобилизованными в электростатическом поле многозарядного поликатиона дендримера. Можно думать, что с ростом номера генерации, а значит, и величины заряда дендримера данный эффект усиливается.

Существенно, что ЦПХ не способен замещать дендример третьей генерации DAB-dendr-$(NH_2)_{16}$ и тем более дендримеры высших генераций, даже если концентрация ЦПХ значительно (на порядок и более) превышает его ККМ, т.е. в условиях, в которых ионы ПАВ утратили поступательные степени свободы, организовавшись в мицеллы. Это означает, что фактор, обусловленный проигрышем энтропии малых противоионов ($Cl^–$), оказывается решающим при определении направления реакции (3) для дендримеров высших генераций.

Рассмотрим теперь взаимодействия в тройных системах второго типа, включающих отрицательно заряженные ПАМПС-Na и ПАВ, конкурирующие за связывание с противоположно заряженным дендримером. Оказалось, что в таком случае дендримеры ведут себя практически полностью аналогично изученным ранее линейным полиионам [5]. В данной работе подробно изучена система ПАМПС-Na–DAB-dendr-$(NH_2)_x$HCl–ДДБС-Na, для которой и приведено уравнение реакции.

ИПЭК(ПАМПС–DAB-dendr-$(NH_2)_x$) + ДДБС-Na ⟶ {ПАМПС-Na +

+ комплекс (DAB-dendr-$(NH_2)_x$–ДДБС)} (4)

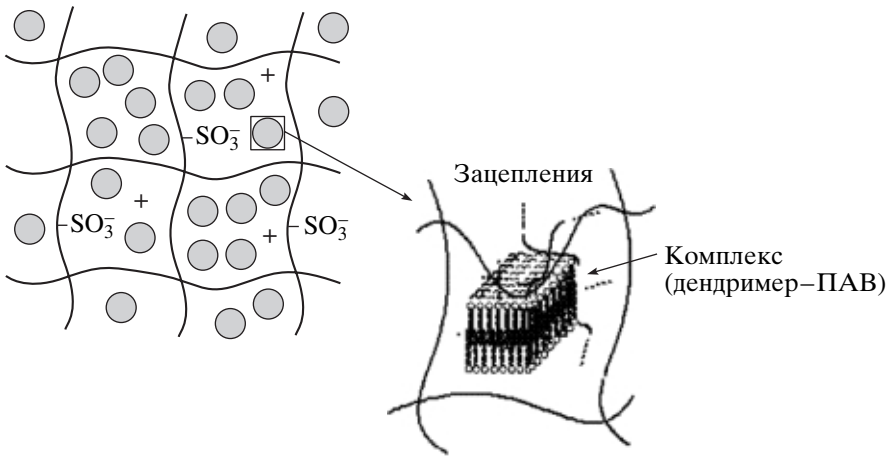


Эту реакцию изучали, погружая образцы предварительно синтезированных стехиометричных ИПЭК(ПАМПС–DAB-dendr-$(NH_2)_x$) в водные растворы анионного ПАВ–ДДБС-Na. На рис. 4а представлены кинетические кривые сорбции ДДБС-Na образцами гелей ИПЭК(ПАМПС–DAB-dendr-$(NH_2)_4$) и ИПЭК(ПАМПС–DAB-dendr-$(NH_2)_{16}$), а на рис. 4б – соответствующие кинетические кривые изменения относительной массы образцов.

Из рис. 4а следует, что предельное максимальное количество анионов ПАВ, которое способен сорбировать комплексный гель ИПЭК(ПАМПС–DAB-dendr-$(NH_2)_x$) в условиях опыта, соответствует образованию в фазе геля нового нерастворимого комплекса (DAB-dendr-$(NH_2)_x$–ДДБС) эквимольного состава. При этом масса гелей увеличивается на порядок (рис. 4б), и образцы становятся равномерно белыми (рис. 5).

Обнаруженное увеличение массы гелей обязано вкладу малых противоионов (в данном случае катионов Na^+, привносимых в систему в качестве контрионов ПАВ) в осмотическое давление сетки, высвободившейся в результате реакции замещения (4).

Возможное строение продукта реакции замещения (4), представляющего собой полиэлектролитную сетку, армированную микро(нано-)частицами комплекса (дендример–ПАВ), показано на следующей схеме:



Частицы образующегося в фазе геля высокодисперсного комплекса (DAB-dendr-$(NH_2)_x$–ДДБС) взаимодействуют с сегментами сетки, играя роль активного наполнителя. По-видимому, между сегментами сетки и разветвленными молекулами дендримера, включенного в частицы комплекса с ПАВ, имеются зацепления, в результате чего степень набухания гелей, армированных частицами комплекса, значительно ниже ($H \approx 60$–80) степени набухания исходного ПАМПС-Na ($H = 300$).

На рис. 6 в полулогарифмических координатах приведена изотерма сорбции ДДБС-Na образцом ИПЭК(ПАМПС–DAB-dendr-$(NH_2)_{16}$), из которой следует, что сорбция ПАВ образцом ИПЭК осуществляется при концентрации ПАВ, близкой к ККМ. В то же время известно, что связывание ПАВ свободными противоположно заряженными линейными полиионами происходит при концентрациях ПАВ на несколько порядков ниже ККМ [10].

Интересно сопоставить поведение систем обоих типов, в которых использованы гомологи ПАВ, имеющие близкие значения ККМ. Для систем первого типа это ЦПХ, ККМ составляет 0.9×10^{-3} моль/л [11], а для систем второго типа – ДДБС-Na, ККМ равна 1.4×10^{-3} моль/л [11]. Из сравнения результатов, полученных в данной работе для систем ПАМПС-Na–DAB-dendr-$(NH_2)_x$HCl–ЦПХ (первый тип) и ПАМПС-Na–DAB-dendr-$(NH_2)_x$HCl–ДДБС-Na (второй тип), следует, что в системах первого типа ПАВ не способен замещать поликатионы DAB-dendr-$(NH_2)_x$, включенные в ИПЭК, за исключением первых (низших) двух генераций. Иными словами, для

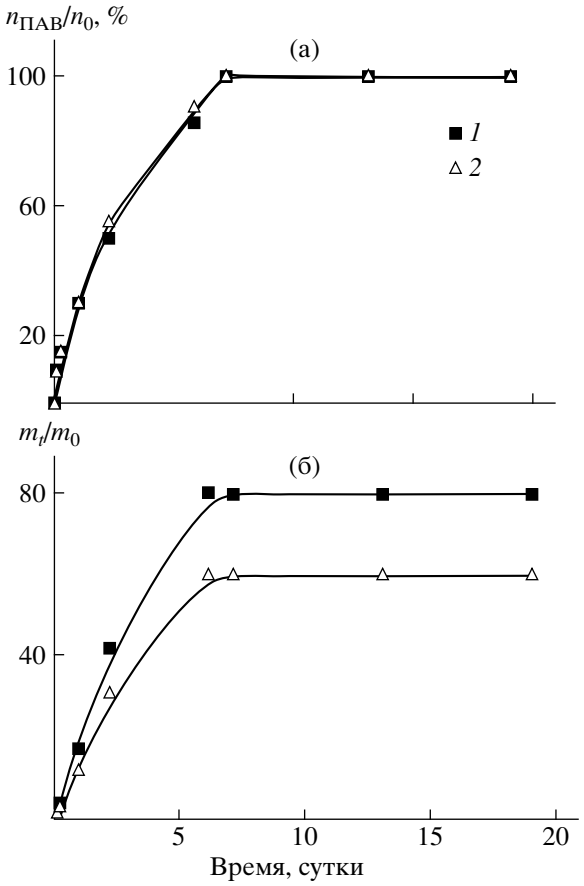


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции ДДБС-Na образцами ИПЭК(ПАМПС–DAB-dendr-$(NH_2)_4$) (*1*) и ИПЭК(ПАМПС–DAB-dendr-$(NH_2)_{16}$) (*2*) (а), а также соответствующие кинетические кривые изменения относительной массы гелей m_t/m_0 (б). m_0 – масса образца исходного комплексного геля (200–400 мг), m_t – текущее значение массы образца. T = 20°C, pH 7, $c_{ДДБС\text{-}Na}$ = 0.005 моль/л. Исходное количество молей ДДБС-Na в растворе в 2 раза превосходило количество молей сетчатого полиэлектролита в образце геля.

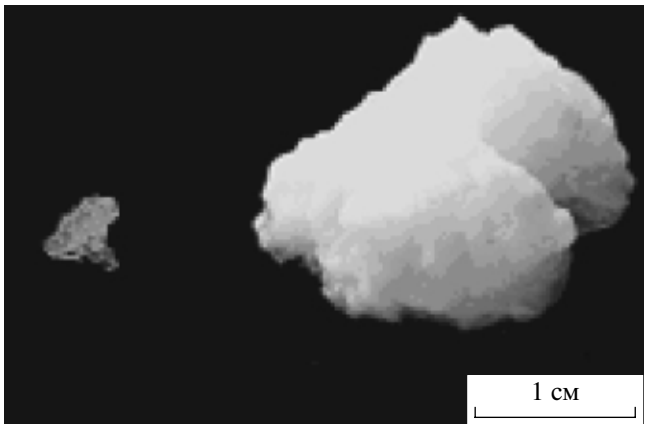


Рис. 5. Фотография образца ИПЭК(ПАМПС–DAB-dendr-$(NH_2)_x$) (слева) и продукта реакции (4) – геля ПАМПС-Na, армированного частицами комплекса (DAB-dendr-$(NH_2)_x$–ДДБС) (справа).

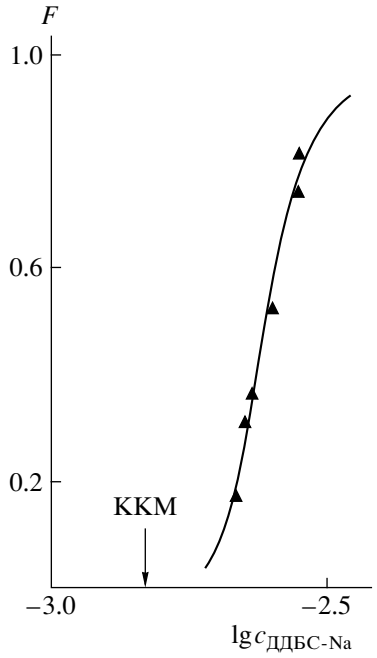


Рис. 6. Изотерма сорбции ДДБС-Na образцом ИПЭК(ПАМПС–DAB-dendr-$(NH_2)_{16}$). Масса исходного образца ИПЭК 0.02 г. T = 20°C, pH 7. Значение $ККМ_{ДДБС\text{-}Na}$ при 25°C [11] указано стрелкой.

дендримеров высших генераций равновесие реакции (3) полностью смещено вправо – в сторону образования ИПЭК.

В отличие от этого в системах второго типа ПАВ замещает сетчатый полианион, образуя с поликатионами DAB-dendr-$(NH_2)_x$ первой–пятой генераций новый комплекс. Равновесие реакции (4) полностью смещено вправо – в сторону образования комплексов (DAB-dendr-$(NH_2)_x$–ДДБС). Столь разное поведение отрицательно и положительно заряженных ПАВ, сходных с точки зрения способности образовывать мицеллы, в реакциях (3) и (4) следует отнести к различному поведению сетчатого полианиона в этих процессах. В реакции (3) сетчатый полиэлектролит в любом случае (при любом направлении процесса) остается в коллапсированном состоянии, в то время как в результате реакции (4) происходит деколлапс сетки – она сильно набухает (рис. 5). Выигрыш эластической составляющей свободной энергии

сетчатого полиэлектролита, по-видимому, является решающим вкладом в движущую силу процесса замещения (4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kabanov V.A., Zezin A.B., Rogacheva V.B., Gulyaeva Zh.G., Zansochova M.F., Joosten J.G.H., Brackman J.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 6. P. 1904.
2. *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.
3. *Панова Т.В., Рогачева В.Б., Зезин С.Б., Joosten J., Brackman J., Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 2. С. 227.
4. *Ottaviani M.F., Andechaga P., Turro N.J., Tomalia D.A.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 31. P. 6057.
5. *Новоскольцева О.А., Крупенина Т.В., Сульянов С.Н., Бельченко Н.Н., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 7. С. 1146.
6. *Кабанов В.А., Зезин А.Б., Рогачева В.Б., Новоскольцева О.А.* // Докл. РАН. 2000. Т. 373. № 1. С. 51.
7. *Zezin A.B., Rogacheva V.B., Novoskoltseva O.A., Kabanov V.A.* // Macromol. Symp. 2004. V. 211. № 1. P. 157.
8. *Kabanov V.A., Zezin A.B., Rogacheva V.B., Gulyaeva Zh.G., Zansochova M.F., Joosten J.G.H., Brackman J.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 15. P. 5142.
9. *Kabanov V.A., Zezin A.B., Rogacheva V.B., Khandurina Yu.V., Novoskoltseva O.A.* // Macromol. Symp. 1997. V. 126. P. 79.
10. *Goddard E.D.* Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins. Boca Raton: CRC, 1993.
11. *Shinoda K., Nakagawa T., Tamamushi B., Isemura T.* // Colloidal Surfactants / New York: Acad. Press, 1963.

Competing Reactions in Anionic Gel–Poly(propylene imine) Dendrimer–Surfactant Ternary Systems

V. B. Rogacheva[a], O. A. Novoskol'tseva[a], A. B. Zezin[a], J. Joosten[b], and J. Brackman[b]

[a] Faculty of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

[b] DSM Research, P.O. Box 18, 6160 MD Geleen, the Netherlands

e-mail: lelya@genebee.msu.su

Abstract—Competitive interactions in ternary systems including a lightly crosslinked polyanionic hydrogel, a protonated Astramol^{TM} poly(propylene imine) dendrimer (of first to fifth generation), and an ionic surfactant were studied. It was found that the direction of the substitution reactions in systems containing cationic surfactants depends on the length of the aliphatic radical in the surfactant molecule, as well as on the dendrimer generation number. Depending on these parameters, the interpolyelectrolyte complex formed by the network polyanion and the cationic dendrimer is either capable or incapable of sorbing surfactant cations from aqueous solutions, transforming into the network polyanion–cationic surfactant complex with the release of dendrimers to the surrounding solution. It was shown that the substitution reaction in systems containing anionic surfactants leads to the formation of a polyanionic gel reinforced by particles of the dendrimer–anionic surfactant complex.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 9, с. 1658–1664

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.64:542.954

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ УРЕТАНООБРАЗОВАНИЯ В АЗИДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ[1]

© 2007 г. М. А. Заверкина, В. П. Лодыгина, Е. В. Стовбун, Э. Р. Бадамшина

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

Поступила в редакцию 16.01.2007 г.
Принята в печать 26.02.2007 г.

Исследованы кинетические закономерности реакций 1,6-гексаметилендиизоцианата с азидсодержащими олигодиолами полиэфирной природы и низкомолекулярными спиртами и диолами с первичными и вторичными ОН-группами в присутствии циклических азидсодержащих мономеров в качестве добавок. Методом ИК-спектроскопии показано, что в изученных системах гидроксильные группы находятся в форме различных ассоциатов с участием компонентов среды. Установлено активирующее влияние азидных групп на кинетику реакции уретанообразования и предложен возможный механизм такой активации, основанный на представлениях о роли ассоциативных взаимодействий в реакционной системе.

Взаимодействие азидсодержащих простых олигоэфирдиолов (**АОЭД**) и агентов удлинения цепи, низкомолекулярных диолов, с диизоцианатами при соблюдении определенных условий приводит к образованию полиуретановых блок-сополимеров, обладающих свойствами термоэластопластов. Особенностью строения указанных сополимеров является чередование мягких и жестких блоков в цепи [1, 2]. Образование такой структуры достигается сочетанием ряда факторов, а именно, последовательностью ввода реагентов в реакционную систему, заданным промежуточным избытком диизоцианата, соотношением констант скорости реакций всех гидроксилсодержащих компонентов с диизоцианатом.

Ранее было показано [3, 4], что определяющую роль в кинетике реакций полиуретанообразования играет наличие протоноакцепторных атомов (групп атомов) в цепи олигодиолов (олигоэфирдиолов, олигодиендиолов), участвующих в формировании различного рода ассоциатов. Можно предположить, что присутствие азидных групп в реакционной системе также влияет на реакционную способность гидроксильных групп АОЭД и низкомолекулярных диолов, в частности 1,3- и 1,4-бутандиолов (**БД**), в реакциях с диизоцианатами.

Исследование кинетических закономерностей этих реакций с привлечением представлений о структуре раствора является целью настоящей работы и служит ключом к пониманию процесса получения азидсодержащих полиуретановых блок-сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

АОЭД (**олиго-АММО** и **олиго-БАМО**) получены катионной полимеризацией мономеров 3-метил-3-азидометилоксетана (**АММО**) и 3,3-*бис*-(азидометил)оксетана (**БАМО**) [5]:

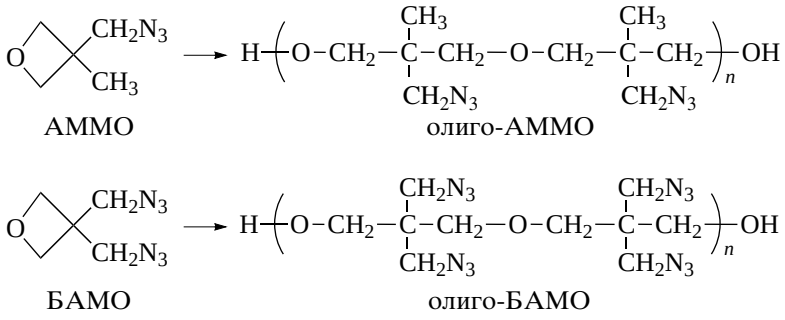
Таблица 1. Молекулярно-массовые параметры АОЭД

АОЭД	M_n	M_w/M_n	[OH]*, мас. %
Олиго-БАМО-1	2000	1.4	1.25
Олиго-БАМО-2	6600	5.0	0
Олиго-БАМО-3	1000	1.3	2.92
Олиго-АММО-1	1250	1.25	2.1
Олиго-АММО-2	2300	1.26	1.38

* Концентрация концевых гидроксильных групп определена химическим методом [6].

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН №8.

E-mail: zav@icp.ac.ru (Заверкина Марина Александровна).



Молекулярно-массовые параметры АОЭД, определенные методом ГПХ, приведены в табл. 1.

1,3-, 1,4-БД, *н*-бутанол (*н*-BuOH), *втор*-бутанол (*втор*-BuOH) очищали по стандартной методике [7].

ГМДИ фирмы "Aldrich" перегоняли под вакуумом при 50–55°/12 мм рт. ст., хранили в запаянных ампулах.

Содержание гидроксильных групп в спиртах и изоцианатных групп в диизоцианатах, определенное химическим методом [8], составляло 99.9% от теоретического.

Катализатор дибутилдилауринат олова (**ДБДЛО**) фирмы "Aldrich" использовали без дополнительной очистки.

Метиленхлорид (х.ч.) очищали по стандартной методике [7]. Добавки стабилизатора (спирта) удаляли обработкой диизоцианатом с последующей перегонкой. Чистоту растворителя контролировали методом ИК-спектроскопии.

Кинетику взаимодействия указанных гидроксилсодержащих соединений с диизоцианатами в присутствии ДБДЛО в метиленхлориде исследовали методом ИК-спектроскопии по изменению интенсивности полосы поглощения антисимметричных валентных колебаний группы NCO. Реакции проводили в условиях, принятых нами за стандартные: $(c_{OH})_0 = (c_{NCO})_0 \approx 0.28$ г-экв/л, $c_{ДБДЛО} = 2 \times 10^{-3}$ моль/л, температура 23°C.

Во всех случаях, кроме специально оговоренных, анаморфозы кинетических кривых представляли собой прямые в координатах уравнения второго порядка (до конверсии не менее 90% по изоцианатным группам). Значения констант скорости вычисляли по прямолинейным участкам анаморфоз кинетических кривых. Если анаморфозы кинетических кривых имели два участка, то k_2 определяли по второму прямолинейному участку анаморфоз, величину k_1 рассчитывали решением прямой кинетической задачи по стандартной программе [6]. Точность вычисления констант скорости ±10%.

Линейные ПУ получали взаимодействием АОЭД и БД с ГМДИ в метиленхлориде в присутствии ДБДЛО при суммарном стехиометрическом соотношении функциональных групп и 23°C, а преполимер (макродиизоцианат) – взаимодействием двойного избытка NCO-групп ГМДИ по отношению к группам ОН олиго-БАМО-1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез азидсодержащих полиуретановых блок-сополимеров включает в себя ряд параллельно-последовательных реакций гидроксилсодержащих соединений (АОЭД, агентов удлинения цепи – 1,3- и 1,4-БД) с диизоцианатом, причем значение константы скорости исчерпывания групп NCO диизоцианата, являясь брутто-величиной, не характеризует каждую из протекающих в системе реакций. Поэтому возможные типы взаимодействий были исследованы отдельно в условиях, моделирующих реакционную среду синтеза полиуретановых блок-сополимеров, а именно, при близких значениях исходных концентраций гидроксильных и азидных групп.

Все рассматриваемые реакции гидроксилсодержащих соединений с ГМДИ условно можно разделить на реакции АОЭД с диизоцианатом при близком к стехиометрическому соотношению функциональных групп, т.е. в основном рост цепи ПУ; реакции АОЭД при двукратном и более избытке изоцианатных групп, т.е. в основном образование преполимера; реакции агентов удлинения цепи с преполимером; реакции агентов удли-

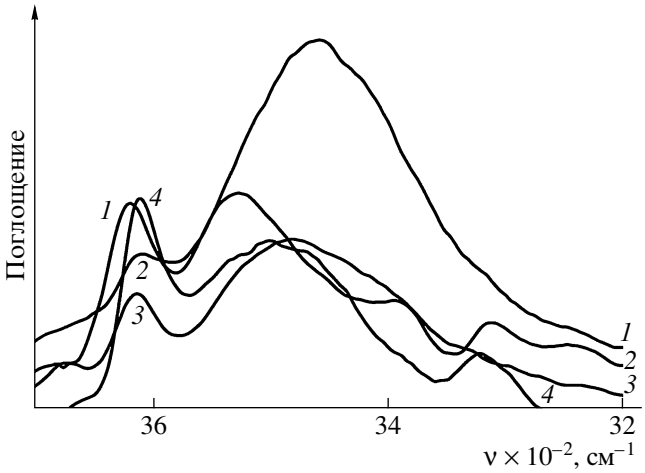


Рис. 1. ИК-спектры растворов в метиленхлориде 1,3-БД + АММО (*1*), олиго-АММО (*2*), 1,3-БД + БАМО (*3*) и олиго-БАМО (4). $[N_3]$ = 3 (*1*, *2*), 1.97 (*3*) и 4.07 г-экв/л (*4*). [OH] = 0.31 г-экв/л.

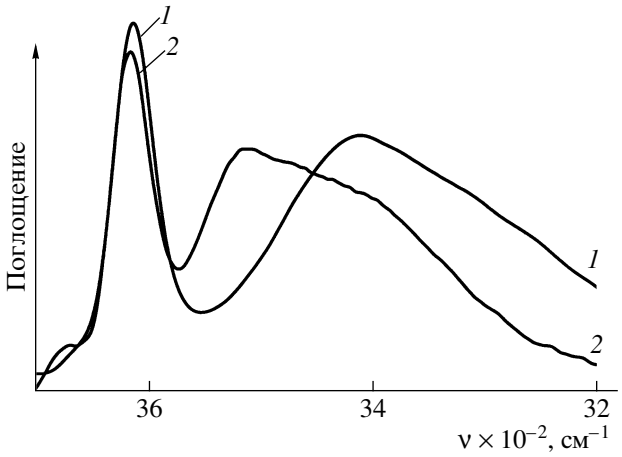


Рис. 2. ИК-спектры растворов в метиленхлориде 1,4-БД (*1*) и 1,3-БД (*2*). [OH] = 0.4 г-экв/л.

нения цепи с диизоцианатами, в основном реакции образования гомополимеров на основе 1,3- и (или) 1,4-БД.

Изучение кинетики взаимодействия ГМДИ с АОЭД показало, что олиго-БАМО более активен, чем олиго-АММО. Так, константа скорости исследуемой реакции в случае олиго-БАМО-3 составляет величину 1×10^{-3} л/г-экв с, а в случае олиго-АММО-2 – 6×10^{-4} л/г-экв с. Это обусловлено различным строением мономерных звеньев изучаемых олигомеров и, как следствие, разным характером ассоциативных взаимодействий в обеих изучаемых системах. Указанные взаимодействия проще исследовать на низкомолекулярных соединениях, являющихся моделями изучаемых АОЭД. Таковыми могут быть смеси 1,3- и 1,4-БД с мономерами БАМО и АММО. Изучение кинетики реакции ГМДИ с 1,4-БД затруднено вследствие образования кристаллического гомополимера, приводящего к негомогенности среды, поэтому кинетические исследования проводили с использованием 1,3-БД.

Корректность применения моделей проверена методом ИК-спектроскопии. Спектры растворов смесей 1,3-БД с мономерами БАМО (модель А-1) и АММО (модель А-2) и соответствующих АОЭД (олиго-БАМО и олиго-АММО) представлены на рис. 1. Как следует из сопоставления приведенных ИК-спектров, в обоих случаях гидроксильная группа находится как в свободном состоянии (ν = = 3620 см$^{-1}$), так и в виде гомо- и гетероассоциатов с протоноакцепторами (эфирным кислородом и азидной группой), однако разделения полос поглощения, соответствующих колебаниям групп OH разных ассоциатов, не наблюдается. В связи с этим были проведены дополнительные исследования. Так, идентификация полос поглощения, относящихся к гомоассоциатам групп OH, выполнена по ИК-спектрам растворов 1,3- и 1,4-БД (рис. 2). Определены частоты, отвечающие автоассоциатам первичных гидроксильных групп (ν = = 3402 см$^{-1}$), вторичных гидроксильных групп (ν = = 3460 см$^{-1}$) и смешанного типа (автоассоциатам первичных групп OH со вторичными, ν = 3521 см$^{-1}$).

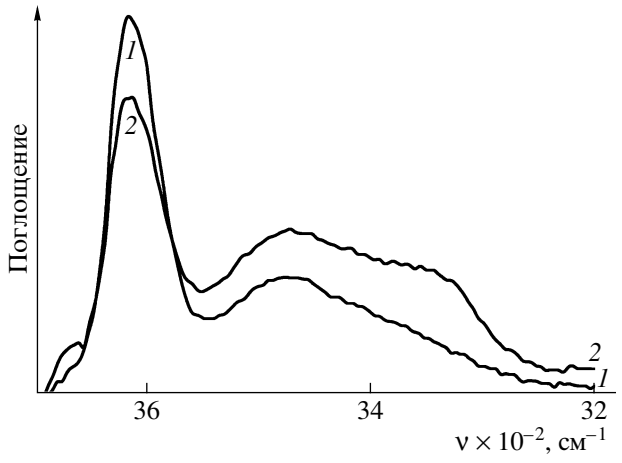


Рис. 3. ИК-спектры растворов в метиленхлориде этанолазида (*1*) и этанолазида + гексилазида (*2*). $[N_3]$ = 0.4 (*1*) и 2.5 г-экв/л (*2*). [OH] = = 0.4 г-экв/л.

Таблица 2. Константы скорости взаимодействия эквимольных количеств ГМДИ с ROH (растворитель – метиленхлорид, [ДБДЛО] = 2×10^{-3} моль/л, 23°C)

Опыт, №	ROH	Добавка	Концентрация, моль/л		Константа скорости $k \times 10^4$, л/г-экв с			
			групп OH	групп N_3	$k_н$	k_1	k_2	k_1/k_2
1	1,3-БД	–	0.28	0	3.7	5.5*	2.0*	2.7
2	*н*-BuOH	БАМО	0.27	2.0	29.1	–	–	–
3	*втор*-BuOH	БАМО	0.27	2.1	4.5	–	–	–
4	1,3-БД	БАМО	0.28	1.9	–	27.3	4.2	6.5
5	*н*-BuOH + *втор*-BuOH	БАМО	0.27	2.0	–	21.4	3.3	6.5
6	1,3-БД	АММО	0.25	2.2	–	11.7	1.2	9.7
7	1,3-БД	Олиго-БАМО-2	0.27	2.0	5.4	–	–	–
8	1,3-БД	Преполимер**	0.21	3.6	8.3	–	–	–
9	Олиго-БАМО-1	–	0.26	4.1	21.5	–	–	–

* Значения получены расчетным путем, исходя из соотношения реакционной способности первичных и вторичных гидроксильных групп 1,3-БД [6].

** Преполимер на основе олиго-БАМО-1 и ГМДИ.

Отнесение полосы поглощения гетероассоциатов гидроксильных групп с азидными было выполнено по ИК-спектрам раствора этанолазида и смеси этанолазида с гексилазидом (рис. 3). Как следует из рисунка, интенсивность полосы поглощения при ν = 3470 $см^{-1}$ возрастает симбатно увеличению концентрации азидных групп в системе, что позволяет отнести ее к полосе поглощения ассоциатов гидроксильных групп с азидными.

Сравнение спектров олиго-БАМО и системы А-1, а также олиго-АММО и системы А-2 с учетом результатов указанных выше исследований свидетельствует о том, что формы существования группы OH в них во многом аналогичны (рис. 1). Исключение составляет изменение полосы поглощения, соответствующей колебаниям ассоциатов гидроксильной группы с эфирным кислородом, обусловленное циклическим строением молекул мономеров и линейным – олигомеров. Таким образом, физические смеси А-1 и А-2 являются моделями соответствующих АОЭД и могут служить объектами кинетических исследований, выявляющих роль азидных групп в реакциях уретанообразования.

Была изучена кинетика каталитических реакций ГМДИ с А-1, А-2 и с 1,3-БД. Анаморфозы кинетических кривых реакции ГМДИ с 1,3-БД спрямляются в координатах уравнения второго порядка до высоких глубин превращения по группам NCO. Это означает, что реакционная способность первичной гидроксильной группы в 1,3-БД примерно втрое выше, чем вторичной, причем присутствие катализатора еще более нивелирует данное различие [6].

Анаморфозы кинетических кривых реакций А-1 и А-2 с ГМДИ в отличие от рассмотренного случая имеют два четко выраженных участка, характеризующихся двумя константами скорости k_1 и k_2. Такой аномальный характер анаморфоз может быть обусловлен как преимущественным расходованием первичных и вторичных гидроксильных групп 1,3-БД на первой и второй стадиях реакции соответственно, так и различным активирующим действием азидных групп на обе группы OH. Подтверждение справедливости этих предположений получено при изучении кинетики реакции ГМДИ с моноспиртами нормального (*н*-BuOH), изостроения (*втор*-BuOH) и их эквимольной смеси, имитирующей молекулу 1,3-БД, в присутствии мономера БАМО (табл. 2).

Как следует из табл. 2, добавление мономера БАМО в реакции с участием *н*-BuOH и *втор*-BuOH не ведет к изменению линейного характера анаморфоз кинетических кривых, и реакция подчиняется уравнению второго порядка на протяжении практически всего процесса (опыты 2, 3).

Иная картина наблюдается, когда в системе присутствуют гидроксильные группы обоих типов (первичные и вторичные), причем абсолютно неважно, принадлежат ли они одной молекуле

1,3-БД (опыт 4) или разным молекулам спиртов *н*- и *втор*-бутанолов, взятых в равных количествах (опыт 5). Достаточно хорошее совпадение значений констант скорости первой и второй стадии реакции ГМДИ с 1,3-БД в присутствии БАМО (опыт 4) и констант наблюдаемой скорости $k_н$ ГМДИ с *н*-BuOH и *втор*-BuOH (опыты 2 и 3) соответственно подтверждает стадийное расходование первичных и вторичных гидроксильных групп 1,3-БД в исследуемой реакции.

Изменение значений констант скорости реакции ГМДИ с 1,3-БД в отсутствие и в присутствии мономера БАМО (опыты 1 и 4) свидетельствует в свою очередь об активирующем влиянии азидных групп. Необходимо отметить различную степень активации первичных и вторичных гидроксильных групп, вытекающую из сопоставления соотношений констант скорости указанных реакций ($k_1/k_2 = 2.7$ – в первом и $k_1/k_2 = 6.5$ – во втором случаях). Разная степень активации вызвана, скорее всего, меньшей стерической доступностью вторичной гидроксильной группы.

Наблюдаемое активирующее действие азидных групп можно объяснить с привлечением представлений об образовании различных ассоциированных форм с участием азидных и гидроксильных групп на разных стадиях исследуемой реакции.

На начальной стадии реакции первичные и вторичные гидроксильные группы 1,3-БД системы А-1 находятся в следующих состояниях: свободном, автоассоциированном (при этом возможно образование автоассоциатов с участием первичных, вторичных групп ОН и автоассоциатов смешанного типа), гетероассоциированном с азидной группой и с эфирным кислородом мономера. Как следует из приведенных спектров (рис. 1 и 2), ассоциаты гидроксильных групп по прочности располагаются в ряд [OH…OH] > > [OH…N_3] > [OH…O]. Известно [9, 10], что в условиях каталитической реакции наиболее активными являются свободные, неассоциированные группы ОН, активность указанных ассоциатов уменьшается по мере увеличения их прочности. В свою очередь азидные группы могут присутствовать в свободном виде, в виде автоассоциатов (в основном димерного строения) и ассоциатов с гидроксильной группой. По аналогии с гидроксильными группами равновесие между этими формами определяется общей концентрацией азидных групп.

Учитывая, что концентрация азидных групп на порядок выше концентрации групп ОН, вполне корректным кажется предположение об активации гидроксильных групп за счет их специфической сольватации азидными. Одним из вероятных способов активации может быть диполь-дипольное взаимодействие с участием неподеленной электронной пары атома кислорода гидроксильной группы и положительно заряженным атомом азота азидной группы. Такое взаимодействие приводит к уменьшению электронной плотности на атоме кислорода и, как следствие, к повышению положительного заряда на атоме водорода, что способствует увеличению активности гидроксильной группы в реакции уретанообразования. Предложенный механизм активации не противоречит представлениям об ассоциативных взаимодействиях в реакционной среде и позволяет качественно объяснить наблюдаемые изменения кинетических параметров изучаемой реакции уретанообразования.

Вторая стадия реакции ГМДИ с А-1 (после 50%-ного превращения по группам NCO) представляет собой, как было показано выше, взаимодействие в основном групп NCO со вторичными гидроксильными группами 1,3-БД, обладающими меньшей стерической доступностью как для молекул катализатора, так и для азидных групп. Наличие на этой стадии значительного количества уретановых групп, являющихся протоноакцепторными центрами, меняет характер равновесия между различными формами гидроксильных групп и приводит к снижению доли реакционноспособных неассоциированных групп ОН в системе. Кроме этого, на второй стадии реакции расходуются более прочные, а потому менее активные автоассоциаты гидроксильных групп. Таким образом, все указанные факторы способствуют уменьшению константы скорости k_2. Тем не менее, как следует из табл. 2, и на этой стадии имеется активация гидроксильных групп азидными (сравнить k_2 реакции 1,3-БД с ГМДИ в отсутствие и в присутствии мономера БАМО), причем механизм их активирующего действия, по-видимому, не меняется.

Отметим, что при взаимодействии ГМДИ с системой А-2 (модель олиго-АММО), как и в слу-

чае с А-1 (модель олиго-БАМО), сохраняется нелинейный характер анаморфоз кинетических кривых. Активирующее действие азидных групп на первой стадии реакции проявляется в значительно меньшей степени, чем в случае А-1. Это может быть следствием как минимум двух факторов: различием в строении молекул мономеров и вытекающим отсюда наличием (БАМО) или отсутствием (АММО) взаимного влияния азидных групп, а также различием в характере ассоциативных взаимодействий в сравниваемых моделях А-1 и А-2. Действительно, при поддерживаемом постоянстве концентрации азидных групп значения концентраций эфирного кислорода в А-2 в два раза выше, чем в А-1. Это приводит к смещению равновесия в сторону образования ассоциатов групп ОН с эфирным кислородом, что обусловливает снижение концентрации более реакционноспособных свободных гидроксильных групп.

На второй стадии реакции ГМДИ с А-2 наблюдается уменьшение значения константы скорости k_2 по сравнению с таковой для А-1. Сопоставление констант скорости k_2 реакций ГМДИ с А-2 и с 1,3-БД (табл. 2) позволяет говорить об эффекте "псевдопассивации" гидроксильных групп, вызванном, по-видимому, указанными выше причинами, но проявляющимися более ярко.

С целью подтверждения высказанного предположения о том, что активирующее действие азидных групп определяется не только их общей концентрацией, но и взаимным влиянием рядом расположенных азидных групп в БАМО или его отсутствием в АММО, т.е. степенью симметрии расположения азидных групп в мономерах, были проведены специальные эксперименты. Они позволили установить зависимость значений констант скорости реакций ГМДИ с А-1 (1,3-БД + + БАМО) и А-2 (1,3-БД + АММО) от их концентрации в системе, т.е. от содержания азидных групп (рис. 4). Видно, что характер зависимости определяется строением введенных в систему мономеров, причем при одинаковой концентрации азидных групп константы скорости первой стадии в ~2 раза, а второй стадии – в 4 раза выше в системе А-1 по сравнению с системой А-2. Таким образом, предположение об активирующем действии азидных групп, обусловленном не только их концентрацией, но и взаимным расположением, является корректным.

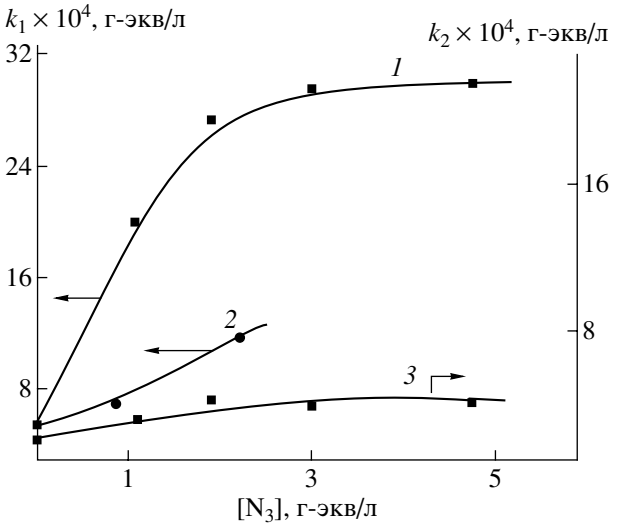


Рис. 4. Зависимость констант скорости реакции уретанообразования от концентрации азидных групп в модельных системах А-1 (*1*, *3*) и А-2 (*2*).

В реальной системе при синтезе полиуретановых блок-сополимеров реакции уретанообразования протекают в олигомер-полимерной среде. В связи с этим необходимо было выяснить, имеет ли место влияние среды на активацию гидроксильных групп азидными. Для этого исследована кинетика реакций ГМДИ с гидроксилсодержащими соединениями в следующих вариантах, а именно: с 1,3-БД в присутствии олиго-БАМО-2 (табл. 2, опыт 7), с олиго-БАМО-1 (опыт 9) и макродиизоцианата (преполимера) с 1,3-БД (опыт 8).

В первом и третьем вариантах гидроксильные и азидные группы принадлежат разным молекулам (причем азидные – полимерным), во втором – одной полимерной молекуле.

Результаты исследования продемонстрировали влияние олигомер-полимерной среды, заключающееся в нивелировании различия в реакционной способности первичной и вторичной гидроксильных групп 1,3-БД, вытекающее из прямолинейного характера анаморфозы кинетических кривых, т.е. $k_1/k_2 \le 3$ (табл. 2, опыты 7–9) в отличие от аналогичных реакций низкомолекулярных соединений (опыты 1, 4, 6).

Сопоставление первого и второго вариантов проведения процесса показывает, что константа скорости реакции ГМДИ с олиго-БАМО существенно выше, чем в случае ГМДИ с 1,3-БД в присутствии бесфункционального олигомера (табл. 2).

Необходимо отметить, что указанная константа скорости характеризует взаимодействие и первичных, и вторичных групп ОН, поэтому сравнение ее с константой скорости реакции ГМДИ с олиго-БАМО, содержащего только первичные гидроксильные группы, некорректно. Ранее [6] нами было показано, что 1,4-БД в ~2 раза активнее 1,3-БД в реакциях уретанообразования. Отсюда расчетное значение константы скорости взаимодействия ГМДИ с 1,4-БД в стандартных условиях составляет величину, в 2 раза превышающую константу скорости реакции ГМДИ с 1,3-БД (табл. 2), т.е. 10.8×10^{-4} л/г-экв с. Полученное значение остается намного ниже значения константы скорости реакции, протекающей по второму варианту (табл. 2, опыт 9). Следовательно, большей активации групп ОН способствует содержание в одной молекуле (олиго-БАМО) и азидных, и гидроксильных групп, что обусловлено, по всей вероятности, их внутримолекулярным взаимодействием, наряду с эффектом специфической сольватации. Это взаимодействие может быть связано с наличием в концевом фрагменте молекулы олиго-БАМО эфирного кислорода, находящегося в непосредственной близости от гидроксильной группы, что придает подвижность концевому фрагменту и соответственно группе ОН, облегчая ее внутримолекулярное диполь-дипольное взаимодействие с азидной группой. Результатом является активация гидроксильной группы по описанному выше механизму.

Сопоставление значений констант скорости реакций, протекающих по первому и третьему вариантам, показывает, что, в принципе, возможна активация азидными группами также и групп NCO, хотя и в значительно меньшей степени по сравнению с гидроксильными.

Итак, установленный факт активирующего влияния азидных групп на кинетические параметры исследованных реакций уретанообразования с участием олигомерных и низкомолекулярных диолов позволяет отнести эти реакции к типу структурно-чувствительных процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баттерд Г., Трегер Д.* Свойства привитых и блок-сополимеров. Л.: Химия, 1970.
2. *Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю.* // Синтез и свойства блок-сополимеров. Сб. науч. тр. Киев: Наукова думка, 1983. С. 5.
3. *Стовбун Е.В., Лодыгина В.П., Андрианова З.С., Батурин С.М.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2500.
4. *Стовбун Е.В., Бадамшина Э.Р., Григорьева В.А., Лодыгина В.П., Кузаев А.И., Батурин С.М.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 8. С. 1286.
5. *Кузаев А.И., Соломко С.И., Ольхова О.М., Мирончева Г.А., Тарасов А.Е., Тяпкина М.Н.* // Журн. прикл. химии (в печати).
6. *Заверкина М.А., Лодыгина В.П., Комратова В.В., Стовбун Е.В., Бадамшина Э.Р.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 4. С. 608.
7. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958.
8. *Гафурова М.П., Лодыгина В.П., Григорьева В.А., Черный Г.И., Комратова В.В., Батурин С.М.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 858.
9. *Тигер Р.П., Энтелис С.Л.* Кинетика реакций в жидкой фазе. Л.: Химия, 1979.
10. *Тигер Р.П.* Дис. … д-ра хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1979.

Specific Features of Urethane-Formation Reactions in Azide-Containing Media

M. A. Zaverkina, V. P. Lodygina, E. V. Stovbun, and E. R. Badamshina

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

Abstract—The kinetic features of reactions of 1,6-hexamethylene diisocyanate with azide-containing oligodiols of the polyether nature and low-molecular-mass alcohols and diols containing primary and secondary OH groups in the presence of small amounts of cyclic azide-containing monomers have been studied. As evidenced by IR measurements, hydroxyl groups occur in the systems under study in the form of various associates involving system components. The activation effect of azide groups on the kinetics of urethane-formation has been established, and a feasible mechanism of this activation that relies on ideas concerning the role of associative interactions in the reaction system has been advanced.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 9, с. 1665–1671

УДК 541.64:539.2

МОРФОЛОГИЯ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА[1]

© 2007 г. И. А. Волегова*, А. И. Бузин**

**Федеральное государственное унитарное предприятие "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова" 105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10*

***Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук 117393 Москва, Профсоюзная ул., 70*

Поступила в редакцию 28.09.2006 г.
Принята в печать 07.02.2007 г.

Методом сканирующей силовой микроскопии изучена структура ультратонких (15–200 нм) пленок двух типов полимерных смесей на основе ПЭО (кристаллизующийся компонент): ПЭО–полиариленсульфоноксид (аморфный компонент) и ПЭО–ПБ (аморфный компонент). Содержание ПЭО в обеих смесях составляло 76 мас. %. Ультратонкие смесевые пленки сформированы на Si-подложке методом погружения подложки в разбавленные растворы полимерных смесей в хлороформе при комнатной температуре. Скорость подъема подложки при этом варировали от 0.1 до 1 мм/мин. При формировании ультратонких пленок указанных смесей при подъеме подложки на стадии гелеобразования происходит аморфно-аморфное расслоение. Процессы кристаллизации ПЭО и деветинг в образующихся двухфазных смесевых гелях зависят от скорости подъема подложки, а также от жесткости макромолекул аморфного компонента. Кроме того, существенную роль в формировании структуры ультратонких пленок обеих полимерных смесей играет преимущественное взаимодействие подложки с одним из компонентов.

ВВЕДЕНИЕ

Ультратонкие слои полимерных систем, в том числе блок-сополимеров и смесей полимеров, на твердой подложке привлекают внимание исследователей в связи с возможностью их использования в различных нанотехнологиях [1, 2]. Разное химическое строение и, как следствие, взаимная нерастворимость компонентов полимерных систем являются причиной фазовых расслоений, которые в условиях жестких геометрических ограничений для ультратонких пленок, формирующихся на твердых подложках, протекают весьма специфически [3–15]. Избирательность взаимодействия поверхности подложки с одним из компонентов, а также наличие ковалентной связи между полимерными блоками, входящими в состав блок-сополимеров, оказывают значительное влияние на формирование морфологии ультратонких полимерных пленок, включая размеры микродоменов, их расположение и ориентацию [3–10]. Если один из компонентов способен кристаллизоваться, то дополнительно возникает вопрос о влиянии таких пространственных ограничений на его степень кристалличности и морфологию [11–15].

Среди ограниченного числа методов, доступных для исследования полимерных ультратонких слоев, в последнее время особенно плодотворным становится метод сканирующей силовой микроскопии (**ССМ**), позволяющий идентифицировать морфологию и наноструктуру поверхностей гетерогенных полимеров в реальном пространстве [16–20].

Ранее с помощью ССМ [21] была изучена структура ультратонких пленок полиблочных блок-сополимеров ПЭО и полиариленсульфоноксида (**ПАСО**) с содержанием ПЭО 52–89 мас. %, нанесенных на Si-подложку погружением в разбавленные растворы блок-сополимеров в хлороформе при комнатной температуре. Скорость подъема подложки при этом варировали от 0.1 до

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-33158 и 06-03-32683).

E-mail: volegova@cc.nifhi.ac.ru (Волегова Ирина Алексеевна).

1 мм/мин. Было установлено, что структура полученных ультратонких пленок определяется в основном содержанием кристаллизующегося компонента, концентрацией растворов и скоростью подъема подложки. От этих факторов зависит протекание микрофазного (аморфно-аморфного и аморфно-кристаллического) расслоения, а также деветинг в гелеобразных полимерных слоях, происходящие одновременно с испарением растворителя при подъеме подложки из раствора.

Процесс деветинга состоит в появлении в слое полимера большого числа дырок. При этом полимер отторгается с поверхности подложки с образованием "буртика" вдоль периметра дырок. Их диаметр со временем при подходящих условиях резко увеличивается, что сопровождается объединением дырок и нарушением сплошности полимерной пленки.

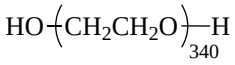
При подъеме Si-подложки из разбавленных растворов блок-сополимеров с высоким содержанием ПЭО (76 и 89 мас. %,) аморфно-аморфное расслоение на стадии гелеобразования не происходит. В результате кристаллизация ПЭО и деветинг протекают в однородных полимерных гелях, находящихся при комнатной температуре в высокоэластичном состоянии. Соотношение скоростей указанных процессов, которое зависит от условий подъема подложки, определяет структуру и сплошность получаемых однородных кристаллических пленок.

Цель настоящей работы – исследование методом ССМ структуры ультратонких пленок смесей полимеров на основе ПЭО (содержание ПЭО 76 мас. %) двух типов. Пленки наносили на Si-подложку методом погружения. В одной из этих смесей второй компонент – ПАСО (аморфный жесткоцепной полимер), а в другой – ПБ (аморфный гибкоцепной полимер). Отсутствие ковалентной связи между компонентами позволяет предположить, что при подъеме подложки из раствора полимерных смесей на стадии образования гелей происходит аморфно-аморфное расслоение в отличие от блок-сополимера ПЭО–ПАСО с содержанием ПЭО 76 мас. %. В результате процессы кристаллизации ПЭО и деветинга протекают в условиях двуфазного состояния гелей, что может привести к принципиальным различиям структуры ультратонких смесевых пленок ПЭО–ПАСО и ПЭО–ПБ по сравнению с ультратонкими пленками блок-сополимера ПЭО–ПАСО. Кроме того, полученная информация позволит выяснить влияние жесткости макромолекул аморфного компонента на формирование смесевых пленок на основе ПЭО.

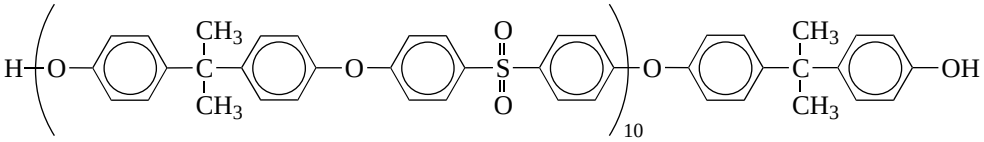
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Смеси полимеров и образцы

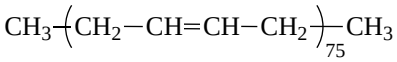
ПЭО – гибкоцепной полимер со степенью полимеризации $n = 340$ ($M = 15 \times 10^3$) характеризуется высокой степенью кристалличности (~90%), температура стеклования T_c и температура плавления $T_{пл}$ которого составляют –70 и 70°C соответственно [22].



ПАСО – жесткоцепной аморфный полимер с $T_c = 180$°C при степени полимеризации $n = 10$ ($M = 4.7 \times 10^3$) [23].



ПБ – гибкоцепной аморфный полимер, T_c которого составляет –75°C при степени полимеризации $n = 75$ ($M = 4.1 \times 10^3$) [24].



Образцы для исследования представляли собой ультратонкие пленки смесей полимеров двух типов: ПЭО–ПАСО и ПЭО–ПБ. Содержание ПЭО 76 мас. %. Смеси наносили на Si-подложку погружением в 0.1%-ный раствор в хлороформе при комнатной температуре. Подъем подложек

из раствора осуществляли со скоростью 0.1, 0.6 и 1 мм/мин с целью выявить влияние этого фактора на толщину и морфологию ультратонких смесевых пленок.

Для сравнения использовали ультратонкие пленки полиблочного блок-сополимера ПЭО–ПАСО с содержанием ПЭО 76 мас. %. ММ блоков ПЭО и ПАСО та же, что и для ПЭО и ПАСО в смесях. Формирование пленок блок-сополимера на Si-подложке в работе [21] проводили погружением в 0.1%-ный раствор блок-сополимера в хлороформе при скорости подъема подложки 0.1 и 1 мм/мин. Интервал изменения скорости подъема подложки такой же, что и при формировании ультратонких смесевых пленок ПЭО–ПАСО и ПЭО–ПБ.

Методика ССМ

Структуру ультратонких полимерных пленок на Si-подложке изучали методом ССМ в режиме полуконтактной моды с использованием сканирующего зондового микроскопа “Solver” P47-SPM-MTD (NT-MDT, Зеленоград), оснащенного вертикальным пьезосканером с вертикальным позиционированием и максимальной площадью сканирования 55 × 55 мкм. Si-зонд (кантилевер длиной ~120, шириной ~35 и толщиной ~2 мкм с острым наконечником, радиус кончика ~10 нм) раскачивался генератором механических колебаний на его резонансной частоте 150–200 кГц. Амплитуда колебаний иглы кантилевера составляла 20–30 нм. При приближении иглы к поверхности изучаемого образца амплитуда ее колебаний ограничивается при соударении с поверхностью образца. По этому ограничению осуществляется обратная связь. Контакт иглы с поверхностью образца поддерживали минимальным, а степень ограничения амплитуды не превышала 0.7–0.8, что позволяло исследовать полимерный слой, не разрушая его структуру. Топографическое и фазовое изображения поверхности образца записывали одновременно. Предварительно характеризовали степень шероховатости исходной Si-подложки (до нанесения полимерной пленки), которая не превышала 0.5 нм. ССМ-эксперименты проводили при комнатной температуре.

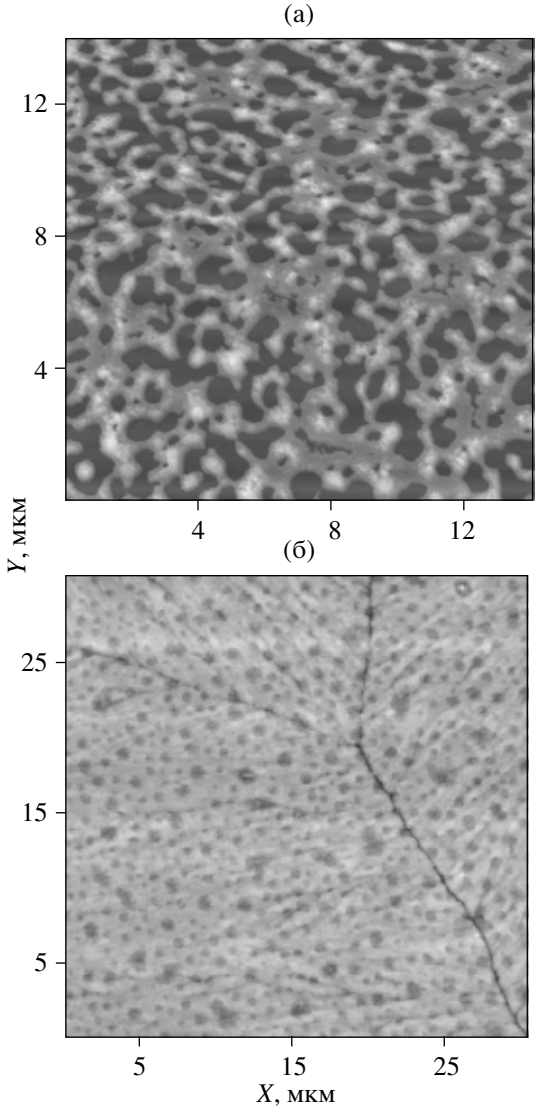
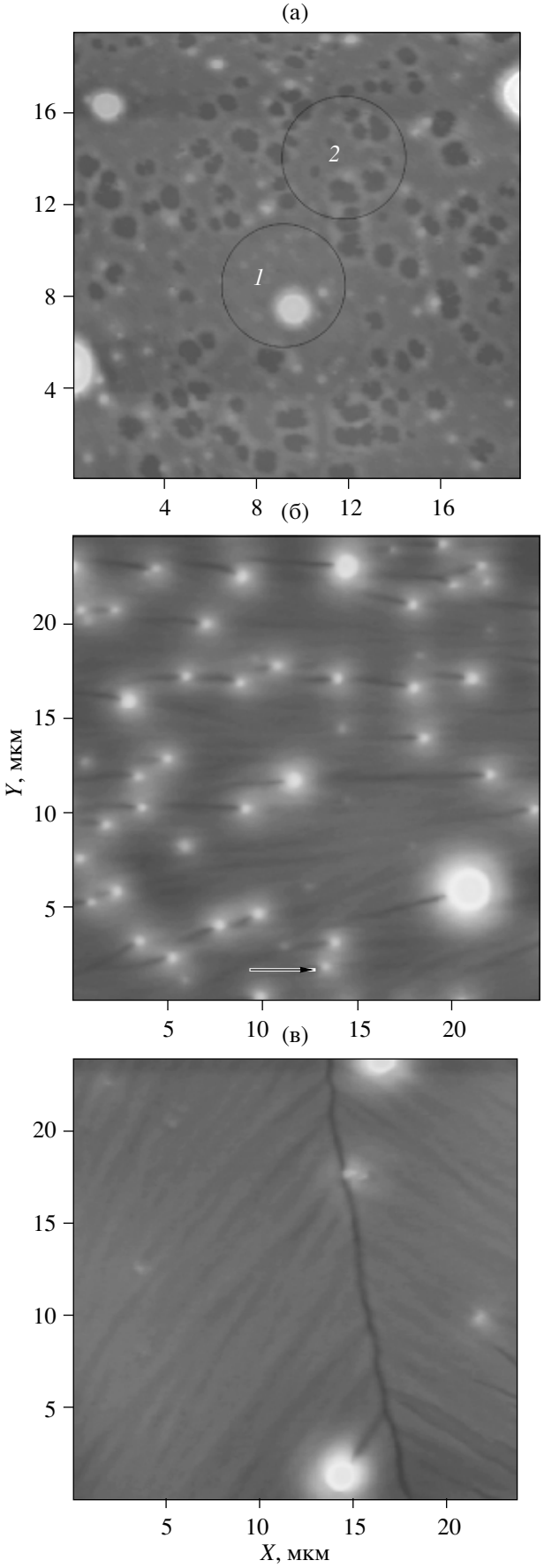


Рис. 1. Топографические изображения (высота) поверхности пленок блок-сополимера ПЭО–ПАСО, нанесенных на Si-подложку погружением в 0.1%-ный раствор блок-сополимера в хлороформе с последующим подъемом со скоростью 1 (а) и 0.1 мм/мин (б). *X* и *Y* – пространственные координаты точек, принадлежащих сканируемой поверхности. Размер изображений 14 × 14 (а) и 30 × 30 мкм (б). Контраст соответствует общему изменению высоты 0–40 (а) и 0–100 нм (б).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены топографические изображения поверхности ультратонких пленок блок-сополимера ПЭО–ПАСО, нанесенных на Si-подложку методом погружения при разных скоростях подъема подложки. При нанесении пленок этого блок-сополимера в исследованном интервале скоростей подъема подложки на ста-



дии гелеобразования аморфно-аморфное расслоение не происходит [21]. При комнатной температуре однородные гелеобразные пленки блок-сополимера находятся в высокоэластическом состоянии, поскольку их T_c при таком высоком содержании ПЭО (76 мас. %) близка к T_c ПЭО (–70°C). В результате создаются условия для протекания деветинга, конкуренция которого с кристаллизацией ПЭО определяет структуру и сплошность получаемых однородных кристаллических пленок.

При быстром подъеме подложки (1 мм/мин) превалирует деветинг, поэтому получаемая пленка толщиной ~15 нм представляет собой однородный закристаллизованный слой блок-сополимера с множеством сквозных дырочек деветинга (рис. 1а). Высота "буртика" вдоль периметра дырок достигает 20 нм. При медленном подъеме подложки скорость деветинга снижается, поэтому при скорости подъема подложки 0.1 мм/мин образуется сплошная полимерная пленка толщиной ~200 нм, в которой наблюдаются крупные двумерные сферолитные образования ПЭО размером более сотни микрометров (рис. 1б). На их поверхности видны следы деветинга, однако они не проникают на всю глубину сферолитов. Между соседними сферолитами пролегает граница глубиной 50–80 нм.

На рис. 2 приведены топографические изображения поверхности ультратонких пленок смеси полимеров ПЭО–ПАСО, нанесенных на Si-подложку методом погружения при разных скоростях подъема подложки. На всех топографических изображениях поверхности смесевых пленок ПЭО–ПАСО имеются конусообразные домены ПАСО, которые характеризуются сильно различающимися размерами (диаметром у основания и высотой) и хаотически располагаются по поверхности закристаллизованного слоя ПЭО. Это свидетельствует о том, что в отличие от блок-сополимера ПЭО–ПАСО при формировании смесевых пленок ПЭО–ПАСО происходит аморфно-аморфное расслоение гелей с образованием двух

Рис. 2. Топографические изображения поверхности смесевых пленок ПЭО–ПАСО, нанесенных на Si-подложку погружением в 0.1%-ный раствор смеси полимеров в хлороформе с последующим подъемом со скоростью 1 (а), 0.6 (б) и 0.1 мм/мин (в). Размер изображений 18 × 18 (а), 24 × 24 (б) и 23 × 23 мкм (в). Контраст соответствует общему изменению высоты 0–200 (а), 0–220 (б) и 0–250 нм (в).

фаз, одна из которых обеднена, а другая обогащена кристаллизующимся компонентом. Известно, что на поверхности пластины монокристаллического кремния в результате окисления кислородом воздуха образуется монослой оксида кремния, благодаря которому возможна адсорбция молекул воды. Сродство ПЭО к воде и его отсутствие у ПАСО приводят к тому, что фаза, обогащенная ПЭО, тяготеет к подложке, а фаза, обогащенная ПАСО, образует отдельные домены, которые из-за высокого значения T_c аморфного жесткоцепного полимера ПАСО (180°C) характеризуются высокой вязкостью. По-видимому, структура двухфазных смесевых гелей ПЭО–ПАСО, а следовательно, протекание деветинга, зависит от скорости подъема подложки. В связи с этим смесевые пленки ПЭО–ПАСО, полученные при разных скоростях подъема подложки, сильно различаются по толщине, структуре и сплошности.

В смесевой пленке ПЭО–ПАСО, полученной при быстром подъеме подложки (1 мм/мин) (рис. 2а), можно выделить две типичные зоны. Зона 1, обогащенная аморфным компонентом, представляет собой сплошной кристаллический слой ПЭО толщиной ~15 нм, в центре которого находится крупный конусообразный домен ПАСО. Его диаметр у основания составляет 4–5 мкм, а высота достигает 150 нм. Менее крупные аморфные домены хаотично располагаются по всей площади пленки (как в зонах 1, так и в зонах 2). Для зоны 2, обедненной ПАСО, характерно отсутствие крупного аморфного домена, а также нарушение сплошности ее кристаллического слоя ПЭО толщиной ~15 нм сквозными дырочками деветинга.

В смесевой пленке ПЭО–ПАСО, полученной при скорости подъема подложки 0.6 мм/мин, отсутствуют дырочки деветинга (рис. 2б), а также в ней возрастает толщина кристаллического слоя ПЭО до ~60 нм. На топографическом изображении поверхности этой смесевой пленки за аморфными доменами ПАСО, выступающими из кри-

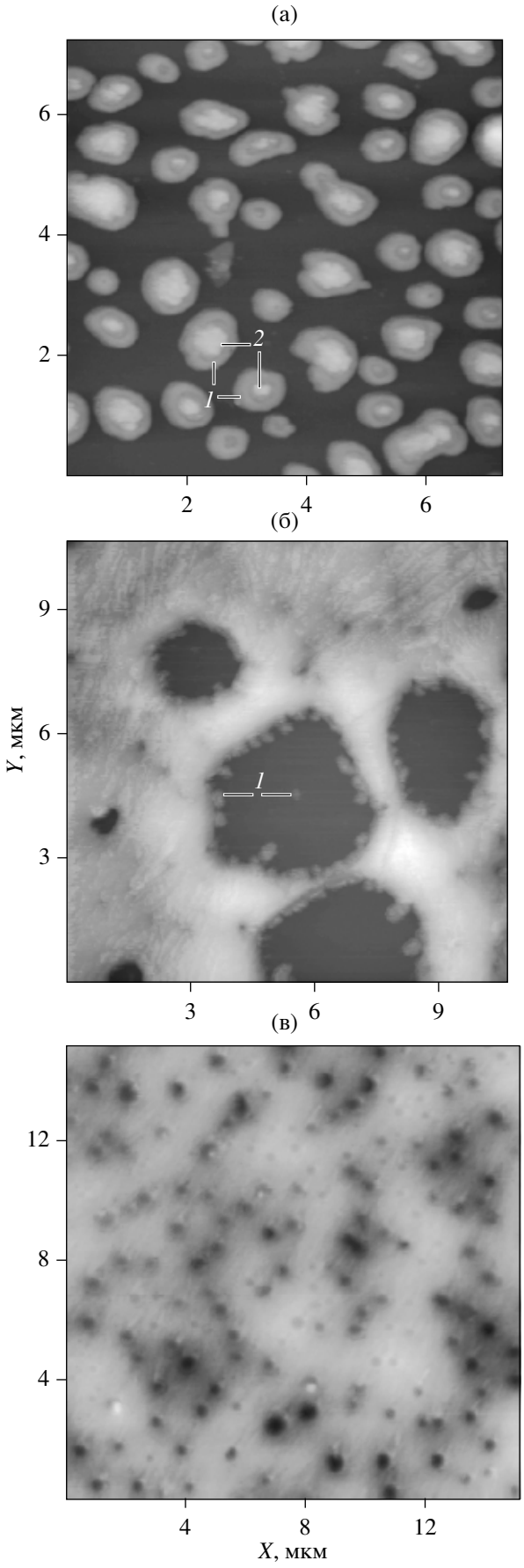


Рис. 3. Топографические изображения поверхности смесевых пленок ПЭО–ПБ, нанесенных на Si-подложку погружением в 0.1%-ный раствор смеси полимеров в хлороформе с последующим подъемом со скоростью 1 (а), 0.6 (б) и 0.1 мм/мин (в). Размер изображения 8 × 8 (а), 11 × 11 (б) и 15 × 15 мкм (в). Контраст соответствует общему изменению высоты 0–15 (а), 0–80 (б) и 0–150 нм (в).

сталлического слоя ПЭО на высоту 30–150 нм, отчетливо наблюдаются удлиненные углубления, направление которых совпадает с направлением подъема подложки (указано на рис. 2б стрелочкой). Данный факт свидетельствует о том, что кристаллизация ПЭО в гелеобразной полимерной пленке происходит в условиях, когда аморфные домены уже сформированы и находятся в застеклованном состоянии. В результате создаются препятствия на пути продвижения кристаллического фронта ПЭО.

При скорости подъема подложки 0.1 мм/мин формируется смесевая пленка ПЭО–ПАСО толщиной ~200 нм (рис. 2в), в которой крупные двумерные сферолитные образования ПЭО размером более сотни микрометров образуют сплошной закристаллизованный слой, как и в пленке блок-сополимера ПЭО–ПАСО, полученной при такой же скорости подъема подложки. Отличие заключается лишь в том, что в смесевой пленке ПЭО–ПАСО на поверхности закристаллизованного слоя ПЭО образуются аморфные домены ПАСО высотой 30–150 нм и отсутствуют дырочки деветинга.

Иная ситуация наблюдается в смесевых пленках ПЭО–ПБ, топографические изображения поверхности которых приведены на рис. 3. При формировании пленок на основе смеси ПЭО–ПБ, как и на основе смеси ПЭО–ПАСО, на стадии гелеобразования происходит аморфно-аморфное расслоение. Однако низкая T_c ПБ (–75°C) приводит к тому, что вязкость образующейся при этом фазы, обогащенной ПБ, оказывается столь же низкой, как и вязкость фазы, обогащенной ПЭО. Такая особенность двухфазных смесевых гелей ПЭО–ПБ резко повышает скорость протекания в них деветинга.

При быстром подъеме подложки (1 мм/мин) (рис. 3а) образуются отдельно расположенные капли смеси ПЭО–ПБ диаметром ~1 мкм и высотой ~15 нм. Таким образом, из-за более высокой скорости деветинга ситуация здесь иная, чем в пленках с нарушенной сплошностью блок-сополимера ПЭО–ПАСО (рис. 1а) и смеси ПЭО–ПАСО (рис. 2а), полученных при той же скорости подъема подложки. Каждая капля смеси ПЭО–ПБ имеет двуслоевое строение. Можно предположить, что из-за сродства с молекулами воды, адсорбированными на окисленной поверхности Si-подложки, непосредственно на ней располагается слой ПЭО толщиной ~10 нм, за которым следует слой ПБ толщиной ~5 нм. На рис. 3а эти слои обозначены цифрами 1 и 2 соответственно.

При снижении скорости подъема подложки до 0.6 мм/мин образуется закристаллизованная смесевая пленка ПЭО–ПБ толщиной ~60 нм, сплошность которой нарушена сквозными дырочками деветинга (рис. 3б). Внутри дырочек деветинга, а также по их внутреннему диаметру отчетливо наблюдаются отдельные капли ПБ, обозначенные цифрой 1. Лишь при снижении скорости подъема подложки до 0.1 мм/мин образуется сплошная закристаллизованная смесевая пленка ПЭО–ПБ толщиной ~200 нм, на поверхности которой наблюдается множество несквозных дырочек деветинга (рис. 3в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение методом ССМ структуры ультратонких пленок смесей ПЭО–ПАСО и ПЭО–ПБ и блок-сополимера ПЭО–ПАСО с содержанием ПЭО 76 мас. %, нанесенных на Si-подложку методом погружения, позволило установить, что из-за отсутствия ковалентной связи между компонентами в обоих типах смесей при подъеме подложки на стадии гелеобразования происходит аморфно-аморфное расслоение, отсутствующее в блок-сополимере. Одна из образующихся аморфных гелеобразных фаз обеднена, а другая обогащена аморфным компонентом. Вязкость последней фазы зависит от жесткости макромолекул аморфного компонента. Из-за низкого значения T_c аморфного гибкоцепного полимера ПБ вязкость фазы, обогащенной ПБ, оказывается такой же низкой, как и вязкость фазы, обогащенной ПЭО. Такая особенность двухфазных смесевых гелей ПЭО–ПБ резко повышает скорость протекания деветинга.

Вязкость фазы, обогащенной жесткоцепным ПАСО, высока, и система близка к стеклованию, что является препятствием для протекания деветинга. В результате сплошные пленки без следов деветинга толщиной ~60 нм и более удается получать методом погружения лишь для смеси ПЭО–ПАСО. В этом случае существенную роль в формировании морфологии тонких пленок смеси ПЭО–ПАСО играет преимущественное взаимодействие подложки с одним из блоков. Непосредственно на подложке располагаются кристаллические ламели ПЭО, а фаза, обогащенная ПАСО, выталкивается на поверхность и образует отдельные домены.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Swalen J.D., Allara D.I., Andrade J.D., Chandross E.A., Garoff S., Israelashvili J., McCarthy T.J., Murray R., Pease R.F., Rabolt J.F., Wynne K.J., Yu H.* // Langmuir. 1987. V. 3. № 6. P. 932.
2. *Ulman A.* An Introduction to Ultrathin Organic Films. From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly. San Diego: Acad. Press, 1991.
3. *Liu Y., Zhao W., Zheng X., King A., Singh A., Rafailovich M.N., Sokolov J.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 14. P. 4000.
4. *Walton D.G., Kellogg G.J.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 21. P. 6225.
5. *Spatz J.P., Moller M., Noeske M., Behm R.J., Pietralla M.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 13. P. 3874.
6. *Sheiko S.S.* // Adv. Polym. Sci. 2000. V. 151. P. 61.
7. *Anastasiadis S.H., Russell T.P., Satija S.K., Majkzak C.F.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 92. № 20. P. 5677.
8. *Huang E., Russell T.P., Harisson C., Chaikin P.M., Register R.A., Hawker C.J., Mays J.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 22. P. 7641.
9. *Wang Q., Nealey P.F., de Pablo J.J.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 5. P. 1731.
10. *Toomey R., Mays J., Tirrel M.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 4. P. 905.
11. *Xiang H., Lin Ya., Russel T.P.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 19. P. 5358.
12. *Xu T., Zvelindovsky A.V., Sevink G.J.A., Gang O., Zhu Yu., Gido S.P., Russell T.P.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 22. P. 6980.
13. *Wang M., Braun H., Meyer E.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 2. P. 437.
14. *Wang P., Koberstein J.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 20. P. 5674.
15. *Jones R.L., Indrakanti A., Briber R.M., Muller M., Kumar S.K.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 21. P. 6676.
16. *Godovsky Yu.K., Papkov V.S., Magonov S.N.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 4. P. 976.
17. *Годовский Ю.К., Магонов С.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 6. С. 1035.
18. *Hobbs J.K., Humphris A.D.L., Miles M.L.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 20. P. 5508.
19. *Schonherr H., Bailey L.E., Frank C.W.* // Langmuir. 2002. V. 18. № 2. P. 490.
20. *Magonov S.N.* // Encyclopedia of Analytical Chemistry / Ed. by Meyers R.A. New York: Wiley, 2000. P. 7432.
21. *Волегова И.А., Бузин А.И., Годовский Ю.К.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 6. С. 980.
22. *Годовский Ю.К., Слонимский Г.Л., Гарбар Н.М.* // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 813.
23. *Годовский Ю.К., Волегова И.А., Аксенов А.И., Сторожук И.П., Коршак В.В.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1998.
24. *Могилевич М.М., Туров Б.С., Морозов Ю.Л., Уставщиков Б.Ф.* Жидкие углеводородные каучуки. М.: Химия, 1983.

Morphology of Ultrathin Polymer Films Based on Poly(ethylene oxide) Blends

I. A. Volegova[a] and A. I. Buzin[b]

[a] *Federal State Unitary Enterprise, Karpov Research Institute of Physical Chemistry, ul. Vorontsovo pole 10, Moscow 105064 Russia*

[b] *Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia*

e-mail: volegova@cc.nifhi.ac.ru

Abstract—The structure of ultrathin (15–200 nm) films of two types prepared from polymer blends based on PEO (the crystallizable component), namely, PEO–poly(arylene sulfone oxide) (the amorphous component) and PEO–PB (the amorphous component), has been studied by atomic force microscopy. The content of PEO in both blends is 76 wt %. Ultrathin blend films have been applied on a Si substrate via substrate dipping into dilute solutions of polymer blends in chloroform at room temperature. The rate of the substrate lift has been varied from 0.1 to 1 mm/min. The amorphous–amorphous separation takes place during formation of ultrathin films of the above blends in the course of the substrate lift at the stage of gelation. The crystallization of PEO and dewetting in the resulting two-phase blend gels depend on the rate of the substrate lift and the rigidity of macromolecules of the amorphous component. Moreover, the predominant interaction of the substrate with one of the components plays a significant role in structure formation of ultrathin films of both polymer blends.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 9, с. 1672–1678

УДК 541.64:536.4

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ВОДЫ В ПЕКТИНЕ И ДИАГРАММА ФИЗИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ СИСТЕМЫ ПЕКТИН–ВОДА

© 2007 г. В. Ф. Урьяш*, А. Е. Груздева, Н. Ю. Кокурина*, Н. В. Гришатова**, Л. А. Фаминская***

**Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского 603095 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5*

***Закрытое акционерное общество "Биоцентр" 603950 Нижний Новгород, Сормовское ш., 1а*

Поступила в редакцию 30.10.2006 г.
Принята в печать 27.03.2007 г.

Измерена теплоемкость в области 80–320 K и проведен дифференциальный термический анализ в области 80–450 K смесей пектина различной степени этерификации с водой. Изучено влияние воды на физические переходы пектина. Определена растворимость воды в пектинах различной степени этерификации при температуре плавления жидкого компонента. По полученным данным построена и проанализирована диаграмма физических состояний системы пектин–вода в широком интервале температур и во всей области концентраций компонентов.

ВВЕДЕНИЕ

Термодинамическая совместимость полимеров с пластификаторами, другими словами, растворимость пластификаторов в полимерах представляет как теоретический, так и практический интерес. Как известно, с одной стороны, при повышении концентрации жидкого компонента в системе (до достижения предела его растворимости в полимере) понижается температура стеклования высокомолекулярного компонента; с другой стороны, при введении в полимер пластификатора в количестве большем, чем он может раствориться, происходит выделение избытка пластификатора в отдельную фазу, которая кристаллизуется при охлаждении или выпотевает при нагревании. В результате ухудшаются физико-механические характеристики и товарный вид полимерной системы. Поэтому в работе калориметрическим методом [1–4] по энтальпии плавления фазы "свободной" воды определена растворимость ее в образцах пектина различной степени этерификации α, выделенного из яблок, для чего измерена теплоемкость C_p° в области 80–320 K их смесей с водой, содержавших избыток воды, превышающий предел ее растворимости в полисахариде. Кроме того, методом ДТА определена температура релаксационных переходов в смесях пектина с водой, содержащих различное количество жидкого компонента. По полученным данным о температуре переходов и растворимости воды в пектине построена диаграмма физических состояний системы пектин–вода в широком температурном интервале и во всей области концентраций компонентов. Диаграмма позволяет определить температурные и концентрационные границы образования гомогенных смесей, т.е. истинных растворов воды в пектине и пектина в воде, а также двухфазных студней, в которых один из растворов микрокапельно распределен в матрице другого.

E-mail: ltch@ichem.unn.ru (Урьяш Владимир Файвишевич).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы

Основной структурной единицей макромолекулы пектина является полигалактуроновая кислота, которая частично этерифицирована метиловым спиртом [5]. Пиранозные циклы в ее молекуле связаны 1,4-β-глюкозидной связью. Брутто-формула пектина имеет вид $[C_5H_7O_4(COOH)_{1-m}(COOCH_3)_m]_n$, а ММ повторяющегося звена рассчитывается по формуле

(176.13 + 14.02m). Исследовали яблочные пектины марки Classic, выпускаемые Производственным объединением "Herbstreith&Fox" (ФРГ). Был взят пектин AS-401 (α = 63–65%) со средней скоростью студнеобразования, определенной на приборе ридгелиметре по международному методу США-Car, а также пектин AU-202 (α = 68–76%) чистый, нестандартизованный. ММ повторяющегося звена AS-401 (средняя величина $\alpha_{ср}$ = 64%) равна 185.10 и AU-202 ($\alpha_{ср}$ = 72%) – 186.22. Проведенный ДТА показал, что в воздушно-сухих пектинах содержится остаточная вода: 8.1 мас. % в AS-401, 6.4 мас. % в AU-202. Вода удаляется из образцов при ~395 K. Поэтому перед экспериментами образцы сушили в вакууме 0.6 Па при 400 K в течение 1 ч. После этого масса образцов оставалась постоянной.

Бинарные смеси пектинов AS-401 и AU-202 с 79.1 мас. % воды, содержавшие избыток, превышающий предел ее растворимости в полисахариде, готовили прямым смешением компонентов. Для лучшего распределения жидкого компонента в полимере смесь выдерживали в герметичном толстостенном сосуде при давлении 3 МПа и 333 K в течение 10 ч. Смеси, концентрация воды в которых была меньше предела растворимости, готовили как выдерживанием пектина в парах воды, так и испарением воды в вакууме из образцов с большим количеством H_2O. Температуры физических переходов у образцов, приготовленных обоими способами, совпадали. ММ смеси пектина с водой $M_{см}$ рассчитывали по формуле

$$M_{см} = M_1X_1 + M_2X_2, \qquad (1)$$

где M_1 – ММ повторяющегося звена пектина, M_2 – ММ воды, X_1 и X_2 – мольные доли пектина и воды в смеси соответственно.

Аппаратура и методика измерений

Теплоемкость бинарных смесей пектина AS-401 и AU-202 с водой изучали в области 80–320 K в вакуумном адиабатическом калориметре Харьковского физико-технического института низких температур АН Украины [6, 7]. Энергетический эквивалент калориметра определяли по теплоемкости калориметрической ампулы, заполненной гелием до давления 8.5 кПа. Для проверки методики на отсутствие систематической ошибки измерили и сопоставили с данными [8] теплоемкость бензойной кислоты марки К-1 (Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева, Санкт-Петербург). Различие полученных результатов и данных [8] составило 0.3% при T = 80–320 K. Подъем температуры в опытах 1.5–2.0 K. Поэтому поправку на кривизну функции $C_p^\circ = f(T)$ при расчете теплоемкости не вводили. Отклонения экспериментальных данных от усредняющих кривых не превышали 0.3%. Масса образцов смесей пектина с водой, загружаемых в калориметрическую ампулу, равна 3.3503 г для AS-401 и 3.4258 г для AU-202.

Температуру стеклования T_c в образцах определяли по зависимости $C_p^\circ/T = f(T)$ с погрешностью ±1 K. За температуру плавления $T_{пл}$ закристаллизовавшейся части жидкого компонента в образцах смесей полимер–жидкость, содержащих избыток, превышающий предел растворимости, принимали среднее значение температуры в интервале минимального подъема ее в процессе непрерывного нагревания образца в области плавления фазы жидкого компонента (по кривым нагревания). Воспроизводимость результатов составляла 0.1 K.

Сущность калориметрического метода определения растворимости ω кристаллизующихся жидкостей в полимерах [1–4] при температуре плавления жидкости или несколько ниже ее заключается в том, что рассчитывается концентрация, до которой отсутствует кристаллизация жидкого компонента в полимерной системе. Если количество жидкости превышает ее растворимость, фаза жидкого компонента находится в равновесии с полимерным раствором. Из энтальпии плавления массы соответствующих кристаллов рассчитывается масса фазы жидкого компонента, а по этой величине и общему составу смеси вычисляется растворимость жидкого компонента в полимере по формуле

$$\omega\ (\text{мас. \%}) = \frac{mC_2 - 100q/\Delta h}{m - q/\Delta h}, \qquad (2)$$

где q (Дж) – количество энергии в форме теплоты, необходимое для плавления кристаллов фазы "свободного" пластификатора; Δh (Дж/г) – удельная энтальпия плавления пластификатора; m (г) – масса образца; C_2 (мас. %) – массовая доля пласти-

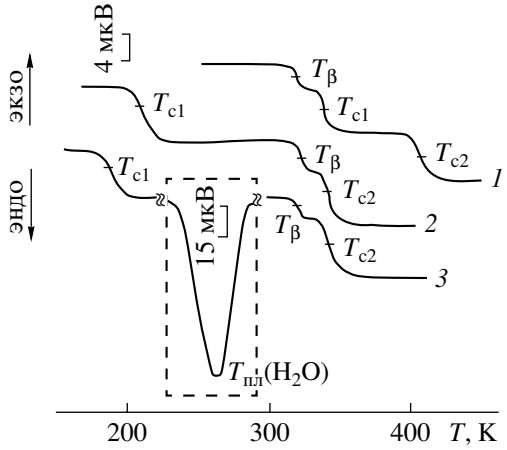


Рис. 1. Термограммы образцов смесей пектина AS-401 с водой, содержащих 0 (*1*), 21.5 (*2*) и 58.0 мас. %. H_2O (*3*).

фикатора в образце. Погрешность определения растворимости этим методом составляет 0.5–1% (выражена доверительным интервалом с вероятностью 95%).

ДТА в области 80–450 K выполняли на приборе собственной конструкции [9]. Навески образца и эталона ~0.5 г. В качестве эталона использовали кварц. Образцы смесей пектин–вода и эталон загружали в стеклянные герметизируемые тигли. Эксперимент проводили в атмосфере гелия. Скорость нагревания в опытах составляла 5 K/мин. Отклонение от линейности не превышало 1%. Для измерения температуры образца и разности температур между образцом и эталоном использовали хромель-копелевые термопары. Измерительную термопару калибровали по образцовому платиновому термометру сопротивления. Погрешность измерения температуры ±0.5 K. Для проверки работы описанной установки определяли $T_{пл}$ эталонного *н*-гептана и T_c очищенного глицерина. Полученные результаты совпали с соответствующими литературными данными для *н*-гептана с погрешностью 0.2 K [10], для глицерина – 1 K [11]. По рекомендации International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC) [12, 13] за температуру релаксационных переходов (T_c и T_β) полимеров и их смесей с пластификаторами принимали среднюю температуру интервала, в котором происходит переход, так как именно эта температура обладает наилучшей воспроизводимостью.

Таблица 1. Температура физических переходов в системе пектин (AS-401)–вода

Содержание воды в образце, мас. %	T_{c2}, K	T_{c1}, K	T_β, K	$T_{пл}$ (H_2O), K
0	404.5	332.5	320	–
8.1	344	251	324	–
12.8	341	240	322	–
21.8	336	212	323	–
28.3	335	196	324	–
35.0	334	196	322	253
45.0	332	188	322	265
58.0	333	187	324	267
70.0	333	189	324	267
80.0	333	187	322	268
100	–	–	–	273

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами [5] была измерена теплоемкость образцов исходных пектинов AS-401 и AU-202 в области 6(80)–330 K и проведен их ДТА. В изученных пектинах были зарегистрированы два температурных интервала расстекловывания со средними температурами T_{c1} = 332.5 K и T_{c2} = 404.5 K для AS-401, а также T_{c1} = 354 K и T_{c2} = 399 K для AU-202. Кроме того, на термограммах и кривых $C_p^\circ = f(T)$ проявился β-переход (T_β(AS-401) = 320 K и T_β(AU-202) = 332 K), связанный с возбуждением колебаний пиранозных колец вокруг глюкозидных связей [1–4, 14, 15]. Наличие указанных релаксационных переходов обусловлено, по-видимому, сложной молекулярной и надмолекулярной структурой пектина [1–4]. Как видно из рис. 1 и табл. 1, вода оказывает пластифицирующее действие на пектин AS-401, понижая его температуру стеклования.

У образцов с массовой долей воды 8–30% (рис. 1, кривая *2*), как и в случае обезвоженного пектина (рис. 1, кривая *1*), на термограммах видны две области расстекловывания и β-переход с соответствующими им температурами физических переходов T_{c1}, T_{c2}, T_β. Как и следовало ожидать, при возрастании концентрации воды в системе температуры стеклования понижались, а соответствующий им скачок базовой линии на термограммах увеличивался. Такое влияние на температуры стеклования полимера оказывает растворенное (распределенное молекулярно) в нем низкомоле-

кулярное вещество. Температура β-перехода при этом остается практически постоянной.

Для смесей, содержавших ≥35 мас. % воды (рис. 1, кривая *3*), наблюдался еще и эндотермический пик плавления не растворенной в пектине "свободной" воды. При таких концентрациях жидкого компонента система становится двухфазной, и фаза "свободной" воды перестает практически влиять на температуру стеклования насыщенного раствора воды в микрообластях пектина разной степени упорядоченности.

Измерение теплоемкости образцов AU-202 и AS-401 с 79.1 мас. % H_2O (рис. 2) показало, что при первоначальном быстром (~20 K/мин) охлаждении образцов от комнатной температуры насыщенный раствор воды в пектине застекловывается, а фаза "свободной" воды закристаллизовывается (рис. 2, участок кривой *AB*). При дальнейшем нагревании на кривой $C_p^\circ = f(T)$ данного образца в интервале 180–220 K расстекловывается насыщенный раствор воды в пектине (участок *BC*) (T_c = 198 K для AU-202 и T_c = 195 K для AS-401). После этого в системе присутствует высокоэластический насыщенный раствор и кристаллический избыток воды (участок *CD*). Затем проявляется эндотермический эффект при 272.8 K (AU-202) и 271.8 K (AS-401), который можно отнести к плавлению фазы избытка воды, превышающего предел растворимости (участок *DE*). После плавления фазы воды образуется

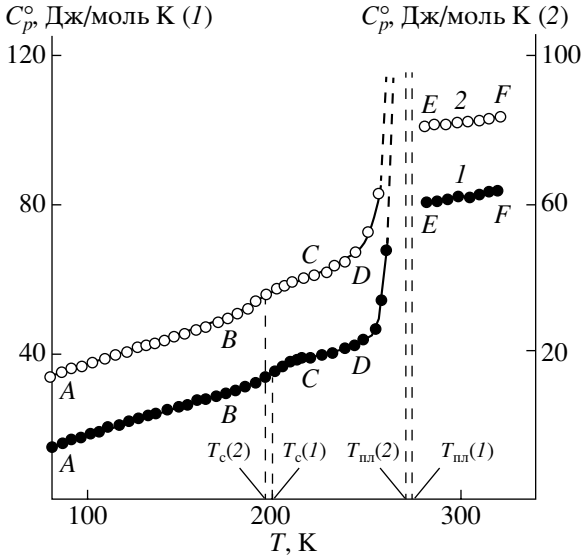


Рис. 2. Теплоемкость образцов бинарных смесей пектина AU-202 (*1*) и AS-401 (*2*) с 79.1 мас. % H_2O. Пояснения в тексте.

смесь высокоэластического насыщенного раствора и фазы практически чистой жидкой воды (участок *EF*), так как растворимость полимеров в пластификаторах, как правило, очень мала [1–3, 16]. Усредненные значения теплоемкости образцов бинарных смесей пектина AS-401 и AU-202 с 79.1 мас. % воды представлены в табл. 2.

Далее определили количество теплоты *q* (Дж), необходимое для плавления кристаллов фазы "свободной" воды. По формуле (2) рассчитали

Таблица 2. Усредненные значения теплоемкости образцов смесей пектина AS-401 (числитель) и AU-202 (знаменатель) с 79.1 мас. % воды ($M_{см}$ = 22.20)

T, K	C_p°, Дж/моль K	*T*, K	C_p°, Дж/моль K
Стеклообразный насыщенный раствор воды в пектине + фаза кристаллического избытка воды		Высокоэластический насыщенный раствор воды в пектине + фаза кристаллического избытка воды	
80/80	14.20/14.10	210/210	37.80/35.60
100/100	17.40/17.40	220/220	39.40/37.60
120/120	20.50/20.50	230/230	41.50/39.50
140/140	23.40/23.40	240/240	43.30/41.60
160/160	26.40/26.40	250/250	45.00/44.00
180/180	29.80/29.60	260/260	46.80/46.30
		271.8/272.8	49.00/49.10
Высокоэластический насыщенный раствор воды в пектине + фаза жидкого избытка воды			
271.8/272.8	80.25/79.90	300/300	81.80/81.20
280/280	80.60/80.25	310/310	82.30/81.80
290/290	81.20/80.70	320/320	83.00/82.50

Таблица 3. Данные опытов по определению растворимости воды ω в пектинах для бинарных образцов с 79.1 мас. % H_2O

Опыт, №	Масса образца, г	Энтальпия плавления кристаллов "свободной" воды, Дж	Масса фазы избытка воды, г	ω, мас. %
		Пектин AU-202		
1	3.4258	789.08	2.3640	32.6
2	3.4258	790.79	2.3691	32.3
3	3.4258	790.96	2.3696	32.3
			Средняя величина	32.4 ± 0.1
		Пектин AS-401		
1	3.3503	784.09	2.3490	30.2
2	3.3503	777.38	2.3289	31.6
			Средняя величина	30.9 ± 0.7

растворимость воды ω (мас. %) в пектине AS-401 при 271.8 K, а в пектине AU-202 при 272.8 K. Полученные результаты представлены в табл. 3. Видно, что увеличение степени этерификации пектина вызывает небольшое возрастание предела растворимости воды в полисахариде.

По полученным значениям температур переходов и растворимости воды в пектине построили диаграмму физических состояний системы пектин (AS-401)–вода (рис. 3). На диаграмме кривые *ASB* и *CED* – концентрационные зависимости температур стеклования растворов воды в упорядоченных и аморфных микрообластях пектина соответственно; отрезки *SB* и *ED* – температуры стеклования насыщенных растворов воды в областях пектина различной степени упорядоченности. Из диаграммы видно, что насыщение водой более упорядоченных (высокоассоциированных) областей пектина по сравнению с менее упорядоченными областями (точка *S* расположена левее точки *E*) наступает при более низком общем содержании воды в биополимере. Аналогичным образом ведут себя системы крахмал–вода [3] и агар–вода [17]. *MN* – линия температур β-перехода пектина. Определенному нами значению концентрации насыщенного раствора воды в пектине (31 мас. %) соответствует вертикаль *FEKG*. Слева от этой прямой существуют гомогенные растворы воды в пектине, а справа – гетерогенные смеси фазы "свободной" воды с насыщенным раствором ее в пектине. Линия *KL* – концентрационная зависимость температуры плавления кристаллической фазы "свободной" воды. Следует отметить, что в системе пектин–вода значительно (на ~30 K) понижается $T_{пл}$ фазы воды (точка *K* на диаграмме) при увеличении содержания полисахарида в смесях. Такая зависимость $T_{пл}$ в области двухфазности системы (правее вертикали *FEKG*) не отвечает правилу фаз Гиббса [18], в соответствии с которым в этой области находятся в равновесии три фазы (насыщенный раствор воды в пектине, сильно разбавленный раствор пектина в воде и кристаллы воды). Поэтому равновесие будет нонвариантным, и $T_{пл}$ воды должна оставаться постоянной. Именно такую картину наблюдали в си-

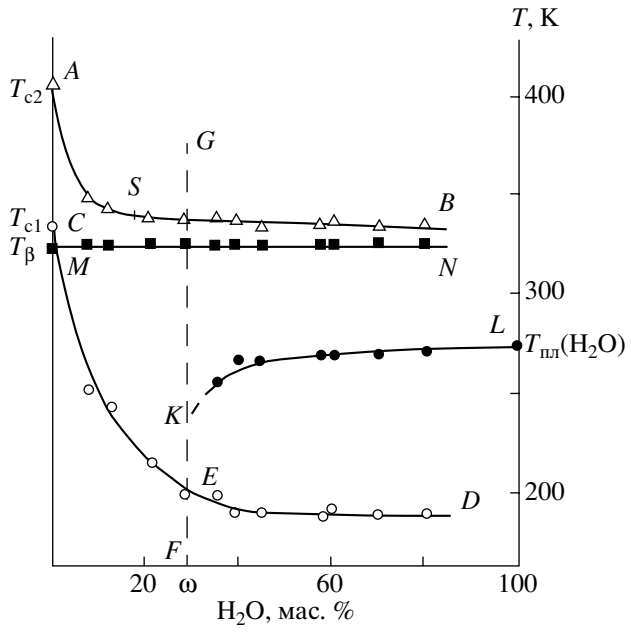


Рис. 3. Диаграмма физических состояний системы пектин AS-401–вода. Пояснения в тексте.

стемах крахмал–вода [3] и агар–вода [17]. Такое понижение $T_{пл}$ фазы воды связано, очевидно, с содержанием в изученном пектине небольшого количества (доли процента) неорганических солей, которые образуют с избытком воды эвтектическую смесь.

В системе пектин–вода отсутствует стеклование неравновесной смеси стеклообразного насыщенного раствора воды в полисахариде и стеклообразной фазы "свободной" воды. Такое состояние системы получалось, например, при быстром охлаждении (~20 K/мин) образцов бинарных смесей крахмала [3] и хитина с водой [4], содержавших небольшой избыток воды. В системе пектин–вода фаза избытка жидкого компонента кристаллизовалась при охлаждении смесей вне зависимости от их термической предыстории. Аналогичным образом вела себя система агар–вода [17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования физико-химических свойств яблочных пектинов различной степени этерификации и их смесей с водой показали, что у этих полисахаридов наблюдается β-переход, связанный с возбуждением колебаний пиранозных колец относительно глюкозидных связей, и два температурных интервала расстекловывания. Из полученных данных следует, что увеличение степени этерификации пектина вызывает небольшое возрастание предела растворимости воды в полисахариде. Насыщение водой более упорядоченных (высокоассоциированных) областей пектина по сравнению с менее упорядоченными областями наступает при более низком общем содержании воды в биополимере. Наблюдаемое понижение температуры плавления фазы "свободной" воды связано с содержанием в изученном пектине небольшого количества (доли процента) неорганических солей, которые образуют с избытком воды эвтектическую смесь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rabinovich I.B., Mochalov A.N., Tsvetkova L.Ya., Khlystova T.B., Moseyeva Ye.M., Maslova V.A.* // Acta Polymerica. 1983. B. 34. № 8. S. 482.
2. *Uryash V.F., Rabinovich I.B., Mochalov A.N., Khlystova T.B.* // Thermochim. Acta. 1985. V. 93. P. 409.
3. *Урьяш В.Ф., Карякин Н.В., Груздева А.Е.* // Перспективные материалы. 2001. № 6. С. 61.
4. *Урьяш В.Ф.* // Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение/Под ред. Скрябина К.Г., Вихоревой Г.А., Варламова В.П. М.: Наука, 2002. С. 119.
5. *Урьяш В.Ф., Груздева А.Е., Кокурина Н.Ю., Гришатова Н.В., Ларина В.Н.* // Журн. физ. химии 2005. Т. 79. № 8. С. 1383.
6. *Рабинович И.Б., Шейман М.С., Нистратов В.П., Камелова Г.П., Зорин А.Д.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 2414.
7. *Рыбкин Н.Г., Орлова М.П., Баранюк А.К., Нуруллаев Н.Г., Рожновская Л.Н.* // Измер. техника. 1974. № 7. С. 29.
8. *Склянкин А.А., Стрелков П.Г.* // Журн. прикл. механики и техн. физики. 1960. № 2. С. 100.
9. *Урьяш В.Ф., Мочалов А.Н., Покровский В.А.* // Термодинамика органических соединий: Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1978. Вып. 7. С. 88.
10. *Douglas T.B., Furukava G.T., McCoskey R.E., Ball A.L.* // J. Res. Natl. Bur. Standards. 1954. V. 53. P. 139.
11. *Ahlberg J.E., Blanchard E.R., Lundberg W.O.* // J. Chem. Phys. 1937. V. 5. P. 539.
12. *Garn P.D., Menis O.* // Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1976. V. 17. P. 151.
13. *Garn P.D., Menis O.* // J. Macromol. Chem. B. 1977. V. 13. P. 611.
14. *Мочалов А.Н., Рабинович И.Б., Урьяш В.Ф., Хлюстова Т.Б., Михайлов Б.М.* // Термодинамика органических соединений: Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1981. С. 16.
15. *Мочалов А.Н., Хлюстова Т.Б., Малинин Л.Н.* // Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров: Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1982. С. 59.
16. *Чалых А.Е., Герасимова В.К., Михайлова Ю.М.* Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
17. *Урьяш В.Ф., Маслова В.А., Чижикова В.А.* // Биосовместимость. 1994. Т. 2. № 2. С. 77.
18. *Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я.* Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976.

Calorimetric Determination of Solubility of Water in Pectin and Physical State Diagram of a Pectin–Water System

V. F. Ur'yash[a], A. E. Gruzdeva[b], N. Yu. Kokurina[a], N. V. Grishatova[b], and L. A. Faminskaya[a]

[a] *Chemistry Research Institute, Lobachevskii State University, pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603095 Russia*

[b] *ZAO Biotsentr, Sormovskoye sh. 1a, Nizhni Novgorod, 603950 Russia*

e-mail: ltch@ichem.unn.ru

Abstract—For the mixtures of pectin of different esterification degrees and water, heat capacities in the range of 80–320 K have been measured, and DTA measurements have been carried out in the range of 80–450 K. The effect of water on the physical transitions of pectin has been studied, and the solubility of water in pectins of different esterification degrees at the temperature of melting of a liquid component has been determined. On the basis on the experimental data, the physical state diagram of the pectin–water system has been constructed and analyzed for the whole range of component concentrations within a wide temperature interval.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 9, с. 1679–1688

УДК 541.64.539.3

АНГАРМОНИЗМ И ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ АКТ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ И СТЕКОЛ[1]

© 2007 г. Б. Д. Сандитов*, В. В. Мантатов*, Д. С. Сандитов*, **

**Бурятский государственный университет*
670000 Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

***Отдел физических проблем Бурятского научного центра*
Сибирского отделения Российской академии наук
670047 Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8

Поступила в редакцию 11.09.2006 г.
Принята в печать 22.03.2007 г.

В элементарном акте пластической деформации стеклообразных твердых тел важную роль играет критическое смещение возбужденного атома (группы атомов), соответствующее максимуму силы межатомного притяжения. В результате значительного отклонения возбужденной кинетической единицы от равновесного положения и проявления нелинейности силы межатомного взаимодействия микродеформация при элементарном акте оказывается функцией меры ангармонизма (параметра Грюнайзена).

Методологические подходы к проблеме природы пластичности полимерных стекол отличаются большим разнообразием [1–11]: термофлуктуационная теория [2, 4], дислокационная аналогия [5], пластическая деформация как процесс образования и исчезновения микроскопических сдвиговых трансформаций [3, 6], пластичность аморфных полимеров как следствие их структурной микронеоднородности [7, 8], фононная концепция [9, 10] и т.д.

Цель настоящей работы – обратить внимание на важную роль ангармонизма в пластической деформации стеклообразных твердых тел. Для обоснования этого представления привлекаются модель возбужденного состояния [12–14], термофлуктуационная теория и фононная концепция.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ АКТ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ПАРАМЕТР ГРЮНАЙЗЕНА

В рассматриваемой модели элементарный акт пластической деформации сводится к критическому смещению кинетической единицы, соответствующему максимуму силы межатомного притяжения (рис. 1). В аморфных линейных полимерах в качестве такой кинетической единицы выступает небольшой участок основной цепи макромолекулы (возможно, группа атомов в повторяющемся звене [13]) (рис. 2а), а в силикатных стеклах – мостиковый атом кислорода во фрагменте кремнийкислородной сетки –Si–O–Si– (рис. 2б–2г).

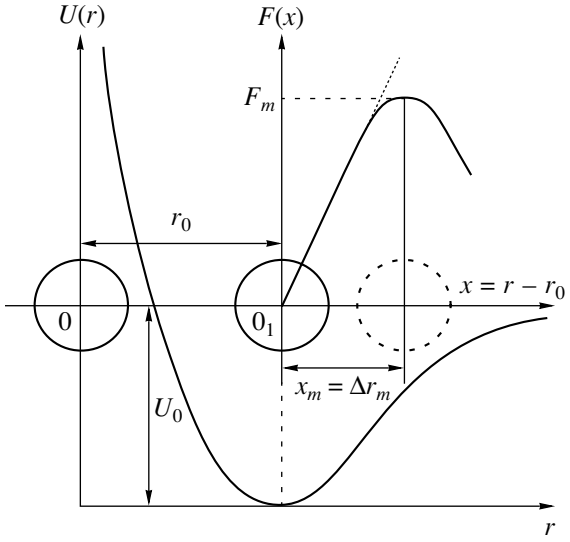


Рис. 1. Схема механизма возбуждения атома: r_0 – равновесное межатомное расстояние, Δr_m – предельное смещение атома, соответствующее максимуму силы межатомного взаимодействия F_m.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-01-00071а).

E-mail: sanditov@bsu.ru (Сандитов Дамба Сангадиевич).

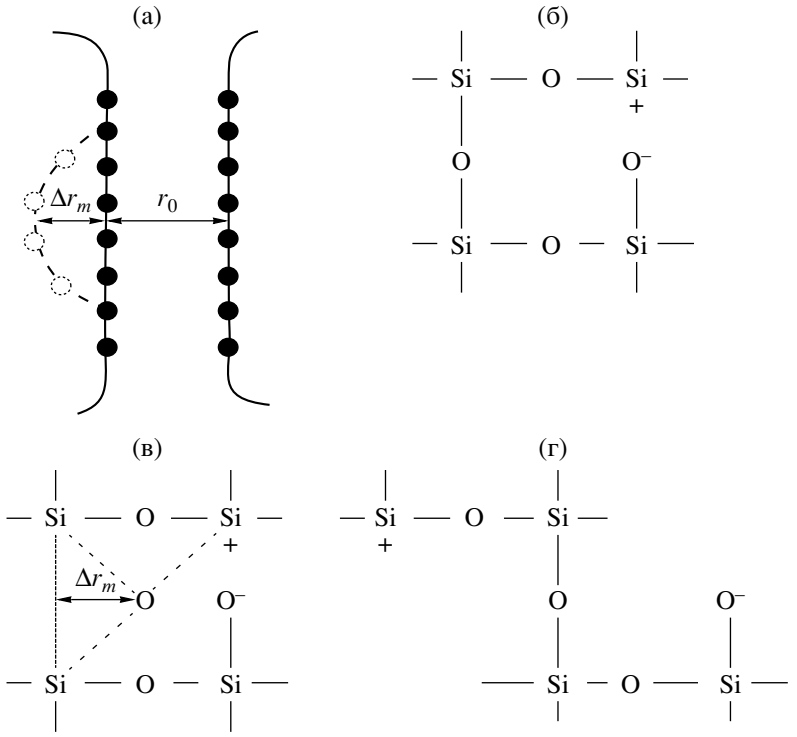


Рис. 2. Схема образования возбужденного атома в аморфном полимере (а) и в силикатном стекле (б–г) [12, 41]. Пояснения в тексте.

Кинетические единицы (атомы, группы атомов), способные к критическим смещениям, называются возбужденными "атомами" [12–14].

Предельное смещение атома связано с перегруппировкой соседних частиц, что можно учесть путем введения энтропии процесса возбуждения атома, которая характеризует локальные атомные перестройки, необходимые для критического смещения возбужденного атома [14].

Рассмотрим некоторые закономерности процесса возбуждения атома в рамках двухатомной модели, не касаясь количественного описания деформации. Потенциальную энергию атома $U(r)$ разложим в ряд Тейлора по степеням смещения атома $x = (r - r_0)$ и ограничимся первыми четырьмя членами разложения:

$$U \cong U_0 + \left(\frac{dU}{dr}\right)_{r_0} x + \frac{1}{2!}\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r_0} x^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{d^3U}{dr^3}\right)_{r_0} x^3$$

Вычислив производную $F = -dU/dx$, с учетом $(dU/dr)_{r = r_0} = 0$ получим следующую зависимость силы межатомного взаимодействия от смещения атома x относительно положения равновесия [15]:

$$F \cong -ax + (b/2)x^2, \qquad (1)$$

где a и b – гармонический и ангармонический коэффициенты в разложении $U(r)$:

$$a = (d^2U/dr^2)_{r = r_0}, \quad b = -(d^3U/dr^3)_{r = r_0} \qquad (2)$$

Допустим, что в первом приближении область применения соотношения (1) распространяется вплоть до предельной деформации межатомной связи: $0 \le x \le x_m$ (рис. 1) [16–19]. Используя эту зависимость (1) и условие $(dF/dx)_{x = x_m} = 0$, нетрудно убедиться, что относительное предельное удлинение связи, соответствующее максимуму силы межатомного взаимодействия F_m (рис. 1), определяется соотношением

$$\frac{x_m}{r_0} = \frac{a}{br_0}$$

(r_0 – среднее межатомное расстояние). Принимая во внимание микроскопическую трактовку пара-

метра Грюнайзена [10, 16, 17, 20, 21] (см. Приложение)

$$\gamma = \frac{br_0}{6a}, \quad (3)$$

получаем следующую связь критического смещения атома $x_m = \Delta r_m$ с величиной γ

$$\frac{\Delta r_m}{r_0} = \frac{1}{6\gamma} \quad (4)$$

С этих позиций параметр Грюнайзена определяет относительную предельную деформацию межатомной связи, соответствующую максимуму силы межатомного взаимодействия. Будем полагать, что равенство (4) представляет собой локальную микродеформацию при элементарном акте пластической деформации стекол.

АНГАРМОНИЗМ И ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ СТЕКЛООБРАЗНЫХ СИСТЕМ

Поскольку в настоящее время не представляется возможным реализовать обоснованный переход к макроскопической деформации, предположим, что пластическая деформация, как и микродеформация (4), обратно пропорциональна параметру Грюнайзена

$$\varepsilon_y = \frac{C}{\gamma_L}, \quad (5)$$

где C – эмпирический коэффициент, ε_y – относительная пластическая деформация при одноосном растяжении или сжатии, соответствующая пределу текучести σ_y.

Для полимеров целесообразно различать решеточный и термодинамический параметры Грюнайзена [10, 21–24]. В формулу для пластической деформации (5) входит решеточный параметр Грюнайзена γ_L, который отражает ангармонизм межцепных колебаний, связанных с межмолекулярным взаимодействием, а термодинамический параметр Грюнайзена γ_T выражает ангармонизм, усредненный по внутрицепным и другим колебательным модам ($\gamma_T \approx 1$, $\gamma_L \approx 4$–8 [21]). Известно, что пластическая деформация аморфных полимеров определяется межмолекулярным взаимодействием [4, 5].

В отличие от термодинамического параметра Грюнайзена [10, 22]

$$\gamma_T = \frac{\beta KV}{C_V} \approx \text{const} \approx 0.5\text{–}1 \quad (6)$$

(β – коэффициент объемного теплового расширения, K – изотермический модуль объемного сжатия, V – мольный объем, C_V – мольная теплоемкость при постоянном объеме) решеточный параметр γ_L существенно зависит от условий испытаний. Например, при переходе от статических к ударным испытаниям аморфных полимеров величина γ_L резко возрастает. Также γ_L зависит от температуры [10, 21]. При высокоскоростном нагружении образца макромолекула не успевает изменять конфигурацию, что приводит к уменьшению относительного вклада внутрицепных мод колебаний и соответствующему росту вклада в ангармонизм межцепных колебательных мод. Иначе говоря, происходит смещение колебательного спектра от внутрицепных колебаний в сторону межцепных колебаний (усиление кинетической жесткости полимерной макромолекулы). Методы расчета решеточного параметра Грюнайзена по данным о величинах, зависящих от межмолекулярного взаимодействия (например, скорости звука, коэффициенте Пуассона), подробно изложены в работах [10, 21]. В частности, γ_L можно рассчитать по уравнению Грюнайзена (6), где вместо полного значения калориметрической теплоемкости C_V используется та часть C_{int}, которая соответствует межцепному (межмолекулярному) вкладу в C_V [24]. Для неорганических стекол также вводятся два параметра Грюнайзена (γ_T и γ_L) [10, 21].

Рассмотрим примеры, подтверждающие предположение (5).

В первом приближении допустим, что закон Гука остается справедливым при деформациях порядка $\varepsilon \approx \varepsilon_y$, и оценим ε_y как отношение предела текучести к модулю упругости E:

$$\varepsilon_y \approx \frac{\sigma_y}{E} \approx \frac{C}{\gamma_L}$$

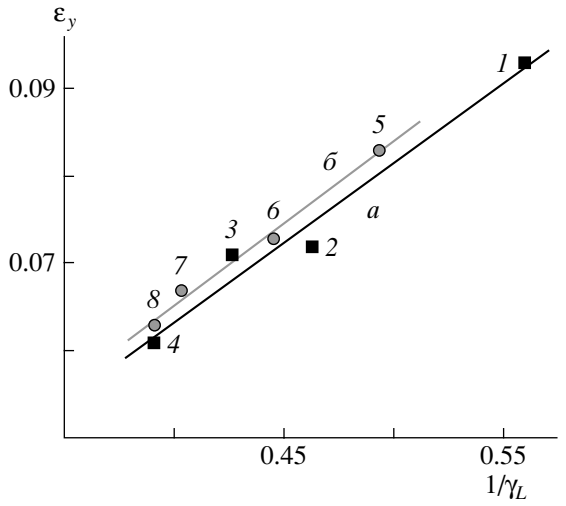


Рис. 3. Корреляция между пластической деформацией и обратной величиной решеточного параметра Грюнайзена натриевосиликатных (а) и натриевогерманатных (б) стекол. *1* – SiO_2, *2* – $0.16Na_2O \cdot 0.84SiO_2$, *3* – $0.2Na_2O \cdot 0.8SiO_2$, *4* – $0.33Na_2O \cdot 0.67SiO_2$; *5* – GeO_2, *6* – $0.05Na_2O \cdot 0.95GeO_2$, *7* – $0.2Na_2O \cdot 0.8GeO_2$, *8* – $0.3Na_2O \cdot 0.7GeO_2$.

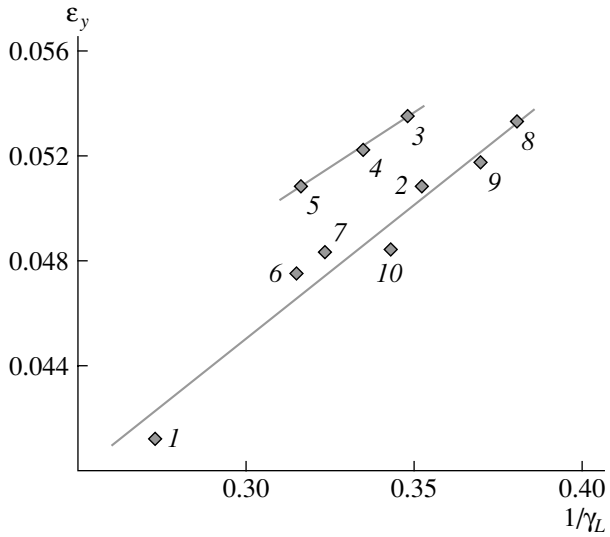


Рис. 4. Корреляция между пластической деформацией и обратной величиной решеточного параметра Грюнайзена сульфатнофосфатных стекол. *1* – $0.4K_2SO_4 \cdot 0.6ZnSO_4$, *2* – $0.7NaPO_3 \cdot 0.3NaSO_4$, *3* – $0.8NaPO_3 \cdot 0.2NaSO_4$, *4* – $0.9NaPO_3 \cdot 0.1NaSO_4$, *5* – $0.7NaPO_3 \cdot 0.3Li_2SO_4$, *6* – $0.8NaPO_3 \cdot 0.2Li_2SO_4$, *7* – $0.9NaPO_3 \cdot 0.1Li_2SO_4$, *8* – $0.8NaPO_3 \cdot 0.2ZnSO_4$, *9* – $0.9NaPO_3 \cdot 0.1ZnSO_4$, *10* – $NaPO_3$.

Отсюда следует ожидать линейную корреляцию между σ_y и отношением E/γ_L

$$\sigma_y \approx C\frac{E}{\gamma_L}$$

В самом деле, такая корреляция наблюдается для различных стеклообразных полимеров [10, с. 127], что подтверждает предположение (5).

Для силикатных стекол за предел текучести можно принять их микротвердость по Виккерсу [21] $\sigma_y \approx H_V$ и оценить пластическую деформацию по отношению микротвердости к модулю упругости

$$\varepsilon_y \approx \frac{\sigma_y}{E} \approx \frac{H_V}{E},$$

а решеточный параметр Грюнайзена – по данным о коэффициенте Пуассона μ [21, 25]

$$\gamma_L \approx 0.8\left(\frac{1+\mu}{1-2\mu}\right) \qquad (7)$$

Недавно аналогичная связь между величинами γ_L и μ была установлена из других исходных посылок [26, 27].

Как и следовало ожидать, у многих неорганических стекол в соответствии с соотношением (5) зависимость пластической деформации ε_y от об-

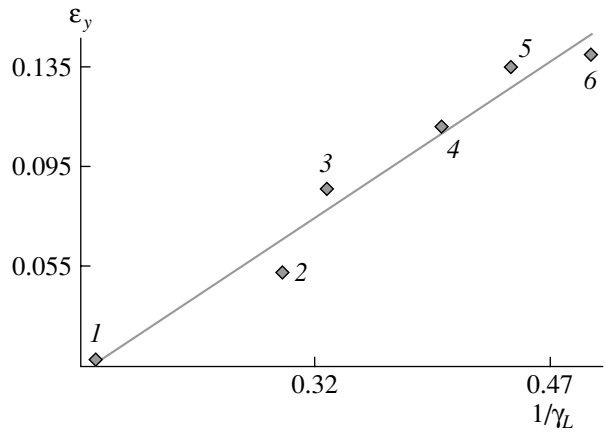


Рис. 5. Корреляция между пластической деформацией и обратной величиной решеточного параметра Грюнайзена халькогенидных стекол. *1* – $As_{10}S_{90}$, *2* – $As_{20}S_{80}$, *3* – $As_{28}S_{72}$, *4* – $Ge_{13}As_{24}S_{63}$, *5* – $Ge_{26}Sb_8S_{66}$, *6* – $Ge_{32}As_2S_{66}$.

ратной величины параметра Грюнайзена $1/\gamma_L$ оказывается линейной (рис. 3–6). Вместе с тем необходимо отметить, что для ряда стеклообразных систем обнаружены существенные отклонения от указанной корреляции. Это вполне естественно, ибо трудно представить, чтобы у всех стекол такая сложная характеристика, как ε_y, полностью определялась только решеточным параметром Грюнайзена. Тем не менее, наличие для большинства рассмотренных стекол линейной корреляции между величинами ε_y и $1/\gamma_L$ представляет интерес и требует дополнительных исследований. В дальнейшем важно выяснить причины невыполнения соотношения (5) для тех или иных аморфных полимеров и стекол.

К сожалению, не удалось найти необходимые данные о величинах ε_y и γ_L для стеклообразных органических полимеров. Однако по аналогии с неорганическими стеклами можно полагать, что для них должно выполняться соотношение (5). Между пластической деформацией аморфных полимеров и большой неупругой деформацией неорганических стекол обнаруживается много общего. Так, например, как и в случае полимеров, при нагревании пластически деформированных силикатных стекол при $T < T_g$ наблюдается восстановление их исходного недеформированного состояния [28, 29]. Вообще говоря, неорганические стекла в принципе можно отнести к неорганическим полимерам [28–31]. Кварцевое стекло состоит из непрерывной беспорядочной кремний-кислородной сетки, а щелочносиликатное стекло представляет собой фактически линейноразветвленный полимер, как и многокомпонентные фосфатные, боратные, германатные стекла. К линейным неорганическим полимерам относятся B_2O_3, As_2O_3, P_2O_5, селен, сера и другие [30].

Рассмотрим обоснование взаимосвязи между пластической деформацией и решеточным параметром Грюнайзена в рамках существующих подходов к пластичности стеклообразных систем.

ТЕРМОФЛУКТУАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ ПЛАСТИЧНОСТИ

Известно, что описание пластической деформации полимерных стекол как механического размягчения (стеклования) приводит к вполне разумным результатам [32]. С этой точки зрения роль механического напряжения сводится к снижению начального потенциального барьера u_0, сформированного в области стеклования, до уровня энергии активации вязкого течения u_η, которая практически совпадает с энергией актива-

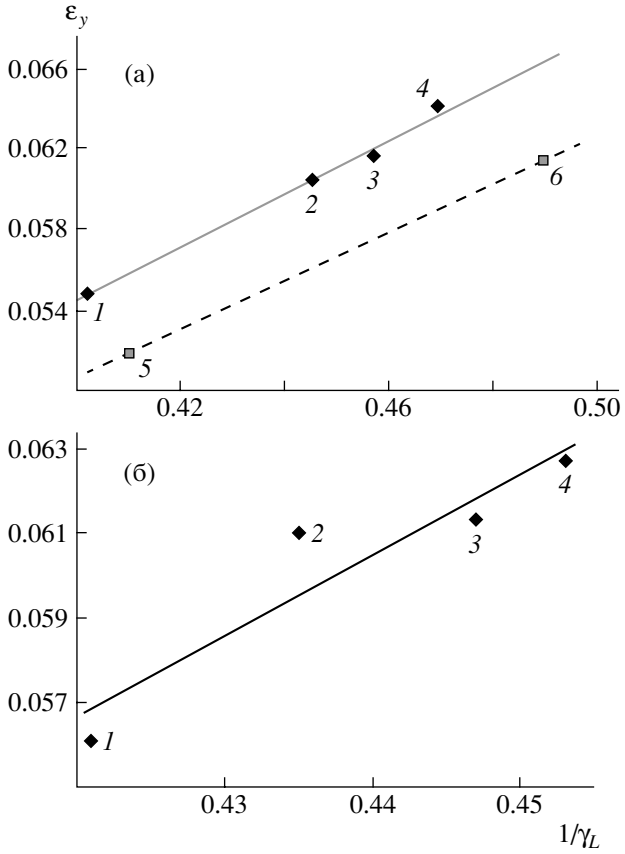


Рис. 6. Корреляция между ε_y и $1/\gamma_L$ для оптических свинцовосиликатных (а) и бариевосиликатных (б) стекол. а: *1* – ТФ7, *2* – ТФ1, *3* – Ф1, *4* – Ф13, *5* – ТФ10, *6* – ЛФ5; б: *1* – БФ8, *2* – БК6, *3* – БК10, *4* – БФ4.

Таблица 1. Энергии активации процесса стеклования u_o, вязкого течения u_η и пластической деформации u_y, отнесенные на мономерную единицу [34]

Аморфный полимер	u_0	u_η	u_y	$C = \frac{u_0 - u_\eta}{u_0}$
	кДж/моль			
ПВХ	12	6	9	0.5
ПС	18	12	12	0.3
ПММА	17	10	12	0.4
ПК	46	21	18	0.5

ции процесса пластической деформации $u_y \approx u_\eta$ (табл. 1). Величина u_0 определяется по известной теории Гиббса–ДиМарцио [33] как энергия активации процесса кооперативной перестройки кинетических единиц вблизи температуры стеклования. В табл. 1 для ряда аморфных полимеров приводятся значения u_0, u_η и u_y, отнесенные к мономерной единице [10, 34].

Под действием деформирующей силы в полимерных стеклах происходит изменение параметра жесткости межмолекулярной связи и частоты ее колебаний [18, 35–37]:

$$\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} = -\gamma_L \varepsilon, \qquad (8)$$

где ε – деформация, γ_L – параметр Грюнайзена, ω и ω_0 – частота колебаний межатомных связей в деформированном и недеформированном состояниях полимера соответственно.

С привлечением данного соотношения (8) успешно описывается изменение модуля упругости аморфных полимеров в процессе деформации [38, 39]. Естественно полагать, что снижение потенциального барьера при деформировании полимерных стекол (по аналогии с изменением модуля упругости) обусловлено усилением ангармонизма колебаний межмолекулярных связей [10, 34]

$$\frac{u_\eta - u_0}{u_0} = -\gamma_L \varepsilon_y$$

Выразив из этого уравнения ε_y, приходим к выводу о том, что пластическая деформация фактически обратно пропорциональна решеточному параметру Грюнайзена

$$\varepsilon_y = \left(\frac{u_0 - u_\eta}{u_0}\right)\frac{1}{\gamma_L} = \frac{C}{\gamma_L}, \qquad (9)$$

ибо коэффициент пропорциональности C слабо зависит от природы полимеров (табл. 1):

$$C = \left(\frac{u_0 - u_\eta}{u_0}\right) \approx \text{const} \approx 0.4 \qquad (10)$$

Последний результат согласуется с соотношением (5).

Таким образом, с точки зрения термофлуктуационной теории пластичности [2, 4] эмпирическая константа C в равенстве (5) определяется относительным изменением потенциального барьера, который преодолевают кинетические единицы при пластической деформации.

ФОНОННАЯ КОНЦЕПЦИЯ ПЛАСТИЧНОСТИ

Скорость свободного пробега фонона $v_ф$ при данной деформации ε выражается через скорость фонона в недеформированном полимерном стекле $v_ф^0$ следующим образом [35]:

$$v_ф = v_ф^0(1 - 2\varepsilon\gamma)^{1/2} \qquad (11)$$

Полагая это соотношение применимым при деформациях порядка $\varepsilon \approx \varepsilon_y$, приходим к представлению о том, что пластическая деформация обратно пропорциональна параметру Грюнайзена ($\gamma = \gamma_L$):

$$\varepsilon_y = \frac{1}{2}\left(\frac{(v_ф^0)^2 - v_ф^2(\varepsilon_y)}{(v_ф^0)^2}\right)\frac{1}{\gamma_L}, \qquad (12)$$

поскольку относительное изменение квадрата скорости свободного пробега фонона при пластической деформации постоянно:

$$\frac{(v_ф^0)^2 - v_ф^2(\varepsilon_y)}{(v_ф^0)^2} \approx \text{const}$$

В самом деле, согласно соотношениям (9) и (10), произведение пластической деформации на решеточный параметр Грюнайзена в первом приближении есть величина постоянная

$$\varepsilon_y \gamma_L = C \approx 0.4 \qquad (13)$$

Подставив формулу (13) в уравнение (11) при $\varepsilon = \varepsilon_y$ и $\gamma = \gamma_L$, легко убедиться, что величина $v_ф(\varepsilon_y)$ отлична от нуля и составляет около 40% от скорости свободного пробега фонона в недеформированном стекле:

$$\left(\frac{v_ф}{v_ф^0}\right)_{\varepsilon = \varepsilon_y} = (1 - 2C)^{1/2} \cong \text{const} \approx 0.4 \qquad (14)$$

Этот результат качественно согласуется с экспериментальными данными, в соответствии с которыми в конечном итоге лишь часть объема полимерных стекол охватывается пластической деформацией.

Если в предельном случае допустить, что критерий пластичности сводится к поглощению фононов и к падению скорости свободного пробега фононов до нуля $v_ф(\varepsilon_y) = 0$, соотношение (12) переходит в равенство [10]

$$\varepsilon_y \approx \frac{0.5}{\gamma_L},$$

совпадающее с выражением (5) при $C = 0.5$. Однако это значение C несколько завышено, что обусловлено принятием предельного значения $v_ф(\varepsilon_y) = 0$. На самом деле $v_ф(\varepsilon_y) \neq 0$ (см. уравнение (14)).

МОДЕЛЬ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ

Согласно этой модели, флуктуационный объем $v_h = \pi r^2 \Delta r_m$, необходимый для критического смещения атома (рис. 1), обусловлен изменением степени локального беспорядка структуры, иначе говоря, локальной флуктуацией конфигурационной энтропии [12, 13] (πr^2 – площадь эффективного сечения атома). Объемная доля суммарного флуктуационного объема $V_f = v_h N_h$ фактически определяется концентрацией возбужденных атомов N_h/N [12]:

$$f = \left(\frac{V_f}{V}\right) = \left(\frac{v_h}{v}\right)\frac{N_h}{N}, \qquad (15)$$

где $v = V/N$ – объем, приходящийся на атом.

При охлаждении стеклующейся жидкости доля флуктуационного объема уменьшается и при температуре стеклования $T = T_g$ достигает минимального значения $f = f_g$

$$f_g = \left(\frac{V_f}{V}\right)_{T = T_g} \cong \text{const} \cong 0.02\text{–}0.03 \qquad (16)$$

Ниже этого порога (при $T \leq T_g$) замораживаются процессы образования, исчезновения и миграции возбужденных атомов. Оценку f_g можно получить несколькими независимыми способами [13], в частности по значениям вязкости при приближении к T_g.

Таблица 2. Коэффициент C и решеточный параметр Грюнайзена γ_L аморфных полимеров

Стекло	f_g	$C = \frac{1}{9}\ln\left(\frac{1}{f_g}\right)$	μ	γ_L по уравнению (7)
Полиизопрен	0.024	0.42	0.310	3
ПБ	0.026	0.40	0.320	3
ПС	0.032	0.38	0.370	4
ПММА	0.035	0.37	0.380	5
ПВХ	0.036	0.37	0.380	5
ПВА	0.038	0.37	0.390	5
Полиакрилат	0.039	0.36	0.400	6

В рамках модели возбужденного состояния можно придти к следующему приближенному уравнению пластической деформации стеклообразных систем [13, 40]:

$$\varepsilon_y = \left[\frac{\ln(1/f_g)}{9}\right]\frac{1}{\gamma_L} \qquad (17)$$

Как и следовало ожидать, пластическая деформация фактически обратно пропорциональна решеточному параметру Грюнайзена, где коэффициент пропорциональности C практически постоянен (табл. 2) и равен (10)

$$C = \frac{1}{9}\ln\left(\frac{1}{f_g}\right) \cong \text{const} \cong 0.4 \qquad (18)$$

Один из недостатков уравнения (17), как и соотношения (5), состоит в том, что в нем до конца не проведен переход от микроскопической к макроскопической деформации.

Тангенс угла наклона прямых ε_y–$1/\gamma_L$ только для халькогенидных стекол с ковалентными межатомными связями (рис. 5) совпадает с оценками (10) и (18):

$$C = \frac{\Delta\varepsilon_y}{\Delta(1/\gamma_L)} \approx 0.4$$

У остальных исследованных неорганических стекол (рис. 3, 4, 6) он ниже указанного значения (~0.1–0.2). С точки зрения термофлуктуационной теории, это означает, что относительное уменьшение потенциального барьера, преодолеваемого кинетическими единицами при пластической деформации (см. уравнение (10)), для халькоге-

нидных стекол составляет ~40%, а для других – 10–20%.

О ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ НЕКОТОРЫМИ ПОДХОДАМИ К ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ СТЕКОЛ

Сравнение равенств (14) и (18) позволяет установить взаимосвязь между параметрами модели возбужденного состояния и фононной концепции:

$$\ln\left(\frac{1}{f_g}\right) = 4.5\left[1 - \left(\frac{v_ф}{v_ф^0}\right)^2_{\varepsilon_y}\right]$$

Из равенств (9) и (17) следует, что доля флуктуационного объема при температуре стеклования является однозначной функцией относительного приращения потенциального барьера в области стеклования:

$$\frac{1}{9}\ln\left(\frac{1}{f_g}\right) = \left(\frac{u_0 - u_\eta}{u_0}\right)$$

Поскольку постоянство f_g представляет собой условие стеклования (16), правую часть равенства в виде (10) можно трактовать как "энергетический" критерий стеклования.

В рамках рассматриваемого подхода условие стеклования (размягчения) (10) представляет собой одновременно и критерий процесса пластической деформации, которая с этой точки зрения обусловлена снижением потенциального барьера u_0 на 40% до уровня $u_y \approx u_\eta$ (табл. 1), где $u_y \approx U_y/z$ – энергия активации процесса пластической деформации на мономерную единицу, z – число мономерных единиц в активационном объеме пластической деформации V_y в уравнении Эйринга [4, 5].

Энергетический (10) и фононный (14) критерии пластической деформации связаны соотношением

$$\frac{u_0 - u_\eta}{u_0} = \frac{1}{2}\left(\frac{m(v_ф^0)^2 - mv_ф^2}{m(v_ф^0)^2}\right)_{\varepsilon = \varepsilon_y}$$

(m – масса фонона). Правая часть данного равенства характеризует относительное уменьшение энергии фонона при деформировании аморфного полимера от исходного недеформированного состояния до состояния, соответствующего пределу текучести (точке пластичности).

Таким образом, модель возбужденного состояния, фононная концепция и термофлуктуационная теория пластической деформации стекол оказываются определенным образом взаимосвязанными.

При выводах приведенных выше уравнений (9), (12) и (17), устанавливающих связь пластической деформации с решеточным параметром Грюнайзена, не делается никаких принципиальных ограничений относительно природы стеклообразных систем. Поэтому они применимы не только к аморфным полимерам, но и к другим стеклообразным твердым телам. Следует лишь учесть, что для разных классов стекол значение решеточного параметра Грюнайзена различно. Например, в отличие от аморфных полимеров у щелочносиликатных стекол решеточный параметр Грюнайзена отражает ангармонизм колебаний ионной подрешетки, образованной немостиковыми ионами кислорода и ионами щелочных металлов [10, 21].

В соответствии с тремя рассмотренными выше подходами в элементарном акте пластической деформации стеклообразных систем важную роль играет ангармонизм колебаний межатомных (межмолекулярных) связей, что экспериментально подтверждается для ряда классов неорганических стекол.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Анализ потенциальной энергии межатомного взаимодействия $U(r)$ и динамики решетки приводит к следующей формуле для коэффициента объемного теплового расширения твердого тела [15]:

$$\beta = \frac{bk}{2ar_0^2K},$$

где k – постоянная Больцмана, K – модуль объемного сжатия, r_0 – среднее межатомное расстояние, a и b – гармонический и ангармонический коэффициенты в разложении $U(r)$ в ряд Тейлора (см. уравнение (2)).

Полагая выполнение закона Дюлонга и Пти $C_v \approx 3R = 3N_A k$ и принимая $V \approx N_A r_0^3$, данное выражение можно представить в виде соотношения

$$\beta = \left(\frac{br_0}{6a}\right)\frac{3N_A k}{KN_A r_0^3} \cong \left(\frac{br_0}{6a}\right)\frac{C_v}{KV},$$

которое совпадает с термодинамическим уравнением Грюнайзена

$$\beta = \gamma\frac{C_v}{KV},$$

если параметр γ равен [10, 20]

$$\gamma = \frac{br_0}{6a}$$

Такую интерпретацию параметра Грюнайзена γ можно получить более строго на основе детального рассмотрения динамики решетки, включая квантовую область при низких температурах [16, 17].

Авторы выражают благодарность Э.Ф. Олейнику за обсуждение результатов и ценные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Physics of Glassy Polymers / Ed. by Haward R.N., Yoyng B.Y. London; New York: Chapman and Hall, 1997.
2. *Stachurski Z.H.* // Prog. Polym. Sci. 1997. V. 22. P. 407.
3. *Шеногин С.В., Hohne G.W.H., Саламатина О.В., Руднев С.Н., Олейник Э.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 1. С. 30.
4. *Песчанская Н.Н., Берштейн В.А., Степанов В.А.* // Физика твердого тела. 1978. Т. 20. № 11. С. 3371.
5. *Синани А.Б., Степанов В.А.* // Механика композитных материалов. 1981. № 1. С. 109.
6. *Argon A.S.* // Pure Appl. Chem. 1975. V. 43. № 1–2. P. 247.
7. *Аржаков С.А., Бакеев Н.Ф., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 5. С. 1154.
8. *Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Аржаков С.А.* // Докл. РАН. 1999. Т. 369. № 5. С. 629.
9. *Шогенов В.Н., Козлов Г.В., Микитаев А.К.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1766.
10. *Козлов Г.В., Сандитов Д.С.* Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск: Наука, 1994.
11. Структурные уровни пластической деформации и разрушения/Под. ред. Панина В.Е. Новосибирск: Наука, 1990.
12. *Сандитов Д.С.* // Докл. РАН. 2003. Т. 390. № 2. С. 209.
13. *Сандитов Д.С.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 3. С. 478.
14. *Сандитов Д.С.* // Докл. РАН. 2005. Т. 403. № 4. С. 210.
15. *Френкель Я.И.* Введение в теорию металлов. Л.; М.: Гостехиздат, 1948.
16. *Буритейн А.И.* Молекулярная физика. Новосибирск: Наука, 1986.
17. *Лейбфрид Г.* Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.; Л.: Физматгиз, 1963.
18. *Петров В.А., Башкарев А.Я., Веттегрень В.И.* Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов. СПб.: Политехника, 1993.
19. *Журков С.Н., Петров В.А.* // Докл. АН СССР. 1978. Т. 239. № 6. С. 1316.
20. *Сандитов Д.С., Мантатов В.В.* // Физика и химия стекла. 1983. Т. 9. № 3. С. 287.
21. *Сандитов Б.Д., Мантатов В.В.* Нелинейность силы межмолекулярных взаимодействий в некристаллических твердых телах. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского гос. ун-та, 2001.
22. *Годовский Ю.К.* Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.
23. *Warfield R.W.* // Makromol. Chem. 1974. B. 175. № 11. S. 3285.
24. *Wada Y., Itani A., Nishi T., Nagai S.* // J. Polym. Sci. A-2. 1969. V. 7. № 1. P. 201.
25. *Сандитов Д.С., Мантатов В.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 11. С. 869.
26. *Беломестных В.Н., Теслева Е.П.* // Журн. техн. физики. 2004. Т. 74. № 8. С. 140.
27. *Сандитов Б.Д., Цыдыпов Ш.Б., Сандитов Д.С., Мантатов В.В.* // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 7. С. 1198.

28. *Сандитов Д.С., Бартенев Г.М.* Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982.

29. *Бартенев Г.М., Сандитов Д.С.* // Докл. АН СССР. 1967. Т. 176. № 1. С. 66.

30. *Бартенев Г.М.* Строение и механические свойства неорганических стекол. М.: Стройиздат, 1966.

31. *Тарасов В.В.* Новые вопросы физики стекла. М.: Стройиздат, 1959.

32. *Андрианова Г.П., Каргин В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 1. С. 3.

33. *Adam G., Gibbs J.H.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.

34. *Козлов Г.В., Сандитов Д.С.* // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 11. С. 67.

35. *Абдульманов Р.Р., Веттегрень В.А., Воробьев В.М.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1830.

36. *Ziman J.M.* Electrons and Phonons. London; Oxford: Univ. Press, 1963.

37. *Займан Дж.* Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1966.

38. *Козлов Г.В., Шетов Р.А., Микитаев А.К.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 4. С. 885.

39. *Бессонов М.И., Рудаков А.П.* // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 7. С. 509.

40. *Сандитов Д.С., Мантатов В.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32. № 2. С. 119.

41. *Немилов С.В.* // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4. № 6. С. 662.

Anharmonicity and the Elementary Event of Plastic Deformation of Amorphous Polymers and Glasses

B. D. Sanditov[a], V. V. Mantatov[a], and D. S. Sanditov[a, b]

[a] *Buryat State University, ul. Smolina 24a, Ulan-Ude, 670000 Russia*

[b] *Department of Physics Problems, Buryat Research Center, Siberian Division, Russian Academy of Sciences, ul. Sakh'yanovoi 8, Ulan-Ude, 670047 Russia*

e-mail: sanditov@bsu.ru

Abstract—The critical displacement of an excited atom (group of atoms) corresponding to the maximum in the interatomic attraction force plays an important part in the elementary event of plastic deformation of glassy solids. As a result of considerable departure of the excited kinetic unit from the equilibrium position and the nonlinearity of the interatomic interaction force, the microdeformation in the elementary event turns out to be a function of the degree of anharmonicity (Grüneisen parameter).

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 9, с. 1689–1702

УДК 541.64:539.2:532.72

СВЯЗЬ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ СОЕДИНЕНИЙ И ВЛИЯНИЕМ ПЛЮРОНИКА L61 НА ИХ ТРАНСПОРТ ЧЕРЕЗ ЛИПИДНЫЕ МЕМБРАНЫ[1]

© 2007 г. В. С. Бугрин, Н. С. Мелик-Нубаров

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

Поступила в редакцию 22.11.2006 г.
Принята в печать 19.02.2007 г.

Ранее было показано, что встраивание плюроников в липидные мембраны способствует увеличению их проницаемости по отношению к различным лекарствам. Исследована взаимосвязь между структурой переносимого через мембрану соединения и ускорением его мембранного транспорта, вызываемого плюроником. Степень ускорения, определяемая как соотношение наблюдаемых констант скорости транспорта в присутствии и в отсутствие плюроника k/k_0, была определена для 21 слабой кислоты и основания. Построены многопараметрические корреляции полученных данных с различными структурными параметрами переносимых через мембрану веществ. Проанализировано 12 структурных параметров транспортируемых соединений и показано, что наилучшая корреляция k/k_0 наблюдалась с линейной комбинацией трех параметров: мак-гововского объема соединения V, его протонодонорной способности A и проекции дипольного момента молекулы на нормаль к поверхности мембраны μ_Z: $\ln(k/k_0) = -0.87 - 0.44\mu_Z + 0.31V + 0.28A$, $R = 0.90$. Это означает, что плюроник в наибольшей степени ускоряет транспорт крупных соединений, содержащих протонодонорные группы, и тех веществ, которые встраиваются в липидный бислой таким образом, что вектор их дипольного момента сонаправлен с дипольным потенциалом мембраны.

ВВЕДЕНИЕ

Триблок-сополимеры этиленоксида (**ЭО**) и пропиленоксида (**ПО**), известные под торговой маркой Pluronics® (плюроники) или Poloxamers® (полоксамеры) [1], представляют собой семейство амфифильных сополимеров, широко востребованных в технологии добычи нефти [2], эмульсионной полимеризации [3], создании моющих средств [4] и т.д. В конце 1980-х годов было обнаружено, что плюроники обладают относительно низкой токсичностью. Это открыло широкие перспективы использования этих полимеров в качестве биосовместимых ПАВ [5]. Дальнейшие исследования поведения плюроников в биологическом окружении показали, что они способны усиливать иммунный ответ [6], влиять на метаболизм холестерина [7], ингибировать белковые насосы, обусловливающие множественную лекарственную устойчивость раковых клеток [8, 9].

Физиологические эффекты плюроников в основном определяются их взаимодействием с липидными компонентами биологических мембран [9]. Поэтому в настоящей работе было исследовано взаимодействие сополимеров этого класса с модельными липидными структурами. Ранее было показано, что встраивание плюроников в липидные мембраны вызывает уменьшение микровязкости бислоя [10], увеличивает скорость трансбислойной миграции липидов [11] и ускоряет мембранный транспорт противоопухолевого антибиотика доксорубицина [11–13]. Оказалось, что эффект полимеров на перенос лекарств через биологические мембраны зависит как от структуры самого полимера [11, 13], так и от липидного состава мембран [14]. Наибольшей эффективностью обладают гидрофобные плюроники, содержащие около 10% ЭО-звеньев [11]. Эти факты

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32403) и гранта Государственной поддержки ведущих научных школ (НШ 5899.2006.3).

E-mail: melik.nubarov@genebee.msu.ru (Мелик-Нубаров Николай Сергеевич).

хорошо согласуются с ранее опубликованными данными о взаимосвязи между составом плюроников и их способностью усиливать противоопухолевую активность лекарств по отношению к клеткам, обладающим множественной лекарственной устойчивостью [8, 9]. Однако до настоящего времени совершенно не исследованным остается вопрос о том, в какой степени химическая структура переносимого через мембрану вещества определяет эффект полимера на скорость его проникновения. В настоящей работе впервые предпринята попытка исследовать количественные корреляции между структурными параметрами переносимых через мембрану веществ и степенью воздействия плюроника на этот процесс. В качестве характерного представителя полимеров такого типа мы использовали плюроник L61, который характеризуется оптимальным соотношением между токсичностью и степенью воздействия на накопление лекарств в раковых клетках [8, 9].

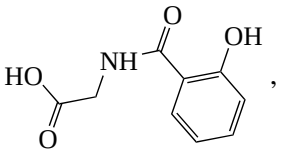
Для решения поставленной задачи был использован подход, основанный на построении корреляций между вызываемым плюроником ускорением транспорта низкомолекулярных соединений через липидную мембрану и структурными параметрами переносимых веществ. В качестве таких параметров мы рассмотрели объем, гидрофобность, поляризуемость, индекс мольной рефракции соединений, их способность к образованию водородных связей и предполагаемую ориентацию во внутримембранном электрическом поле. Все параметры рассчитаны исходя из структуры веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

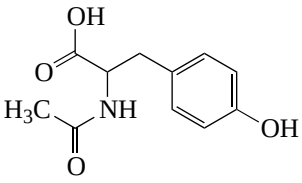
В работе использовали плюроник L61 производства "BASF Corp." (США). По данным ГПХ, для этого сополимера M_n = 1655 и M_w = 1890 (индекс полидисперсности M_w/M_n = 1.14). Средний состав полимера, определенный методом ИК-спектроскопии, соответствовал 10 мас. % звеньев ЭО, а его структура отвечала заявляемой фирмой-производителем ($ЭО_2ПО_{30}ЭО_2$). В работе использовали хроматографически чистый яичный лецитин, пиранин производства "Sigma-Aldrich Co." (США).

Соединения, мембранный транспорт которых был исследован в этой работе, также были приобретены у "Sigma-Aldrich Co." (США):

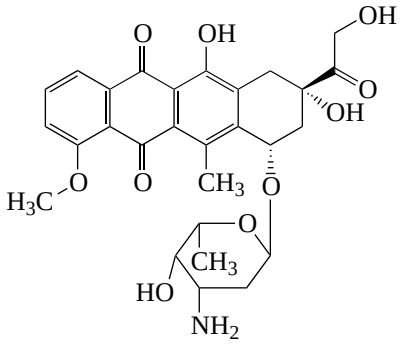
гидроксигиппуровая кислота (**HHA**)



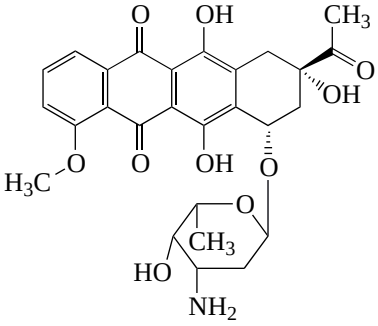
N-ацетил-L-тирозин (**Ac-Tyr)**



доксорубицина гидрохлорид (**DOX**)

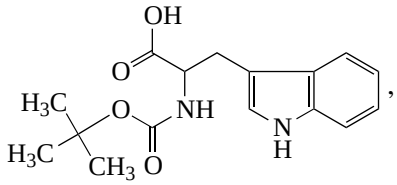


и дауномицин гидрохлорид (**DNM**)

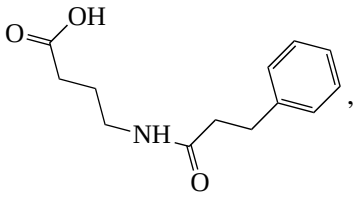


Некоторые оксикислоты и N-замещенные производные аминокислот были производства "Reanal" (Венгрия):

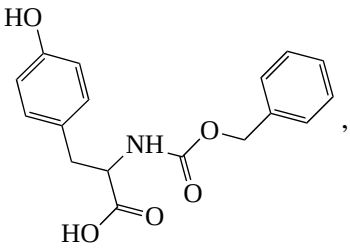
N-*трет*-бутил-оксикарбонил-*L*-триптофан (**Boc-Trp**)



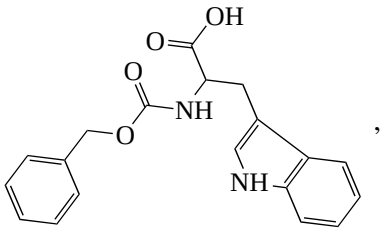
N-карбобензокси-γ-аминомасляная кислота (**Cbz-GABA**)



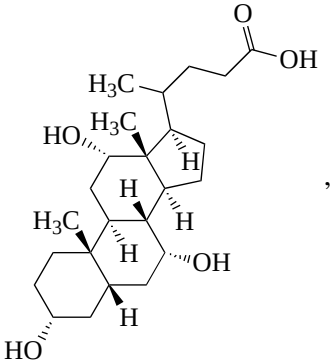
N-карбобензокси-*D*,*L*-тирозин (**Cbz-Tyr**)



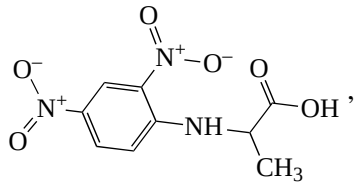
N-карбобензокси-*L*-триптофан (**Cbz-Trp**)



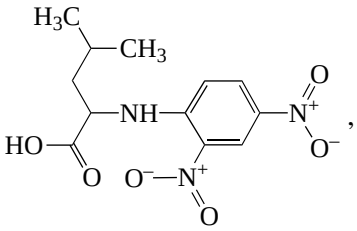
холевая кислота (**ChA**)



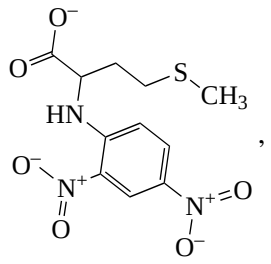
N-динитрофенил-*L*-аланин (**DNP-Ala**)



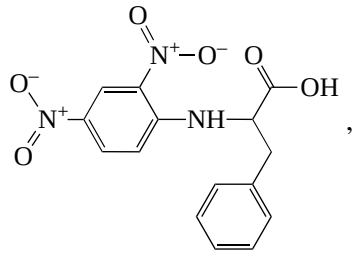
N-динитрофенил-*L*-лейцин (**DNP-Leu**)



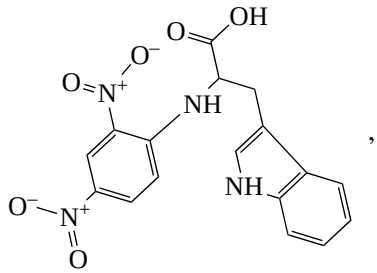
N-динитрофенил-*L*-метионин (**DNP-Met**)



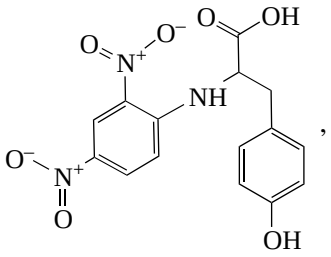
N-динитрофенил-*L*-фенилаланин (**DNP-Phe**)



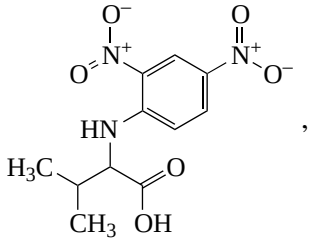
N-динитрофенил-*L*-триптофан (**DNP-L-Trp**)



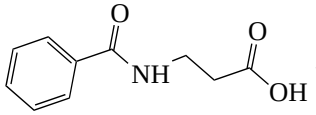
N-динитрофенил-*L*-тирозин (**DNP-Tyr**)



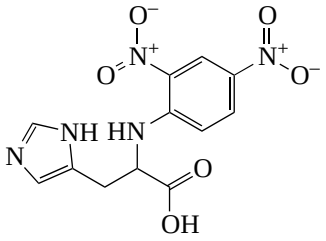
N-динитрофенил-*L*-валин (**DNP-Val**)



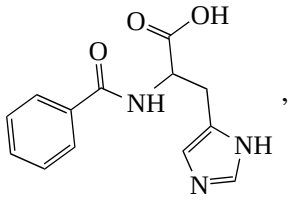
N-бензоил-β-аланин (**Benz-β-Ala**)



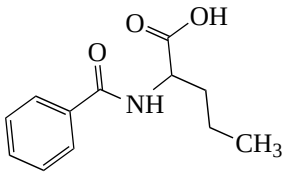
N-динитрофенил-*L*-гистидин (**DNP-His**)



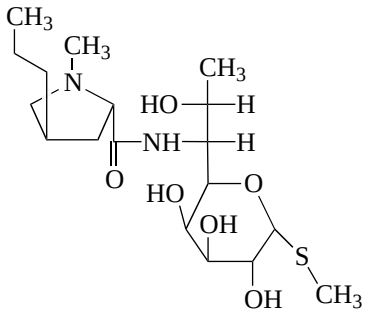
N-бензоил-*L*-гистидин (**Benz-His**)



N-бензоил-*L*-норвалин (**Benz-Norval**)



Антибиотик линкомицин (**Linco**) – производства "Верафарм" (Россия)



Растворители и компоненты буферных растворов квалификации ч.д.а. применяли без дополнительной очистки.

Получение pH-градиентных липосом. Кинетику мембранного транспорта флуоресцирующих соединений, DOX и DNM изучали с помощью липосом с заранее сформированным градиентом pH между внутренней средой и внешним раствором. Моноламелярные липосомы размером 70–100 нм получали по ранее описанной методике [15] и использовали в течение 10 ч после получения.

Изучение кинетики транспорта антрациклиновых антибиотиков в pH-градиентные липосомы (рис. 1а). Растворы DOX или DNM смешивали с предварительно термостатированной суспензией pH-градиентных липосом (конечная концентрация антибиотиков 5×10^{-5} моль/л) и изменение флуоресценции во времени регистрировали при $\lambda_{возб} = 480$ нм и $\lambda_{фл} = 555$ нм.

Получение липосом, заполненных флуоресцентным pH-индикатором пиранином (рис. 1в). Раствор 20 мг яичного лецитина в 0.2 мл этанола тщательно упаривали на роторном испарителе "Heidolph" (модель "Rotavapor", 120 мин$^{-1}$, 40°C). Липидную пленку суспендировали в 1 мл 5×10^{-4} моль/л раствора пиранина в 0.1 М буферном растворе HEPES (гидроксиэтил-пипиразинэтансульфокислота)/KOH, pH 8.2. Липидную суспензию подвергали трем циклам замораживания–оттаивания (–196°C/+40°C), после чего обрабатывали ультразвуком в токе азота с помощью ультразвукового генератора "Cole Parmer" (модель 4700, 200 с, 22 кГц, 30 Вт), охлаждая образец в ледяной воде. Полученные липосомы отделяли от титановой пыли центрифугированием (микроцентрифуга "Beckman", 10 мин, 9400*g*). Согласно данным динамического светорассеяния (спектро-

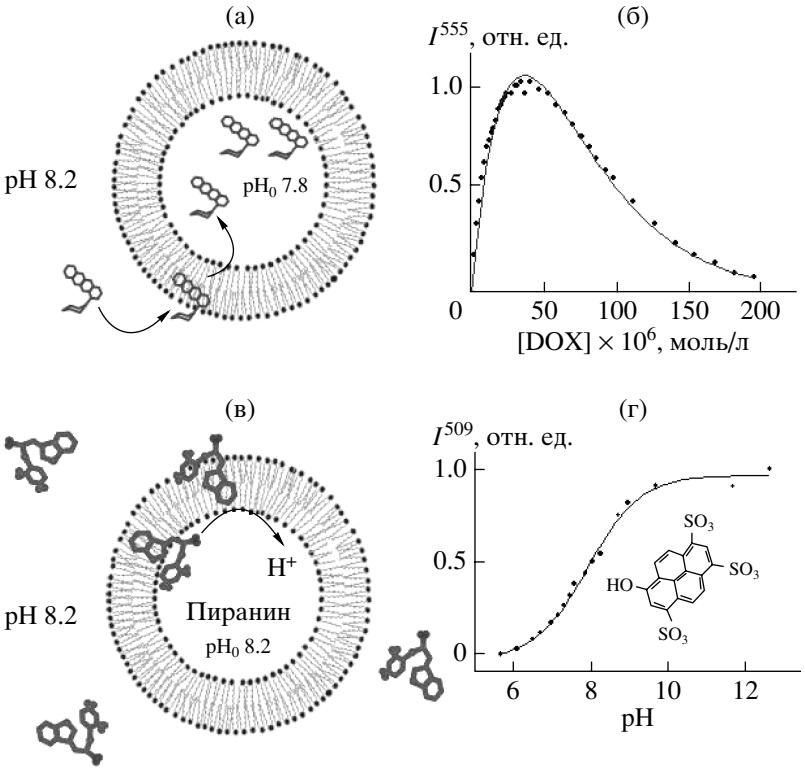


Рис. 1. Схема модельных систем, использованных для изучения транспорта антрациклиновых антибиотиков (а) и нефлуоресцирующих соединений (в) в липосомы, а также зависимости флуоресценции доксорубицина от его концентрации (б) и pH-индикатора пиранина от pH (г). На рис. (г) показана формула пиранина.

метр фирмы "Malvern", модель Autosizer 2c), полученные липосомы имели средний гидродинамический диаметр 70–100 нм. Липосомы отделяли от свободного пиранина с помощью ГПХ на колонке (1.1 × 18 см) с полисахаридным носителем Sepharose CL-4B ("Amersham"), уравновешенной буфером 0.1 M HEPES/KOH, pH 8.2.

Кинетика проникновения слабых кислот и оснований через мембраны липосом, заполненных раствором пиранина (рис. 1в). Кинетику изучали согласно модифицированному методу, ранее предложенному Kamp и Hamilton [16]. 1 мл 10^{-4} моль/л раствора слабой кислоты или 2×10^{-5} моль/л раствор Linco термостатировали во флуоресцентной кювете. После установления стабильной температуры образца в раствор добавляли 0.2 мл суспензии липосом, заполненных пиранином (5 мг/мл), и регистрировали изменения флуоресценции ($\lambda_{возб}$ = = 455 нм, $\lambda_{фл}$ = 509 нм) с помощью спектрофлуориметра "Hitachi" (модель 650-10S). Проникновение слабых кислот и оснований в липосомы по механизму распределения–диффузии приводило к изменению pH внутренней среды везикул, вызывая изменения флуоресценции пиранина. Чтобы определить абсолютное количество слабой кислоты, проникшей в липосомы, концентрацию протонов внутри везикул рассчитывали из текущих значений интенсивности флуоресценции по экспериментальной pH-зависимости флуоресценции пиранина. Для ее получения использовали нагруженные пиранином липосомы, к которым добавляли 2×10^{-7} моль/л грамицидина А и 5×10^{-6} моль/л валиномицина, обеспечивающие свободное проникновение протонов через липосомальную мембрану. Затем внешний раствор титровали кислотой или щелочью и регистрировали флуоресценцию пиранина, включенного внутрь везикул. Полученную зависимость (рис. 1г) аппроксимировали функцией Больцмана (1) и далее использовали для расчета значения pH внутри липосом (pH_{in}):

$$I = \left(1 + \exp\left(\frac{pH_{in} - 7.91}{0.67}\right)\right)^{-1} \quad (1)$$

Количество кислоты $[A]_0$, проникшей во внутреннюю полость везикул, рассчитывали из значений pH_{in}, учитывая буферную емкость раствора внутри липосом, согласно уравнению:

$$[A]_0 \approx -[H_0 - T_0K_1[H^+_{in}] - (H_0K_1K_2 + K_1 + T_0K_1K_2)[H^+_{in}]^2] \times \frac{1 + K_1[H^+_{in}]}{1 + K_1[H^+_{in}] + K_1K_2[H^+_{in}]}, \quad (2)$$

где $[H^+_{in}]$ – концентрация протонов внутри липосом, определяемая из значений флуоресценции по уравнению (1), H_0 и T_0 – концентрации HEPES и KOH, а $K_1 = 3.39 \times 10^{-9}$ и $K_2 = 2.69 \times 10^{-4}$ моль/л – константы кислотности HEPES [17].

Расчет молекулярных дескрипторов. Мак-говановский объем молекул V, коэффициенты распределения между газовой фазой и гексадеканом L, между водой и октанолом $\lg P_{октанол/вода}$, поляризуемость S, избыточную мольную рефракцию E, H-кислотность веществ A и H-основность B рассчитывали с помощью демонстрационной версии программы ADME Boxes©, версия 2.0 (“Sirius Analytical Instruments”). Алгоритм данной программы основан на суммировании вкладов отдельных функциональных групп, входящих в молекулу [18]. Площадь гидрофобной поверхности молекул рассчитывали с помощью программы HyperChem© 7.0 (“Hypercube, Inc.”), проводя поиск наиболее энергетически выгодных конформаций молекулы в вакууме с помощью встроенного программного модуля “Conformational search”, используя алгоритмы молекулярной механики. При этом разрешалось вращение вокруг всех одинарных связей. Далее площадь гидрофобной поверхности определяли, удаляя из структуры полярные гетероатомы и вычисляя площадь оставшихся фрагментов с помощью модуля “QSAR properties”.

Дипольные моменты всех конформеров рассчитывали с помощью полуэмпирического метода PM3, а затем определяли их проекции на нормаль к поверхности мембраны. Для этого молекулу ориентировали в мембране согласно следующим правилам: ионизуемые группы располагаются снаружи мембраны; обеспечивается максимальное погружение гидрофобных фрагментов в бислой; неионизуемые полярные группы, такие как C=O и NH, локализуются в водном окружении; фенильные кольца стремятся расположиться вблизи поверхности раздела параллельно плоскости мембраны.

Проекцию дипольного момента на нормаль к поверхности мембраны рассчитывали как произведение модуля дипольного момента на синус угла между вектором дипольного момента и поверхностью мембраны. Положительный знак приписывали вектору, направленному своим положительным концом из липидного бислоя наружу, а отрицательный знак – направленному внутрь мембраны. Эти расчеты проводили для всех возможных $i = 1 \ldots n$ энергетически значимых конформаций и из полученных значений μ_{Zi} рассчитывали средневзвешенное значение μ_Z как

$$\langle \mu_Z \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{n} \mu_{Zi} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)}{\sum_{i=1}^{n} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)} \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для выявления того, какие структурные особенности соединений существенны для ускорения их мембранного транспорта в присутствии плюроника, мы исследовали действие плюроника на проникновение 21 соединения. Эти вещества различались по своей гидрофобности, размеру и наличию протонодонорных и протоноакцепторных групп. Все исследованные соединения были слабыми кислотами и основаниями. Известно, что в отсутствие специфических каналов или переносчиков проникновение низкомолекулярного вещества через липидный бислой возможно лишь в незаряженной форме [19, 20]. Транспорт слабых кислот и оснований через мембрану по механизму распределения–диффузии включает в себя быструю стадию распределения вещества между водной фазой и бислоем, скоростьлимитирующую стадию переноса соединения в незаряженной форме с внешнего монослоя мембраны на внутренний и быстрое установление равновесия между внутренним монослоем и водной фазой.

Мембранный транспорт слабых кислот и оснований исследовали с использованием малых моноламелярных липосом как модельных биологи-

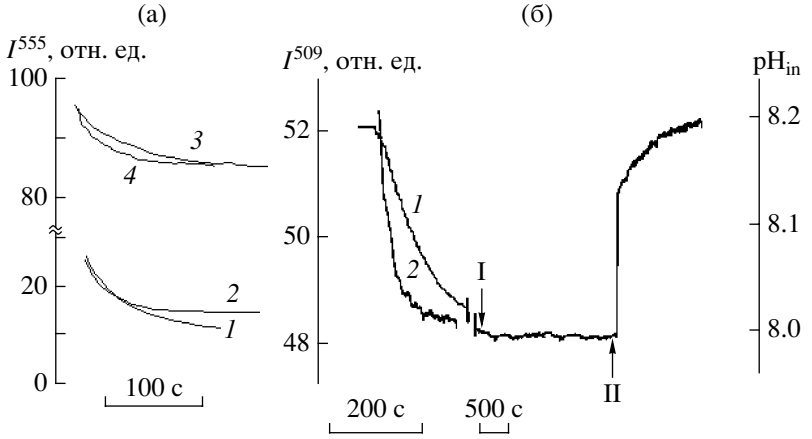


Рис. 2. Кинетика транспорта DOX (*1*, *2*) и DNM (*3*, *4*) (а) в липосомы из яичного лецитина в отсутствие (*1*, *3*) и в присутствии 4×10^{-3}% плюроника L61 (*2*, *4*). Кинетика изменений флуоресценции (б) при добавлении холевой кислоты к липосомам в отсутствие (*1*) и в присутствии 2×10^{-3}% плюроника L61 (*2*). а: Липосомы (1 мг/мл) были заполнены 0.53 моль/л Трис, 0.05 моль/л HEPES буфером с pH 7.76. Внешний раствор содержал 20 ммоль/л Трис, 2 ммоль/л HEPES, 0.64 моль/л сахарозы, pH 8.2, T = 21°C. б: Липосомы (1 мг/мл) были заполнены 0.1 моль/л HEPES/KOH буфером, содержащим 0.5 ммоль/л пиранина, pH 8.2, T = 14°C. Правая ось ординат – значение pH внутри липосом. Стрелками показано добавление к образцу 3×10^{-3}% плюроника L61 (I) и смеси 200 нмоль/л грамицидина *A* и 5 мкмоль/л валиномицина (II).

ческих мембран. За проникновением соединений через липидный бислой следили с помощью флуоресцентных методов. При этом транспорт флуорофоров и нефлуоресцирующих соединений исследовали с помощью различных подходов.

Влияние плюроника на проницаемость липидных мембран подробно изучали ранее в нашей лаборатории на примере противоопухолевого антибиотика DOX [11–14]. В настоящей работе мы сравнили действие плюроника L61 на мембранный транспорт двух антрациклиновых антибиотиков DOX и DNM, обладающих флуоресценцией в красной области спектра. Накопление антибиотиков в липосомах вызывалось градиентом pH между внешним раствором и содержимым липидных везикул (рис. 1а). Скорость проникновения антибиотиков в липидные везикулы определяли по тушению их флуоресценции во внутренней полости липосом за счет эффекта "внутреннего фильтра" (рис. 1б) [15]. Кинетика транспорта DOX и DNM (рис. 2а, кривые *1* и *3*) подчиняется закону первого порядка, и константа скорости k может быть рассчитана из экспериментальных кривых при аппроксимации моноэкспоненциальным уравнением

$$I = I_\infty + \Delta I \exp(-kt), \qquad (4)$$

где I_∞ соответствует стационарному уровню, ΔI – амплитуда тушения флуоресценции и k – константа скорости первого порядка.

Добавление плюроника приводило к увеличению скорости проникновения обоих антибиотиков (рис. 2а, кривые *2* и *4*). Видно, что плюроник ускорял проникновение DOX в большей степени, чем DNM.

За транспортом слабых кислот и оснований, не обладающих флуоресценцией в видимой области спектра, следили по изменению концентрации протонов внутри липосом, pH_{in}. Для измерения pH_{in} везикулы заполняли раствором флуоресцентного индикатора пиранина, локализующегося в водной полости везикул [16]. Встраивание слабой кислоты или основания в мембрану и ее перенос на внутренний монослой приводят к сдвигу pH внутри липосомы (рис. 1в) и, как следствие, к изменению флуоресценции индикатора (рис. 1г).

Действительно, добавление к таким липосомам слабых кислот, способных встраиваться в липидный бислой, вызывало уменьшение флуоресценции пиранина. На рис. 2б показана кинетическая кривая этого процесса на примере холевой кислоты. Введение в суспензию липосом слабого основания Linco, напротив, приводило к увеличе-

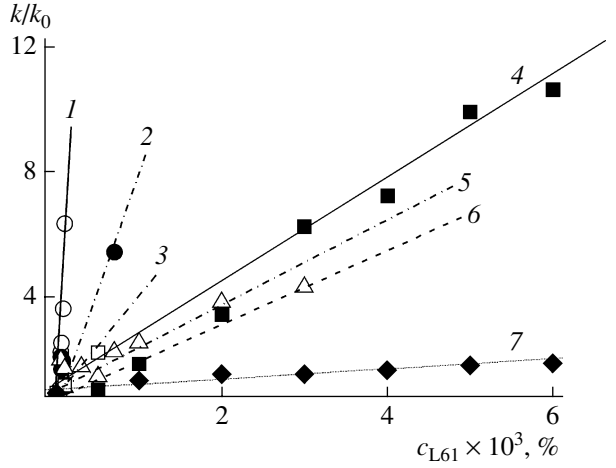


Рис. 3. Концентрационная зависимость вызываемого плюроником L61 ускорения трансмембранного переноса DNP-Tyr (*1*), DNP-Met (*2*), ChA (*3*), DNP-L-Trp (4), Cbz-Trp (*5*), DNP-Phe (*6*) and DOX (*7*). Концентрация липосом 1 мг/мл, $T = 21$°C.

нию флуоресценции (данные не показаны). Если бы плюроник образовывал в мембране поры, проницаемые для протонов или компонентов буферного раствора, то в его присутствии происходило бы выравнивание градиента pH. Однако оказалось, что этого не наблюдается: добавление плюроника после выхода кривой на стационарный уровень флуоресценции пиранина не приводило к изменению флуоресценции (рис. 3б). Последующее введение ионофорного антибиотика валиномицина (5×10^{-6} моль/л) и каналоформера грамицидина А (2×10^{-7} моль/л) резко увеличивало интенсивность флуоресценции до уровня, соответствующего начальному значению pH (рис. 2б). Аналогичные результаты были получены и в липосомах с заранее сформированным трансмембранным градиентом pH, использовавшихся для исследования транспорта антрациклиновых антибиотиков DOX и DNM (данные не приведены). Эти результаты показывают, что плюроник не вызывал образования в мембране каналов или пор, проницаемых для протонов или компонентов буфера.

Если плюроник добавлялся к липосомам одновременно с проникающим через мембрану соединением, скорость транспорта заметно увеличивалась, причем конечный уровень флуоресценции практически не менялся. Так, например, добавление 2×10^{-3}% плюроника L61 вызывало почти двукратное ускорение транспорта холевой кислоты при 14°C (рис. 2б, кривая *2*).

Эффект плюроника, выраженный как соотношение эффективных констант скорости транспорта в присутствии и в отсутствие полимера (k/k_0), линейно возрастал с повышением концентрации сополимера, причем наклон этой зависимости характеризовал степень ускорения транспорта, вызываемого плюроником (рис. 3). Видно, что наклон полученных зависимостей сильно зависел от структуры транспортируемого вещества. Так, в концентрации 10^{-4}% плюроник вызывает шестикратное ускорение транспорта DNP-Tyr, в то время как скорость транспорта DNP-Phe в аналогичных условиях увеличивается только на 10%.

Наибольшее ускорение транспорта наблюдали для холевой кислоты и производных триптофана, тирозина, метионина. При этом оказалось, что транспорт антрациклиновых антибиотиков и производных фенилаланина ускоряется плюроником в значительно меньшей степени.

Влияние 2×10^{-3}% плюроника L61 на скорость проникновения упомянутых ранее кислот и оснований исследовано при 14°C. Результаты представлены в табл. 1. Даже поверхностный анализ данных, приведенных в этой таблице, показывает, что в наибольшей степени плюроник ускоряет транспорт веществ, самопроизвольный перенос которых сам по себе довольно медленный.

Чтобы выяснить, какие структурные особенности соединений существенны для ускорения их транспорта через липидные мембраны в присутствии плюроника, были изучены корреляции между кинетическими константами, представленными в табл. 1, и различными структурными параметрами низкомолекулярных соединений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для получения информации о том, какие структурные особенности переносимого через мембрану соединения способствуют ускорению его транспорта под действием плюроника, использован метод корреляционного анализа. Для всех исследованных соединений было рассчитано 12 молекулярных дескрипторов, значения которых даны в табл. 2. Их можно условно разделить на четыре группы. В первую группу входят де-

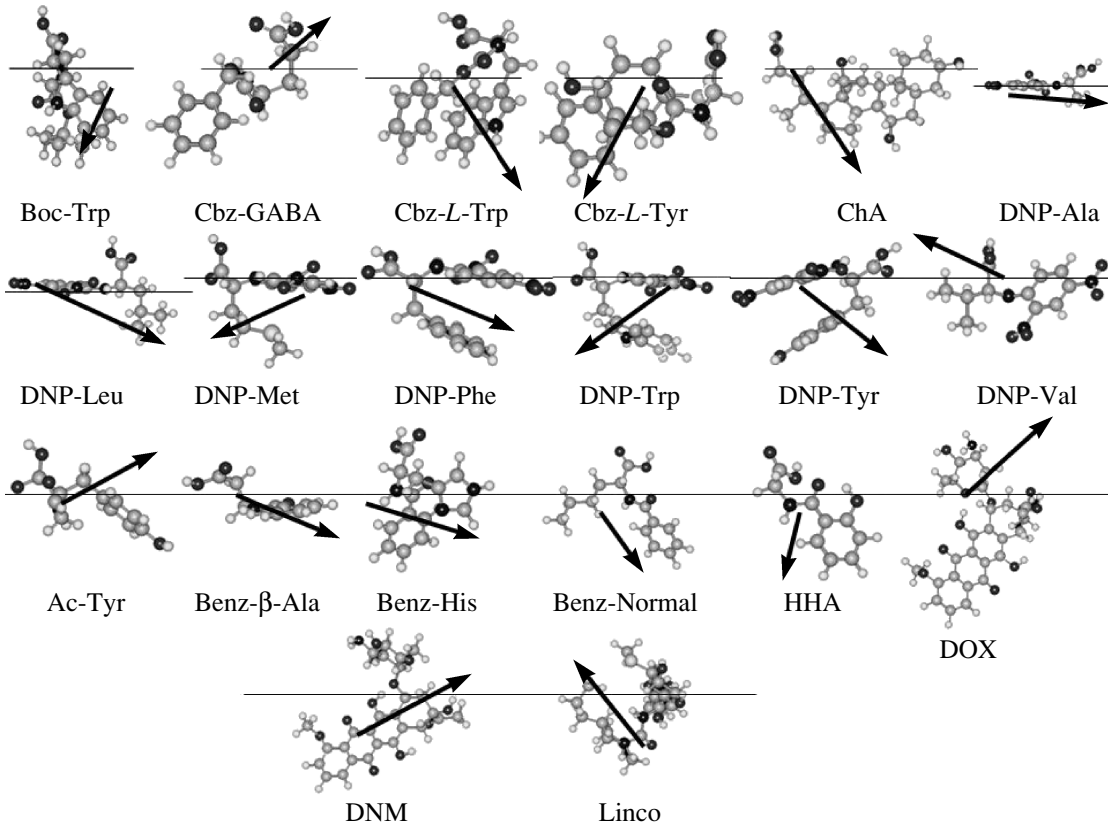
скрипторы, описывающие в основном размер молекулы и ее гидрофобность: мак-говановский объем V, рассчитываемый из инкрементов отдельных атомов с учетом их степени гибридизации и деленный на 100 [21], коэффициент распределения в системе октанол–вода $\lg P_{\text{октанол/вода}}$ [22]; площадь гидрофобной поверхности $S_{\text{гфб}}$ (нм^3) [23] и коэффициент распределения между газовой фазой и гексадеканом L [24]. Вторая группа состоит из дескрипторов, учитывающих способность молекулы к образованию диполь-дипольных и наведенных дипольных взаимодействий с участием кратных связей и полярных групп (поляризуемость S [25] и избыточная мольная рефракция E [25]). Третья группа дескрипторов учитывает способность молекулы к образованию водородных связей (протонодонорная A и протоноакцепторная B способности (H-кислотность и H-основность соответственно [26])) и количество протонодонорных и протоноакцепторных групп nA и nB. Наконец, четвертая группа включает 3D-дескрипторы – топологическую площадь полярной поверхности, деленную на 40 ($TPSA$/40 [27]) и проекцию дипольного момента на нормаль к поверхности мембраны (μ_Z). Эта группа дескрипторов учитывает пространственное расположение гидрофильных областей в молекуле проникающего соединения ($TPSA$/40) и его ориентацию в мембране. Последний дескриптор был предложен нами впервые на основании представлений об анизотропности липидного бислоя и ориентации слабых кислот и оснований на границе раздела фаз мембрана–вода.

Таблица 1. Влияние плюроника на трансмембранный перенос соединений (k/k_0) (температура 14°C, pH 8.2, концентрация плюроника L61 2×10^{-3}%)

Образец, №	Соединение	k/k_0	$\ln(k/k_0)$
1	Boc-Trp	2.80 ± 0.20	1.04 ± 0.073
2	Cbz-GABA	0.75 ± 0.70	–0.27 ± 0.51
3	Cbz-L-Trp	1.90 ± 0.20	0.73 ± 0.068
4	Cbz-L-Tyr	0.95 ± 0.20	–0.05 ± 0.02
5	ChA	4.61 ± 0.15	1.50 ± 0.10
6	DNP-Ala	2.05 ± 0.20	0.70 ± 0.05
7	DNP-His	$k \times 10^2 =$ $= 2.20 \pm 0.10$ с$^{-1}$	–
8	DNP-Leu	1.85 ± 0.20	0.60 ± 0.04
9	DNP-Met	4.50 ± 0.20	0.65 ± 0.05
10	DNP-Phe	1.25 ± 0.15	0.17 ± 0.01
11	DNP-L-Trp	5.00 ± 0.22	1.60 ± 0.10
12	DNP-Tyr	4.65 ± 0.20	1.55 ± 0.10
13	DNP-Val	0.90 ± 0.20	–0.07 ± 0.02
14	Ac-Tyr	$k_0 \times 10^2 =$ $= 7.9 \pm 0.2$ с$^{-1}$	–
15	Benz-β-Ala	1.11 ± 0.12	0.105 ± 0.007
16	Benz-His	4.04 ± 0.31	1.40 ± 0.10
17	Benz-Norval	$k_0 = 2.8 \pm 0.2$ с$^{-1}$	–
18	HHA	1.76 ± 0.16	0.57 ± 0.05
19	DOX	1.63 ± 0.06	0.49 ± 0.05
20	DNM	1.26 ± 0.05	0.23 ± 0.016
21	Linco	1.06 ± 0.03	0.051 ± 0.005

Известно, что соединение, которое проникает через липидную мембрану, подвергается влиянию дипольного потенциала мембраны. Оно обусловлено наличием сильно поляризованных сложноэфирных групп в молекулах фосфолипидов, а также ориентированными диполями воды вблизи ее поверхности [28]. Дипольный потенциал липидного бислоя был открыт Либерманом и Топалым в конце 60-х годов XX века при сравнении коэффициентов проницаемости гидрофобных катионов и анионов [29] и, очевидно, является важным фактором, определяющим проницаемость мембран. Известно, что внутримембранное поле не распространяется за пределы бислоя [28]. Поэтому ориентация молекулы слабой кислоты или основания при адсорбции на поверхности мембраны не зависит от направленности вектора ее дипольного момента, а определяется взаимным расположением гидрофобных и гидрофильных частей молекулы. Дипольный момент молекулы транспортируемого вещества может быть как сонаправленным, так и противоположно направленным с вектором внутримембранного поля.

Расчет энергетически оптимальных конформаций и их размещение в мембране проводили, согласно правилам, приведенным в экспериментальной части. Ниже показаны примеры расположения оптимальных конформаций всех исследованных соединений на поверхности мембраны, которая представлена на рисунках как горизонтальная линия, а векторы дипольных моментов – стрелками. Атомы углерода обозначены серым цветом, водорода – белым, кислорода – темно-серым, азота – черным, серы – светло-серым.



Следуя этим правилам, получили, что ориентация молекулы доксорубицина соответствует опубликованной ранее [30], что подтверждает справедливость использованных алгоритмов. Полученные таким образом значения μ_Z использовали в качестве дескрипторов соединений (табл. 2).

Прежде всего были исследованы однопараметрические корреляции всех дескрипторов с экспериментальными значениями $\ln k_0$ и $\ln(k/k_0)$. Оказалось, что оба параметра обнаруживали значимые коэффициенты корреляции с объемом переносимого соединения, равные –0.52 и 0.6 соответственно. Возрастание объема соединения приводило к снижению скорости его транспорта в отсутствие полимера ($\ln k_0$) и сопровождалось увеличением эффекта, оказываемого плюроником ($\ln(k/k_0)$). Приведенные результаты согласуются с ранее опубликованными закономерностями [31, 32].

Коэффициенты корреляции дескрипторов $\lg P_{\text{октанол/вода}}$, L, S, E, $S_{\text{гфб}}$, A, B, nA, nB и $TPSA/40$ с обоими параметрами не превышали 0.3, т.е. ни один из этих параметров не вносит решающего вклада в наблюдаемую в эксперименте скорость транспорта соединений. В то же время параметр μ_Z коррелировал с $\ln(k/k_0)$ с коэффициентом 0.6, что свидетельствует о заметном влиянии ориентационных факторов на транспорт соединений через мембрану.

Чтобы учесть вклад различных факторов в эффект плюроника на транспорт соединений через липидные мембраны, были построены многопараметрические корреляции измеренных параметров с различными сочетаниями дескрипторов из приведенного выше набора. Важнейшим требованием к дескрипторам, входящим в корреляционное уравнение, является их взаимная независимость. Анализ парных корреляций между дескрипторами показал, что объем V, подвижность веществ в газожидкостной распределительной хроматографии L, поляризуемость S, топологическая площадь полярной поверхности $TPSA/40$ и избыточная мольная рефракция E сильно зависят друг от друга, поэтому в одном корреляционном уравнении нельзя использовать более одного из указанной группы дескрипторов. Все параметры данной группы количественно выражают размеры молекулы. В дальнейшем в качестве основно-

Таблица 2. Молекулярные дескрипторы соединений, транспорт которых через липосомальные мембраны был исследован

Образец, №	Соединение	$\lg P_{\text{октанол/вода}}$	$S_{\text{гфб}}$	L	$TPSA/40$	V	S	E	A	B	nA	nB	μ_Z
1	Boc-Trp	1.82	4.73	11.88	2.28	2.32	2.19	1.79	1.04	1.58	3	6	–2.23
2	Cbz-GABA	2.01	4.43	8.657	1.89	1.81	1.86	1.1	0.73	1.22	2	5	0.612
3	Cbz-L-Trp	2.71	4.70	13.89	2.28	2.503	2.69	2.41	1.07	1.59	3	6	–1.29
4	Cbz-L-Tyr	2.01	4.53	11.88	2.39	2.33	2.48	1.93	1.08	1.6	3	6	–0.51
5	ChA	2.59	5.80	13.92	2.45	3.30	2.66	1.84	1.07	1.84	4	5	–2.12
6	DNP-Ala	–0.21	3.02	9.186	3.67	1.66	2.44	1.52	0.70	1.08	2	9	–1.06
7	DNP-His	–0.63	3.86	12.68	4.39	2.09	3.08	2.09	1.06	1.58	3	11	3.29
8	DNP-Leu	1.01	4.07	10.46	3.67	2.08	2.41	1.52	0.67	1.13	2	9	–1.15
9	DNP-Met	0.25	3.87	11.38	4.30	2.11	2.61	1.88	0.68	1.28	2	9	–1.52
10	DNP-Phe	1.4	3.93	12.32	3.67	2.27	2.89	2.17	0.7	1.17	2	9	–0.36
11	DNP-D-Trp	1.48	4.16	15.11	4.07	2.49	3.31	2.82	1.07	1.42	3	10	–2.38
12	DNP-Tyr	0.78	4.34	13.11	4.18	2.32	3.09	2.34	1.08	1.41	3	10	–2.15
13	DNP-Val	0.53	3.77	9.97	3.67	1.94	2.41	1.52	0.58	1.13	2	9	–0.43
14	Ac-Tyr	–1.2	3.68	8.727	2.16	1.66	1.92	1.28	1.13	1.34	3	5	–0.15
15	Benz-β-Ala	0.84	3.64	7.684	1.66	1.47	1.74	1.1	0.78	1.04	2	4	–0.52
16	Benz-His	–0.75	3.90	10.98	2.38	1.89	2.35	1.67	1.1	1.57	3	6	–3.19
17	Benz-Norval	0.72	4.32	8.471	1.66	1.75	1.71	1.1	0.75	1.08	2	4	–1.49
18	HHA	–0.34	3.28	7.971	2.16	1.39	1.95	1.28	1.16	1.28	3	5	–1.39
19	DOX	0.32	6.32	21.14	5.15	3.73	4.1	3.63	1.56	3.74	7	12	0.5
20	DNM	1.01	6.74	20.34	4.646	3.67	3.87	3.47	1.21	3.48	6	11	0.86
21	Linco	0.72	6.31	11.88	3.69	3.10	2.64	2.08	1.48	2.9	5	8	1.3

го параметра указанной группы применялся маковановский объем V.

Группа дескрипторов, описывающая способность веществ к образованию водородных связей, также не свободна от взаимных корреляций в пределах использованного набора соединений. Оказалось, что параметр B сильно коррелирует с объемом V, подвижностью в газожидкостной хроматографии L и поляризуемостью S. При этом параметр A обнаруживал значительно меньшую зависимость от указанных параметров, однако в свою очередь зависел от B, поскольку любой донор протонов (Н-кислота) является также и акцептором протонов.

Параметр B обнаружил также значительную корреляцию с μ_Z, что не дает возможность использовать эти два дескриптора в одной многопараметрической модели. В то же время с другими параметрами μ_Z не коррелировал.

Для исследования способности перечисленных выше дескрипторов описывать процесс транспорта через мембрану изучали их возможные двойные и тройные комбинации для построения корреляций с экспериментальным параметром $\ln(k/k_0)$. Корреляционные уравнения при этом искали в виде

$$\ln(k/k_0) = c_0 + z_1Z_1 + z_2Z_2 + z_3Z_3, \qquad (5)$$

где прописные буквы обозначают молекулярные дескрипторы использованных соединений, приведенные в табл. 2, а строчные – коэффициенты в корреляционном уравнении, получаемые из регрессионного анализа экспериментальных данных [25, 26].

После исключения из рассмотрения комбинации взаимно зависимых дескрипторов было проанализировано 15 двух- и 25 трехпараметрических корреляций экспериментальных параметров

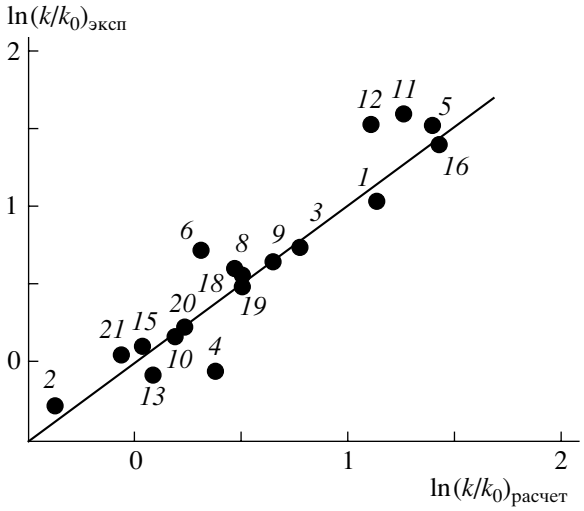


Рис. 4. Взаимосвязь между экспериментальными значениями $\ln(k/k_0)$ и рассчитанными по уравнению (6). Номера точек соответствуют номерам соединений в табл. 1.

с различными сочетаниями дескрипторов, представленных в табл. 2. Оказалось, что влияние плюроника на скорость транспорта слабых кислот и оснований наилучшим образом описывается трехкомпонентным набором дескрипторов, включающим μ_Z, A и V, согласно следующему уравнению:

$$\ln(k/k_0) = (-0.87 \pm 0.25) - (0.44 \pm 0.05)\mu_Z + (0.28 \pm 0.10)A + (0.31 \pm 0.08)V, \quad (6)$$

$$R = 0.90, \quad N = 19, \quad F = 24.5$$

На рис. 4 показана взаимосвязь между экспериментальными значениями $\ln(k/k_0)$ и рассчитанными по уравнению (6). Небольшой разброс точек указывает на то, что данный набор дескрипторов наиболее полно отражает действие плюроника.

Таким образом, корреляционный анализ данных по влиянию плюроника на транспорт слабых кислот и оснований показал, что плюроник в большей степени ускоряет транспорт крупных молекул, веществ, содержащих протонодонорные группы (OH, COOH, NH), и соединений, положительный конец вектора дипольного момента которых при встраивании в поверхностный монослой мембраны направлен к ее центру.

Перечисленные требования к структуре веществ, транспорт которых должен ускоряться в присутствии плюроников, можно интерпретировать и с точки зрения механизма действия полимера на транспорт. Так, известно, что трансбислойная диффузия молекул ограничивается скоростью перестройки структуры липидной мембраны, и крупные молекулы переносятся через мембрану медленнее, чем молекулы небольшого размера. Тот факт, что плюроник в большей степени ускоряет мембранный транспорт крупных молекул, свидетельствует о том, что существенный вклад в механизм действия полимера вносят возмущения в упаковке бислоя, вызываемые встраиванием в него полимера. Этот вывод хорошо согласуется с более ранними наблюдениями, сделанными в нашей лаборатории, касающимися влияния плюроника на скорость флип-флопа [11–14] и мембранную микровязкость, измеренную с помощью анизотропии флуоресценции [10].

Способность плюроника в большей степени ускорять транспорт соединений, содержащих протонодонорные группы, указывает на возможность образования комплексов между плюроником и переносимым через мембрану веществом, стабилизированных водородными связями между группами $–CH_2–O–CH_2–$ полимера и протонодонорными группами переносимого вещества. Этот механизм согласуется с отмечавшейся ранее способностью плюроников и других полиалкиленоксидов образовывать водородные связи с Н-кислотными соединениями [33]. В то же время коэффициенты в корреляционном уравнении (6) показывают, что вклад данного процесса не является основным.

Наконец, действие плюроника на подвижность молекул в мембране может способствовать преодолению барьера, обусловливаемого внутримембранным электрическим полем. Мы наблюдали, что плюроник в наибольшей степени ускоряет перенос соединений, самопроизвольный транспорт которых относительно медленный, таких как холевая кислота или DNP-L-Trp. Похожие закономерности были описаны для влияния плюроников на транспорт производных малоновой кислоты [12]. Можно предположить, что плюроник способствует переориентации соединения во внутримембранном электрическом поле и, таким образом, способствует его переносу через гидрофобную область бислоя.

Авторы благодарны Е.С. Гариной за проведение анализа плюроника L61 методом ГПХ и Л.А. Казарину за помощь в исследовании полимеров методом ИК-спектроскопии. Авторы выражают свою благодарность Dr. G. Cimpan из Sirius Analytical Instruments Ltd. за предоставление демонстрационной версии пакета программ ADME Boxes 2.0. Авторы также благодарны И.И. Баскину за помощь в расчете дипольных моментов, А.В. Левашову за предоставленные производные аминокислот, Ю.Н. Антоненко и Л.С. Ягужинскому за плодотворное обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schmolka I.R., Lundsted I.G.* The Synthesis and Properties of Block Copolymer Polyol Surfactants. Block and Graft Copolymerization. New York: Wiley, 1986.
2. *Mansur C.R. E., Barboza S.P., Gonzalez G., Lucas E.F.* // J. Colloid Interface Sci. 2004. V. 271. № 1. P. 232.
3. *Дудукин И.А., Медведев С.С., Грицкова И.А.* // Докл. АН СССР. Физика. Химия. 1966. Т. 17. № 22. С. 133.
4. *Talmage S.S.* Environmental and human safety of major surfactants: Alcohol ethoxylates and alkylphenol ethoxylates. Boca Raton: Lewis Publ., 1994. P. 51.
5. *Moghimi S.M., Hunter A.C.* // Trends Biotechnol. 2000. V. 18. № 10. P. 412.
6. *Anthony P., Lowe K.C., Davey M.R., Power J.B.* // Artif. Cells Blood Substit. Immobil. Biotechnol. 1998. V. 26. № 1. P. 27.
7. *Pool C., Nutting D.F., Simmonds W.J., Tso P.* // Am. J. Physiol. 1991. V. 261. № 2. Pt 1. P. 256.
8. *Kabanov A.V., Okano T.* // Adv. Exp. Med. Biol. 2003. V. 519. P. 1.
9. *Kabanov A.V., Batrakova E.V., Alakhov V.Yu.* // Adv. Drug Del. Rev. 2002. V. 54. P. 759.
10. *Melik-Nubarov N.S., Pomaz O.O., Dorodnych T.Yu., Badun G.A., Ksenofontov A.L., Schemchukova O.B., Arzhakov S.A.* // FEBS Lett. 1999. V. 446. № 1. P. 194.
11. *Demina T., Grozdova I., Krylova O., Zhirnov A., Istratov V., Frey H., Kautz H., Melik-Nubarov N.* // Biochemistry. 2005. V. 44. № 10. P. 4042.
12. *Erukova V.Yu., Krylova O.O., Antonenko Yu.N., Melik-Nubarov N.S.* // Biochim. Biophys. Acta. 2000. V. 1468. № 1–2. P. 73.
13. *Жирнов А.Е., Павлов Д.Н., Демина Т.В., Бадун Г.А., Гроздова И.Д., Мелик-Нубаров Н.С.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 11. С. 2023.
14. *Zhirnov A.E., Demina T.V., Krylova O.O., Grozdova I.D., Melik-Nubarov N.S.* // Biochim. Biophys. Acta. 2005. V. 1720. № 1–2. P. 73.
15. *Harrigan P.R., Wong K.F., Redelmeier T.E., Wheeler J.J., Cullis P.R.* // Biochim. Biophys. Acta. 1993. V. 1149. № 2. P. 329.
16. *Kamp F., Hamilton J.A.* // Proc Natl. Acad. Sci. USA. 1992. V. 89. № 23. P. 11367.
17. *Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс К.* Справочник биохимика. М.: Мир, 1991. С. 352.
18. *Abraham M.H., Ibrahim A., Zissimos A.M., Zhao Y.H., Comer J., Reynolds D.P.* // Drug Discovery Today. 2002. V. 7. № 20. P. 1056.
19. *Gutknecht W.A.J.* // J. Membr. Biol. 1984. V. 77. № 3. P. 255.
20. *Saparov S.M., Antonenko Y.N., Pohl P.* // Biophys. J. 2006. V. 90. № 11. P. 86.
21. *Abraham M.H., McGowan J.C.* // Chromatographia. 1987. V. 23. № 3. P. 243.
22. *Leo A., Hansch C., Elkins D.* // Chem. Rev. 1971. V. 71. № 6. P. 525.
23. *Aquino A.J.A., Tunega D., Haberhauer G., Gerzabek M.H., Lischka H.* // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. № 9. P. 1862.
24. *Abraham M.H., Ibrahim A., Zissimos A.M.* // J. Chromatography A. 2004. V. 1037. № 1. P. 29.
25. *Kamlet M.J., Doherty R.M., Abraham M.H., Veith G.D., Abraham D.J., Taft R.W.* // Environ. Sci. Technol. 1987. V. 21. № 2. P. 149.
26. *Abraham M.H.* // Chem. Soc. Rev. 1993. V. 22. № 1. P. 73.
27. *Ertl P., Rohde B., Selzer P.* // J. Med. Chem. 2000. V. 43. № 20. P. 3714.
28. *Clarke R.J.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2001. V. 89–90. № 3. P. 263.
29. *Либерман Ю.А., Топалы В.П.* // Биофизика. 1969. Т. 14. № 3. С. 452.

30. *Heywang C., Chazalet S.-P.M., Masson C.M., Bolard J.* // Biophys. J. 1998. V. 75. № 5. P. 2368.

31. *Xiang T.X., Anderson B.D.* // Biophys. J. 1998. V. 75 № 6. P. 2658.

32. *Hou T.J., Zhang W., Xia K., Qiao X.B., Xu X.J.* // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 2004. V. 44. № 5. P. 1585.

33. *Антипина А.Д., Барановский В.Ю., Паписов И.М., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 4. С. 941.

Relation between the Structure of Compounds and the Effect of Pluronic L61 on Their Permeation Through Lipid Membranes

V. S. Bugrin and N. S. Melik-Nubarov

Faculty of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia
e-mail: melik.nubarov@genebee.msu.ru

Abstract—In view of the earlier observation that the incorporation of Pluronics in lipid membranes facilitates their permeability to various drugs, the relationship between the structure of a permeant and the Pluronic-induced acceleration of its membrane transport was studied. The extent of acceleration defined as the ratio of the apparent permeation rate constants in the presence and in the absence of Pluronic, k/k_0, was determined for 21 weak acids and bases. Multiparameter correlations of the obtained data with various structural characteristics of solutes transferable across a membrane were constructed. Twelve structural parameters of the permeants were examined. The best correlation was achieved with a linear combination of the three parameters: the McGowan volume V of a compound, its proton-donating ability A, and the projection of the dipole moment of the molecule onto the normal to the membrane surface μ_Z: $\ln(k/k_0) = -0.87 - 0.44\mu_Z + 0.31V + 0.28A$, $R = 0.90$. This means that Pluronic preferably accelerates the permeation of large molecules containing proton-donating groups and molecules incorporated in the lipid bilayer in such a manner that the vector of their dipole moment is aligned with the dipole potential of the membrane.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 9, с. 1703–1711

МЕМБРАНЫ

УДК 541.64:533.15

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИИМИДОВ С ФРАГМЕНТАМИ ФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ

© 2007 г. М. Н. Видякин*, Ю. Н. Лазарева*, Ю. П. Ямпольский*, А. Ю. Алентьев*, И. А. Ронова, M. Bruma***, E. Hamciuc***, R. Lungu*****

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

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

****Institute of Macromolecular Chemistry Romanian Academy Alea Gr.Ghica Voda, 41A, Iasi, 700487 Romania*

Поступила в редакцию 05.10.2006 г.
Принята в печать 22.03.2007 г.

Впервые изучена газопроницаемость ряда новых структурно родственных полиимидов с фрагментами фенилхиноксалинов. Исследованные полимеры имеют различные диангидридные фрагменты, в то время как их диаминные составляющие различаются наличием гибких эфирных связей –О– в основной цепи, что отражается на эффективной упаковке цепей и, в результате, на транспортных параметрах. Определены коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости для газов H_2, He, O_2, N_2, CO, CO_2, CH_4, а также идеальные факторы разделения по парам газов. Проведено сравнение транспортных характеристик изученных полимеров в рядах между собой, а также с другими рядами полимеров по литературным данным.

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня имеются обширные данные о транспортных параметрах ПИ [1–5]. Значительно меньше известно о проницаемости полифенилхиноксалинов (**ПФХ**) [6, 7]. Наконец, до сих пор не изучали транспортные характеристики полиимидов с фрагментами фенилхиноксалинов (**ПИФХ**), полимеров, которые получены реакцией поликонденсации ароматических диаминов с полифенилхиноксалиновыми группировками с различными *бис*-эфирангидридами. Общая структурная формула ПИФХ может быть представлена как совокупность диангидридного фрагмента, а также диаминного, включающего группировки ПФХ (табл. 1). ПИФХ хорошо растворимы в органических растворителях, в том числе и в хлороформе, и образуют достаточно прочные тонкие пленки [8–10]. Нами была изучена газопроницаемость полимеров этого ряда.

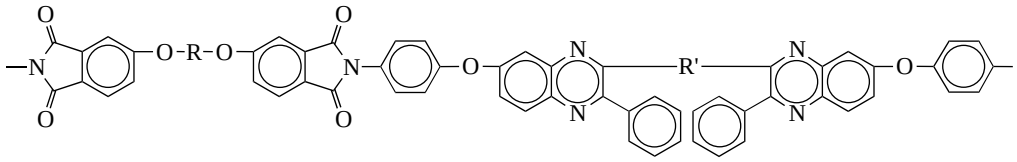
E-mail: MVidyakin@ips.ac.ru (Видякин Михаил Николаевич).

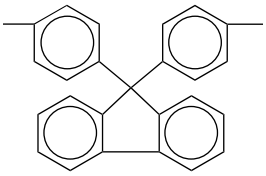
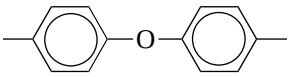
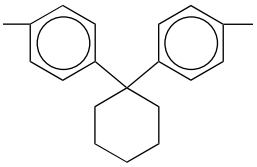
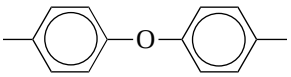
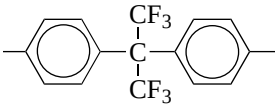
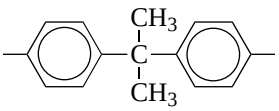
Отметим, что многие ПИ обладают низкой проницаемостью и высокой селективностью [2–5], в то время как ПФХ имеют более высокие коэффициенты проницаемости [6, 7]. Рассматривая ряд ПИФХ, мы планировали сопоставить уже полученные результаты с данными для структурно родственных рядов – ПИ и ПФХ.

Хорошо известно, что транспортные характеристики полимеров определяются химическим строением мономерного звена, поэтому при их изучении целесообразно рассматривать структурно близкие ряды [11–14]. Подчеркнем, что изученные ПИФХ имеют общие диаминные фрагменты с ПФХ-кольцами, которые содержат развязки –О– в основной цепи (табл. 1). В зависимости от числа эфирных связей изменяется эффективная упаковка цепей и, следовательно, транспортные параметры.

Следует отметить, что не только транспортные, но и другие физико-химические свойства ПИФХ описаны не достаточно подробно [8, 15, 16], хотя, например, физико-химические свойства

Таблица 1. Структура и некоторые физические свойства изученных полимеров



ПИФХ	R	R'	ρ, г/см^3	T_g, °C	*FFV*, %	*CED*, кДж/см^3	l_o, Å	A_{fr}, Å	C_∞
1			1.259	247.1	11.6	0.43	54.60	26.09	0.478
2			1.260	197.2	10.4	0.42	54.49	25.05	0.460
3			1.310	237.9	12.9	0.41	49.84	26.45	0.531
4			1.255	218.2	11.6	0.43	49.84	25.92	0.520

такого редкого класса полимеров, как ПФХ, изучены достаточно хорошо [17–20].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПИФХ синтезировали реакцией поликонденсации эквимольных количеств диаминофенилхиноксалинов с различными диангидридами в N-метилпирролидоне. Более подробно синтез и некоторые свойства ПИФХ описаны в работах [8–10].

Пленки ПИФХ получали путем поливки 7–8%-ного раствора полимера в хлороформе на ровную целлофановую подложку с дальнейшим медленным испарением растворителя и доведением полученного образца до постоянной массы в вакуумном шкафу при 60°C. В этом случае потеря массы пленок вследствие удаления остаточного растворителя не превышала 5 мас. %.

Транспортные свойства ПИФХ изучали по стандартной масс-спектрометрической методике [21] на приборе “Balzers QMG-420”. Эксперименты проводили при 26 ± 2°C и давлении над мембраной в интервале 0.8–1.0 атм. Давление в подмембранном пространстве поддерживали на уровне ~10^{-3} мм рт. ст., поэтому в условиях проведения эксперимента обратной диффузией газа-пенетранта пренебрегали.

Для газов H_2, He, O_2, N_2, CO, CO_2, CH_4 определяли коэффициенты проницаемости *P*, диффузии *D* и рассчитывали коэффициенты растворимости *S*.

Величины *P* находили по кривой натекания газа через полимерную пленку в калиброванный подмембранный объем, а коэффициенты диффузии *D* – по методу Дейнеса–Баррера с учетом времени запаздывания θ.

Коэффициенты растворимости рассчитывали из экспериментальных данных, идеальные селективности разделения – из полученных значений *P*, *D* и *S*.

Плотность ρ изученных ПИФХ находили с помощью метода гидростатического взвешивания, сравнивая вес образца полимера на воздухе и в изопропаноле.

Температуру стеклования T_g определяли методом ДСК при скорости нагревания образцов 10 К/мин.

Долю свободного объема *FFV* оценивали с помощью метода Бонди [22] по формуле

$$FFV = 1 - 1.3V_W/V_{sp}, \quad (1)$$

где V_W – ван-дер-ваальсов объем мономерного звена, оцененный по методу групповых вкладов Аскадского [23]; $V_{sp} = M/\rho$ – занятый объем полимера, M – молекулярная масса мономерого звена полимера.

Плотность энергии когезии рассчитывали следующим образом:

$$CED = E_{cog}\rho/M, \quad (2)$$

где E_{cog} – энергия когезии (кДж/моль), вычисленная по методу групповых вкладов [23].

Геометрическое строение мономерных звеньев ПИФХ (длина виртуальных связей, валентные углы и контурная длина l_0) уточняли квантово-химическим методом AM1 [24]. Конформационные параметры полимерных молекул (сегмент Куна A_{fr} и характеристическое соотношение C_∞) вычисляли методом Монте-Карло [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

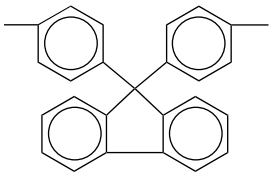
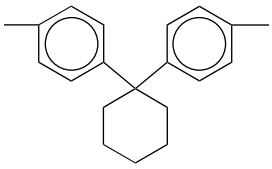
Структурные формулы, а также некоторые физико-химические свойства исследованных ПИФХ представлены в табл. 1.

Выбор исходных веществ для реакции поликонденсации позволил сгруппировать четыре изученных ПИФХ попарно: ПИФХ-1 и ПИФХ-2, ПИФХ-3 и ПИФХ-4. Они имеют одинаковые диаминные фрагменты, поэтому при сравнении физико-химических и транспортных свойств следует учитывать данное обстоятельство.

Как видно из табл. 1, плотность энергии когезии *CED* для всех изученных ПИФХ практически одинакова. Исходя из этого, можно ожидать, что упаковка цепей, а следовательно, физико-химические и транспортные параметры должны зависеть от кинетической и термодинамической жесткости цепей, мерой которых могут служить температура стеклования T_g и рассчитанный статистический сегмент Куна A_{fr} соответственно. Действительно, значения T_g и A_{fr} меняются в зависимости от природы диангидридного фрагмента.

Таблица 2. Коэффициенты проницаемости ПИФХ для различных газов

Газ	Значения *P*, Баррер			
	ПИФХ-1	ПИФХ-2	ПИФХ-3	ПИФХ-4
H_2	8.64	5.77	8.41	5.33
He	8.26	5.73	9.50	5.47
N_2	0.154	0.147	0.135	0.113
O_2	0.644	0.528	0.643	0.467
CO	0.197	0.191	0.285	0.214
CO_2	3.08	1.55	3.02	2.22
CH_4	0.105	0.0923	0.0892	0.0797

Для ПИФХ-1 и ПИФХ-2 наблюдается снижение температуры стеклования на 50°C при замене кардовой группировки  в диангидридном фрагменте ПИФХ-1 на более компактную и "плотно" упакованную гибкую  в ПИФХ-2. Для пары ПИФХ-3 и ПИФХ-4 замена гексафторизопропиленовой группы $-C(CF_3)_2-$ на ее углеводородный аналог $-C(CH_3)_2-$ также сопровождается снижением T_g, однако не столь резким, как для первой пары. Это согласуется с литературными данными для ряда поликонденсационных полимеров [5]. Изменение A_{fr} также хорошо соотносится с изменением T_g. Плотность полимеров и *FFV* варьируются в небольших пределах.

Значения коэффициентов проницаемости представлены в табл. 2, идеальные селективности разделения по парам газов, рассчитанные по данным о коэффициентах проницаемости – в табл. 3, а коэффициенты диффузии D и растворимости S – в табл. 4. Вследствие высоких значений D_{H_2} и D_{He}

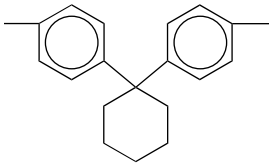
Таблица 3. Селективность проницаемости α_{ij} ПИФХ для различных пар газов

Пары газов	Значения α_{ij}			
	ПИФХ-1	ПИФХ-2	ПИФХ-3	ПИФХ-4
H_2/CH_4	82	63	94	67
He/N_2	53	39	70	48
O_2/N_2	4.2	3.6	4.8	4.1
CO_2/CH_4	29	17	34	28
CO_2/N_2	20	11	22	20
H_2/CO	44	30	30	25
CO_2/CO	16	8	11	10
H_2/N_2	56	39	62	47

времена запаздывания θ были слишком малыми для точного определения коэффициентов диффузии, поэтому для газов H_2 и He представлены только величины *P*.

Хотя коэффициенты проницаемости варьируются в узких пределах, все же наблюдаемая тенденция роста кинетической и термодинамической жесткости (T_g и A_{fr}) приводит к более высоким значениям *P*. Для большинства полимеров рост проницаемости сопровождается снижением селективности и наоборот (компенсационный эффект). Интересно, что для изученных ПИФХ наблюдается противоположное явление: с повышением термодинамической жесткости цепи одновременно увеличивается и проницаемость, и селективность разделения.

Как видно из табл. 2 и 4, в ряду ПИФХ-1 и ПИФХ-2 с одинаковым диаминным фрагментом с повышением термодинамической жесткости цепи растет проницаемость по всем газам, одновременно при этом увеличиваются значения селективности разделения по парам газов (табл. 3). Объяснить более высокие значения *P* и α для ПИФХ-1 можно большими значениями коэффициентов растворимости, которые различаются сильнее, чем коэффициенты диффузии (табл. 4). При этом по сравнению с ПИФХ-2 для ПИФХ-1 больше как селективность растворимости, так и диффузии, что определяет большую селективность проницаемости по всем парам газом по сравнению с ПИФХ-2.

По-видимому, модификация плотной матрицы полимера при введении относительно гибкой группы  в диангидридный фрагмент ПИФХ-2 влияет на упаковку цепей и делает их "рыхлыми": увеличиваются коэффициенты диффузии, однако одновременно уменьшаются коэффициенты растворимости. Компенсационный эффект в данном случае не выполняется, и ПИФХ-1 оказывается более перспективным, чем ПИФХ-2, вследствие одновременно больших значений и проницаемости, и селективности. Коэффициенты проницаемости изученных ПИФХ также хорошо коррелируют со свободным объемом: при уменьшении *FFV* снижается проницаемость по всем газам (табл. 1 и 2).

Для пары ПИФХ-3 и ПИФХ-4 решающее влияние на газотранспортные характеристики, по-видимому, оказывает структура диангидридного фрагмента, а не гибкость диаминного (табл. 1). Так, ПИФХ-3 с группой $-C(CF_3)_2-$ в диангидридном фрагменте имеет несколько большие значения *FFV*, ρ, T_g и A_{fr} (табл. 1), чем ПИФХ-4, что согласуется с литературными данными [5, 26–28]. При этом и проницаемость, и селективность по всем парам газов у ПИФХ-3 больше, чем у ПИФХ-4, что является следствием одновременно более высоких значений *D* и *S* для ПИФХ-3. Боль-

Таблица 4. Коэффициенты диффузии и растворимости газов в ПИФХ

Газ	$D \times 10^8$, см^2 с$^{-1}$				$S \times 10^3$, *н*-см^3 см$^{-3}$ см рт. ст.			
	ПИФХ-1	ПИФХ-2	ПИФХ-3	ПИФХ-4	ПИФХ-1	ПИФХ-2	ПИФХ-3	ПИФХ-4
N_2	0.592	1.16	0.404	0.393	2.6	1.27	3.34	2.87
O_2	1.33	2.43	1.47	1.15	4.86	2.17	4.37	4.06
CO	0.578	0.929	0.610	0.549	3.59	2.11	4.67	3.90
CO_2	0.421	0.508	0.410	0.307	73.7	30.5	73.5	72.2
CH_4	0.0977	0.173	0.0923	0.0787	10.8	5.3	10.3	10.1

Таблица 5. Селективность диффузии α_{ij}^{D} и растворимости α_{ij}^{S} ПИФХ для различных пар газов

Пары газов	Значения α_{ij}^{D}				Значения α_{ij}^{S}			
	ПИФХ-1	ПИФХ-2	ПИФХ-3	ПИФХ-4	ПИФХ-1	ПИФХ-2	ПИФХ-3	ПИФХ-4
O_2/N_2	2.25	2.09	3.64	2.93	1.87	1.71	1.31	1.41
CO_2/CH_4	4.31	2.94	4.33	3.90	6.82	5.75	7.14	7.15
CO_2/N_2	0.71	0.44	0.99	0.78	28.35	24.02	22.01	25.16
CO_2/CO	0.73	0.55	0.66	0.56	20.53	14.45	15.74	18.51

шая селективность проницаемости ПИФХ-3 объясняется более высокими значениями селективности диффузии и растворимости.

При этом отчетливо наблюдается следующая закономерность: в парах с одинаковым диаминным фрагментом ПИФХ-1 и ПИФХ-2, ПИФХ-3 и ПИФХ-4 полимеры, имеющие более высокие значения T_g и A_{fr} (т.е. более кинетически и термодинамически жесткую цепь) и P, отличаются заметно лучшей селективностью по всем парам газов (табл. 4), чем соответствующие ПИФХ с более гибкой цепью. Такая зависимость не характерна для поликонденсационных полимеров. По-видимому, это связано с упорядочением структуры полимерных цепей.

Следует отметить, что относительные изменения коэффициентов диффузии и растворимости в указанных парах не сказываются на механизме разделения: селективности диффузии α_{ij}^{D} и растворимости α_{ij}^{S} (табл. 5). Для пары O_2/N_2 преобладает диффузионная составляющая разделения, тогда как для пар газов CO_2/CH_4, CO_2/N_2, CO_2/CO – селективность растворимости, что, видимо, связано с высокими коэффициентами растворимости CO_2.

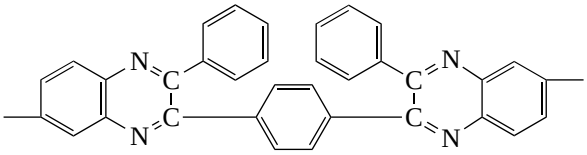
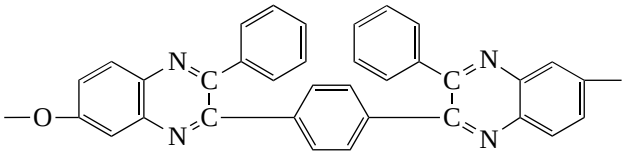
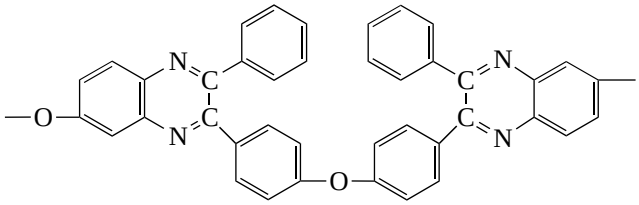
ПИФХ-3 оказался наиболее селективным из изученного ряда ПИФХ по большинству пар газов, кроме H_2/CO (табл. 3), при этом коэффициенты проницаемости большинства газов в нем выше, чем для ПИФХ-2 и ПИФХ-4, и сравнимы с ПИФХ-1. Вероятно, поскольку T_g для ПИФХ-1 и ПИФХ-3 различаются не так сильно, как для ПИФХ-2 и ПИФХ-4 (табл. 1), эффективная упаковка диангидридных и гибкость диаминных фрагментов создают возможность для ориентации цепей таким образом, что обеспечивается более высокая и проницаемость, и селективность. Однако проводить более детальное сравнение таких полимеров сложно, так как решающее влияние на упаковку цепей оказывает структура именно диангидридного фрагмента, которая различна для всех исследованных ПИФХ.

Поскольку изученные ПИФХ имеют сходные фрагменты структуры с некоторыми ранее изученными ПФХ, целесообразно провести сравнение их транспортных характеристик. Использованные для сравнения структуры ПФХ представлены в табл. 6.

Сравнивали ПИФХ-1 и ПИФХ-2 с ПФХ-3, а ПИФХ-3 и ПИФХ-4 с ПФХ-1 и ПФХ-2, так как эти полимеры имеют общие фрагменты химической структуры (табл. 1 и 6).

Для удобства и наглядности рассмотрения и сопоставления газотранспортных характеристик (P, α) различных полимеров целесообразно использовать диаграммы проницаемость–селективность для разных газов. Положение характеристической точки для каждого полимера на такой диаграмме определяет его перспективность и, следовательно, возможность дальнейшего применения в качестве мембранного материала, а также позволяет наглядно сопоставить полученные данные с большим массивом изученных ранее полимеров. На рис. 1 представлены такие диаграммы проницаемость–селективность для пар газов O_2/N_2 (а) и H_2/CO (б) для изученных полимеров. Пара H_2/CO – одна из наименее изученных, однако является перспективной в связи с актуальностью исследований по разделению водородсодержащих смесей. Пунктирная линия, ограничивающая облако изученных ранее полимеров, – верхняя граница, проведенная по Робсону [29].

Таблица 6. Структура и некоторые физико-химические свойства использованных для сравнения ПФХ [7]

ПФХ	Структура	T_g, °C	*FFV*, %	A_{fr}, Å	C_∞
1		380	8.50	87.64	5.3
2		295	11.42	37.66	2.12
3		283	11.17	31.88	1.43

На диаграммах характеристические точки ПИФХ для всех пар газов лежат ниже верхней границы, однако целесообразно проследить, как изменение структуры ПИФХ влияет на положение характеристической точки на диаграмме, и сравнить положение точек соответствующих ПИФХ и ПФХ сходной структуры, изученных нами ранее [7]. Для пар газов O_2/N_2 ПИФХ-1 и ПИФХ-2 оказываются менее проницаемыми и селективными по сравнению с ПФХ-3, несмотря на то, что исследованные ПИФХ имеют менее кинетически и термодинамически жесткую цепь (меньшие значения A_{fr} и T_g). Такая тенденция наблюдается и для других пар газов.

Для пары газов H_2/CO наблюдается сходная картина, однако ПИФХ-1 в данном случае имеет примерно одинаковые транспортные характеристики с ПФХ-3 и при этом обладает самой высокой селективностью по паре H_2/CO из всех изученных ПИФХ. Можно отметить, что в ряду (ПИФХ-1 и ПИФХ-2)–ПФХ-3 наблюдается необычное изменение газотранспортных параметров: ПФХ-3 является более перспективным для мембранного применения, поскольку обладает большей и проницаемостью, и селективностью, чем ПИФХ-1 и ПИФХ-2 (табл. 1, 2 и 6).

Данные по проницаемости ПИ с такими же, как для ПИФХ-1 или ПИФХ-2, структурами диангидридного фрагмента в литературе не описаны. Имеются лишь результаты одной работы [30], в которой рассмотрен ПИ, имеющий сходную с ПИФХ-2 структуру. Однако данных для сравнения недостаточно, поскольку в литературе представлены транспортные характеристики только по одному газу – CO_2.

Сравнение транспортных характеристик ПИФХ-3 и ПИФХ-4 с ПФХ-1 и ПФХ-2 показывает, что в этом случае ПИФХ обладают более интересными транспортными параметрами, чем ПФХ. Они более селективны, но менее проницаемы.

Следует отметить корреляции коэффициентов диффузии ПИФХ и ПФХ со свободным объемом *FFV* и термодинамической жесткостью цепи A_{fr}. Зависимость D_{N_2} от 1/*FFV* представлена на рис. 2. С уменьшением *FFV* увеличиваются коэффициентов диффузии, хотя традиционно зависимость носит иной характер: с уменьшением доли свободного объема коэффициенты диффузии уменьшаются. По-видимому, эти и другие отмеченные эффекты изменения транспортных свойств связаны с упорядочением полимерных цепей ПИФХ.

Различие в характеристиках транспорта и разделения газов для ПФХ и ПИФХ очень наглядно иллюстрирует рис. 3, где представлены зависимости D_{N_2} и $\alpha(O_2/N_2)$ от A_{fr} для ПФХ и ПИФХ соот-

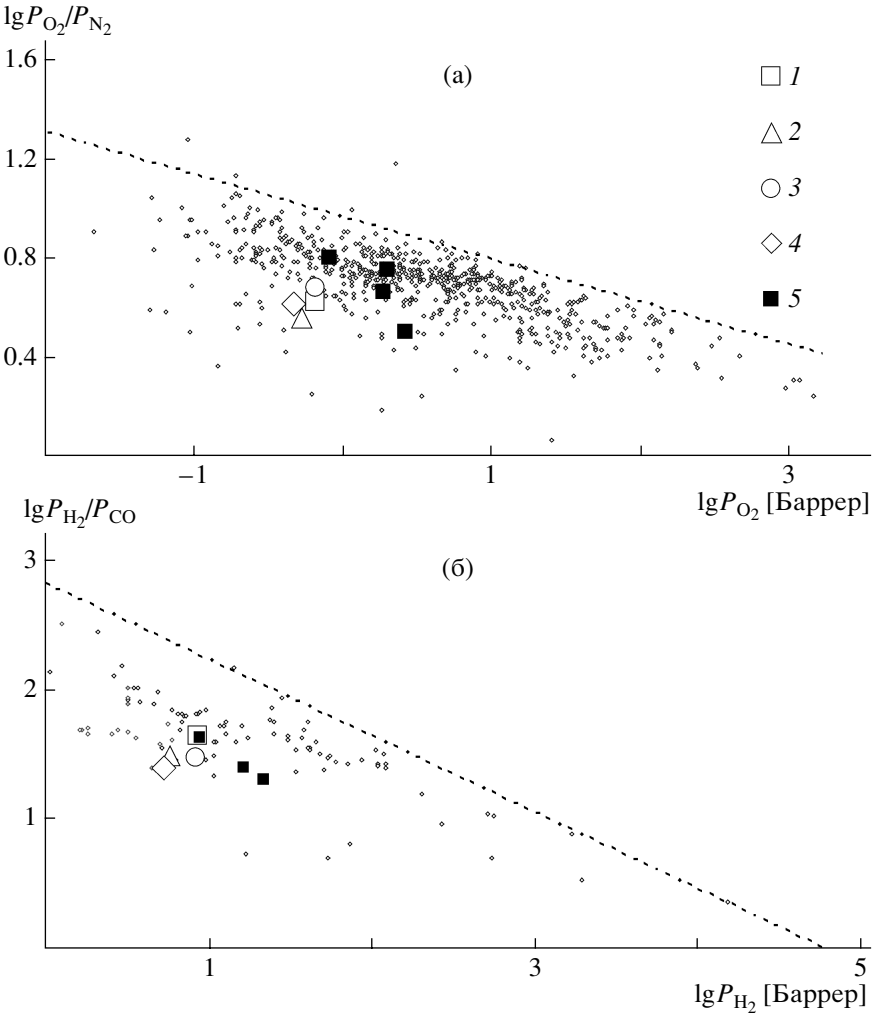


Рис. 1. Диаграммы проницаемость–селективность для пар газов: O_2/N_2 (а), H_2/CO (б). *1–4* – ПИФХ-1–ПИФХ-4 соответственно, *5* – ПФХ. Мелкие точки – массив изученных полимеров, штриховая линия – верхняя граница по Робсону [29].

ветственно. Поскольку в полимерах сравнительно близкой структуры относительное увеличение жесткости цепи, как правило, способствует росту свободного объема, такая корреляция очень наглядна. Если для ПФХ наблюдается закономерное увеличение коэффициентов диффузии N_2 и падение селективности разделения (O_2/N_2) с повышением жесткости цепи (рис. 3а и 3в), то для изученного ряда ПИФХ характерна обратная закономерность: с ростом жесткости цепи коэффициенты диффузии уменьшаются, а селективность разделения увеличивается (рис. 3б и 3г). Такие зависимости наблюдаются для всех газов и пар газов как для ПФХ, так и для ПИФХ, что подтверждает сделанное предположение о возможном упорядочении цепей ПИФХ вследствие наличия объемных фенилхиноксалиновых фрагментов.

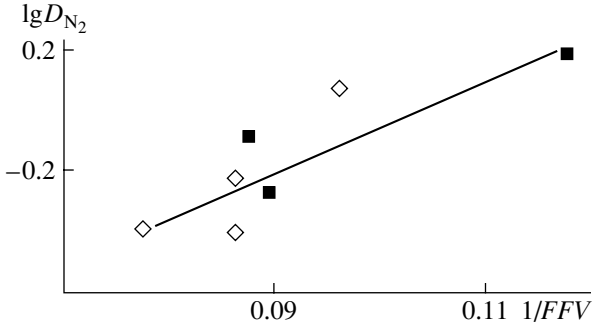


Рис. 2. Зависимость D_{N_2} от свободного объема для ПИФХ (светлые точки) и ПФХ (темные).

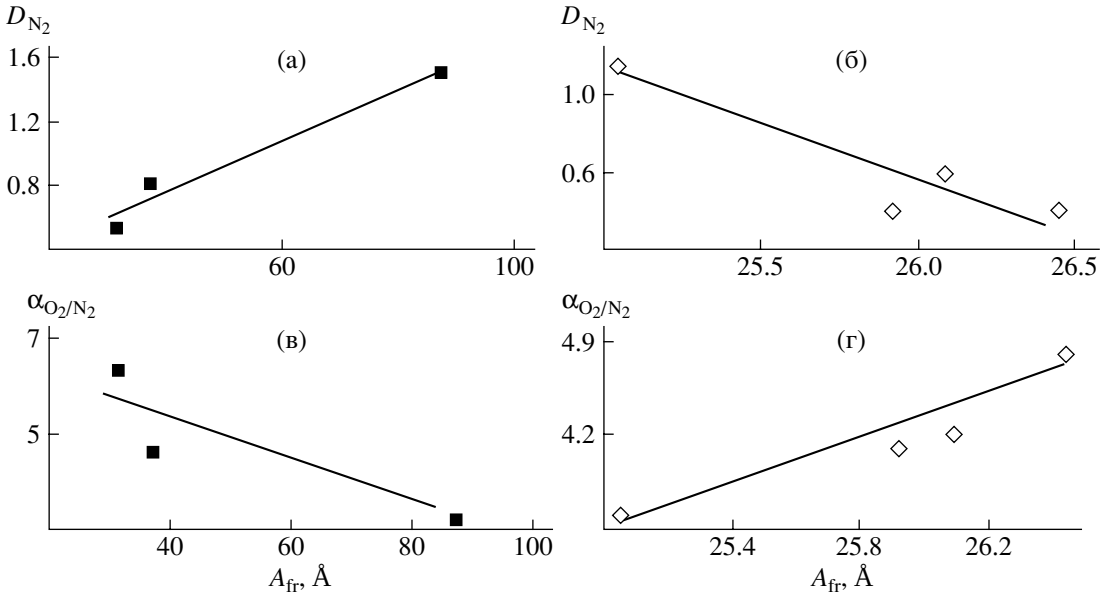
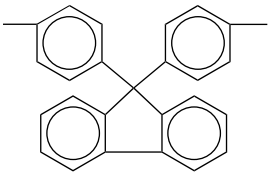


Рис. 3. Зависимости от A_{fr} параметров D_{N_2} (а, б) и α (в, г) для пары газов O_2/N_2 ПФХ (а, в) и ПИФХ (б, г).

В заключение можно отметить, что хотя на диаграммах проницаемость–селективность (рис. 1) изученные ПИФХ расположены ниже верхней границы и не могут быть рекомендованы в качестве мембранных материалов, необычные зависимости, отмеченные в настоящей работе, могут использоваться при дальнейшем синтезе и исследовании свойств новых ПИФХ. Например, было бы интересно изучить транспортные характеристики ПИ с группировкой $-C(CF_3)_2-$ в диаминном фрагменте и  в диангидридном.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. База данных “Газоразделительные параметры стеклообразных полимеров”. Информрегистр РФ. 1998. № 3585.
2. *Ohya H., Kudryavtsev V.V., Semenova S.I.* Polyimide Membranes: Appliications, Fabrications, and Properties. Tokyo: Gordon and Breach, 1996. P. 314.
3. *Nakagawa T.* // Polymeric Gas Separation Membranes / Ed. by Paul D.R., Yampolskii Yu.P. Boca Raton: CRC Press, 1994. P. 314.
4. *Hirayama Y., Yoshinaga T., Nakanishi S., Kusuki Y.* // Polymer Membranes in Gas and Vapor Separation/Ed. by Freeman B.D., Pinnau I. Washington: Am. Chem. Soc., 1999. P. 194.
5. *Pixton M.R., Paul D.R.* // Polymeric Gas Separation Membranes/Ed. by Paul D.R., Yampolskii Yu.P. Boca Raton: CRC Press, 1994. P. 83.
6. *Gao X., Lu F.* // Polymer. 1996. V. 37. № 2. P. 249.
7. *Видякин М.Н., Лазарева Ю.Н., Ямпольский Ю.П., Алентьев А.Ю., Лихачев Д.Ю., Русанов А.Л., Козлова О.В.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 6. С. 933.
8. *Lungu R., Hamciuc E., Bruma M., Szesztay M., Müller P., Belomoina N.M.* // Rev. Roum. Chim. 2005. V. 50. № 7–8. P. 579.
9. *Брума М., Хамчук Е., Сава И., Беломоина Н.М.* // Изв. РАН. 2004. № 9. С. 1739.
10. *Брума М., Хамчук Е., Сава И., Беломоина Н.М.* // Изв. РАН. 2004. № 9. С. 1952.
11. *Robeson L.M., Smith C.D., Langsam M.* // J. Membr. Sci. 1997. V. 132. № 1. P. 33.
12. *Cussler E.L., Hughes S.E., Ward W.J., Aris R.* // J. Membr. Sci. 1988. V. 38. № 2. P. 161.
13. *Park J.Y., Paul D.R.* // J. Membr. Sci. 1997. V. 125. № 1–2. P. 23.
14. *Yampolskii Yu., Shishatskii S., Alentiev A., Loza K.* // J. Membr. Sci. 1998. V. 149. № 2. P. 203.

15. *Коршак В.В., Кронгауз Е.С., Беломоина Н.М., Кашутина Л.Л.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 12. С. 2760.

16. *Коршак В.В., Павлова С.-С.А., Грибкова П.Н., Власова И.В., Кронгауз Е.С., Беломоина Н.М.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 93.

17. *Hamciuc C., Hamciuc E., Bruma M., Klapper M., Pakula T., Demeter A.* // Polymer. 2004. V. 42. № 14. P. 5955.

18. *Liu W., Shen J., Wang Z., Lu F., Xu M.* // Polymer. 2001. V. 42. № 17. P. 7461.

19. *Тимофеева Г.И., Кроян С.А., Ронова И.А., Павлова С.-С.А., Кронгауз Е.С., Травникова А.Н., Коршак В.В.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 60.

20. *Кронгауз Е.С.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 227.

21. *Ямпольский Ю.П., Новицкий Э.Г., Дургарьян С.Г.* // Завод. лаб. 1980. Т. 46. № 3. С. 256.

22. *Bondi A.* Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses. New York: Wiley, 1968.

23. *Аскадский А.А., Кондращенко В.И.* Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999. Т. 1.

24. *Dewar M.J.S., Zoebisch E.F., Healy E.F., Stewart J.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 13. P. 3903.

25. *Ronova I.A., Pavlova S.-S.A.* // High Perform. Polym. 1998. V. 10. № 3. P. 309.

26. *Tanaka K., Kita H., Okano M., Okamoto K.* // Polymer. 1992. V. 33. № 3. P. 585.

27. *Coleman M.R., Koros W.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 32. № 11. P. 1915.

28. *Morisato A., Ghosal K., Freeman B.D., Chern R.T., Alvarez J.C., De la Campa J.G., Lozano A.E., De Abajo J.* // J. Membr. Sci. 1995. V. 104. № 1–2. P. 231.

29. *Robeson L.M.* // J. Membr. Sci. 1991. V. 62. № 2. P. 165.

30. *Schmidhauser J.C., Longley K.L.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1989. P. 13.

Transport Properties of Polyimides Containing Phenylquinoxaline Moieties

M. N. Vidyakin[a], Yu. N. Lazareva[a], Yu. P. Yampol'skii[a], A. Yu. Alentiev[a], I. A. Ronova[b]. M. Bruma[c], E. Hamciuc[c], and R. Lungu[c]

[a] *Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

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

[c] *Institute of Macromolecular Chemistry, Romanian Academy of Sciences, Alea Gr. Ghica Voda 41A, Iasi, Moscow, 700487 Romania*

e-mail: MVidyakin@ips.ac.ru

Abstract—The gas permeability of a number of new structurally related polyimides containing phenylquinoxaline moieties was studied for the first time. The test polymers had different dianhydride units, whereas their diamine components differed in the presence of flexible ether bonds –O– in the main chain, a structure that is reflected in the effective packing of chains and, as a result, in transport parameters. The permeability, diffusion, and solubility coefficients for the gases H_2, He, O_2, N_2, CO, CO_2, and CH_4, as well as the ideal separation factors for gas pairs, were determined. The transport characteristics of polymers were compared within the given polymer series and with published data for other polymer series.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 9, с. 1712–1724

УДК 541(49+64)

ВЛИЯНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ИОННЫХ ПАР НА УСТОЙЧИВОСТЬ СТЕХИОМЕТРИЧНЫХ БЛОК-ИОНОМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ[1]

© 2007 г. Е. Ю. Крамаренко, А. Р. Хохлов

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

Поступила в редакцию 23.11.2006 г.
Принята в печать 20.02.2007 г.

Теоретически исследованы зависимости агрегационного числа и размера мицелл, образующихся в результате самоорганизации в разбавленных растворах блок-иономеров и противоположно заряженных полиэлектролитов, от степени ионизации полиионов, качества и полярности растворителя. Ядро мицелл представляет собой полиэлектролитный комплекс, корона образована гидрофильными неионными блоками блок-иономеров. Для описания полиэлектролитного комплекса предложена модель, учитывающая возможность образования ионных пар между противоположно заряженными группами на полимерных цепях. В рамках подхода Лифшица для описания полимерных глобул найдены равновесная концентрация полимера в комплексе и его поверхностное натяжение как функции степени ионизации полиэлектролитных цепей и полярности растворителя. Показано, что в сильно полярном растворителе доля ионных пар мала, и полиэлектролитный комплекс образуется в основном за счет притяжения, вызванного корреляциями зарядовой плотности в комплексе. При уменьшении полярности растворителя доля ионных пар возрастает. В мало полярном растворителе образование ионных пар, играющих роль физических сшивок между противоположно заряженными полиионами, является движущей силой комплексообразования. С ростом числа ионных пар поверхностное натяжение полиэлектролитных комплексов, образующих ядро мицелл блок-иономерных комплексов, повышается, что приводит к значительному увеличению размера мицелл.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы полимеры с ионсодержащими группами, диссоциирующими в полярных средах и способными к агрегации в неполярных средах, привлекают большое внимание специалистов благодаря их уникальным свойствам и широким возможностям практического применения. Кроме того, они являются модельными системами для изучения процессов, происходящих в живых организмах на клеточном уровне.

Одно из наиболее привлекательных свойств ионсодержащих полимеров – то, что они представляют собой сложные самоорганизующиеся системы, в которых конкуренция дальнодействующих кулоновских взаимодействий и коротко-действующих некулоновских взаимодействий может приводить к образованию агрегатов различных морфологий. Новые системы этого типа, обнаруженные недавно экспериментально, включают в себя полиэлектролитные комплексы между блок-сополимерами, содержащими по крайней мере один полиэлектролитный и один гидрофильный неионный блоки, и противоположно заряженными молекулами. Такие комплексы носят название блок-иономерных комплексов. На сегодняшний день они были получены с линейными полиэлектролитами как синтетическими [1], так и природного происхождения, такими как ДНК [2] и белки [3], другими ионными блок-сополимерами [4, 5], ПАВ [6, 7]. В качестве неионного водорастворимого блока использовался ПЭГ.

Полиэлектролитные комплексы формируются в результате кооперативных электростатических взаимодействий между противоположно заряженными компонентами [8]. Нейтрализованные мономерные звенья комплекса гидрофобны,

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-90153).

E-mail: kram@polly.phys.msu.ru (Крамаренко Елена Юльевна).

но благодаря гидрофильным блокам макромолекулы блок-сополимера растворимы в воде и в результате самоорганизации могут образовывать мицеллярные агрегаты аналогично обычным амфифильным блок-сополимерам – ядро мицелл состоит из нейтрализованных гидрофобных звеньев комплекса, а корона – из гидрофильных блоков блок-сополимера.

Согласно экспериментальным данным [1], комплексы линейных полиэлектролитов с блок-сополимерами сохраняют свойства обычных интерполиэлектролитных комплексов, в частности, их стабильность зависит от pH среды и концентрации соли кооперативным образом. Кроме того, они могут принимать участие в реакциях кооперативного ионного обмена. Уникальная способность к самоорганизации делает данные системы исключительно перспективными для практического применения. В частности, растворимость образующихся полиэлектролитных комплексов является одним из основных их преимуществ по сравнению с другими катионными системами, используемыми для направленного транспорта ДНК, которые обычно имеют тенденцию выпадать в осадок.

Термодинамический подход для теоретического описания комплексо- и мицеллообразования в разбавленных растворах диблок-сополимеров и противоположно заряженных полиэлектролитов был предложен в работе [9]. Рассчитаны распределения по концентрациям мицеллярных агрегатов данного состава в зависимости от значений концентрации блок-сополимера и заряженного гомополимера в растворе. Найдены критическая концентрация ассоциации, при которой начинается эффективное комплексообразование, и критическая концентрация мицеллообразования, при которой мицеллярная фаза является доминирующей в растворе. Получены зависимости основных параметров мицелл (агрегационного числа и заряда) от химической природы и концентрации блок-сополимера и гомополимера. Показано, что мицеллы сформированы практически полностью нейтрализованными молекулами блок-сополимеров; заряд мицелл, будучи близким к нулю во всем интервале соотношений между концентрациями противоположно заряженных групп полиионов в растворе, меняет знак при стехиометрической зарядовой композиции.

В работе [9] была использована модель, хорошо описывающая полностью ионизованные полиэлектролиты, комплексообразование между которыми происходит за счет возникновения солевых связей. Важным классом полиэлектролитов являются слабые поликислоты и полиоснования, степень ионизации которых существенно зависит от pH среды. Теоретическое описание полиэлектролитных комплексов (**ПЭК**) слабо заряженных полиэлектролитов было предложено в работе Борю и Ерухимовича [10]. В этой работе образование ионных пар не учитывалось, предполагалось, что формирование комплекса осуществляется за счет притяжения, вызванного корреляциями флуктуации плотности заряда в системе. На основе подхода, предложенного Борю и Ерухимовичем [10], в котором ПЭК описывается как полимерная глобула в рамках теории Лифшица [11, 12], в работе [13] были впервые найдены зависимости поверхностного натяжения полиэлектролитного комплекса от таких параметров системы, как степень заряженности полиэлектролитов в комплексе и качество растворителя, а также равновесные параметры блок-иономерных комплексов слабо заряженных гибкоцепных полиионов.

В настоящей работе мы предлагаем общую модель, объединяющую подходы, развитые нами ранее [9, 13], и позволяющую учесть влияние как корреляционного электростатического вклада, так и эффекта образования ионных пар на стабильность и свойства полиэлектролитных комплексов, а также проанализировать поведение ПЭК в средах различной полярности. Для этого мы описываем стехиометрический комплекс как полиэлектролитную глобулу с частичной ионной ассоциацией. Влияние ионных пар на свойства полиэлектролитных растворов было исследовано нами в работах [14, 15]. На основе разработанного подхода мы найдем плотность ПЭК в объемном приближении и его поверхностное натяжение, а также равновесное агрегационное число мицелл как функцию степени заряженности полиэлектролитов, качества и полярности растворителя.

МОДЕЛЬ И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Термодинамика мицеллообразования в разбавленных растворах блок-иономеров и противоположно заряженных линейных полиэлектролитов

Рассмотрим разбавленный раствор цепей диблок-сополимера с полиэлектролитным и неионным гидрофильным блоками и противоположно заряженных линейных полиионов. Блоки диблок-сополимера и линейного гомополимера образованы гибкоцепными макромолекулами с одинаковым характерным размером мономерного звена a. Эту величину примем за единицу длины; иными словами во всех приведенных ниже выражениях длину будем измерять в единицах a. Рассмотрим случай, когда длина отрицательно заряженного блока блок-сополимера совпадает с длиной положительно заряженных линейных цепей, и обозначим ее через N. Для простоты будем считать, что доля зарядов f на противоположно заряженных полиионах одинакова, полиионы слабо заряжены, т.е. $f \ll 1$.

Ограничимся исследованием стехиометрического раствора, в котором общее количество положительного заряда на полимерных цепях равно количеству отрицательного. В нашем случае это означает, что число M молекул блок-сополимера в растворе совпадает с числом M цепей линейного полиэлектролита.

Электростатические взаимодействия в системе приводят к тому, что противоположно заряженные полиионы образуют полиэлектролитный комплекс. При одинаковой длине полиэлектролитов и их одинаковой концентрации в растворе комплекс является стехиометричным. Благодаря наличию гидрофильного блока в растворе происходит мицеллообразование, а не коацервация. ПЭК образует ядро мицелл, окруженное короной из гидрофильных блоков.

Будем считать, что комплексообразование произошло, и в общем случае в растворе присутствуют как одиночные полностью нейтрализованные цепи блок-сополимера, так и мицеллярные агрегаты разного размера. При этом, как было отмечено в работе [9], одиночные нейтрализованные цепи блок-иономера представляют собой глобулу с хвостом: глобула образована ПЭК, а хвост состоит из гидрофильного неионного блока блок-иономера.

Плотность свободной энергии полидисперсного мицеллярного раствора, содержащего агрегаты с различным числом блок-сополимерных цепей, можно записать так:

$$F_{\text{solution}} = c_1 \ln c_1 + F_1 + \sum_{m=2}^{\infty} [c_m \ln c_m + F_m c_m] \quad (1)$$

Здесь c_1 и F_1 – концентрация одиночных цепей блок-сополимера и их внутренняя энергия соответственно, c_m – концентрация мицеллярных агрегатов из m молекул блок-сополимера и m полиэлектролитных цепей, F_m – их свободная энергия.

Из условия сохранения общего количества полимера в растворе следует, что

$$\sum_{m=1}^{\infty} 2mc_m = \Phi, \quad (2)$$

где Φ – суммарная числовая объемная доля молекул блок-сополимера и линейного полимера в растворе, т.е. отношение $2M$ к объему системы, нормированному на a^3.

Равновесное распределение агрегатов по размерам может быть получено из условия, что химические потенциалы всех идентичных молекул в различных агрегатах должны быть одинаковы:

$$\frac{\partial F_{\text{solution}}}{\partial (mc_m)} = \frac{\partial F_{\text{solution}}}{\partial c_1} \quad (3)$$

для любых m. Отсюда следует, что соотношение между концентрациями одиночных цепей и агрегатов имеет вид

$$c_m = c_1^m \exp[mF_1 - F_m] \quad (4)$$

Для расчета распределения агрегатов по размерам c_m необходимо знать выражение для свободной энергии агрегатов F_m с различным агрегационным числом. Уравнения (4) и (2) вместе с выражением для свободной энергии мицеллы F_m полностью определяют поведение системы.

Свободная энергия мицеллы

Остановимся на расчете зависимости свободной энергии мицеллы от числа m цепей блок-сополимера, входящих в ее состав. Рассмотрим случай, когда длина гидрофильного блока N_h блок-

сополимера гораздо больше длины его полиэлектролитного блока N. Тогда в растворе образуются так называемые звездообразные мицеллы, радиус R_{core} ядра которых намного меньше характерной толщины короны H. Равновесное значение агрегационного числа таких мицелл определяется балансом между поверхностной энергией ядра, способствующей образованию больших агрегатов, и энергией короны, ограничивающей их рост.

Свободная энергия мицеллы, состоящей из m цепей блок-иономера и m полиионов, записывается в виде суммы двух членов:

$$F_m = F_{corona} + F_{surf} \quad (5)$$

Здесь первое слагаемое – свободная энергия короны, образованной гидрофильными неионными блоками, а второе слагаемое – поверхностная энергия ядра мицеллы.

Для звездообразных мицелл свободная энергия короны F_{corona} может быть оценена следующим образом (см., например, работы [16, 17]):

$$F_{corona} = m^{3/2} \ln \frac{R_{core} + H}{R_{core}} \quad (6)$$

Если растворитель является θ-растворителем для гидрофильных блоков, то толщина короны $H \sim m^{1/4} N_h^{1/2}$, для случая хорошего растворителя $H \sim m^{1/5} N_h^{3/5}$.

Свободная энергия F_{surf} поверхности ядра мицеллы равна площади S_{core} поверхности ядра, образованного ПЭК, умноженной на его поверхностное натяжение σ:

$$F_{surf} = S\sigma \quad (7)$$

Площадь поверхности ядра выражается через его радиус R_{core} согласно $S = 4\pi R_{core}^2$, а $R_{core} = (3V_{core}/4\pi)^{1/3}$, где V_{core} – объем ядра. Объем ядра мицеллы, состоящей из m блок-иономерных цепей, $V_{core} = 2Nm/\phi_0$ (множитель 2 отражает тот факт, что в состав комплекса входят как положительно, так и отрицательно заряженные полиионы длины N). В результате мы получаем следующее выражение для поверхностной свободной энергии:

$$F_{surf} = (144\pi)^{1/3} \sigma \left(\frac{Nm}{\phi_0} \right)^{2/3} \quad (8)$$

Значения коэффициента поверхностного натяжения ядра и объемной доли ϕ_0 в нем определяются свойствами ПЭК. Зависимости этих величин от параметров системы (таких как степень заряженности полиионов, качество растворителя и его полярность) будут определены ниже.

Теоретическое описание ПЭК с частичным образованием ионных пар

Следуя подходу Борю и Ерухимовича, мы изучим структуру ПЭК, образующего ядро мицелл, в рамках теории глобул, развитой в работах Лифшица [11, 12].

В случае большой глобулы, радиус R_{core} которой много больше характерного размера мономерного звена a, основной вклад в свободную энергию вносит объемный член. В так называемом объемном приближении, когда поверхностной энергией глобулы пренебрегают, профиль концентрации мономерных звеньев в глобуле имеет вид ступеньки, т.е. концентрация является постоянной величиной $n = n_0 = \text{const}$. В дальнейшем вместо концентрации мы будем вести рассмотрение в терминах безразмерной величины, а именно, объемной доли полимера, которая определяется как $\phi = na^3$.

Глобула формируется за счет электростатических взаимодействий между полиэлектролитными цепями, несущими заряды противоположного знака. Плотность объемной свободной энергии глобулы (в единицах kT) определяется как сумма трех вкладов:

$$F = F_0 + F_{agg} + F_{DH} \quad (9)$$

Первое слагаемое в этом выражении соответствует свободной энергии нейтрального полимерного раствора. В рамках теории Флори–Хаггинса оно имеет вид [12, 18]

$$F_0 = (1-\phi)\ln(1-\phi) - \phi - \chi\phi^2, \quad (10)$$

где χ – параметр взаимодействия Флори–Хаггинса. Здесь учтены стерические эффекты и энергия

ван-дер-ваальсовых взаимодействий полимерных цепей. Мы считаем, что незаряженные звенья полимерных цепей положительно и отрицательно заряженного полиэлектролита одинаково взаимодействуют друг с другом и с молекулами растворителя. При записи F_0 мы пренебрегли свободной энергией трансляционного движения полимерных цепей, обратно пропорциональной длине цепей N, так как этот вклад мал при $N \gg 1$.

В случае малой концентрации полимера $\phi \ll 1$ выражение (10) представимо в виде вириального разложения [12]

$$F_0 = B\phi^2 + C\phi^3 \quad (11)$$

(B и C – второй и третий вириальные коэффициенты). Для них справедливы оценки

$$B \sim \tau = \frac{1}{2} - \chi \quad (12)$$

$$C \sim 1, \quad (13)$$

где $\tau = (T - \theta)/T$ – температурное отклонение от θ-точки. В теории Флори–Хаггинса значение параметра $\chi = 1/2$ соответствует θ-температуре.

Слагаемое F_{agg} в выражении (9) – свободная энергия, связанная с агрегацией противоположно заряженных ионов. При ее расчете будем считать, что положительно заряженные группы полимерных цепей одного типа могут образовывать ионные пары с отрицательно заряженными ионами макромолекул другого типа путем термообратимой реакции ассоциации–диссоциации

$$A^+ + C^- \rightleftharpoons A^+C^- \quad (14)$$

При этом мы пренебрегаем возможностью образования ионных пар между ионами полимерных цепей и противоионами.

Свободная энергия F_{agg}, вычисленная в общем случае ассоциации частиц разного типа в работе [14], имеет для нашей системы вид

$$F_{agg} = f\Phi[\ln(1 - p) + p/2] \quad (15)$$

В этом выражении p – доля образовавшихся ионных пар между противоположно заряженными группами полимерных цепей, которая связана с объемной долей полимера посредством соотношения

$$\frac{kf\phi}{2} = \frac{p}{(1-p)^2} \quad (16)$$

Параметр k – константа ассоциации, характеризующая реакцию (14) образования ионных пар, ее можно записать так:

$$k = k_0/a^3 \exp(-E/T) \quad (17)$$

Здесь E – энергия связи ионов в ионной паре, а префактор k_0 можно грубо оценить как объем, доступный для движения одной из частиц в ионной паре, если положение второй частицы фиксировано. В дальнейших расчетах мы полагаем, что $k_0/a^3 = 1$. Энергия связи ионов в ионных парах соответствует энергии кулоновского взаимодействия двух зарядов $\pm e$, находящихся на расстоянии a друг от друга, т.е. $E = -e^2/\epsilon a$ (мы предполагаем, что расстояние a между ионами в ионной паре порядка характерного размера мономерного звена), ϵ – диэлектрическая проницаемость среды. Соответственно

$$k = \exp(u), \quad (18)$$

где мы ввели обозначение

$$u = \frac{e^2}{\epsilon akT} \quad (19)$$

Безразмерный параметр u характеризует силу электростатических взаимодействий в среде. Для водных растворов при комнатрой температуре и характерном расстоянии между ионами порядка 0.5 нм величина u близка к единице. Однако можно ожидать, что значение диэлектрической проницаемости в ПЭК меньше, чем в воде, поскольку в нем велика объемная доля неполярного полимера. При увеличении параметра u тенденция к агрегированию ионов становится более выраженной.

Следующий вклад в свободную энергию полиэлектролитного комплекса (9) F_{DH} связан с электростатическими взаимодействиями ионов, не об-

разующих ионные пары. Мы учитываем это слагаемое в рамках теории Дебая–Хюккеля [19]:

$$F_{DH} = -\frac{2}{3}\sqrt{\pi}u^{3/2}[f\phi(1-p)]^{3/2} \quad (20)$$

Таким образом, свободная энергия ПЭК полностью определена (уравнения (9), (10), (15), (20)). Зная свободную энергию, можно вычислить химический потенциал мономерных звеньев полимерных цепей μ и осмотическое давление P^* согласно термодинамическим соотношениям $\mu = \partial F/\partial\phi$ и $P^* = \phi\partial F/\partial\phi - F$.

Равновесное значение объемной доли полимера в комплексе ϕ_0 находится из условия равенства нулю осмотического давления внутри глобулы [11, 12]:

$$P^*(\phi_0) = 0 \quad (21)$$

Поверхностные свойства глобулы определяются химическим потенциалом мономерных звеньев μ. В рамках теории глобул поверхностное натяжение большой глобулы определяется как [12]

$$\sigma = -\int_{-\infty}^{+\infty} P^*(\phi(x))dx, \quad (22)$$

где интегрирование проводится по радиусу глобулы. Внутри и снаружи глобулы давление равно нулю, оно отлично от нуля только в узком поверхностном слое глобулы толщины Δ. Для большой глобулы, когда $R_g \gg \Delta \gg a$, поверхностное натяжение может быть рассчитано по формуле [10, 12]

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{6}}\int_0^{\phi_0} \frac{A(\phi)\left(1-\phi\frac{d\mu}{d\phi}\right)e^{-\mu(\phi)/2}d\phi}{2\phi\sqrt{(1+A(\phi)/\phi)e^{-\mu(\phi_0)}-e^{-\mu(\phi)}}}, \quad (23)$$

где функция $A(\phi)$ определена как

$$A(\phi) = \int_0^{\phi}\mu(\phi')d\phi' - \phi\mu \quad (24)$$

Верхний предел интегрирования в выражении (23) ϕ_0 – равновесная объемная доля полимера в глобуле, которую находят из условия равенства нулю осмотического давления (уравнение (21)).

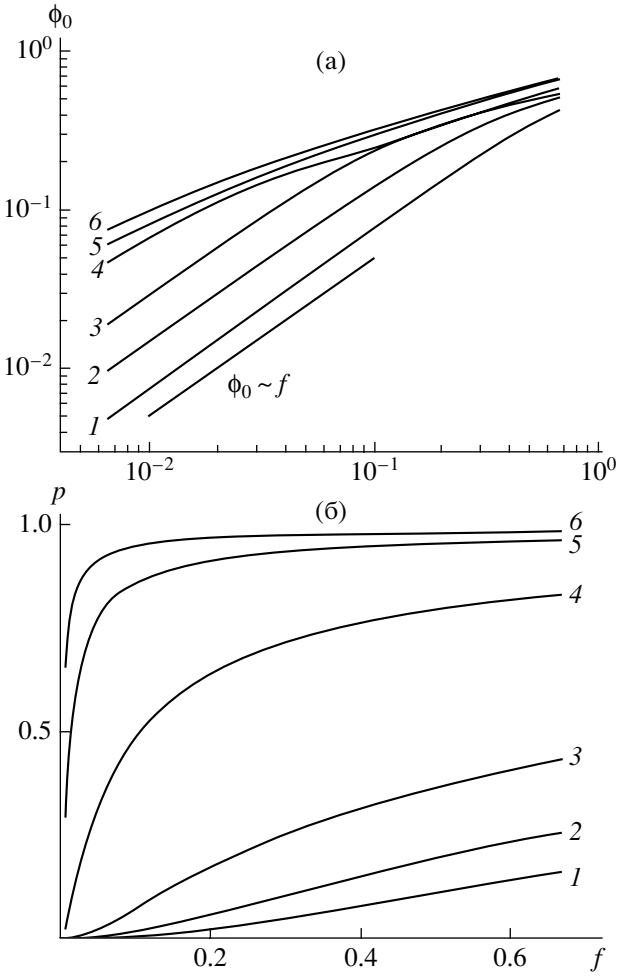


Рис. 1. Зависимости объемной доли полимера в ПЭК (а) и доли ионных пар (б) от степени заряженности полимерных цепей f для $\chi = 1/2$ и $u = 0.5$ (*1*), 1 (*2*), 2 (*3*), 5 (*4*), 8 (*5*), 10 (*6*).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства ПЭК

Остановимся сначала на основных характеристиках ПЭК, образующего ядро мицелл блок-иономерного комплекса.

На рис. 1 показаны зависимости объемной доли ϕ_0 полимера в ПЭК и доли p ионных пар от степени заряженности f полимерных цепей для различных значений параметра u в случае θ-растворителя. Функции $\phi_0(f)$ приведены в двойном логарифмическом масштабе.

Видно, что при малых значениях u ($u \sim 1$), что соответствует высоким температурам и(или) полярному растворителю, доля образующихся ионных пар близка к нулю (полиэлектролитный режим). При малых степенях заряженности макромолекул концентрация полимера в глобуле также мала. В данном случае для свободной энергии взаимодействия незаряженных звеньев можно использовать вириальное разложение и получить аналитические оценки для всех интересующих нас параметров ПЭК.

Уравнение для определения равновесного значения ϕ в глобуле в объемном приближении имеет вид

$$P^* = \phi\mu - F = B\phi^2 + 2C\phi^3 - \sqrt{\pi}u^{3/2}(f\phi)^{3/2}/3 = 0 \quad (25)$$

Это уравнение может быть проанализировано в нескольких предельных ситуациях. В хорошем растворителе, когда $B > 0$, равновесная доля полимера в комплексе определяется балансом отталкивательных парных взаимодействий (первый вклад в осмотическое давление (25)) и вызванным флуктуациями зарядовой плотности притяжением (последний член выражения (25)):

$$\phi_0^{T>\theta} \simeq \frac{\pi}{9}\frac{u^3 f^3}{B^2} \quad (26)$$

Вблизи θ-температуры, когда значение B близко к нулю, электростатическому притяжению противостоит отталкивание в тройных столкновениях. В этом случае равновесное значение ϕ определяется вторым и третьим вкладами в осмотическое давление, и

$$\phi_0^{T=\theta} \simeq \left(\frac{\pi}{36}\right)^{1/3}\frac{uf}{C^{2/3}} \quad (27)$$

На рис. 1 видно, что линейная зависимость $\phi_0(f)$ выполняется до тех пор, пока невелика доля ионных пар, и их наличием можно пренебречь. С увеличением p линейность нарушается. Интервал значений f, в котором $\phi_0 \sim f$, уменьшается с ростом параметра u.

Как можно ожидать, благодаря наличию отталкивательных взаимодействий в парных столкновениях объемная доля полимера в ПЭК меньше в условиях хорошего растворителя, чем вблизи θ-температуры, отношение $\phi_0^{T=\theta}/\phi_0^{T>\theta} \sim u^{-2}f^{-2} \ll 1$ при $u \le 1$ и $f \ll 1$.

Если качество растворителя ухудшается дальше так, что второй вириальный коэффициент становится отрицательным, и если его абсолютное значение $|B| \ll (uf)^{2/3}/\phi^{1/2}/3$, тогда электростатические взаимодействия становятся пренебрежимо малы, и плотность глобулы полностью определяется взаимодействиями Ван-дер-Ваальса, которые описаны вторым и третьим вириальными коэффициентами [12]:

$$\phi_0 \simeq \frac{|B|}{2C} \quad (28)$$

Тогда ϕ_0 не зависит от u и f.

При увеличении параметра u, т.е., в частности, при уменьшении полярности среды, растет значение константы ассоциации реакции (14), и ее равновесие смещается в сторону образования ионных пар. В этом случае возрастает роль ионных пар в формировании ПЭК.

Из рис. 1 следует, что доля ионных пар в ПЭК, действительно, повышается с увеличением u. В сильно неполярном растворителе значение p близко к единице; иными словами практически все ионы включены в ионные пары. Система находится в иономерном режиме.

Отметим, что ионные пары играют роль физических сшивок между полимерными цепями, а противоположно заряженные ионы на полимерных цепях – роль ассоциирующих групп. В работах [20–22] было показано, что присутствие ассоциирующих групп на полимерных цепях приводит к эффективному притяжению между всеми мономерными звеньями и к эффективному увеличению параметра χ. В результате данного притяжения плотность полимера в ПЭК растет. Чем больше групп, способных к ассоциации, тем больше эффективное притяжение. Поэтому объемная доля полимера в ПЭК возрастает с увеличением как u, так и f (рис. 1).

Интересно, что в отличие от монотонного характера функций $\phi_0(f)$ в зависимости объемной доли ϕ_0 полимера в ПЭК от u проявляется немонотонность. На рис. 2 показаны кривые $\phi_0(u)$ и $p(u)$ для полимерных цепей с долей ионизуемых групп $f = 0.1$ и 0.2. Результаты приведены для слу-

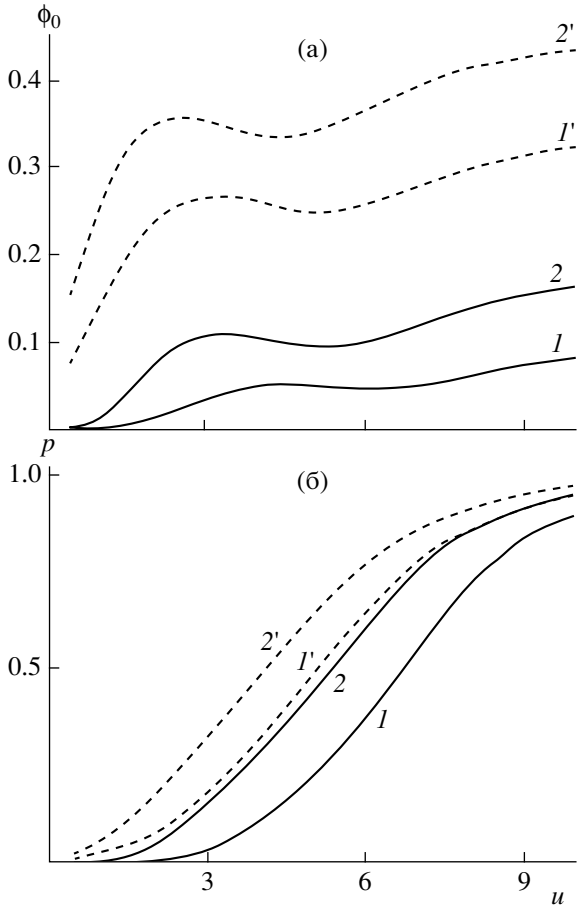


Рис. 2. Зависимости объемной доли полимера в ПЭК (а) и доли ионных пар (б) от параметра u для $\chi = 0$ (*1*, *2*) и 1/2 (*1'*, *2'*), $f = 0.1$ (*1*, *1'*) и 0.2 (*2*, *2'*).

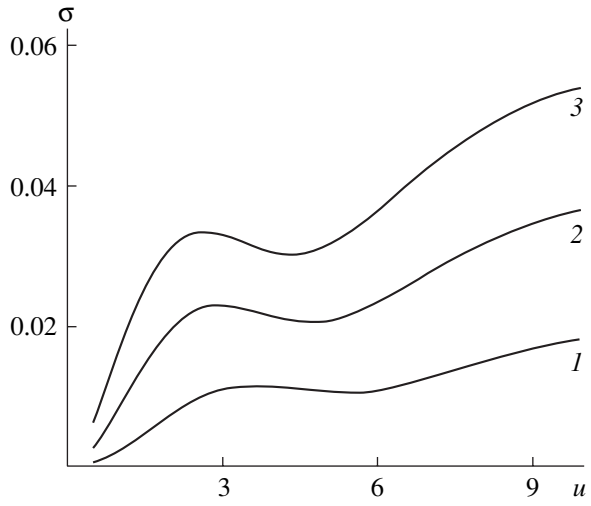


Рис. 3. Зависимости поверхностного натяжения ПЭК от параметра u для χ = 1/2 и f = 0.1 (*1*), 0.2 (*2*), 0.3 (*3*).

чаев атермического ($\chi = 0$) и θ ($\chi = 1/2$) растворителей для незаряженных звеньев полимерных цепей. Следует отметить, что характер зависимостей не изменяется при улучшении качества растворителя. Однако плотность ПЭК всегда выше в условиях θ-растворителя, поскольку в хорошем растворителе набуханию ПЭК способствуют отталкивательные взаимодействия.

Первоначальный рост ϕ_0 при малых значениях u связан с усилением электростатического притяжения за счет корреляций зарядовой плотности. В этой области значений u ($u \sim 1$) доля p ионных пар мала (рис. 2б). Однако уже при небольшом превышении значения u, равного единице, величина p становится отличной от нуля. В средах средней полярности ($u \sim 3$–5) при увеличении параметра u плотность глобулы несколько уменьшается. По-видимому, это связано с тем, что понижается доля несвязанных ионов, а значит, и вклад от их электростатического притяжения. С другой стороны, значение p еще тоже мало и, следовательно, мал вклад от ионной агрегации. Доля ионных пар, тем не менее, увеличивается с ростом u, и при достижении некоторого критического значения притяжение за счет ассоциации становится доминирующим. При больших значениях u, когда $p \sim 1$, основной вклад в притяжение вносит формирование ионных пар.

Таким образом, можно сказать, что при увеличении параметра u наблюдается переход из полиэлектролитного режима, когда ионы не образуют ионных пар, в иономерный режим, при котором большая часть ионов оказывается в связанном состоянии. Значение u определяется химической природой полиэлектролитов, формирующих ПЭК, в частности полярностью среды внутри ПЭК и расстоянием между ионами в ионных парах (см. выражение (19)). Поэтому можно ожидать, что для одних пар полиионов определяющую роль в формировании ПЭК играют корреляции зарядовой плотности, в то время как для других – образование ионных пар. Соответственно и параметры ПЭК могут существенно различаться. Кроме того, в выражение для u входит температура, варьируя которую, можно также изменять плотность ПЭК в достаточно широких пределах (см. ниже).

От того, в каком режиме находится система, существенно зависит не только объемная доля

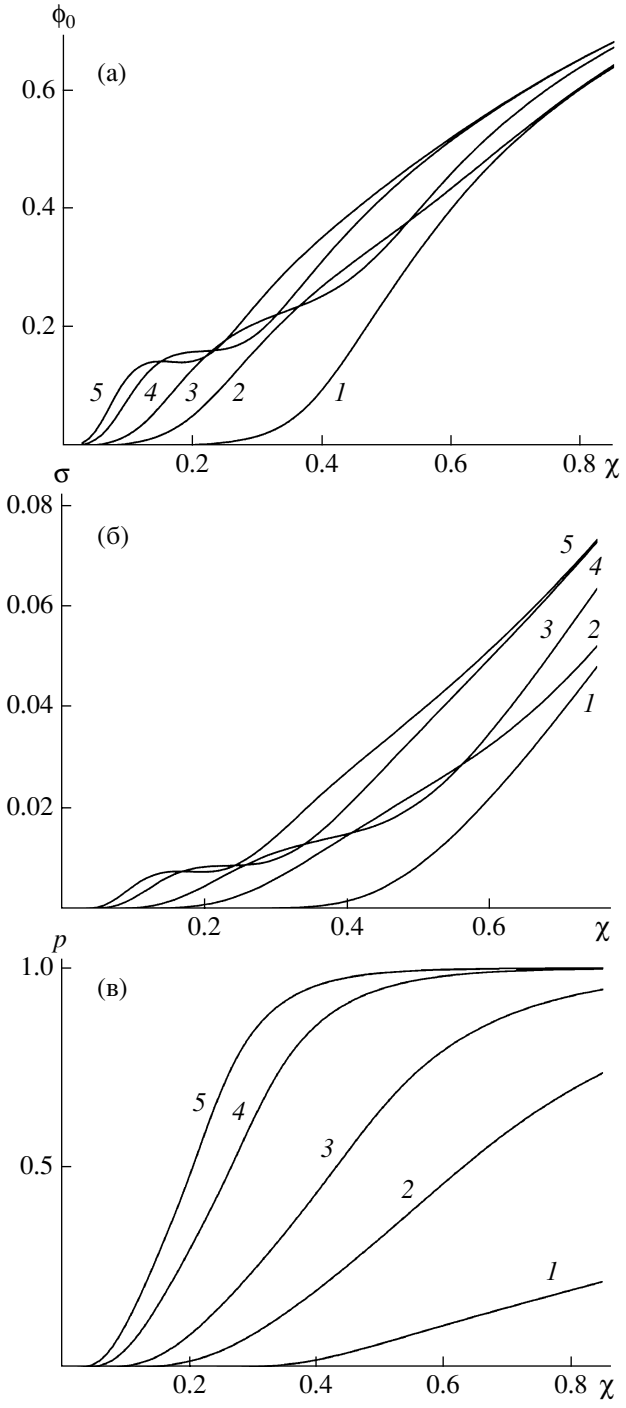


Рис. 4. Зависимости объемной доли полимера в ПЭК (а), его поверхностного натяжения (б) и доли ионных пар (в) от параметра Флори–Хаггинса χ для $f = 0.2$ и $u_\theta = 1$ (*1*), 3 (*2*), 5 (*3*), 9 (*4*), 12 (*5*).

полимера в ПЭК, но и его поверхностное натяжение.

На рис. 3 представлены результаты расчетов поверхностного натяжения ПЭК σ по формуле (23). Показаны зависимости σ от параметра u для полиэлектролитов различной степени заряженности f. Аналогично зависимостям $\phi_0(u)$ функции $\sigma(u)$ немонотонны. Начальный рост при малых u, когда доля ионных пар мала, описывается ростом электростатического притяжения Дебая–Хюккеля. В пределе $p = 0$ оценки для поверхностного натяжения ПЭК имеют следующий вид [13]:

$$\sigma \sim \begin{cases} \dfrac{(uf)^{9/2}}{B^{5/2}}, & B > 0 \\ \dfrac{(uf)^2}{C^{5/6}}, & |B| \ll \dfrac{\sqrt{\pi} u^{3/2} f^{3/2}}{3\phi_0^{1/2}} \\ \dfrac{B^2}{C^{3/2}}, & B < 0 \quad \text{и} \quad |B| \gg \dfrac{\sqrt{\pi} u^{3/2} f^{3/2}}{3\phi_0^{1/2}} \end{cases} \qquad (29)$$

Однако в средах с $u > 1$ доля ионных пар становится отличной от нуля, и оценки (29) оказываются завышенными. Характер зависимостей $\sigma(u)$ совпадает с видом кривых $\phi_0(u)$. После прогиба в области $u \sim 3$–5 коэффициент поверхностного натяжения снова монотонно увеличивается с ростом u за счет ионной ассоциации.

Равновесные параметры ПЭК (объемная доля полимера, доля ионных пар, коэффициент поверхностного натяжения) должны зависеть от температуры. Температура может оказывать существенное влияние как на параметр объемных взаимодействий Флори–Хаггинса χ, так и на силу электростатических взаимодействий в среде, характеризующуюся параметром u. Простейшая зависимость χ, описывающего в нашей модели качество растворителя для мономерных звеньев полиионов (напомним, что для простоты мы считали, что оба типа полиэлектролитов одинаково взаимодействуют с растворителем и друг с другом), такова:

$$\chi = \frac{1}{2}\frac{\theta}{T} \qquad (30)$$

Предельное значение $\chi = 0$ соответствует высоким температурам (атермическому растворителю).

Зависимость параметра u от температуры дается уравнением (19), которое можно переписать в виде

$$u = 2u_\theta \chi, \qquad (31)$$

где u_θ – значение параметра u при $T = \theta$.

Функции $\phi_0(\chi)$, σ и $p(\chi)$, рассчитанные с учетом этого уравнения для различных значений u_θ, представлены на рис. 4. Видно, что для малых u_θ плотность комплекса монотонно возрастает с ухудшением качества растворителя, как и следовало ожидать. С повышением u_θ комплексообразование начинается раньше, при меньших значениях χ, что тоже является достаточно очевидным результатом. Однако что интересно, при больших u_θ как на зависимости $\phi_0(\chi)$, так и на кривой $\sigma(\chi)$ появляется плато, отвечающее области перехода из полиэлектролитного в иономерный режим (область перегиба зависимостей $p(\chi)$). При $u_\theta > 9$ появляется немонотонность в зависимостях $\phi_0(\chi)$ и $\sigma(\phi)$, т.е. при ухудшении качества растворителя комплекс в некотором интервале значений χ набухает, а его поверхностное натяжение уменьшается.

В плохом растворителе в несильно полярных средах доля ионных пар велика, $p \longrightarrow 1$ при увеличении u, так что ПЭК представляет собой сетку, физические сшивки которой образованы ионными парами.

Следует еще раз отметить, в связи с тем, что объемная доля неполярного полимера в комплексе может быть значительной, диэлектрическая проницаемость внутри ПЭК может оказаться гораздо меньше, чем у растворителя, в частности воды. Поэтому образование ионных пар играет существенную роль в формировании ПЭК, особенно в случае сильно заряженных полиэлектролитов.

Агрегационное число звездообразных мицелл блок-иономерных комплексов

Зная объемную долю полимера в ПЭК и его поверхностное натяжение, мы можем теперь проанализировать поведение разбавленного раствора блок-иономерных мицелл.

Вдали от ККМ равновесное агрегационное число мицелл определяется из условия $d(F_m/m)/dm = 0$. Пренебрегая числовыми коэффициентами и логарифмическим фактором, получаем следующую оценку m в зависимости от параметров системы:

$$m \sim \sigma^{6/5} N^{4/5} \phi_0^{-4/5} \qquad (32)$$

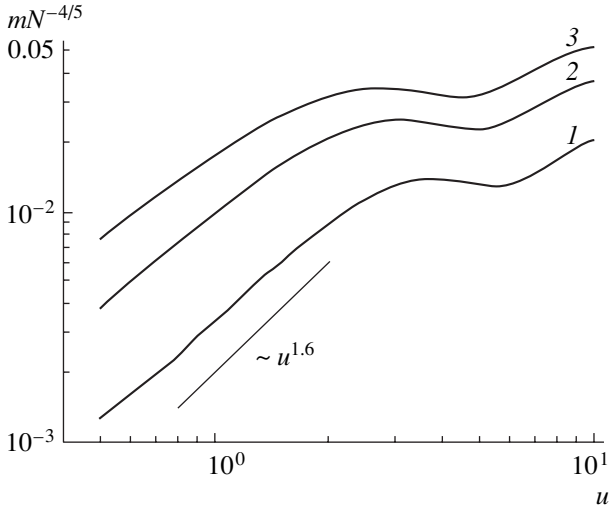


Рис. 5. Зависимости нормированного среднего агрегационного числа звездообразных мицелл $mN^{-4/5}$ от параметра u для $\chi = 0$ и $f = 0.1$ (*1*), 0.2 (*2*), 0.3 (*3*).

Для полиэлектролитного режима, который реализуется в полярном растворителе при $u \le 1$, справедливы оценки (29) для поверхностного натяжения и (26), (27), (28) для объемной доли полимера в ПЭК. Подставляя эти выражения в формулу (32), можно получить зависимости агрегационного числа мицелл от степени ионизации полиионов f и параметра u в растворителях различного качества:

$$m \sim \begin{cases} N^{4/5} u^3 f^3 B^{-7/5}, & B > 0 \\ N^{4/5} u^{8/5} f^{8/5}, & |B| \ll \dfrac{\sqrt{\pi} u^{3/2} f^{3/2}}{3\phi_0^{1/2}} \\ N^{4/5} B^{8/5}/C, & B < 0 \quad \text{и} \quad |B| \gg \dfrac{\sqrt{\pi} u^{3/2} f^{3/2}}{3\phi_0^{1/2}} \end{cases} \qquad (33)$$

В хорошем растворителе $m \sim f^3$, а вблизи θ-точки зависимость агрегационного числа от f значительно слабее: $m \sim f^{1.6}$.

Зависимости среднего агрегационного числа, отнесенного к длине полиэлектролитного блока в степени 4/5, от параметра u представлены на рис. 5. Видно, что они повторяют ход кривых $\sigma(u)$ и $\phi_0(u)$. Сохраняется немонотонность: рост при малых u за счет усиления роли электростатических взаимодействий, затем небольшой спад в области $u \sim 4$–5 и дальнейшее увеличение при больших u за счет иономерного эффекта. В полярных

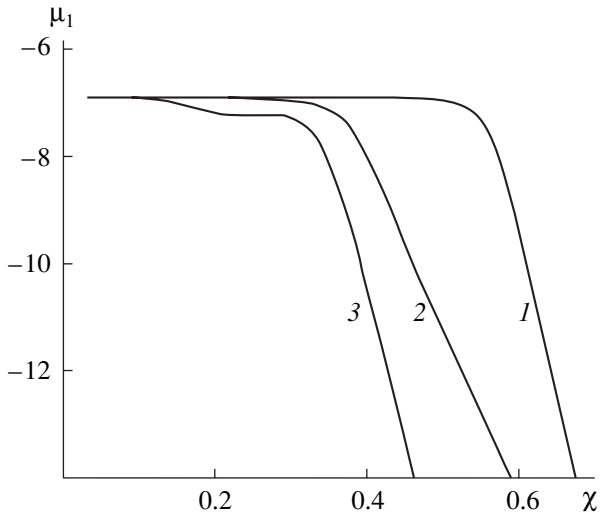


Рис. 6. Зависимости химического потенциала молекул блок-сополимера от параметра χ для $N = 500$, $\Phi = 0.001$, $f = 0.2$ и $u = 1$ (*1*), 3 (*2*), 9 (*3*).

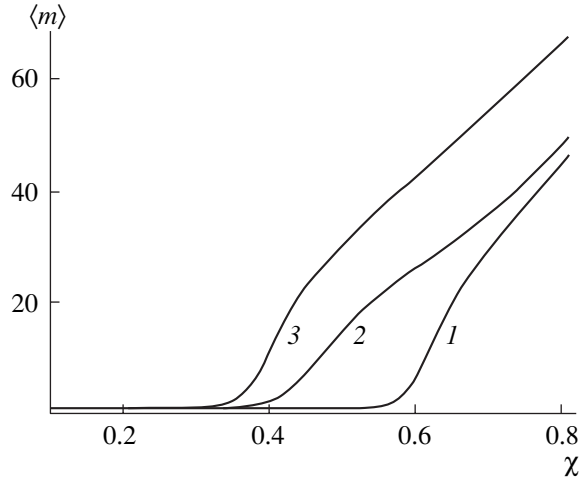


Рис. 7. Зависимости среднего агрегационного числа мицелл $\langle m \rangle$ от параметра χ для $N = 500$, $f = 0.2$ и $u = 1$ (*1*), 3 (*2*), 9 (*3*).

средах при небольших значениях параметра u зависимость агрегационного числа от u совпадает с оценкой (33), полученной для случая θ-растворителя в отсутствие ионной ассоциации.

Оценка (32) среднего агрегационного числа мицелл справедлива при концентрациях полимера, значительно превышающих ККМ. Для анализа поведения раствора вблизи ККМ необходимо характеризовать систему более подробно с помощью распределения c_m агрегатов по размерам.

На рис. 6 приведены зависимости химического потенциала одиночных молекул блок-сополимера $\mu_1 = \ln(c_1)$ от параметра χ, характеризующего качество растворителя, для различных значений параметра u_θ при фиксированной общей числовой концентрации блок-сополимера в растворе $\Phi = 0.001$. Значения химического потенциала были найдены путем решения системы уравнений (2) и (4). Расчеты проводили с учетом зависимости (31). Предельное значение μ_1 при $\chi = 0$ соответствует логарифму общей концентрации блок-сополимера в растворе Ф. Это означает, что в области предельно хорошего растворителя молекулы блок-сополимера не агрегируют и находятся в состоянии мономеров. На самом деле в этой области ПЭК вообще не образуется, при $\chi = 0$ как объемная доля полимера в комплексе ϕ_0, так и его поверхностное натяжение σ равны нулю (рис. 4). Из рис. 4 видно, что комплексообразование при $u_\theta = 9$ начинается уже при малых $\chi \sim 0.05$, однако мицеллообразования еще не происходит. В данной области полиэлектролитные блоки полностью нейтрализованы, и молекулы блок-сополимера представляют собой глобулу с хвостом: глобула образована полиэлектролитным комплексом, а хвост – гидрофильным блоком. При этом поверхностное натяжение глобулы еще мало и недостаточно для того, чтобы энергетический выигрыш от мицеллообразования превысил энтропийные потери при объединении молекул блок-сополимера в мицеллы.

О начале мицеллообразования свидетельствует резкое уменьшение химического потенциала μ_1 при ухудшении качества растворителя. Нейтрализованные молекулы блок-сополимера объединяются в мицеллы, и концентрация одиночных молекул падает. Мицеллообразование начинается тем раньше, чем выше значение параметра u. Это связано с тем, что поверхностная энергия мицелл больше для больших u.

Среднее агрегационное число мицелл в растворе может быть рассчитано по формуле

$$\langle m \rangle = \sum_{m=1}^{\infty} m c_m, \qquad (34)$$

где c_m определяется выражением (4), свободная энергия мицеллы задается уравнениями (5), (6), (8), в которые подставляются найденные выше

равновесные значения объемной доли полимера в комплексе и его поверхностного натяжения.

На рис. 7 показаны зависимости среднего значения агрегационного числа мицелл $\langle m \rangle$ от качества растворителя, а на рис. 8 приведен пример изменения концентрационного распределения мицелл для $u = 9$ и двух значений параметра χ. Видно, что при $\chi = 0.4$ среднее значение агрегационного числа равно 10, однако из распределения, представленного на рис. 8, видно, что в растворе сосуществуют мицеллы и одиночные молекулы блок-сополимера. Максимум распределения, соответствующий мицеллам, приходится на $m = 16$, однако одиночные молекулы дают существенный вклад в сумму (34), сдвигая тем самым значение среднего агрегационного числа в сторону меньших значений.

При ухудшении качества растворителя доля одиночных цепей блок-сополимера уменьшается, и мицеллярная фаза становится доминирующей. При этом из-за увеличения поверхностного натяжения ядра растет и агрегационное число мицелл.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе развита теория образования мицелл в разбавленных растворах диблок-сополимеров, макромолекулы которых состоят из заряженного и нейтрального гидрофильного блоков, при добавлении в раствор противоположно заряженных линейных цепей. Ядро мицелл сформировано полиэлектролитным комплексом линейных полиионов и заряженных блоков молекул блок-иономера и окружено короной неионных гидрофильных блоков.

В качестве первого шага мы исследуем свойства ПЭК, формирующего ядро мицелл. Для описания стехиометричного ПЭК предложена модель, учитывающая возможность образования ионных пар между противоположно заряженными ионами полимерных цепей. Показано, что в случае слабо заряженных полиэлектролитов в полярных средах комплекс между противоположно заряженными полиионами стабилизируется за счет притяжения, вызванного флуктуациями плотности заряда в системе. В противоположном случае сильных электростатических взаимодействий в системе комплексообразование сопровождается формированием ионных пар. Поскольку объемная доля полимера в ПЭК велика, следует ожидать, что диэлектрическая проницаемость ПЭК ниже, чем у такого полярного растворителя, как вода, так что процессы ионной ассоциации могут играть существенную роль в его стабилизации.

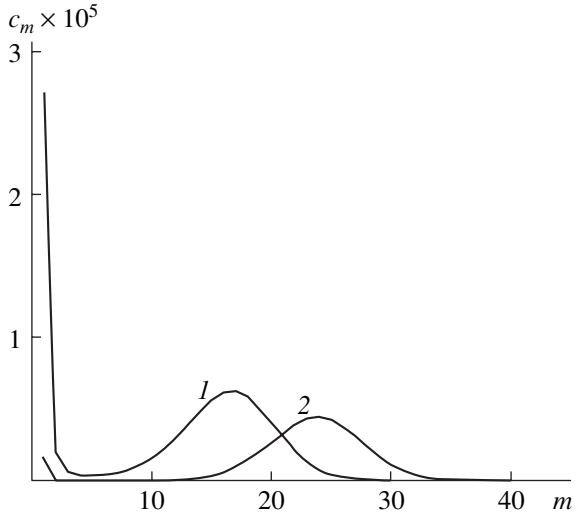


Рис. 8. Концентрационные распределения мицелл для $N = 500$, $f = 0.2$ и $\chi = 0.4$ (*1*), 0.45 (*2*).

В рамках теории полимерных глобул Лифшица найдено поверхностное натяжение ПЭК и на его основе рассчитано агрегационное число звездообразных мицелл блок-иономерного комплекса в зависимости от степени заряженности полиионов, качества и полярности растворителя. Показано, что уменьшение полярности среды и(или) уменьшение температуры приводит к увеличению агрегационного числа мицелл.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kabanov A.V., Bronich T.K., Kabanov V.A., Kui Yu, Eisenberg A.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 21. P. 6797.

2. *Kabanov A.V., Vinogradov S.V., Suzdaltseva Yu.G., Alakhov V.Yu.* // Bioconjugate Chem. 1995. V. 6. № 6. P. 639.

3. *Harada A., Kataoka K.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 2. P. 288.

4. *Harada A., Kataoka K.* // Macromolecules. 1995. V. 25. № 12. P. 4249.

5. *Gohy J.-F., Varshney S.K., Jerome R.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 10. P. 3361.

6. *Bronich T.K., Cherry T., Vinogradov S.V., Eisenberg A., Kabanov V.A., Kabanov A.V.* // Langmuir. 1998. V. 14. № 21. P. 6101.

7. *Kabanov A.V., Bronich T.K., Kabanov V.A., Yu K., Eisenberg A.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 38. P. 9941.

8. *Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1447.

9. *Kramarenko E.Yu., Khokhlov A.R., Reineker P.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. № 9. P. 4945.

10. *Borue V.Yu., Erukhimovich I.Ya.* // Macromolecules. 1990. V. 23. № 15. P. 3625.

11. *Lifshitz I.M.* // ЖЭТФ. 1968. Т. 55. С. 2408.

12. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.

13. *Kramarenko E.Yu., Khokhlov A.R., Reineker P.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. P. 194902.

14. *Kramarenko E.Yu., Erukhimovich I.Ya., Khokhlov A.R.* // Macromol. Theory Simul. 2002. V. 11. № 5. P. 462.

15. *Крамаренко Е.Ю., Ерухимович И.Я., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 9. С. 1570.

16. *Жулина Е.Б., Бирштейн Т.М.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 511.

17. *Birshtein T.M., Zhulina E.B.* // Polymer. 1989. V. 30. № 1. P. 170.

18. *Flory P.J.* Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1953.

19. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Т. V. Ч. I.

20. *Кудлай А.Н., Ерухимович И.Я.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 2. С. 282.

21. *Ермошкин А.В., Ерухимович И.Я.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 1. С. 102.

22. *Semenov A.N., Rubinstein M.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 4. P. 1373.

Effect of Formation of Ion Pairs on the Stability of Stoichiometric Block Ionomer Complexes

E. Yu. Kramarenko and A. R. Khokhlov

Faculty of Physics, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

e-mail: kram@polly.phys.msu.ru

Abstract—The dependences of the aggregation number and the size of micelles formed as a result of self-assembly in dilute solutions of block ionomers and oppositely charged polyelectrolytes on the degree of ionization of polyions, as well as on solvent quality and polarity, were theoretically analyzed. The micelle core is a polyelectrolyte complex and the corona is formed by hydrophilic nonionic blocks of the block ionomers. To describe the polyelectrolyte complex, a model that allows for the formation of ion pairs between oppositely charged groups on polymer chains was proposed. In terms of the Lifshitz approach to the description of polymer globules, the equilibrium concentration of the polymer in the complex and its surface tension as a function of the degree of ionization of polyelectrolyte chains and solvent polarity were found. It was shown that the proportion of ion pairs is small in a strongly polar complex and the polyelectrolyte complex is formed mainly as a result of attraction due to charge density correlation in the complex. As the solvent polarity increases, the proportion of ion pairs increases. In a solvent with low polarity, the formation of ion pairs that act as physical crosslinks between oppositely charged polyions is a driving force of complexation. With an increase in the number of ion pairs, the surface tension of polyelectrolyte complexes that form the micelle core of block ionomer complexes increases, thus leading to a considerable increase in the size of micelles.

Высокомолекулярные соединения
Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 9, с. 1725–1731

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ ПОЛИАНИЛИНОВ С ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

© 2007 г. В. В. Зуев

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

Поступила в редакцию 30.10.2006 г.
Принята в печать 03.05.2007 г.

Взаимодействием полианилина в форме эмиральдинового основания с соответствующими натриевыми солями ароматических производных винилкетонов с количественным выходом синтезированы полианилины, содержащие в качестве заместителей бифенил, терфенил, антрацен, карбазол и 4-*н*-гексилбензол. Полимеры охарактеризованы с помощью термогравиметрии, спектроскопии ИК и ЯМР ^{1}H. Изучены эмиссионные характеристики полимеров в растворе N-метил-2-пирролидона.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы органические электролюминесцентные материалы привлекают повышенный интерес как с научной, так и с практической точек зрения как основа полноцветных плоских дисплеев и светодиодов [1]. Химия и химические принципы играют решающую роль при создании электролюминесцентных приборов. Эти приборы строятся по следующему принципу: моно- или мультислойная органическая пленка помещается между электродами, одним из которых служит прозрачная пластина из индиево-оловянного оксида, а в качестве другого используется стеклянная пластина с напыленным металлом, обладающим низкой рабочей функцией (кальций, магний). Работа электролюминесцентного устройства включает инжекцию в органический слой дырок и электронов из оксидного индиево-оловянного и металлического электродов соответственно, транспорт введенных зарядов в органическом слое, рекомбинацию дырок и электронов в эмиссионном слое с генераций электронно-возбужденного состояния молекул, с последующим люминесцентным излучением света. Для высокоэффективной работы подобных устройств необходимо обеспечить соблюдение баланса зарядов. В принципе, мультислойные устройства позволяют лучше обеспечить решение этой проблемы, чем однослойные на основе только эмиссионного материала. Это связано с тем, что соответствующий подбор проводящего и эмиссионного материалов позволяет снизить энергетический барьер для введения зарядов с электродов в органическую рабочую зону. Кроме того, проводящий слой препятствует удалению зарядов из рабочей зоны. Поэтому для создания высокоэффективных электролюминесцентных устройств нужны не только эмиссионные, но и проводящие полимеры. Материалы для таких устройств должны, в частности, обладать [2] потенциалом ионизации и сродством к электрону, обеспечивающим высокую эффективность инжекции зарядов через границу электрод–органический слой; способностью к формированию бездефектных пленок; морфологической, термической и электрохимической стабильностью, а также высокой эмиссионной способностью. Считается общепринятым, что эффективность работы подобных

E-mail: zuev@hq.macro.ru (Зуев Вячеслав Викторович).

Таблица 1. Свойства натриевых солей аминовинилкетонов 1

Натриевая соль	Выход, %	Эмпирическая формула	ММ	Элементный анализ			ИК-спектр, $см^{-1}$ (в KBr)	Спектр ЯМР ^1H, δ, м.д. (в D_2O)
				C	H	N		
1а	80	$C_{15}H_{19}ONa$	238.18	75.64/75.10	7.98/7.30	–	2958, 2927, 2855, 1684, 1622, 1606, 1569, 1556, 1513, 1492, 1448, 1396, 1266, 1182, 1119	0.92, 1.01, 1.36, 1.75, 2.62, 7.53–7.76, 7.80
1б	81	$C_{16}H_{11}ONa$	242.26	79.33/78.60	4.58/4.05	–	2963, 2831,1680, 1602, 1454, 1360, 1270	7.53, 7.62, 8.05, 8.55
1в	80	$C_{15}H_{11}ONa$	230.25	78.24/77.70	4.81/4.30	–	2963, 2831, 1680, 1602, 1454, 1360, 1266	7.65–7.67, 7.84–8.06, 8.51–8.73
1д	83	$C_{21}H_{15}ONa$	306.24	82.36/82.10	4.90/4.70	–	2963, 2831, 1680, 1601, 1508, 1410, 1311, 1274	7.62, 7.80–7.90, 8.05–8.50
1е	75	$C_{15}H_{10}ONa$	243.17	74.09/73.90	4.12/4.00	5.76/5.60	2963, 2831, 1680, 1617, 1601, 1532, 1470, 1270	7.53, 7.62, 8.34

Примечание. Здесь и в табл. 2 в числителе вычислено, в знаменателе – найдено.

устройств ограничивается условиями инжекции зарядов [3]. Поэтому основные усилия в настоящее время сосредоточены на создании материалов путем соответствующей вариации их структуры с максимальными проводящими и транспортными свойствами. Особенностью органических материалов является удовлетворительная дырочная проводимость и низкая электронная.

Полианилин является проводящим полимером, и его проводящее состояние создается простым протонированием иминного атома азота в структуре эмеральдинового основания (при допированнии HCl проводимость достигает 200 $Ом^{-1}$ $см^{-1}$ [4]). Полианилин используют в электролюминесцентных устройствах для модификации поверхности электродов [5]. Комбинация в одном полимере свойств полианилина как проводящего полимера и люминесцентных функциональных групп позволит устранить многие проблемы создания электролюминесцентных устройств, например исключить границы межфазного раздела в органической части. С точки зрения химии эту проблему можно решить присоединением боковых люминесцентных групп на сопряженную основную цепь полианилина. Аминогруппы полианилина являются реакционноспособными и могут быть использованы для химической модификации. Требование к такого рода процессам – высокий выход (оптимально количественный) при мягких условиях за сравнительно короткое время. Представляется, что для включения люминесцентных групп в полианилин больше всего подходит реакция аминов с натриевыми солями ароматических производных винилкетонов [6]. Цель настоящей работы – синтез полианилинов, содержащих в качестве боковых групп различные ароматические фрагменты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Все растворители, реагенты, 9-ацетилантрацен и 4-*н*-гексилацетофенон (“Реахим”) перегоняли или перекристаллизовывали и сушили перед использованием. 4-Ацетилбифенил и 4-ацетилтерфенил [7], а также N-ацетилкарбазол [8] синтезировали по описанным методикам. Полианилин получали химическим окислением анилина в водном растворе с использованием $(NH_4)_2S_2O_8$ как инициатора по методу [9]. Продукт находился в солевой форме эмеральдинового основания и обладал приведенной вязкостью 1.05 дл/г (0.1 мас. % полимера в концентрированной серной кислоте при 25°C). Солевую форму переводили в основание перемешиванием в водном 0.3%-ном растворе NH_4OH в течение 24 ч. Элементный анализ подтверждает полную конверсию; содержание хлора в полимере менее 0.3%.

Таблица 2. Свойства замещенных полианилинов 2

Полимер	Эмпирическая формула	ММ	Элементный анализ			ИК-спектр, $см^{-1}$ (в KBr)	$T_{макс}$, °C	$T_{50\%}$, °C	$\lambda_{макс}$, нм	$\lambda_{возб}$, нм
			C	H	N					
Полианилин	$C_{24}H_{18}N_4$	362.41	79.54/78.95	5.01/4.92	15.45/15.25	3380, 2927, 2855, 1587, 1510, 1380, 1315, 1240, 1160, 1010, 910, 840	298	735	394	275
2а	$C_{48}H_{50}N_4$	673.79	85.57/85.10	7.48/7.30	8.31/8.00	2930, 2850, 1685, 1607, 1570, 1550, 1513, 1300, 1260, 1180, 1110	281	790	400	280
2б	$C_{52}H_{34}N_4$	714.84	87.37/87.60	4.79/4.55	7.83/7.60	2970, 2831, 1680, 1600, 1490, 1355, 1270	296	790	480	320
2в	$C_{48}H_{34}N_4$	666.80	86.46/87.10	5.14/5.30	9.00/9.15	2970, 2831, 1680, 1600, 1490, 1355, 1270, 1454, 1360, 1266	305	790	480	320
2г	$C_{60}H_{42}N_4$	818.97	88.00/88.70	5.17/4.90	6.84/6.98	2970, 2831, 1680, 1600, 1490, 1355, 1270	313	790	500	345
2д	$C_{48}H_{32}N_4$	692.78	83.22/83.90	4.66/4.11	12.12/12.60	2970, 2831, 1680, 1600, 1490, 1355, 1270	290	790	520	360

Примечание. $T_{макс}$ – температура максимума на кривой ДТА; $T_{50\%}$ – температура 50%-ной потери массы. $\lambda_{возб}$ и $\lambda_{макс}$ – длина волны возбуждения и максимума флуоресценции соответственно.

Синтез натриевых солей ароматических производных винилкетонов (1)

Натриевая соль винилкето-(4-*н*-гексил)фенила (1а). К взвеси 15.5 г (0.67 моля) натриевой проволоки в 500 мл абсолютного диэтилового эфира при интенсивном перемешивании медленно прикапывали смесь 52 г (0.7 моля) этилформиата и 143 г (0.7 моля) 4-*н*-гексилацетофенона. После окончания прикапывания взвесь перемешивали еще 2 ч, после чего выпавшую соль 1а в виде желтого осадка отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и сушили. Выход 190 г (80%). Прочие натриевые соли синтезировали аналогичным способом. Их свойства приведены в табл. 1.

Синтез полианилинов с боковыми ароматическими группами (2)

0.1 моля соответствующей натриевой соли 1 растворяли в 300 мл воды и к этому раствору добавляли порошок полианилина в форме эмеральдина (0.05 моля). Смесь перемешивали сутки, после чего полимер отфильтровали, дважды промывали горячей водой и сушили. Свойства синтезированных полимеров 2 приведены в табл. 2.

Характеризация полимеров

Спектры ЯМР ^1H снимали на спектрометре "Bruker MSL 400", ИК-спектры – на приборе "Bruker IFS 88", УФ-спектры – на спектрофотометре "Specord M-40", фотолюминесценцию образцов изучали на приборе PTI (Канада). Термогравиметрические измерения выполняли на приборе "Паулик–Паулик–Эрдеи" (Венгрия); для этого образец массой 50 мг нагревали при скорости 10 К/мин до 800°C на воздухе.

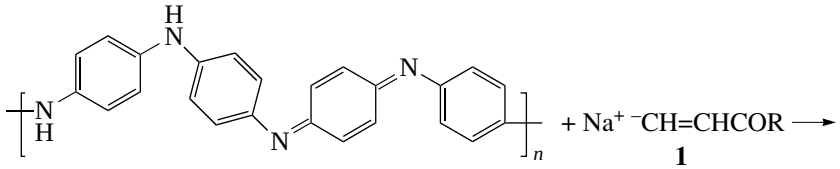
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ацетильная группа является одним из наиболее распространенных синтонов в органической химии. При этом она может быть легко введена в разнообразные ароматические и гетероароматические соединения. Превращение ацетильных производных в соответствующие натриевые соли винилкетонов [10] в результате взаимодействия с натрием и этилформиатом протекает легко и с высоким выходом (табл. 1).

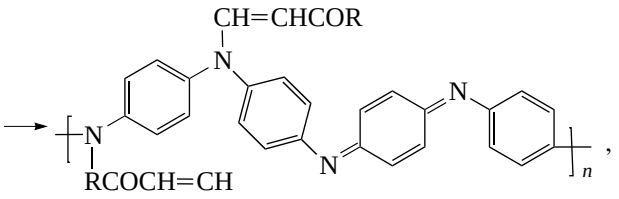
Реакция натриевых солей ароматических производных винилкетов 1 с ароматическими аминами хорошо известна и происходит с выходом,

близким к количественному [6]. Эта реакция применялась для синтеза различных жидкокристаллических соединений [11].

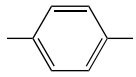
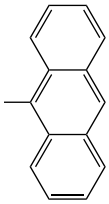
Реакция образования полианилинов с боковыми ароматическими группами представлена ниже.

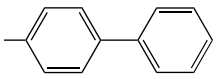
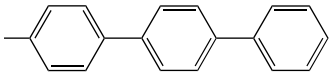


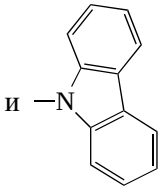
1



2

где R =  (а),  (б),

 (в),  (г)

и  (д).

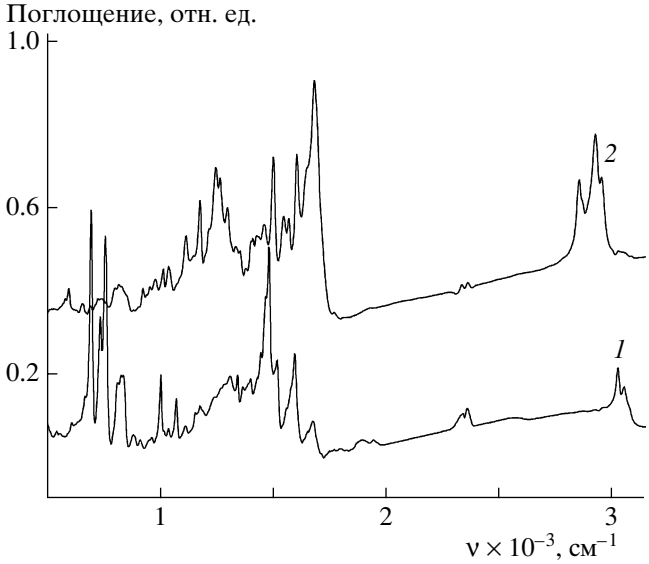


Рис. 1. ИК-спектры исходного полианилина (*1*) и полимера 2а (*2*).

Выбор заместителей определялся либо их высокими фотолюминесцентными свойствами (бифенил, терфенил, антрацен), комбинацией оптических, электронных и электрохимических свойств (карбазол [12]), либо возможностью спектрального наблюдения за реакцией, как в случае 4-*н*-гексилфенила благодаря наличию алифатических групп. Кроме того, последний заместитель обеспечивает растворимость получающегося полимера в обычных органических растворителях. Спектры ЯМР ^{1}H и ИК полимера 2а (рис. 1 и 2) показывают отсутствие дефектов в полимере и вместе с элементным анализом (табл. 2) подтверждают количественное присоединение заместителей по аминогруппе. Спектры ЯМР ^{1}H других полимеров 2 носят сложный характер из-за перекрывания сигналов в ароматической области. Схожая ситуация наблюдается и в УФ-спектрах, так как полосы поглощения заместителей перекрываются с поглощением основной цепи полимера. Тем не менее комбинация указанных спектров с элементным анализом (табл. 2), ИК-спектрами и сравнение с результатами для полимера 2а позволяют надежно подтвердить структуру полимеров 2.

Полианилин в форме эмеральдинового основания трудно растворим [13], что связано с образованием межцепных водородных связей, которые образуются между аминогруппами, выступающими в качестве донора, и иминогруппами соседней цепи, действующими как акцепторы. Это приводит к тому, что эмеральдиновое осно-

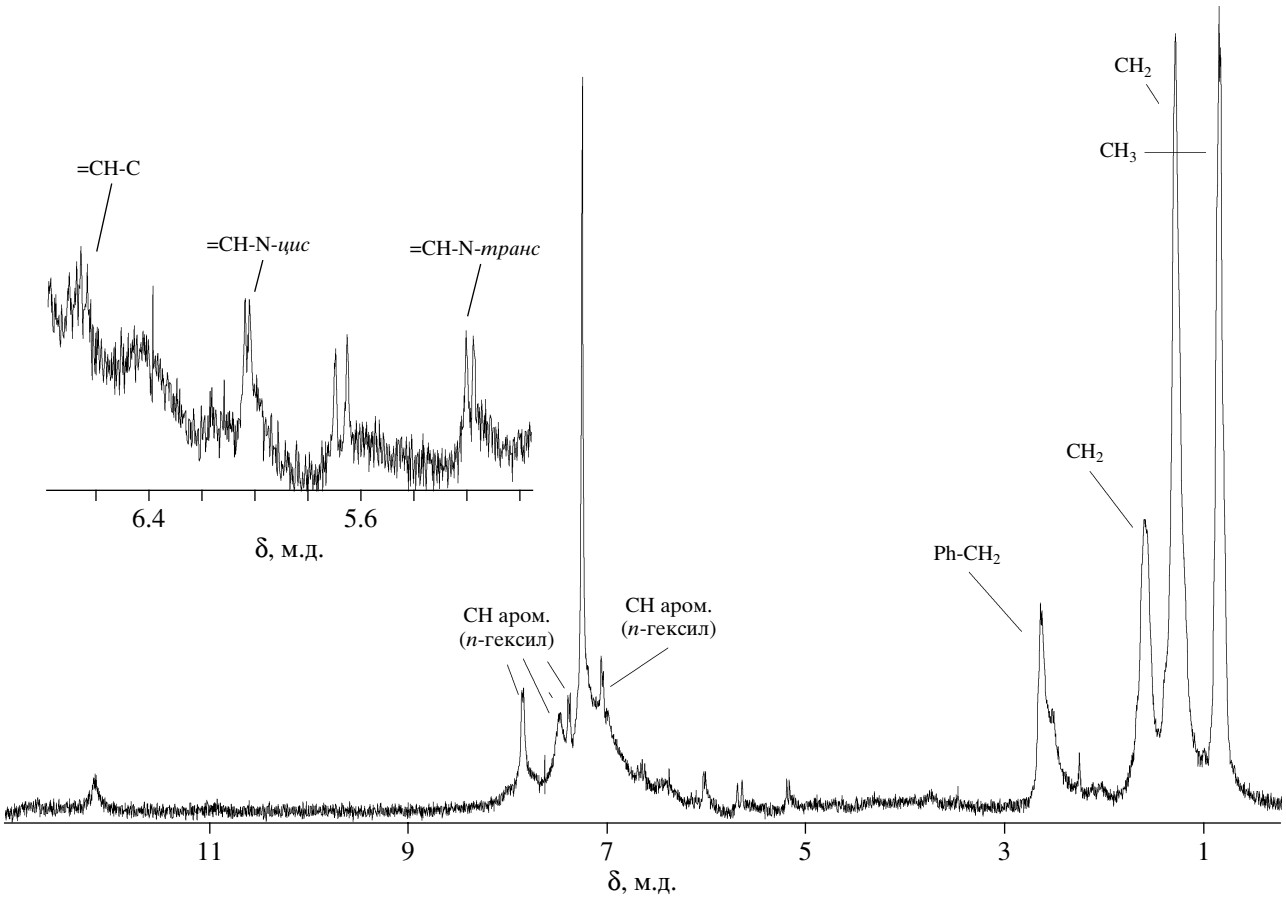


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{1}H полимера 2а в растворе хлороформа-d.

вание растворяется только в таких растворителях, которые могут заместить существующие межцепные водородные связи на вновь образуемые связи полимер–растворитель. Такими растворителями являются N-метил-2-пирролидон, ДМАА, гексаметилфосфорамид. Полимеры 2 также хорошо растворимы в указанных растворителях, а полимер 2а кроме того и в хлорированных, таких как хлороформ, дихлорэтан.

Растворы эмеральдинового основания в однокомпонентных растворителях неустойчивы и склонны к образованию геля [13]. Напротив, растворы полимеров 2 даже при высоких концентрациях устойчивы (при выдерживании до полугода). Это является следствием того, что замещение водорода у аминогрупп препятствует формированию межцепных водородных связей и является еще одним подтверждением высокой степени замещения в полимерах 2.

Термическое поведение полимеров 2 было исследовано методом ТГА, результаты суммированы в табл. 2. Известно, что полианилин обладает хорошей термостабильностью до 300°C [13]. Из кривых ТГА (обычной и дифференциальной) следует, что основной процесс термодеструкции одинаков в случае полианилина и полимеров 2, хотя для последних он смещается в сторону меньших температур на 15–20°C (табл. 2). В то же время температура 50%-ной потери массы для всех полимеров 2, включая и 2а с алифатическими заместителями, возрастает на 50–70°C. Таким образом, введение заместителей в бензоидную часть полианилина не изменяет механизма термодеструкции, а заместители прочно удерживаются в структуре полимера.

В УФ-спектре раствора эмеральдинового основания в N-метил-2-пирролидоне присутствуют две полосы: первая (при 320 нм) обычно связыва-

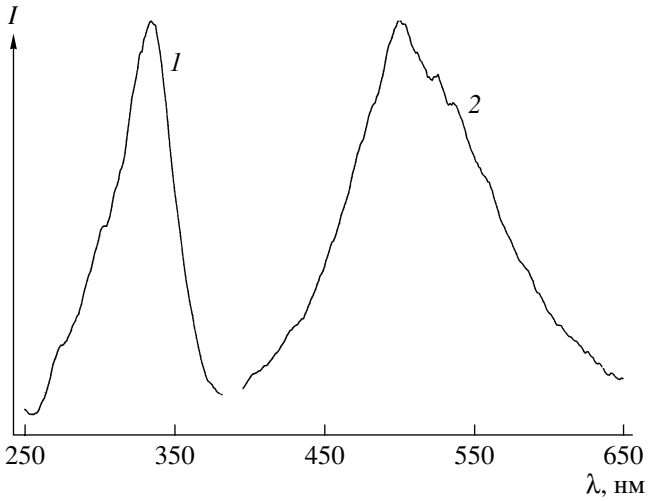


Рис. 3. Спектры возбуждения (*1*) и фотолюминесценции (*2*) полимера 2г в растворе N-метил-2-пирролидона.

ется с π-π*-переходом в бензоидных фрагментах тетрамерного повторяющегося звена полианилина и вторая (при 630 нм), приписываемая экситонному типу электронного перехода между верхней занятой орбиталью бензоидного кольца и нижней свободной орбиталью хиноидного [14]. Фотолюминесцентный спектр полианилина имеет $\lambda_{макс}$ = = 394 нм (при возбуждении λ = 275 нм). При возбуждении светом с длиной волны более 500 нм свечения не наблюдается. Показано, что свет излучается от субъединиц в восстановленной форме (бензоидные кольца), тогда как хиноидные фрагменты не участвуют в этом процессе [15]. Спектры возбуждения и фотолюминесценции полимера 2г в растворе N-метил-2-пирролидона показаны на рис. 3. Положение максимума означает, что эмиссия, вероятно, связана с фрагментами терфенила. В то же время следует отметить, что так как люминесценция незамещенного терфенила в растворе имеет максимум при 345 нм [16], наблюдаемая люминесценция полимера 2г свидетельствует либо о наличии сопряжения между фрагментами терфенила и полимерной основы, либо каком-то ином механизме переноса энергии от заместителя на полимерную основу. У других полимеров 2 сходные эмиссионные характеристики (табл. 2). Растворы полимеров 2 при возбуждении люминесцируют зеленым светом.

Разработанный метод введения в полианилин различных заместителей позволяет использовать его как платформу для многообразных химических превращений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kulkarni A.P., Tonzola C.J., Babel A., Jenekhe S.A.* // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 21. P. 4556.
2. *Shirota Y.* // J. Mater.Chem. 2000. V. 10. № 1. P. 1.
3. *Veinot J.G.C., Marks T.J.* // Acc. Chem. Res. 2005. V. 38. № 3. P. 632.
4. *Negi Y.S., Adhyapak P.V.* // J. Macromol. Sci., Polym. Rev. 2002. V. 42. № 1. P. 35.
5. *Appleyard S.F.J., Day S.R., Pickford R.D., Willis M.R.* // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. № 1. P. 169.
6. *Фрейманис Я.Ф.* Химия енаминокетонов, енаминоиминов, енаминотионов. Рига: Зинатне, 1974.
7. *Byron J.D., Gray G.W., Wilson R.C.* // J. Chem. Soc. C. 1966. № 4. P. 840.
8. *Meitzner E.* // J. Am. Chem. Soc. 1935. V. 57. № 16. P. 2347.
9. *CaoY., Andreatta A., Heeger A.J., Smith P.* // Polymer. 1989. V. 30. № 14. P. 2305.
10. *Benary E.* // Ber. 1924. B. 57. № 3. S. 828.
11. *Zuev V.V.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1997. V. 304. P. 25.
12. *Morin J.-F., Leclerc M., Ades D., Siove A.* // Macromol. Rapid Commun. 2005. V. 26. № 10. P. 761.
13. *Kang E.T., Neoh K.G., Tan K.L.* // Prog. Polym. Sci. 1998. V. 23. № 1. P. 277.
14. *Pron A., Rannou P.* // Prog. Polym. Sci. 2002. V. 27. № 1. P. 135.
15. *Chen S.-A., Chuang K.-R., Chao K.-I., Lee T.-S.* // Synth. Met. 1996. V. 82. № 3. P. 207.
16. *Berlman I.A.* Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules. New York: Acad. Press, 1965. P. 138.

Synthesis of Polyanilines with Polyaromatic Substituents

V. V. Zuev

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia
e-mail: zuev@hq.macro.ru

Abstract—Polyanilines containing diphenyl, terphenyl, anthracene, carbazole, and 4-*n*-hexylbenzene have been prepared through the interaction of polyanilines in the form of the emeraldine base with corresponding sodium salts of aromatic derivatives of vinyl ketones. The polymers have been characterized by thermogravimetry, IR spectroscopy, and ^{1}H NMR measurements. The emission characteristics of the polymers in N-methyl-2-pyrrolidone solution have been studied.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 9, с. 1732–1734

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ НА ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

© 2007 г. Е. Б. Барматов*, М. В. Барматова**

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

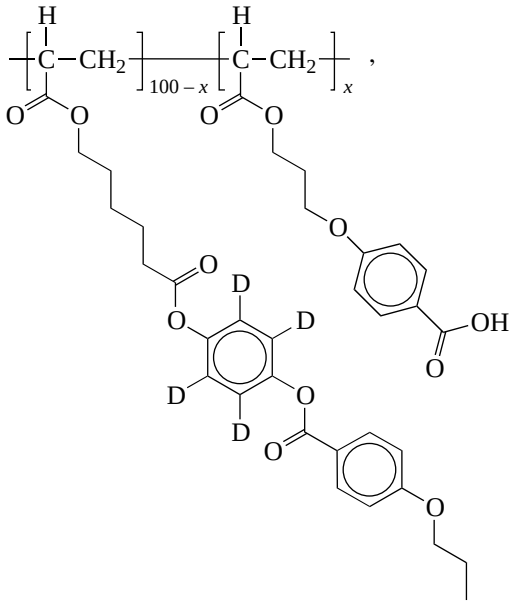
***Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук 630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5*

Поступила в редакцию 10.01.2007 г.
Принята в печать 02.05.2007 г.

Методом спектроскопии ЯМР ^{2}H исследовано ориентационное поведение в магнитном поле гребнеобразных нематических ЖК-сополимеров (4-{[6-(акрилоилокси)гексаноил]окси}фенил-4-пропоксибензоат)со(4-(6-акрилоилоксипропил-1-окси)бензойная кислота). Увеличение содержания карбоксильных групп в составе сополимера приводит к заметному росту параметра ориентационного порядка S_{zz}.

Функционализованные ЖК-полимеры – новый класс полимерных материалов, в которых водородные связи являются важным фактором, определяющим формирование, структуру, термодинамическую стабильность мезофазы, а также молекулярную подвижность и механические свойства полимеров. В настоящей работе впервые обнаружено, что водородные связи также значительно влияют на ориентационный порядок нематических функционализованных ЖК-полимеров.

Цель работы – исследование методом спектроскопии ЯМР ^{2}H влияния содержания функциональных карбоксильных групп на параметр ориентационного порядка гребнеобразных ЖК-сополимеров.



П-*x*

где x = 0, 14, 32, 46, 62, 80, 90 мол. %.

Объектами исследования служили нематический ЖК-сополимер П-*x*, содержащий мезогенные группы, ответственные за формирование нематической фазы, и функциональные звенья производных алкилоксибензойной кислоты, способные к образованию водородных связей.

E-mail: barmatov@genebee.msu.su, ebarmatov@slb.com (Барматов Евгений Борисович).

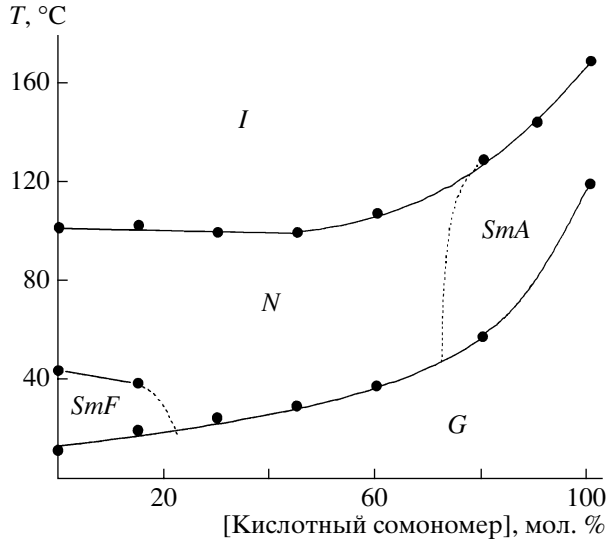


Рис. 1. Фазовое поведение ЖК-сополимеров П-*x*.

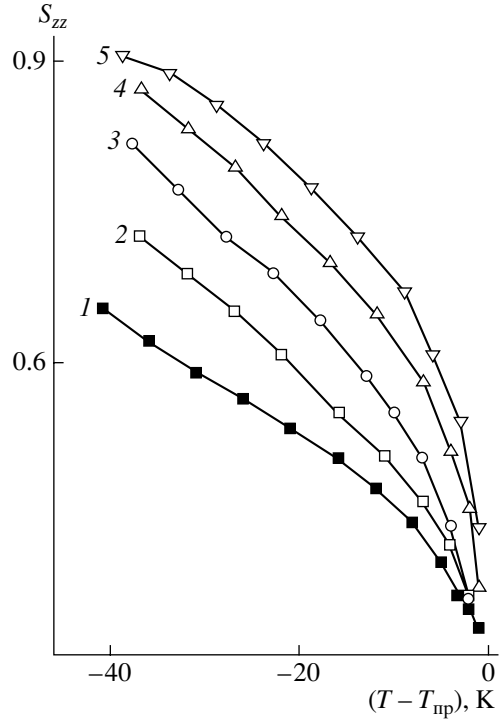


Рис. 2. Температурная зависимость параметра порядка S_{zz} для ЖК- сополимеров П-0 (*1*), П-14 (*2*), П-32 (*3*), П-46 (*4*) и П-62 (*5*).

Для синтеза мономера [1], содержащего селективно дейтерированное ароматическое кольцо, использовали гидрохинон-d_4. Степень дейтерирования мономера составила 98.0 ± 0.2%. Сополимеры П-*x* синтезировали методом радикальной полимеризации мономеров в абсолютном свежеперегнанном ТГФ; инициатор ДАК (2 мас. %). Полученные сополимеры многократно высаждали из разбавленного (1%) раствора в ТГФ гексаном для удаления остатков мономера, а также олигомеров. Величины ММ полученных полимеров, по данным ГПХ, составили (7–9) × 10^3. Состав сополимеров определяли методом ЯМР и элементного анализа. Спектры ЯМР ^{2}H регистрировали на ЯМР-спектрометре MSL-500 фирмы "Bruker" на частоте 76.75 мГц, используя метод, детально описанный в работах [2, 3]. Ориентацию ЖК-полимеров создавали, медленно (1 К/мин) охлаждая образец из изотропного расплава в ЖК-фазу в магнитном поле ЯМР-спектрометра (H = = 11.7 Тл).

Согласно данным оптической поляризационной микроскопии, микрокалориметрии, рентгеноструктурного анализа, а также метода упругих переходов Фредерикса в магнитном поле [4, 5], сополимеры П-14–П-62 образуют нематическую фазу с температурой просветления $T_{пр}$, изменяющейся в интервале 102–107°C. Фазовое поведение сополимеров П-*x* представлено на рис. 1. Изменение концентрации кислотного сомономера значительно влияет на $T_{пр}$, а также на структуру ЖК-фаз. Введение в состав сополимеров кислотного фрагмента сопровождается разрушением *SmF*-фазы, характерной для пропоксифенилбензоатного гомополимера, и образованием нематической фазы. Указанные сополимеры образуют мраморную текстуру; теплота плавления составляет 0.9–1.2 Дж/г. Сополимеры П-80 и П-90 образуют *SmA*-фазу, свойственную кислотному сомономеру.

На рис. 2 приведены температурные зависимости параметра порядка S_{zz} для функционализованных ЖК-полимеров П-*x* с разным содержанием карбоксильных групп, полученные из анализа квадрупольного расщепления спектров ЯМР ^{2}H. Независимо от состава сополимеров, зависимость $S_{zz} = f(T)$ имеет однотипный характер. Переход изотропный расплав–нематическая фаза сопровождается скачком параметра порядка. Величина S_{zz} в точке перехода составляет 0.3–0.4. Понижение температуры приводит к росту параметра порядка.

Увеличение содержания мономерных звеньев функционального мономера сопровождается заметным ростом параметра порядка S_{zz}. Например,

при приведенной температуре $(T - T_{пр}) = -39°C$ параметр порядка S_{zz} линейно изменяется от 0.64 до 0.90 при переходе от полимера П-0 к сополимеру П-62. Такие рекордно высокие значения параметра порядка зачастую недостижимы даже для низкомолекулярных жидких кристаллов.

Обнаруженная закономерность является результатом высокой упорядоченности нематической фазы функционализованного ЖК-сополимера П-*x*, вызванной реализацией сетки водородных связей двух типов: межмолекулярных – между карбоксильными группами, принадлежащими соседним макромолекулам, и внутримолекулярных, образующихся между кислотной группой и сложноэфирной группой мезогенного мономера [4].

Авторы выражают признательность проф. S. Grande за помощь в проведении ЯМР-измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Барматов Е.Б., Тао Юнцзе, Колбина Г.Ф., Штенникова И.Н., Ахмедов Н., Козловский М.В., Шибаев В.П.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 1. С. 5.

2. *Barmatov E., Chiezzi L., Pizzanelli S., Veracini C.A.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 8. P. 3076.

3. *Barmatov E.B.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. № 12. P. 2044.

4. *Filippov A.P., Andreeva L.N., Barmatov E.B., Barmatova M.V., Kremer F., Shibaev V.P.* // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. № 17. P. 2591.

5. *Андропов В.В., Барматов Е.Б., Шибаев В.П., Филиппов А.П.* // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 43. № 10. С. 1760.

Effect of Hydrogen Bonds on Orientational Order in Liquid-Crystalline Polymers

E. B. Barmatov[a] and M. V. Barmatova[b]

[a] Faculty of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

[b] Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Division, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Lavrent'eva 5, Novosibirsk, 630090 Novosibirsk, Russia

e-mail: barmatov@genebee.msu.su; ebarmatov@slb.com

Abstract—The orientational behavior of nematic LC copolymers (4-{[6-(acryloyloxy)hexanoyl]oxy}phenyl-4-propoxybenzoate)-*co*-(4-(6-acryloyloxypropyl-1-oxy)benzoic acid) in the magnetic field has been studied by ^{2}H NMR spectroscopy. An increase in the content of carboxyl groups in the copolymer leads to an appreciable growth of the orientational order parameter S_{zz}.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 9, с. 1735–1740

УДК 541(64+515):547.538.14

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ РЯДА ДИГИДРОИМИДАЗОЛА[1]

© 2007 г. М. А. Лазарев*, И. А. Кирилюк, И. А. Григорьев**, Д. Ф. Гришин***

**Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского*

603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

***Новосибирский институт органической химии Сибирского отделения Российской академии наук*

630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 9

Поступила в редакцию 01.02.2007 г.
Принята в печать 23.04.2007 г.

В качестве регуляторов роста цепи при радикальной полимеризации стирола использованы 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-2,5-дигидроимидазол-1-оксил и 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-2,5-ди-гидроимидазол-3-оксид-1-оксил. Установлено, что соединения дигидроимидазольного ряда являются новыми агентами "живой" полимеризации и позволяют получать полимеры с относительно низкими значениями полидисперсности (1.2–1.3) и заданной молекулярной массой.

В последние годы в синтетической химии макромолекул активно развивается новое научное направление – полимеризация в режиме "живых цепей" [1–4]. Наиболее часто в качестве регуляторов роста цепи в процессах этого типа применяют стабильные нитроксильные радикалы ТЕМПО и его производные.

Ключевой стадией "живой" полимеризации является обратимое присоединение радикала роста к нитроксильному радикалу:

$$R^{\bullet} + T^{\bullet} \underset{k_d}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} R\text{–}T \qquad K_p = k_d/k_a \qquad (1)$$

($R^{\bullet}$ – радикал роста, $T^{\bullet}$ – нитроксильный радикал, R–T – алкоксиамин, k_a, k_d – константы скоростей реакций акцептирования и диссоциации соответственно).

Для осуществления контроля роста цепи в условиях радикального инициирования константа равновесия данной реакции K_p должна находиться в интервале 10^{-7}–10^{-11} [5], поскольку именно в этом случае возможно подавление бимолекулярного обрыва цепи, приводящего к автоускорению полимеризации и, как следствие, значительному повышению полидисперсности образующихся полимеров.

При полимеризации стирола и его гомологов в присутствии нитроксилов ряда ТЕМПО удается получать высокомолекулярные соединения с достаточно низкими коэффициентами полидисперсности 1.2–1.5 [1–4]. Существенными недостатками такого подхода к управлению ростом полимерной цепи являются низкая скорость процесса, относительно высокие температуры, при которых возможен эффективный синтез макромолекул (120–140°C), ограниченный круг мономеров (как правило, стирол и его аналоги), а в ряде случаев и увеличение коэффициентов полидисперсности образцов на высоких степенях превращения (более 50%).

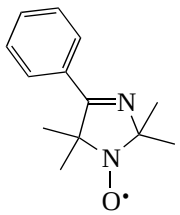
Перечисленные факторы обусловливают поиск новых, более эффективных регуляторов полимеризации. В частности, в работах [6–8] отмечено, что введение пространственно затрудненных групп в α-положение к нитроксильной группе в ряде случаев позволяет понизить температурный интервал контролируемого синтеза макромолекул до 60–100°C. Оригинальный способ проведения полимеризации в режиме "живых" цепей, связанный с генерированием нитроксильных радикалов – регуляторов роста цепи не-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32668).

E-mail: grishin@ichem.unn.ru (Гришин Дмитрий Федорович).

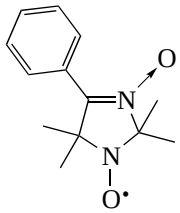
посредственно в ходе процесса полимеризации (in situ) через спиновый захват нитроном радикала растущей цепи или инициатора, предложен в работах [3, 8, 9]. Применяя этот способ, удалось понизить температуру контролируемого синтеза макромолекул до 50–70°C и расширить круг мономеров, способных к полимеризации по схеме обратимого ингибирования (уравнение (1)). В свете изложенного выше поиск новых эффективных регуляторов роста цепи, в том числе образующихся in situ, является актуальной и перспективной задачей синтетической химии полимеров.

Нами были изучены особенности радикальной полимеризации стирола в присутствии ряда пространственно затрудненных азотсодержащих пятичленных гетероциклических соединений: 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-2,5-дигидроимидазол-1-оксил



(**N-1**)

и 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-2,5-дигидроимидазол-3-оксид-1-оксил



(**N-2**)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нитроксильный радикал N-1 получали по методикам, приведенным в работе [10], радикал N-2 – по усовершенствованной методике [11]. Мономеры и растворители очищали стандартными способами [12, 13]. В качестве инициаторов использовали пероксид бензоила, дициклопероксидикарбоната (**ЦПК**) и ДАК, которые очищали по известным методикам [13]. Полимеризацию проводили в запаянных стеклянных ампулах, предварительно дегазированных трехкратным перемораживанием в вакууме. Ампулы выдерживали в термостате с определенной температурой (±1°C), после чего выделяли полимер, который очищали от органических примесей двукратным переосаждением из раствора в хлороформе в изопропиловый спирт и сушили в вакууме до постоянной массы. Выход полимера определяли весовым методом.

Анализ молекулярно-массовых характеристик полимеров [14] выполняли на жидкостном хроматографе "KNAUER", снабженном гель-проникающей колонкой Phenomenex Linear (2) – 300 × 7.8 мм, феногель, 10 мкм. Элюентом служил хлороформ, температура колонки 25.0 ± 0.1°C. Калибровку колонки осуществляли с помощью ПС-стандартов с $M = (2.9 \times 10^3)$–(1.2×10^6).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения N-1 и N-2 содержат в своем составе пространственно затрудненный пятичленный гетероцикл и нитроксильную группу. Кроме того, реагент N-2 включает также нитронную группу, которая потенциально способна захватывать радикалы, образующиеся из инициатора, или растущие макрорадикалы [15]. Такая реакция может приводить к образованию в системе нитроксильных бирадикалов. Сравнительный анализ активности моно- и бирадикалов аналогичного строения в процессах роста полимерной цепи представляет несомненный интерес.

Полимеризацию стирола в присутствии добавок N-1 и N-2 изучали в широком температурном диапазоне (табл. 1). Как видно из табл. 1, нитроксильные радикалы N-1 и N-2 оказывают ингибирующее влияние на синтез ПС, и при $T > 70$°C полимеризация практически не наблюдается, что может быть связано с необратимым взаимодействием радикалов N-1 и N-2 (>N–O$^\bullet$) с радикалами инициатора ($R_i^\bullet$):

$$>N–O^\bullet + R_i^\bullet \longrightarrow >N–O–R_i \qquad (2)$$

и хорошо согласуется с известными данными по полимеризации виниловых мономеров в присутствии ТЕМПО и его аналогов при невысоких температурах [1–4].

При повышении температуры до 80°C реакция (2) становится в заметной степени обратимой, что обеспечивает возможность протекания полимеризации в режиме обратимого ингибирования.

Таблица 1. Влияние температуры на полимеризацию стирола (8.71 моль/л) в присутствии нитроксильных радикалов N-1 и N-2

T, °C	Соотношение компонентов			Время, ч	P, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
	$[стирол]_0 : [инициатор]_0 : [добавка]_0$	инициатор	добавка				
50	1000 : 1 : 1	ЦПК	–	10.0	19	–	–
			N-1		–*	–	–
			N-2		–*	–	–
65	1000 : 1 : 1	ЦПК	–	8.0	31	–	–
			N-1		–*	–	–
			N-2		–*	–	–
80	1000 : 1 : 1	ДАК	–	3.5	33	61	1.9
			N-1		9	48	1.8
			N-2		4	73	1.8
100	1000 : 1 : 1.5	ДАК	–	4.0	61	61	3.2
			N-1		13	10	2.0
			N-2		18	37	2.2
120	1000 : 1 : 1.5	ДАК	–	3.0	75	69	3.7
			N-1		35	21	1.9
			N-2		28	41	2.0
130	1000 : 1 : 1.5	Пероксид бензоила	–	1.0	46	56	3.1
			N-1		14	24	1.9
			N-2		8	54	2.0

* Полимеризации не наблюдается.

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики полистирола, синтезированного в присутствии нитроксильного радикала N-1 при различном соотношении компонентов системы (T = 120°C, время полимеризации 10 ч)

Опыт, №	$[Стирол]_0$, моль/л	Соотношение $[стирол]_0 : [ДАК]_0 : [N\text{-}1]_0$	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1	8.71	100 : 1 : 1.5	19	2.3	1.2
2	4.36*	100 : 1 : 1.5	3	4.1	1.2
3	8.71	200 : 1 : 1.5	17	5.7	1.2
4	4.36*	200 : 1 : 1.5	2	3.0	1.3
5	8.71	500 : 1 : 1.5	89	20.0	1.6
6	4.36*	500 : 1 : 1.5	51	14.0	1.5
7	8.71	1000 : 1 : 1.5	88	45.4	1.6

* Полимеризацию проводили в растворе в толуоле.

Интересно, что при $T < 100$°C добавки N-1 и N-2 существенно не влияют на значения коэффициентов полидисперсности. При более высоких температурах значения коэффициентов полидисперсности, несмотря на некоторое уменьшение по сравнению с образцами, синтезированными без добавок (табл. 1), все же остаются довольно высокими ($M_w/M_n > 1.5$). С целью поиска оптимальных режимов контролируемого синтеза макромолекул и, в частности, уменьшения коэффи-

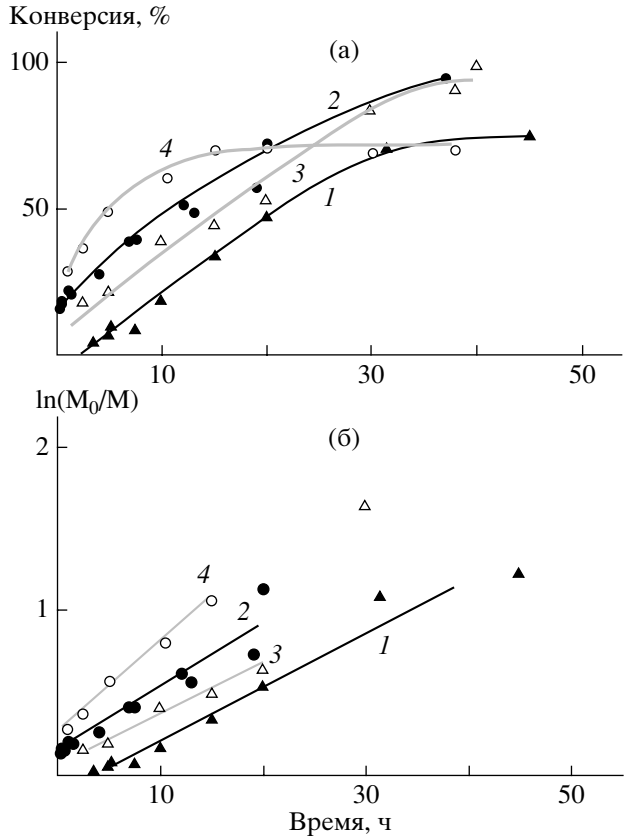


Рис. 1. Изменение в процессе полимеризации стирола (М) конверсии (а) и $\ln(M_0/M)$ (б). Температура 120°С, добавки N-1 (*1*, *2*) и N-2 (*3*, *4*). $[M]_0 = 8.71$ моль/л, $[M]_0 : [ДАК]_0 : [нитроксил]_0 = 100 : 1 : 1.5$ (*1*, *3*) и $100 : 1 : 1.2$ (*2*, *4*).

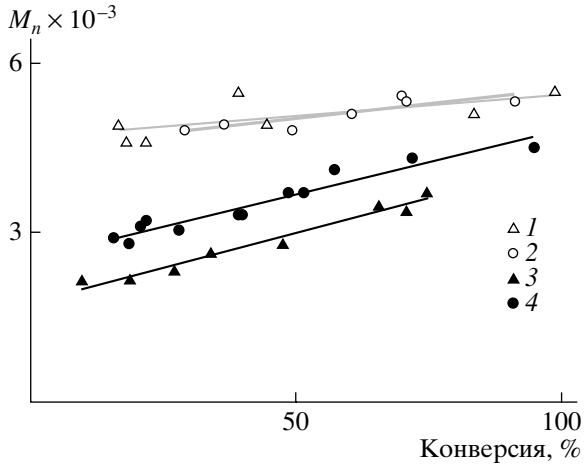


Рис. 2. Зависимость M_n полистирола, синтезированного в присутствии нитроксилов, от конверсии. Добавки N-1 (*3*, *4*) и N-2 (*1*, *2*). $[M]_0 = 8.71$ моль/л, $[M]_0 : [ДАК]_0 : [нитроксил]_0 = 100 : 1 : 1.5$ (*1*, *3*) и $100 : 1 : 1.2$ (*2*, *4*).

циентов полидисперсности было исследовано влияние соотношения мономер : добавка на молекулярно-массовые характеристики ПС.

Из данных, представленных в табл. 2, следует, что уменьшение соотношения $[мономер]_0 : [добавка]_0$ до (100–200) : 1.5 приводит к существенному уменьшению коэффициентов полидисперсности ($M_w/M_n \approx 1.2$). Анализ полученных данных (в частности, сравнение опытов 2 и 3, 4 и 5, 6 и 7) свидетельствует о том, что уменьшение значений M_w/M_n нельзя объяснить только увеличением абсолютной концентрации регулирующего агента.

Кинетику полимеризации стирола в присутствии данных нитроксилов исследовали при типичной для радикальной полимеризации концентрации инициатора ДАК, равной 1 мол. %. Изученные процессы можно описать кинетическим уравнением первого порядка по мономеру (рис. 1), однако на начальном этапе полимеризация в стехиометрическом недостатке регулирующей добавки к инициатору протекает с очень высокой скоростью (рис. 1, кривые *2*, *4*), что не свойственно процессам контролируемой полимеризации. Более логичные и прогнозируемые кинетические зависимости наблюдаются при увеличении концентрации нитроксильного регулятора. В частности, при соотношении $[ДАК]_0 : [нитроксил]_0 = 1 : 1.5$ происходит равномерное увеличение конверсии с временем, а на начальном этапе имеет место незначительный период индукции. Поскольку при 120°С период полураспада инициатора ДАК составляет ~3 мин [16, 17], можно утверждать, что инициатор полностью расходуется уже через 30 мин после начала процесса. Наблюдаемая скорость полимеризации существенно превышает скорость термической самополимеризации стирола при указанной температуре [18]. Это указывает на то, что процесс образования полимера проходит при непосредственном участии алкоксиаминов (R–T, схема (1)), возникающих в полимеризационной системе в начальный период времени.

Молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров, представленные в табл. 3, также косвенно свидетельствуют в пользу приведенной схемы. Молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров зависят от строения нитроксильного радикала, что также указывает на непосредственное влияние послед-

него на элементарные стадии синтеза макромолекул. Зависимость M_n от конверсии во всех случаях описывается линейными зависимостями (рис. 2), не сходящимися к нулю. Принимая во внимание наличие связи >C=N– в нитроксилах, и на основании работ [19, 20] можно предположить присоединение растущего радикала по кратной связи. Однако такая реакция представляется маловероятной даже для N-2, так как константа взаимодействия нитроксильного радикала с низкомолекулярным алкильным радикалом k_a имеет порядок на уровне 10^8–10^9 [5], а константа захвата низкомолекулярного алкильного радикала циклическим фенилнитроном k_z – всего лишь 10^7–10^8 [15], т.е. меньше на порядок. Вследствие этого можно ожидать, что взаимодействие нитроксильных радикалов N-1 и N-2 приводит к образованию соответствующих алкоксиаминов, и лишь затем возможно присоединение макрорадикала по двойной связи (>C=N–) алкоксиамина. Другим побочным процессом, являющимся причиной наблюдаемого эффекта, можно считать накопление в системе "мертвого" полимера, которое было отмечено для всех "живых" процессов [1–4].

Тангенс угла наклона прямолинейных зависимостей M_n от конверсии при использовании нитроксила N-1 больше, чем в случае соединения N-2. Для полимеров, синтезированных в присутствии регулятора N-2, повышение M_n с ростом конверсии весьма незначительно (рис. 2, кривые *3*, *4*). Коэффициенты полидисперсности полимеров (табл. 3), полученных в присутствии N-1, уменьшаются с увеличением конверсии, в отличие от образцов, синтезированных с использованием нитроксила N-2. В данном случае коэффициенты полидисперсности, как и абсолютные значения ММ, остаются постоянными во всем изученном диапазоне конверсий и выше, чем у образцов, полученных с использованием N-1. В системах, содержащих N-2, происходит накопление "мертвого" полимера с определенным значением ММ, а доля "живого" процесса мала. Напротив, в системах с N-1 доля полимера, полученного в режиме "живых" цепей, высока, в пользу чего свидетельствуют повышение ММ и уменьшение коэффициентов полидисперсности. С практической точки зрения исключительно важно, что и при использовании регулятора N-1, и в случае применения N-2, даже при достижении предельных конверсий явление гель-эффекта не наблюдается.

Таблица 3. Молекулярно-массовые характеристики полистирола, полученного при 120°C в блоке при соотношении реагирующих компонентов $[\text{стирол}]_0 : [\text{ДАК}]_0 : [\text{нитроксил}]_0 = 100 : 1 : x$ ($[\text{стирол}]_0 = 8.71$ моль/л)

Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
Нитроксил N-1, $x = 1.2$		
16	2.9	1.4
22	3.2	1.3
28	3.0	1.3
40	3.3	1.3
52	3.7	1.3
72	4.3	1.3
95	4.5	1.3
Нитроксил N-1, $x = 1.5$		
10	2.2	1.4
19	2.2	1.3
27	2.3	1.2
48	2.8	1.3
66	3.5	1.3
75	3.9	1.3
Нитроксил N-2, $x = 1.2$		
29	4.8	1.5
37	4.9	1.5
61	5.1	1.4
71	5.3	1.5
91	5.3	1.5
Нитроксил N-2, $x = 1.5$		
17	4.9	1.5
22	4.6	1.5
39	5.5	1.5
45	4.9	1.4
84	5.1	1.5
99	5.5	1.5

Таким образом, нитроксильные радикалы дигидроимидазольного ряда способны взаимодействовать с радикалами роста, что обеспечивает течение процессов гомополимеризации стирола в контролируемом режиме и позволяет получать ПС с относительно низкими значениями коэффициентов полидисперсности и заданной ММ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Королев Г.В., Марченко А.П.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.

2. *Заремский М.Ю., Голубев В.Б.* // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1689.

3. *Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 486.

4. *Qiu J., Charleux B., Matyjaszewski K.* // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. P. 2083.

5. *Souaille M., Fisher H.* // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 7378.

6. *Studer A., Harms K., Knoop Ch., Meller Ch., Schulte T.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 1. P. 27.

7. *Miura Y., Nakamura N., Taniguchi I.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 3. P. 447.

8. *Гришин Д.Ф., Игнатов С.К., Разуваев А.Г., Колякина Е.В., Щепалов А.А., Павловская М.В., Семенычева Л.Л.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 10. С. 1742.

9. *Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Колякина Е.В.* // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 5. С. 634.

10. *Севастьянова Т.К., Володарский Л.Б.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. № 10. С. 2339.

11. *Резников В.А., Володарский Л.Б.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 9. С. 1654.

12. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.

13. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1976. Т. 1.

14. *Беленький Б.Г., Виленчик Л.З.* Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978.

15. *Зубарев В.Е.* Метод спиновых ловушек. М.: МГУ, 1984.

16. *Bawn C.E.H., Mellish S.F.* // Trans. Faraday Soc. 1951. V. 47. P. 1216.

17. *Van Hook J.P., Tobolsky A.V.* // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 779.

18. *Hui A.W., Hamielec A. E.* // J. Apply Polym. Sci. 1972. V. 16. P. 749.

19. *Голубев В.Б., Заремский М.Ю., Орлова А.П., Оленин А.В.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 3. С. 491.

20. *Гришин Д.Ф., Лазарев М.А., Семенычева Л.Л., Николаев Е.Ю.* // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 5. С. 831.

Polymerization of Styrene in the Presence of Nitroxide Radicals of the Dihydroimidazole Series

M. A. Lazarev[a], I. A. Kirilyuk[b], I. A. Grigor'ev[b], and D. F. Grishin[a]

[a] *Research Institute of Chemistry, Nizhni Novgorod State University, pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia*

[b] *Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Lavrent'eva 9, Novosibirsk, 630090 Russia*

e-mail: grishin@ichem.unn.ru

Abstract—2,2,5,5-Tetramethyl-4-phenyl-2,5-dihydroimidazole-1-oxyl and 2,2,5,5-tetramethyl-4-phenyl-2,5-dihydroimidazole-3-oxide-1-oxyl have been used as regulators of chain growth in the free-radical polymerization of styrene. It has been shown that the compounds of the dihydroimidazole series function as new living polymerization agents and allow the synthesis of polymers with low polydispersity coefficients and desired molecular masses.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 9, с. 1741–1744

УДК 541.64:536.7:539.3:547.458.82

ФАЗОВЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ В ДЕФОРМИРУЕМЫХ СИСТЕМАХ ГИДРОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗА–ЭТАНОЛ И ГИДРОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗА–УКСУСНАЯ КИСЛОТА[1]

© 2007 г. С. А. Вшивков, Е. В. Русинова

Уральский государственный университет
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 05.02.2007 г.
Принята в печать 05.04.2007 г.

Методами точек помутнения и поляризационной микроскопии, с помощью поляризационно-фотоэлектрической установки и модифицированного пластовискозиметра изучены фазовые переходы и фазовое состояние смесей гидроксипропилцеллюлозы с этанолом и уксусной кислотой в статических условиях и в сдвиговом поле. Деформирование растворов приводит к понижению температуры возникновения жидкокристаллической фазы и к смене типа жидких кристаллов с холестерического на нематический.

Целлюлоза – один из наиболее распространенных природных полимеров – широко используется в различных областях народного хозяйства. Обнаружение и изучение в 60–80-х годах XX века ЖК-состояния в растворах и расплавах ряда производных целлюлозы вызвало большой интерес к этой проблеме [1], что прежде всего обусловлено достигнутым прогрессом в получении высокопрочных полимерных материалов (волокон, пленок) через стадию ЖК-состояния. Интенсивное исследование ЖК-растворов производных целлюлозы во многом объясняется и тем обстоятельством, что это недефицитные, широко распространенные полимеры. Фрагменты фазовых диаграмм таких систем приводятся в обзоре [1]. Однако представленные данные относятся к растворам, не возмущенным внешним воздействием, например магнитным или механическим полем. Цель настоящей работы – изучение фазовых ЖК-переходов и фазового состояния систем гидроксипропилцеллюлоза (**ГПЦ**)–этанол и ГПЦ–уксусная кислота в статических условиях и в сдвиговом поле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали образцы ГПЦ марки “Klucel” со степенью замещения 3.4 и с $M_w = 9.5 \times 10^4$ (ГПЦ-1), 1.4×10^5 (ГПЦ-2) и 1.15×10^6 (ГПЦ-3). Методом РСА было показано, что степень кристалличности образцов ГПЦ не превышает 15%. Рентгеноструктурные исследования проводили с помощью дифрактометра ДРОН-4-13 в излучении Cu K_α.

В качестве растворителей использовали этанол и уксусную кислоту квалификации х.ч. О чистоте растворителей судили по показателям преломления [2], величины которых определяли с помощью рефрактометра ИРФ-22. Растворы полимеров готовили в запаянных ампулах в течение нескольких недель при 393 K в уксусной кислоте и при 333 K в этаноле.

Температуру фазового перехода $T_ф$ находили методом точек помутнения (метод Алексеева) [3]. Скорость охлаждения растворов составляла 12 K/ч. Для определения температуры фазового перехода в динамических условиях с использованием модифицированного ротационного пластовискозиметра ПВР-2 применяли две методики [3].

1. В зазор ~0.3 мм между стеклянным ротором и статором помещали изотропный при повышенной температуре раствор полимера. Задавали постоянную скорость сдвига и охлаждали рабочий

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32888 и 05-08-17948).

E-mail: sergey.vshivkov@usu.ru (Вшивков Сергей Анатольевич).

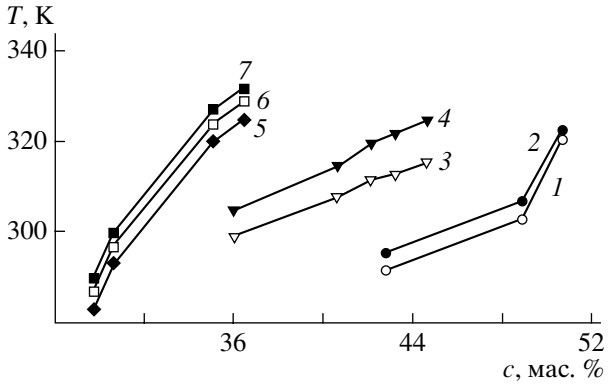


Рис. 1. Пограничные кривые систем ГПЦ-1–этанол (*1*, *2*), ГПЦ-3–этанол (*3*, *4*) и ГПЦ-2–уксусная кислота (*5*–*7*), определенные в динамических (*1*, *3*, *5*, *6*) и статических условиях (*2*, *4*, *7*). $\gamma = 12$ (*1*, *6*), 8 (*3*) и 60 $с^{-1}$ (*5*).

узел со скоростью 12 К/ч с помощью термостатирующей рубашки. За температуру фазового перехода принимали температуру начала появления опалесценции раствора. Наблюдаемое явление помутнения было обратимым.

2. В металлический рабочий узел пластовискозиметра помещали раствор, измеряли температурную зависимость напряжения сдвига и рассчитывали вязкость η. За $T_ф$ принимали температуру резкого изменения хода кривой η–T. Измерения проводили при скорости сдвига 8, 12 и 60 $с^{-1}$. Фазовое состояние растворов изучали с помощью поляризационных микроскопов “Polam-112” и “Olympus BX-51”.

Для определения типа фазового перехода в растворах использовали поляризационно-фотоэлектрическую установку [4]. В зазор между скрещенными поляроидами помещали ампулу с раствором полимера, который охлаждали с помощью термостатирующей рубашки. Через поляроиды и ампулу с раствором пропускали луч света от гелий-неонового лазера ЛГН-105. При помутнении системы, вызванном охлаждением, наблюдали увеличение интенсивности светопропускания. Это свидетельствовало об анизотропном характере образующейся фазы, т.е. о фазовом ЖК-переходе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены пограничные кривые изученных систем, отделяющие изотропные растворы от анизотропных. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с литературными данными [1]. В анизотропных растворах ГПЦ образуются жидкие кристаллы холестерического типа [1]. С увеличением ММ целлюлозы пограничная кривая, отвечающая возникновению анизотропной ЖК-фазы растворов в этаноле, смещается в область меньших концентраций. Это соответствует существующим теоретическим положениям [5, 6]. Так, согласно Flory [6], критическая концентрация полимера φ_2^*, выше которой наблюдается возникновение ЖК-порядка, связана с асимметрией макромолекул (отношение длины макромолекулы к ее диаметру) x соотношением: $\varphi_2^* = \frac{8}{x}\left(1 - \frac{2}{x}\right)$. С повышением ММ полимера степень анизометрии макромолекулы возрастает, в результате чего уменьшается φ_2^*.

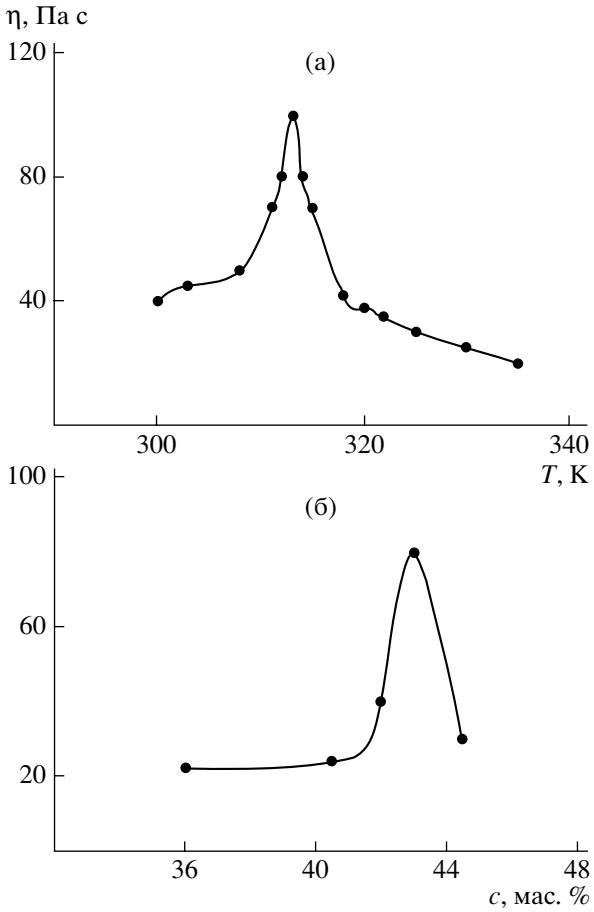


Рис. 2. Температурная (а) и концентрационная (б) зависимости вязкости растворов ГПЦ-3 в этаноле. а: $c = 43.2\%$, $\gamma = 8$ $с^{-1}$; б: $T = 313$ K, $\gamma = 8$ $с^{-1}$.

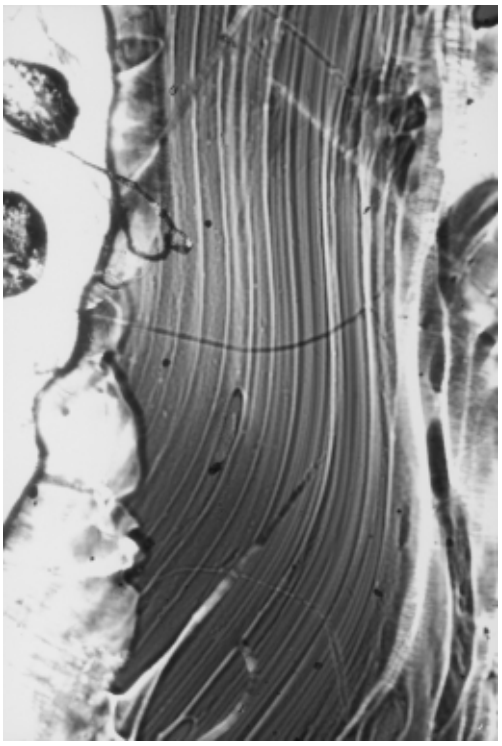


Рис. 3. Микрофотография раствора ГПЦ-1 в этаноле после деформирования. Увеличение 60. c = 45.0%, γ = 12 $с^{-1}$. Поляроиды скрещены.

На рис. 2 представлены типичные концентрационная и температурная зависимости вязкости растворов ГПЦ. Видно, что эти зависимости описываются кривыми с резкими максимумами, что типично для растворов с ЖК-переходами [4]. Согласно данным работы [7], такой вид температурной зависимости вязкости соответствует фазовому переходу изотропная жидкость–нематический жидкий кристалл. Таким образом, при охлаждении растворов ГПЦ в условиях деформирования холестерические жидкие кристаллы не образуются, т.е. в динамических условиях меняется тип жидкого кристалла с холестерического на нематический. Аналогичное явление описано для деформируемых растворов цианэтилцеллюлозы [8].

Для изученных систем обнаружено смещение пограничных кривых при деформировании в область более низких температур. Это может быть связано с разрушением надмолекулярных ЖК-образований механическим полем. На рис. 3 приведена микрофотография раствора ГПЦ-1 после деформирования. Наблюдается “полосатая структура”, свидетельствующая об образовании доменов в растворе [5].

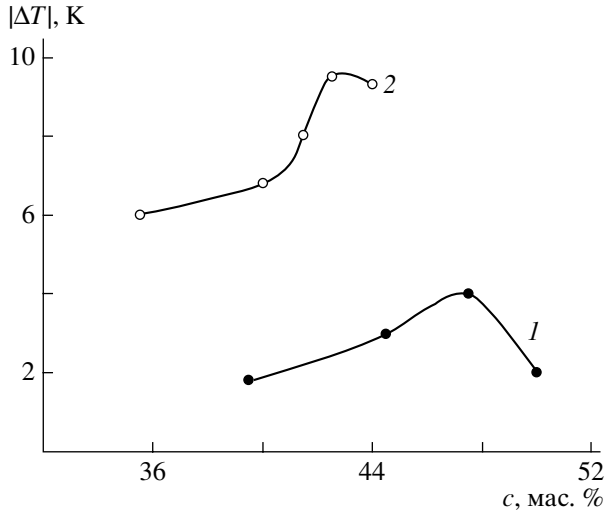


Рис. 4. Концентрационная зависимость $|\Delta T|$ систем ГПЦ-1–этанол (*1*) и ГПЦ-3–этанол (*2*).

Концентрационные зависимости $|\Delta T|$ (ΔT – разность между температурами фазового перехода в динамических и статических условиях) растворов ГПЦ в этаноле представлены на рис. 4. Видно, что эти зависимости описываются кривыми с максимумом. Первоначальное увеличение $|\Delta T|$ с ростом концентрации полимеров обусловлено образованием флуктуационной сетки зацеплений. В данном случае вязкость растворов велика, и гидродинамическое поле существенно влияет на $T_ф$ и ΔT. При последующем повышении концентрации увеличение частоты сетки ослабляет влияние механического поля на фазовые переходы. Следовательно, $|\Delta T|$ уменьшается. Аналогичное явление обнаружено для растворов аморфных и кристаллических полимеров [3]. С увеличением ММ полимера влияние механического поля проявляется более резко.

Авторы благодарят В.Г. Куличихина за предоставленные образцы гидроксипропилцеллюлозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Куличихин В.Г., Голова Л.К.* // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
2. *Иоффе Б.В.* Рефрактометрические методы в химии. Л.: Химия, 1974.
3. *Вшивков С.А., Русинова Е.В.* Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим

полем. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2001.

4. *Вшивков С.А., Русинова Е.В., Кудреватых Н.В., Галяс А.Г., Алексеева М.С., Кузнецов Д.К.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 10. С. 1870.
5. *Папков С.П., Куличихин В.Г.* Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1997.
6. *Flory P.J.* // Proc. Roy. Soc. London. A. 1956. V. 234. № 1. P. 73.
7. *Gray G.W.* Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals. London; New York: Acad. Press, 1962.
8. *Волкова Л.А., Куценко Л.И., Кулакова О.М., Мельцер Ю.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 27.

Phase Liquid-Crystalline Transitions in Hydroxypropylcellulose–Ethanol and Hydroxypropylcellulose–Acetic Acid Systems under Deformation

S. A. Vshivkov and E. V. Rusinova

Ural State University,
pr. Lenina 51, Ekaterinburg, 620083 Russia
e-mail: sergey.vshivkov@usu.ru

Abstract—The phase transitions and phase state of hydroxypropylcellulose mixtures with ethanol and acetic acid under static conditions and in the shear field have been studied by the turbidity-point method and polarization microscopy with the use of a polarization-photoelectric setup and a modified plastoviscometer. The deformation of solutions leads to a decrease in the temperature of mesomorphic phase formation and to a change in the type of liquid crystals from cholesteric to nematic.

Сдано в набор 12.05.2007 г. Подписано к печати 16.07.2007 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Цифровая печать Усл. печ. л. 18.0 Усл. кр.-отт. 8.5 тыс. Уч.-изд. л. 17.9 Бум. л. 9.0
Тираж 253 экз. Зак. 460

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, 2007, том 49, № 10, с. 1749–1756

СИНТЕЗ, ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+515):547.538.141

ХЕЛАТЫ ОРГАНОКОБАЛЬТА В КАЧЕСТВЕ ИНИЦИАТОРОВ ПРИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА[1]

© 2007 г. М. С. Царькова*, И. А. Грицкова*, И. Я. Левитин, А. Л. Сиган**, А. В. Колячкина***

**Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова 117571 Москва, пр. Вернадского, 86*

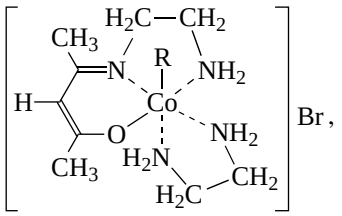
***Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук 119991 Москва, ул. Вавилова, 28*

Поступила в редакцию 09.11.2006 г.
Принята в печать 02.04.2007 г.

Изучена кинетика распада хелатов органокобальта в интервале значений pH 2.2–7.0. Показано, что константа скорости распада комплекса с октильным лигандом при 20°C изменяется в указанном интервале pH от ~3×10^{-3} до ~6×10^{-6} $с^{-1}$. Константы скорости распада комплексов с этильным, октильным и цетильным лигандами, определенные при 20°C и pH 3.8, составляют соответственно 1.69×10^{-4}, 1.39×10^{-4} и 2.42×10^{-5} $с^{-1}$. Эмиссионной спектрометрией установлено, что в водной фазе находятся почти 100% хелатов органокобальта с этильным и изопропильным лигандами, а хелаты органокобальта с октильным и цетильным лигандами распределены между мономерной и водной фазами. Методом ингибированной полимеризации определены скорости инициирования эмульсионной полимеризации стирола. Установлено, что среди трех исследованных ингибиторов (дифенилпикрилгидразил, гидрохинон и бензохинон) пригодным оказался бензохинон. Скорость инициирования полимеризации стирола при 30°C для органокобальта с этильным, октильным и циклогексильным лигандами составляет 1.0×10^{-7}, 1.04×10^{-7} и 3.7×10^{-6} моль/л с. Константа скорости распада комплекса кобальта с октильным лигандом при 30°C равна 2.28×10^{-5} $с^{-1}$, а эффективность инициирования этого комплекса – 0.95.

Поиск простых и удобных инициирующих систем, обеспечивающих протекание эмульсионной полимеризации при низких температурах до высоких конверсий мономеров за технологически приемлемое время, ведется непрерывно.

Одним из путей решения этой проблемы является использование новых инициаторов – хелатов органокобальта с тридентатными основаниями Шиффа общей формулы



[RCo(AcAcen)(en)]Br(I)

где R – метильный (Met), этильный (Et), изопропильный (*i*-Pr), бутильный (But), изобутильный (*i*-But), амильный (Am), циклогексильный (*c*-Hex), октильный (Oct) и цетильный (Cet) заместители.

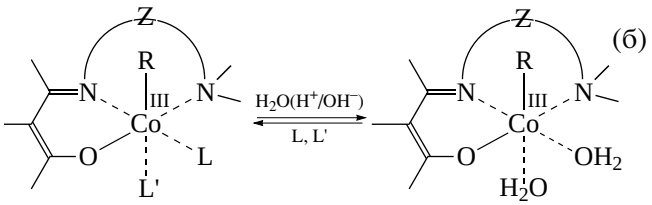
В растворах под действием протонов и гидроксилов в интервале –20…+40°C происходит гомо-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-327).

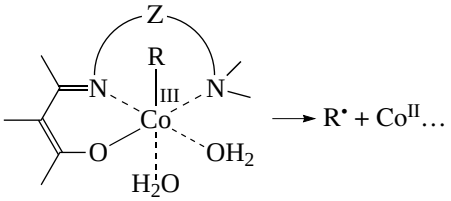
E-mail: alina871@yandex.ru (Колячкина Ангелина Викторовна).

литический разрыв связи металл–углерод с образованием свободных алкильных радикалов [1–6], которые способны инициировать радикальную полимеризацию мономеров:

$$RCo^{III}\ldots \xrightarrow{H^+/OH^-} R^{\bullet} + Co^{II}\ldots \qquad (а)$$



(б)



$\longrightarrow R^{\bullet} + Co^{II}\ldots$ (в)

(L и L' – органические лиганды).

Разложение комплексов алкилкобальта с тридентатными основаниями Шиффа в средах, содержащих воду, происходит в две стадии. На первой стадии протекает быстрое обратимое замещение дополнительных (занимающих пятое и шестое координационное место) лигандов на две молекулы воды (схема "б"). В координационной химии хорошо известно, что реакция замещения координированных аммиака и(или) аминов в комплексах кобальта(III) катализируется как кислотами, так и щелочами. Действие кислот более эффективно, поскольку они не только катализируют этот процесс, но и смещают его равновесие вправо. Вторая стадия (собственно гомолиз связи металл–углерод) является более медленной, лимитирующей, и эффективно необратимой (схема "в").

Изучению распада хелатов органокобальта в водных средах и определению скорости инициирования эмульсионной полимеризации стирола в их присутствии посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол ($T_{кип}$ = 142.2°C, d_n^{20} = 0.909 г/см^3, n_D^{20} = = 1.5462) – продукт квалификации ч., стабилизированный гидрохиноном, очищали от стабилизатора 10%-ным раствором NaOH, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, осушали прокаленным $CaCl_2$ и дважды переконденсировали в вакууме. Инициаторы – комплексы алкилкобальта(III) с тридентатным основанием Шиффа, представляющим собой продукт присоединения ацетилацетона к этилендиамину, взятых в мольном соотношении 1 : 1. Это – алкил{2-[(2-аминоэтил)имино]пент-3-ен-4-олят}-(1,2-этилендиамин)кобальт(III) бромиды, где алкил – этил (EtCo…Br), октил (OctCo…Br), циклогексил (*c*-HexCo…Br), цетил (CetCo…Br). Их синтез и характеристики описаны ранее [7–10]; условная "оптическая" чистота синтезированных комплексов, определенная методом капиллярного электрофореза со спектрофотометрическим детектированием при λ = 310 нм, во всех случаях была не ниже 98.5%. Эмульгатор – алкилсульфонат натрия (Е-30) *н*-$C_{15}H_{31}SO_3Na$ (Германия), а также ингибиторы – дифенилпикрилгидразил (**ДФПГ**), гидрохинон и бензохинон фирмы "Merck", применяли без дополнительной очистки.

Скорость разложения хелатов органокобальта в водных средах определяли на спектрофотометре Lambda 20 фирмы "Perkin-Elmer" с оптическим разрешением 0.1 нм при скорости сканирования 240 нм/мин и ширине входной щели монохроматора 2.0 нм. Длина волны 330–340 нм. Концентрацию кобальта методом эмиссионной спектрометрии индуктивно-связанной плазмы измеряли на спектрометре "Liberty-150" фирмы "Varian". Длина волны эмиссии 228.6 нм. В качестве мономера использовали стирол, ингибированный 1 мас. % гидрохинона. Навеску комплекса органокобальта (из расчета 0.028 мас. % от массы мономера) помещали в смесь мономера и водной фазы с объемным соотношением 1 : 1 и перемешивали в делительной воронке на аппарате для встряхивания в течение 0.5 ч. Часть образовавшейся эмульсии отбирали, подкисляли соляной кислотой до pH 1 и перемешивали в течение 5 мин в тех же условиях. После разделения эмульсии отбирали водную и мономерную фазы и проводили измерения.

Скорость эмульсионной полимеризации находили дилатометрически. Характеристическую вязкость растворов полимеров определяли вискозиметрическим методом (растворитель толуол, 25°C).

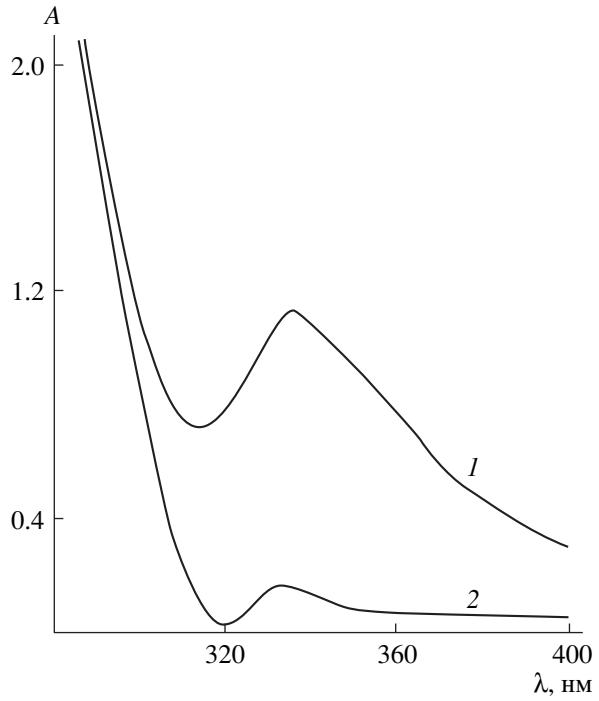


Рис. 1. Электронный спектр поглощения хелата органокобальта с октильным лигандом: *1* – исходный комплекс, *2* – комплекс, разложенный на 85%, *A* – оптическая плотность.

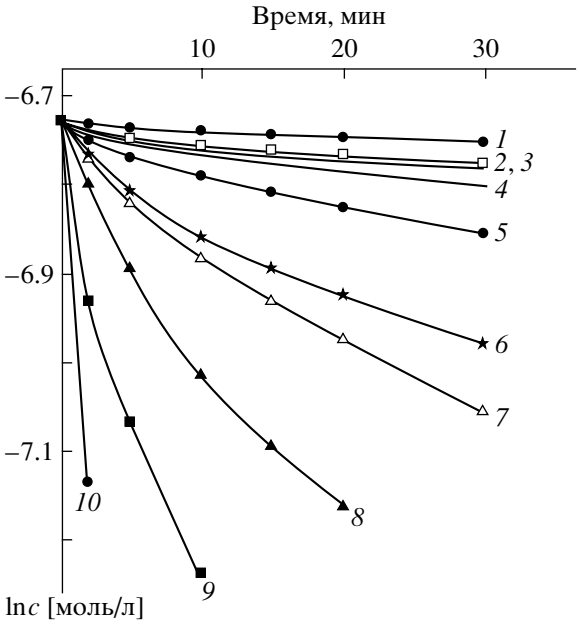


Рис. 2. Изменение логарифма концентрации хелата органокобальта с октильным лигандом при 20°C и различной кислотности водной фазы. Исходная концентрация комплекса 1.2×10^{-3} моль/л. pH 6.2 (*1*), 5.4 (*2*), 2.0 (*3*), 4.6 (*4*), 4.2 (*5*), 3.8 (*6*), 3.4 (*7*), 3.0 (*8*), 2.6 (*9*) и 2.2 (*10*).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Была изучена кинетика распада хелатов органокобальта в интервале значений pH 2.2–7.0. Исследования проводили в кислых средах, так как именно в этих средах гомолитический распад протекает наиболее эффективно.

Комплексы алкилкобальта растворяли в цитратно-ацетатных буферных растворах с различным значением pH и снимали спектры их поглощения в диапазоне длины волн λ = 280–400 нм (рис. 1). Видно, что вид спектра в выбранном диапазоне длины волн не изменяется при уменьшении pH от 7.0 до 2.2, а максимальная интенсивность пика спектра поглощения наблюдается при длине волны 330–340 нм, которая и была выбрана для дальнейших исследований.

На рис. 2 в качестве примера приведены кривые распада хелата органокобальта с октильным лигандом в полулогарифмических координатах при различных значениях pH. Видно, что скорость распада хелата органокобальта с октильным лигандом сильно зависит от кислотности среды – чем ниже pH, тем выше скорость распада комплексов. Зависимость скорости распада инициаторов от времени при низких значениях pH (pH 2.2) имеет крутой криволинейный участок в первые минуты и приближается к линейной зависимости с увеличением pH (pH 7.0). При этом в

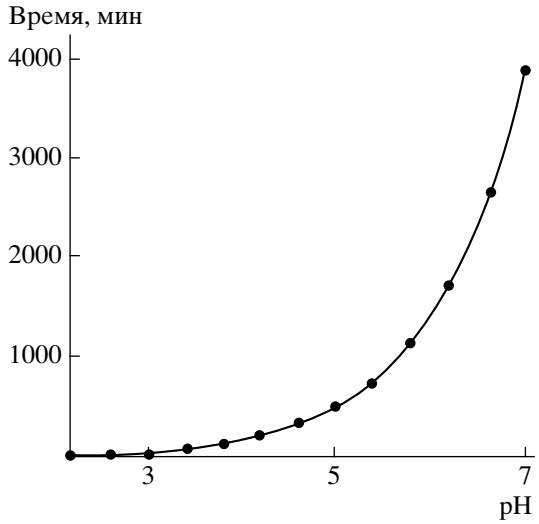


Рис. 3. Зависимость периода полураспада хелата органокобальта с октильным лигандом от pH водной фазы. T = 20°C.

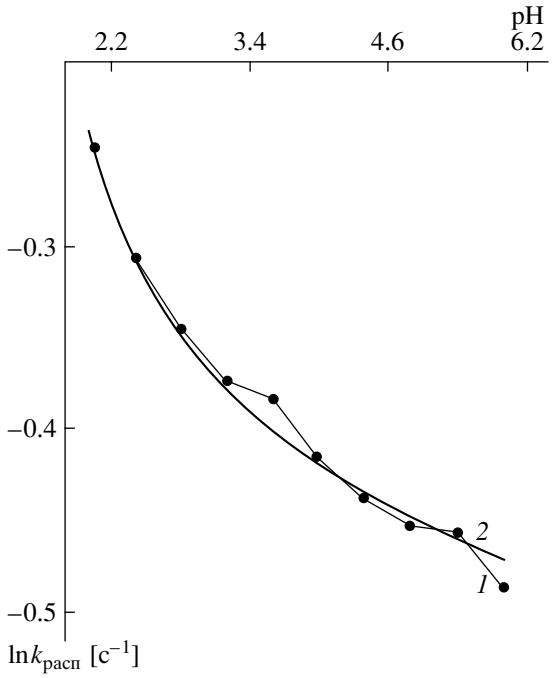


Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости распада $k_{расп}$ от pH: *1* – экспериментальная кривая, *2* – теоретическая кривая степенной функции. T = 20°C.

кислых средах (pH 2.2) за 3 ч в отсутствие мономера распадается ~90% комплекса, в нейтральной среде за такое же время распадается лишь около 7% этого комплекса.

Зависимость периода полураспада хелата органокобальта с октильным лигандом от значения pH водной среды приведена на рис. 3. Здесь также отчетливо видно, что с уменьшением pH среды распад хелата органокобальта существенно ускоряется.

Таблица 1. Распределение хелатов органокобальта с различными алкильными лигандами между фазами стирол–вода (объемное соотношение фаз 1 : 1)

Хелаты органокобальта	Содержание хелатов (%) в фазе	
	мономера	воды
EtCo…Br	0.13/0	99.87/100
i-PrCo…Br	0.24/0	99.76/100
OctCo…Br	12.9/0.15	87.1/99.85
CetCo…Br	74/2.7	26/97.3

Примечание. В числителе – исходная фаза, в знаменателе – подкисленная.

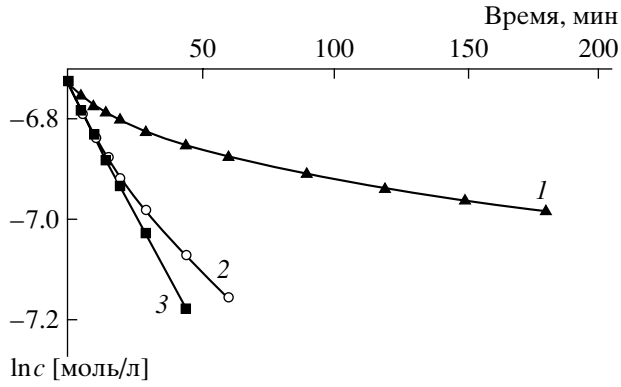


Рис. 5. Изменение логарифма концентрации хелатов органокобальта с различными лигандами от времени. Исходная концентрация комплексов 1.2×10^{-3} моль/л, pH 3.8: *1* – [CetCo…Br], *2* – [OctCo…Br], *3* – [EtCo…Br]. T = 20°C.

По полученным результатам были определены константы распада комплекса с октильным лигандом при 20°C и различных pH водной фазы с помощью графического метода по тангенсу угла наклона линии в координатах $\ln c = f(\tau)$ (рис. 4), где c – концентрация комплекса в данный момент времени, τ – время реакции.

Из приведенных на рис. 4 данных видно, что в диапазоне pH 2.2–7.0 константа распада органокобальта с октильным лигандом изменяется более, чем на три порядка, от ~(3×10^{-3}) до ~(6×10^{-6}) $с^{-1}$, т.е. pH является мощным фактором влияния на распад комплексов данного типа. Профиль экспериментальной кривой в кислых и нейтральных средах совпадает с теоретическим и приближается к показательной функции.

Кроме pH среды большое влияние на скорость распада хелатов органокобальта оказывает природа алкильного лиганда. Эти исследования проводили при pH 3.8. Как видно из рис. 5, скорость распада уменьшается в ряду хелатов органокобальта с Et-, Oct-, Cet-лигандами. Наблюдаемая зависимость определяется $k_{расп}$ хелатов органокобальта с алкильными заместителями, которая в свою очередь зависит от индуктивности, донорных свойств алкильных лигандов и наличия стерических затруднений, возникающих при распаде комплекса. Константы скорости распада комплексов с этильным, октильным и цетильным лигандами, полученные при 20°C, составляют 1.69×10^{-4}, 1.39×10^{-4} и 2.42×10^{-5} $с^{-1}$.

Различное строение выбранных для исследования хелатов органокобальта предполагает их разное поведение на границе раздела фаз мономер–вода. В связи с этим необходимо было оценить растворимость хелатов органокобальта с различными лигандами и продуктов их распада в водной и мономерной фазах в зависимости от значения pH водной фазы.

Это определение выполнено методом эмиссионной спектрометрии по методике, описанной выше (табл. 1).

Как видно, в водной фазе находятся почти 100% хелатов органокобальта с этильным и изопропильным лигандами, а хелаты органокобальта с октильным и цетильным лигандами присутствуют и в мономерной фазе. Цетильный комплекс кобальта хорошо растворим в мономерной фазе. Далее в порядке убывания по растворимости в стироле располагаются комплексы кобальта с Oct-, *i*-Pr-, Et-лигандами. При подкислении эмульсии происходит перераспределение комплексов с октильным и с цетильным лигандом в водную фазу, что может быть обусловлено переходом исходной формы комплекса (с этилендиамином) в более гидрофильную диакваформу.

Скорость инициирования является одной из основных характеристик инициаторов. Были найдены скорости инициирования эмульсионной полимеризации стирола хелатами органокобальта с этильным, октильным и циклогексильным лигандами. Для этой цели был использован известный метод ингибирования, заключающийся в том, что скорость ингибированной полимеризации пропорциональна скорости инициирования [11].

Константу инициирования рассчитывали по уравнению

$$k_i = [\mathrm{In}]/(\tau_{\mathrm{ind}}[\mathrm{I}]_0), \qquad (1)$$

где $[\mathrm{I}]_0$ – начальная концентрация инициатора, τ_{ind} – время индукционного периода, [In] – концентрация ингибитора.

Если при распаде одной молекулы инициатора образуется только один радикал, что имеет место в нашем случае, то константа инициирования связана с константой распада инициатора $k_{\mathrm{расп}}$ зависимостью

$$k_i = fk_{\mathrm{расп}} \qquad (2)$$

Таким образом, простой и доступный метод позволяет по величине экспериментально найденного индукционного периода определить скорость, константу и эффективность инициирования.

Исследования были начаты с выбора ингибитора, поскольку данный метод корректен лишь в тех случаях, когда ингибитор не вызывает никаких побочных реакций, в частности реакции реинициирования. Критерием отсутствия побочных реакций является пропорциональность величины индукционного периода концентрации ингибитора. Далее ингибитор должен иметь вполне определенную стехиометрию ингибирования.

При эмульсионной полимеризации важно также соответствие между зоной локализации инициатора и ингибитора в какой-либо фазе эмульсии, что в случае инициирования хелатами органокобальта представляет определенную трудность, так как в зависимости от строения комплекса они по-разному распределяются между фазами эмульсии.

Для определения скорости инициирования хелатов органокобальта использовали три ингибитора: стабильный радикал дифенилпикрилгидразил, гидрохинон и бензохинон.

Полимеризацию стирола проводили в присутствии органических комплексов кобальта с октильным и циклогексильным лигандами при 30°C в нейтральной среде (pH 7) и объемном соотношении фаз мономер : вода = 1 : 2. В качестве эмульгатора использовали Е-30, концентрация которого равна 4% в расчете на водную фазу. Концентрация инициаторов составляла 0.028 мол. %, концентрацию ингибиторов варьировали.

Кинетические кривые полимеризации стирола в присутствии OctCo…Br и трех исследованных ингибиторов показаны на рис. 6. Как видно из кривой *4*, при полимеризации стирола, ингибированной ДФПГ, индукционный период вообще отсутствует, а скорость полимеризации низкая в течение длительного периода времени. По-видимому, это связано с наличием объемных заместителей в свободном радикале ДФПГ. Образующиеся алкильные радикалы захватываются радикалами ДФПГ, но полученное соединение не является стабильным, и часть высвободившихся радикалов участвует в реакции реинициирования. Кроме того, ДФПГ является неустойчивым и лег-

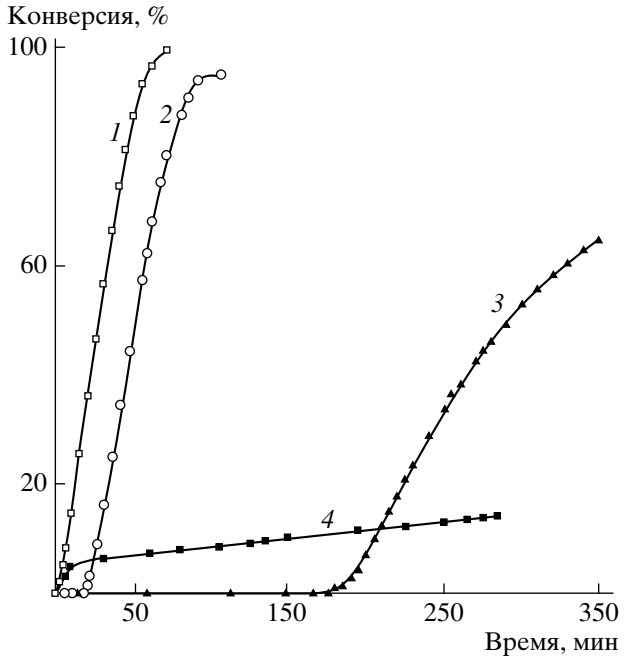


Рис. 6. Изменение конверсии в процессе полимеризации стирола, инициированной 0.24 мас. % OctCo…Br без ингибитора (*1*) и в присутствии 0.06 мас. % гидрохинона (*2*), 0.006 мас. % бензохинона (*3*), а также 0.024 мас. % ДФПГ (*4*). Соотношение фаз мономер : вода равно 1 : 2, [E-30] = = 4%, pH 7, T = 30°C.

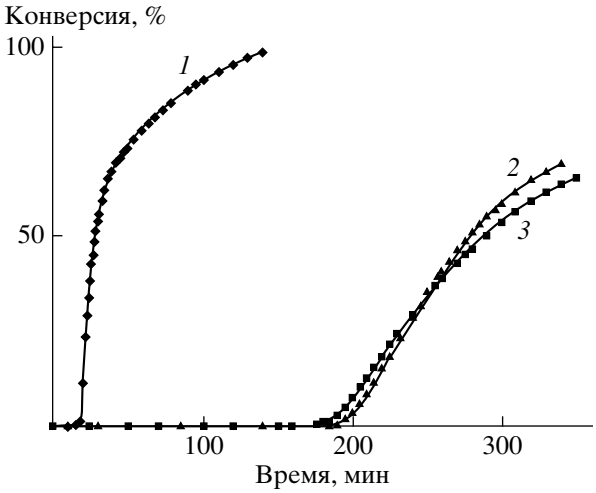


Рис. 7. Изменение конверсии в процессе полимеризации стирола, инициированной *c*-HexCo…Br (*1*), EtCo…Br (*2*) и OctCo…Br (*3*) в присутствии 0.013 (*1*) и 0.006 мас. % бензохинона (*2*, *3*).

ко вступает в многочисленные побочные реакции, продукты которых играют роль слабых ингибиторов.

Далее в качестве ингибитора был использован гидрохинон (рис. 6, кривая *2*). Заметный индукционный период (~25 мин) наблюдался только в присутствии значительных количеств гидрохинона (0.06 и 0.08 мас. %, что соответствует мольному соотношению инициатора к ингибитору 1 : 2 и 1 : 3). Как известно [11], гидрохинон активен в качестве ингибитора лишь при наличии примесей кислорода, роль которого заключается в окислении гидрохинона до хинона. В нашей системе кислород содержится в очень незначительных количествах, поэтому ингибирование почти не происходит. Таким образом, данный ингибитор непригоден для расчета скоростей инициирования.

Таблица 2. Индукционный период, скорость инициирования и константа скорости инициирования полимеризации стирола в присутствии различных комплексов кобальта в качестве инициатора (ингибитор – бензохинон, соотношение фаз мономер : вода = 1 : 2, [E-30] = 4%, T = 30°C, pH 7, [I] = 4.8×10^{-3} моль/л стирола)

Инициатор	[Бензохинон] × $\times 10^4$ моль/л	τ_{ind}, мин	$W_i \times 10^7$, моль/л с	$k_i \times 10^{-5}$, $с^{-1}$	$M_\eta \times 10^{-6}$
EtCo…Br	5.0	170	1.0	2.08	6.70
	2.5	79	1.06	2.2	6.53
OctCo…Br	5.0	160	1.04	2.16	5.46
	2.5	82	1.02	2.12	5.28
c-HexCo…Br	11.1	10	37	77.1	1.84
	5.6	5	37.9	79.0	1.57
$K_2S_2O_8$ [14]	[E-30] = 1%, T = 50°C, [I] = 0.2% к воде		7	–	0.41*
Гидроперекись бутилизопропилбензола [14]	[E-30] = 6%, T = 50°C, [I] = 4.2×10^{-2} моль/л		1	–	0.13*

* Коэффициент полимеризации n.

Следующим ингибитором при полимеризации стирола был бензохинон. Инициаторами служили EtCo…Br, *c*-HexCo…Br и OctCo…Br, мольная концентрация которых составляла 4.8×10^{-3} моль/л (рис. 7). При измерениях использовали концентрацию бензохинона 0.006 и 0.013 мас. %. Из полученных данных отчетливо видно, что только бензохинон проявил себя в данной системе сильным ингибитором, пригодным для определения скорости инициирования полимеризации.

В табл. 2 приведены значения индукционных периодов, рассчитанные скорости инициирования и константы скорости инициирования. Считали, что стехиометрический коэффициент бензохинона по отношению к хелатам органокобальта равен двум (одна молекула бензохинона захватывает два радикала).

Исходя из значения энергии активации распада хелата органокобальта, равного 124.4 кДж/моль [12, 13], и наших экспериментальных данных, была найдена константа скорости распада комплекса кобальта с октильным лигандом при 30°C, которая составила 2.28×10^{-5} $с^{-1}$. Эффективность инициирования этого комплекса $f = 0.95$, что соответствует представлениям о распаде комплексов кобальта с тридентатным лигандом с образованием только одного инициирующего радикала, который характеризуется отсутствием "эффекта клетки".

Полученные результаты показывают преимущества инициирования эмульсионной полимеризации хелатами органокобальта по сравнению с известными инициаторами. Из табл. 2 видно, что близкие значения скоростей инициирования процесса полимеризации, достигаемые в присутствии этих инициаторов, наблюдаются для органических комплексов кобальта при значительно меньшей (30°C по сравнению с 50°C) температуре процесса и при концентрации инициатора в 5–10 раз ниже, чем у персульфата калия и гидроперекиси бутилизопропилбензола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mironov E.A., Tsar'kova M.S., Pisarenko E.I., Gritskova I.A., Levitin I.Ya.* // Abstrs. Mark Vol'pin Memorial Int. Symp. "Modern Trends in Organometallic and Catalytic Chemistri". Moscow, 2003. P. 110.
2. *Царькова М.С., Кушлянский Д.А., Крючков В.А., Грицкова И.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 9. С. 1520.
3. *Рогова Е.В., Царькова М.С., Грицкова И.А., Левитин И.Я., Цикалова М.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 9. С. 1570.
4. *Рогова Е.В., Царькова М.С., Грицкова И.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 1. С. 120.
5. *Писаренко Е.И., Царькова М.С., Грицкова И.А., Левитин И.Я., Сиган А.Л.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 1. С. 24.
6. *Писаренко Е.И., Царькова М.С., Грицкова И.А., Левитин И.Я., Сиган А.Л., Миронов Е.А.* Пат. 2257399 Россия. // Б.И. 2005. № 21. С. 96.
7. *Левитин И.Я., Сиган А.Л., Цикалова М.В., Вольпин М.Е., Царькова М.С., Кузнецов А.А., Грицкова И.А.* Пат. 2070202 Россия. // Б.И. 1996. № 34. С. 198.
8. *Levitin I.Ya., Tsikalova M.V., Bakhmutov V.I., Yanovsky A.I., Struchkov Yu.T., Vol'pin M.E.* // J. Organomet. Chem. 1987. V. 330. № 1–2. P. 161.
9. *Nesterenko P.N., Levitin I.Ya., Tsikalova M.V., Vol'pin M.E.* // Inorg. Chim. Acta. 1995. V. 240. № 1–2. P. 665.
10. *Nesterenko P., Levitin I., Chernoglazova N., Paskonova E., Penner N., Tsikalova M.* // Inorg. Chim. Acta. 1998. V. 280. № 1–2. P. 295.
11. *Семчиков Ю.Д.* Высокомолекулярные соединения. М.: Академия, 2003. С. 201.
12. *Рогинский В.А.* Изучение инициирующей и каталитической способности биологически-активных комплексов кобальта. Отчет для международной некоммерческой организации содействия кооперации ученых (фонд INTAS), 1996.
13. *Рогинский В.А.* // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 4. С. 521.
14. *Медведев С.С., Хомиковский П.М., Шейнкер А.П., Заболотская Е.В., Бережной Г.Д.* Проблемы физической химии. М.: Госхимиздат, 1958. Вып. 1. С. 8.

Organocobalt Chelates as Initiators of Emulsion Polymerization of Styrene

M. S. Tsar'kova[a], I. A. Gritskova[a], I. Ya. Levitin[b], A. L. Sigan[b], and A. V. Kolyachkina[a]

[a] *Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology, pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia*

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

e-mail: alina871@yandex.ru

Abstract—The kinetics of decomposition of organocobalt chelates in the pH range of 2.2–7.0 has been studied. It has been shown that the rate constant of decomposition of the octyl chelate complex at 20°C changes from ~3×10^{-3} to ~6×10^{-6} s^{-1} in the above pH range. The rate constants of decomposition of complexes with ethyl, octyl, and cetyl ligands, as estimated at 20°C and pH 8.3, are 1.69×10^{-4}, 1.39×10^{-4}, and 2.42×10^{-5} s^{-1}, respectively. As evidenced by emission spectrometry measurements, ~100% of organocobalt chelates with ethyl and isopropyl ligands occur in the aqueous phase, while organocobalt chelates with octyl and cetyl ligands are partitioned between monomer and aqueous phases. The rates of initiation of the emulsion polymerization of styrene have been measured by the inhibited polymerization procedure. It has been demonstrated that among three tested compounds (diphenyl picryl hydrazyl, hydroquinone, and benzoquinone), benzoquinone has been found to be a suitable inhibitor for the polymerization under study. The rates of initiation of styrene polymerization at 30°C for organocobalts with ethyl, octyl, and cyclohexyl ligands are 1.0×10^{-7}, 1.04×10^{-7}, and 3.7×10^{-6} mol/(l s), respectively. The rate constant of decomposition of the organocobalt complex with the octyl ligand at 30°C is 2.28×10^{-5} s^{-1}, and the efficiency of initiation with this complex is 0.95.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 10, с. 1757–1765

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ АМОРФНЫХ БЛОК-СОПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВ И ИХ СВОЙСТВА[1]

© 2007 г. В. В. Шапошникова, Д. С. Шарапов, И. А. Каибова, В. В. Горлов, С. Н. Салазкин, Л. В. Дубровина, Т. П. Брагина, В. В. Казанцева, К. А. Бычко, А. А. Аскадский, А. С. Ткаченко, Г. Г. Никифорова, П. В. Петровский, А. С. Перегудов

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

Поступила в редакцию 27.10.2006 г.
Принята в печать 30.05.2007 г.

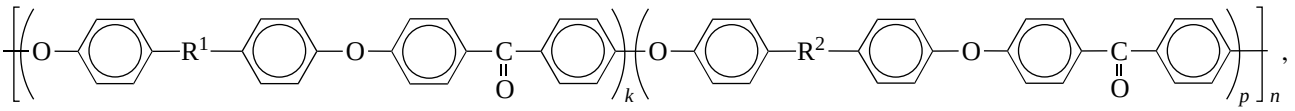
Исследованы обменные реакции, протекание которых возможно в процессе поликонденсации при образовании полимера на основе 4,4'-дифторбензофенона и 4,4'-(изопропилиден)дифенола. Установлено уменьшение ММ полимера при воздействии дифенолята 4,4'-(изопропилиден)дифенола. Реакцией нуклеофильного замещения активированного арилгалогенида в ДМАА в присутствии карбоната калия синтезированы высокомолекулярные блок-сополиариленэфиркетоны на основе 4,4'-дифторбензофенона и ряда дифенолов. Показано, что вариант осуществления синтеза, а также химическое строение блок-сополиариленэфиркетонов существенно влияют на температуру начала размягчения и механические свойства пленок на основе этих полимеров.

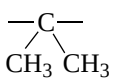
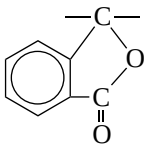
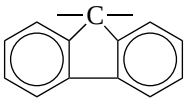
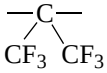
ВВЕДЕНИЕ

Полиариленэфиркетоны (**ПАЭК**) – класс полимеров, которым присущи высокие температурные характеристики, устойчивость к горению, отличные физико-механические и другие свойства [1, 2].

Среди возможных путей совершенствования и регулирования свойств полимеров, в том числе и ПАЭК, видное место занимает синтез блок-сополимеров [3–7]. В зависимости от химического строения блоков, их длины, чередования и числа, а также от их способности к кристаллизации могут быть получены материалы со структурой и свойствами, существенно отличающимися от свойств соответствующих гомополимеров.

Цель настоящей работы – исследование влияния вариантов синтеза на свойства следующих аморфных ПАЭК блочного строения:

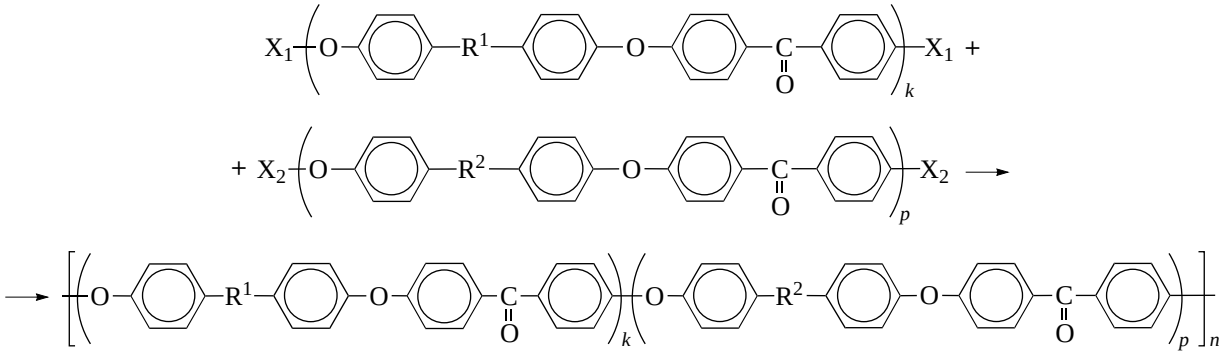


где R^1 =  (дифенол **I**), R^2 =  (дифенол **II**),  (дифенол **III**),  (дифенол **IV**), (дифенол **V**).

При синтезе были использованы два подхода: синтез низкомолекулярных полимеров с концевыми группами –OH или –F (“заготовок” первого блока) без выделения их из реакционной массы с последующим добавлением мономеров, поташа и растворителя, необходимых для одновременного получения “заготовок” второго блока и образования блок-сополимера; синтез “заготовок” (низкомолекулярных полимеров различного химического строения с концевыми реакционноспособными группами –OH или –F), выделение “заготовок” блоков из реакционной массы в виде порошка или пленки и дальнейший синтез блок-сополимеров на основе этих “заготовок”. Синтез блок-со-ПАЭК при использовании второго подхода можно представить схемой

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

E-mail: vsh@ineos.ac.ru (Шапошникова Вера Владимировна).



(X_1 = OH или F, X_2 = F или OH).

В связи с тем, что обменные реакции могут существенно влиять на микроструктуру блок-сополимеров, предварительно исследовали возможность протекания этих реакций в процессе поликонденсации при образовании полимера на основе 4,4'-дифторбензофенона и 4,4'-(изопропилиден)дифенола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4,4'-(Изопропилиден)дифенол (I) марки А производства Уфимского производственного объединения "Химпром" дополнительно очищали согласно описанной ранее методике [8].

4,4'-(3-Фталилиден)дифенол (II) квалификации "фармакопейный" (произведен Московским алкалоидным заводом) с $T_{пл}$ = 260.5–261.0°C сушили при 120°C в течение 4 ч.

4,4'-(9-Флуоренилиден)дифенол (III) с $T_{пл}$ = = 225.0–225.5°C синтезировали по методике [9].

4,4'-(Гексафторизопропилиден)дифенол (IV), товарный продукт 95%-ной степени чистоты, произведенный Компанией "Fluorochem Limited", дополнительно трижды кристаллизовали из толуола с использованием Al_2O_3 и возгоняли при 140°C/1 × 10^{-2} мм рт. ст. $T_{пл}$ очищенного и высушенного продукта 161.5–162.0°C.

4,4'-(Циклогексилиден)дифенол (V) – товарный продукт (произведен компанией TCI-EP) с $T_{пл}$ = 190.0–192.0°C.

4,4'-Дифторбензофенон (VI) получали по методике [10], модифицированной нами [11], $T_{пл}$ = = 107.5–108.0°C. Чистоту контролировали методом ВЭЖХ (содержание *o*,*n*'-изомера ≤0.3 мас. %).

4-Фторбензофенон (VII) с $T_{пл}$ = 46.0–47.0°C синтезировали по известной методике [12], модифицированной нами [11].

4,4'-Дигидроксибензофенон (VIII) с $T_{пл}$ = = 212.5–213.0°C получали по методике [11].

Исследование обменных реакций ПАЭК на основе I и VI осуществляли по общей методике, подробно описанной в работе [11]. В пробирку, снабженную барботером, счетчиком пузырьков, содержащую предварительно приготовленный раствор полимера в ДМАА, загружали реагент, воздействие которого оценивали в конкретном случае, и дополнительное количество ДМАА. Содержимое пробирки нагревали с продуванием через реакционную массу аргона при постепенном подъеме температуры в блоке до 185°C и выдержке при этой температуре 10 ч. После охлаждения реакционную массу растворяли в хлороформе, фильтровали от соли (K_2CO_3, Na_2CO_3, KF), а полимер выделяли в виде пленки. Пленки ПАЭК после воздействия VI, I, VIII, экстрагировали в аппарате Сокслета диэтиловым эфиром в течение 25 ч, а затем сушили при постепенном повышении температуры от 60 до 140°C в течение 18 ч и при 160°C в течение 25 ч.

Низкомолекулярные полимеры с концевыми фенольными группами синтезировали по разработанной нами методике [13]. Используя эту же методику, получали низкомолекулярные полимеры, содержащие концевые атомы фтора.

Для приготовления блок-со-ПАЭК использовали следующие варианты.

Вариант А. Синтез регулярно-чередующегося блок-сополимера осуществляли взаимодействием двух низкомолекулярных полимеров, с функциональными группами, способными взаимодействовать друг с другом (например, –OH и –F). Данный

вариант в зависимости от условий проведения синтеза подразделяли на два способа.

Вариант А-1. Блок-сополимер получали в присутствии карбоната калия взаимодействием предварительно синтезированных низкомолекулярных полимеров (k и p = 10, где k и p – число повторяющихся звеньев), имеющих заданную ММ (с ММР, характерным для поликонденсационных полимеров) и выделенных из реакционной массы, а именно ПАЭК на основе I и VI, содержащего концевые фенольные группы, и ПАЭК на основе II и VI с концевыми атомами активированного фтора.

Вариант А-2. В этом случае образование блок-сополимера происходило в присутствии карбоната калия за счет взаимодействия предварительно полученной, имеющей заданную ММ (k = 10), но не выделенной из реакционной массы "заготовки" блока ПАЭК, содержащей концевые атомы активированного фтора, с предварительно синтезированным, выделенным и охарактеризованным низкомолекулярным ПАЭК на основе I и VI (p = = 10) с концевыми фенольными группами.

Вариант Б. Синтез блок-со-ПАЭК осуществляли путем взаимодействия двух предварительно полученных и выделенных из реакционной массы, имеющих заданную ММ (k и p = 10 или 29), низкомолекулярных полимеров ПАЭК на основе I и VI и ПАЭК на основе II и VI, содержащих концевые фенольные группы, с соединением VI в присутствии карбоната калия.

Вариант В. Синтез со-ПАЭК, имеющих блочное строение, проводили взаимодействием предварительно полученной, но не выделенной из реакционной массы "заготовки" первого блока (k = 10), содержащего концевые фенолятные группы, со смесью другого дифенола, дифторида VI и карбоната калия. В этом случае возможны два способа проведения синтеза блок-сополимера.

Вариант В-1. Предварительно получали низкомолекулярный ПАЭК на основе I и VI (k = 10), содержащий концевые фенолятные группы, к которому добавляли смесь карбоната калия, соединения VI и одного из ряда дифенолов II–V.

Вариант В-2. Аналогичным образом предварительно получали низкомолекулярный полимер на основе пар мономеров II + VI, III + VI или IV + VI или V + VI (k = 10), содержащий концевые фенолятные группы, к которому добавляли смесь карбоната калия, VI и I.

Вариант Г. Этот вариант синтеза блок-сополимера аналогичен варианту В, но основное его отличие заключалось в том, что предварительно получали низкомолекулярный ПАЭК (k = 10), содержащий концевые атомы активированного фтора, без выделения его из реакционной массы, затем к нему добавляли смесь соединения VI, другого дифенола и карбоната калия.

В ряде случаев ММ блок-сополимеров регулировали путем добавления монофункционального реагента VII с соблюдением стехиометрии по функциональным группам.

Синтез блок-со-ПАЭК по вариантам А-2, В и Г осуществляли в две стадии. На первой синтезировали низкомолекулярный полимер, содержащий концевые функциональные группы (фенолятные или группы активированного фтора), в соответствии с методикой [13]. Так, для получения на первом этапе низкомолекулярного полимера с концевыми фенолятными группами (вариант В), загружали 0.0155–0.0164 моля дифенола I–V, 0.015 моля VI, 0.0195 моля тщательно измельченного и прокаленного при 130°C K_2CO_3, 30 мл ДМАА и 15 мл хлорбензола, предварительно очищенных перегонкой. Далее реакционную массу перемешивали в токе аргона при постепенном (~0.5 ч) подъеме температуры в масляной бане до 185°C. Продолжительность процесса после завершения отгонки азеотропной смеси хлорбензол–вода составляла 5 ч. По истечении этого времени реакционную массу охлаждали и, не выделяя синтезированный низкомолекулярный полимер, добавляли к ней исходные компоненты второго блока. Иными словами, загружали 0.0145–0.0136 моля дифенола (в случае полученного на первой стадии низкомолекулярного полимера на основе I добавляли любой из дифенолов II–V, а в случае продукта, синтезированного на основе любого из дифенолов II–V, добавляли соединение I), 0.015 моля соединения VI, 0.0195 моля тщательно измельченного и прокаленного при 130°C K_2CO_3, 30 мл ДМАА и 15 мл хлорбензола. При необходимости регулирования ММ полимеров на заключительной стадии синтеза добавляли соединение VII (мольное соотношение дифенол : VI : VII = 1.0 : : 0.99 : 0.02). Затем реакционную массу переме-

шивали в токе аргона при постепенном (~0.5 ч) подъеме температуры в масляной бане до 185°C. Продолжительность процесса после завершения отгонки азеотропной смеси хлорбензол–вода составляла 6 ч. По окончании синтеза реакционную массу охлаждали (0.5–1.0 ч) и растворяли в хлороформе. Полученный раствор фильтровали от KF, остатков непрореагировавшего K_2CO_3 и многократно (10 раз) промывали водой. При первых промывках добавляли 5%-ный водный раствор HCl (25–50 мл раствора HCl на 100 мл раствора полимера) для превращения фенолятных групп в группы OH. Синтезированный блок-со-ПАЭК выделяли в виде пленки путем испарения растворителя из его раствора в хлороформе (3.0–4.0 г полимера на 100 мл хлороформа) и сушили при постепенном подъеме температуры от 60 до 150°C в течение 18 ч и при 160°C в течение 22 ч. Выход 96–98% от теоретического.

Аналогичным образом получали блок-сополимер, на первой стадии синтеза которого сначала получали низкомолекулярный полимер, содержащий концевые атомы фтора (варианты А-2 и Г). Основное отличие в этом случае заключалось в изменении мольного соотношения исходных мономеров: загружали 0.0164 моля VI и 0.015 моля любого из дифенолов I–V. На второй стадии к синтезированному продукту с концевыми группами активированного фтора добавляли либо мономеры при соотношении 0.0136 моля VI и 0.015 моля дифенола, либо низкомолекулярный полимер на основе I, содержащий концевые фенольные группы.

Синтез блок-со-ПАЭК по вариантам А-1 и Б осуществляли следующим образом.

В реакционную колбу загружали 0.00023 моля низкомолекулярного полимера на основе I с концевыми фенольными группами и 0.00023 моля низкомолекулярного полимера на основе II, содержащего концевые фенольные группы (вариант Б), либо атомы активированного фтора (вариант А-1), 0.005 моля VI (в случае использования низкомолекулярного полимера с концевыми атомами активированного фтора соединение VI не добавляли), 0.0065 моля K_2CO_3, 10 мл ДМАА и 5 мл хлорбензола. Реакционную массу перемешивали в токе аргона при постепенном (~0.5 ч) подъеме температуры в масляной бане до 185°C. Продолжительность процесса после завершения отгонки азеотропной смеси хлорбензол–вода составляла 6 ч. С целью определения динамики изменения приведенной вязкости $\eta_{пр}$ в ходе синтеза производили отбор проб. По окончании синтеза реакционную массу охлаждали (0.5–1.0 ч) и растворяли в хлороформе. Далее осуществляли выделение блок-сополимеров по приведенной выше для вариантов А-2, В и Г методике.

Значения $\eta_{пр}$ измеряли в хлороформе при 25°C и концентрации 0.5 г полимера в 100 мл растворителя.

Спектры ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{13}C для полимеров регистрировали на спектрометре “Bruker AMX-400” (400.13 и 100.61 МГц соответственно) для растворов в $CDCl_3$, внутренний эталон – Me_4Si. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{13}C осуществляли в соответствии с расчетными данными, полученными по аддитивной схеме.

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

Пленки полимеров получали поливом раствора 0.5 г полимера в 10 мл хлороформа на подложку из целлофана. После испарения хлороформа пленки сушили по режиму сушки полимеров, приведенному выше.

Динамические механические исследования пленок выполняли на приборе DMA-983 фирмы “DuPont” при частоте 1 Гц и скорости нагревания 1 K/мин. Для этих испытаний пленки получали прессованием при 180–250°C (в зависимости от состава сополимеров) и давлении 10–12 МПа.

Физико-механические свойства пленок исследовали на динамометре типа “Поляни”.

Термомеханические испытания образцов блок-сополимеров проводили по методике [14].

Температуру начала размягчения $T_{размягч}$ полимеров определяли на пленочных образцах в условиях одноосного растяжения на приборе, обеспечивающем поддержание строго постоянного напряжения в течение всего опыта.

Таблица 1. Влияние некоторых реагентов на изменение значений $\eta_{пр}$ ПАЭК на основе VI и I

Опыт, №	Реагент	Количество реагента, моль/моль звена полимера	$\eta_{пр}$, дл/г
1	–	–	0.88
2	K_2CO_3	1.0	0.78
3	$K_2CO_3 + H_2O$	1.0 + 5.0	0.78
4	I	1.0	0.88
5	$I + K_2CO_3$	0.1 + 0.1	0.18
6	$I + K_2CO_3 + H_2O$	1.0 + 1.0 + 5.0	0.17
7	$I + Na_2CO_3$	0.1 + 0.1	0.58
8	$I + Na_2CO_3$	1.0 + 1.0	0.26
9	$I + Na_2CO_3 + H_2O$	1.0 + 1.0 + 5.0	0.30
10	VIII	1.0	0.84
11	$VIII + K_2CO_3$	0.1 + 0.1	0.43
12	$VIII + K_2CO_3$	1.0 + 1.0	0.36
13	$VIII + K_2CO_3 + H_2O$	1.0 + 1.0 + 5.0	0.53
14	$VIII + Na_2CO_3$	1.0 + 1.0	0.80
15	$VIII + Na_2CO_3 + H_2O$	1.0 + 1.0 + 5.0	0.80
16	VI	1.0	0.88
17	$VI + K_2CO_3$	1.0 + 1.3	0.80
18	$VI + K_2CO_3 + H_2O$	1.0 + 1.3 + 5.0	0.76
19	KF	2.0	0.80
20	$KF + H_2O$	2.0 + 5.0	0.80

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В связи с тем, что синтез поликонденсационных полимеров может осложняться протеканием побочных реакций, нами были исследованы возможные обменные реакции, например, при взаимодействии соединения VI с I. Поскольку наиболее вероятным местом деструкции в цепи макромолекулы является простая эфирная связь, мы посчитали целесообразным исследовать возможность деструкции основной полимерной цепи под воздействием следующих реагентов: K_2CO_3 (в водной и безводной среде), I, VIII, калиевый и натриевый феноляты I и VIII (в водной и безводной среде), VI в присутствии K_2CO_3 (в водной и безводной среде) и при отсутствии последнего. Использование в качестве реагента VIII обусловлено тем, что последний может образовываться в результате реакции щелочного гидролиза соединения VI в условиях поликонденсации. Протекание деструктивных реакций оценивали по изменению значений $\eta_{пр}$ ПАЭК. Из данных, представленных в табл. 1, видно, что существенное уменьшение значений $\eta_{пр}$ вызывают калиевый фенолят I (опыты 5, 6) и VIII (опыты 11–13), а также натриевый фенолят I (опыты 7–9). Натриевый фенолят VIII приводит к незначительной деструкции (опыты 14, 15). Следует отметить, что калиевый фенолят VIII меньше влияет на значение $\eta_{пр}$, чем калиевый фенолят I (ср. опыты 11–13 и 5, 6). Сопоставление значений $\eta_{пр}$ ПАЭК после воздействия калиевых и натриевых фенолятов обоих дифенолов показало, что натриевые феноляты вызывают протекание обменных процессов в меньшей степени, чем калиевые феноляты. Полученные данные можно объяснить тем, что более сильные деструктивные процессы происходят под влиянием более нуклеофильного реагента (например, фенолята менее кислого дифенола), в данном случае калиевого фенолята I. Незначи-

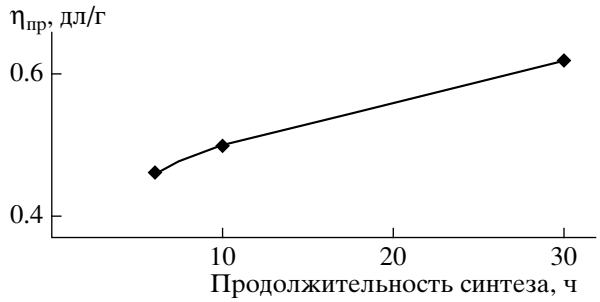
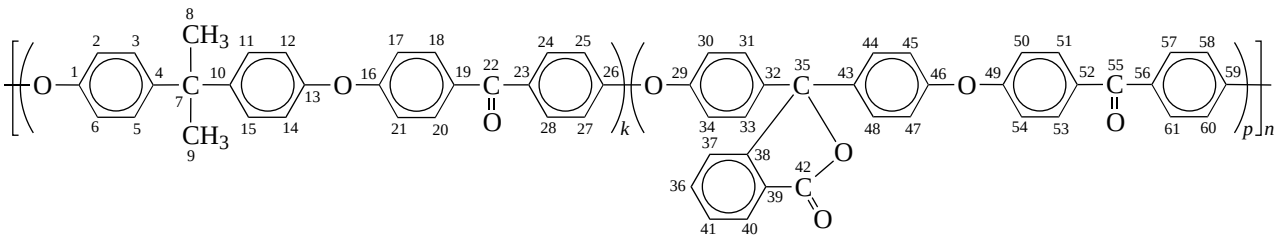


Рис. 1. Зависимость $\eta_{пр}$ блок-со-ПАЭК от продолжительности синтеза (синтез по варианту А-1, (I + VI) + (II + VI), k = 10).

тельные деструктивные реакции вызывают K_2CO_3, VI в присутствии K_2CO_3 как в водной, так и в безводной среде, KF в водной и безводной средах, а также соединение VIII. Под воздействием соединений I, VI деструктивные процессы, по-видимому, не протекают вообще.

Результаты исследования обменных реакций, а также данные, полученные при исследовании полимеров, содержащих концевые реакционноспособные группы [13], были учтены и использованы для получения блок-сополимеров различными вариантами.

Применение варианта В для синтеза блок-сополимеров оказалось наиболее эффективным. Подтверждением этого является высокая ММ ($\eta_{пр}$ = 2.02 дл/г) ПАЭК на основе соединений VI и I + II, имеющего блочное строение. Ниже в качестве примера приведены данные спектроскопии ЯМР ^{13}C для этого блок-сополимера в сравнении со статистическим сополимером на основе тех же соединений ($\eta_{пр}$ = 0.75 дл/г) [15]:



($k : p$ = 0.5 : 0.5).

В спектрах ЯМР ^{13}C блок-сополимера и статистического сополимера имеются отличия. Так, в случае статистического сополимера сигналы C(22) и C(55) представляют собой три синглетных сигнала при δ_C = 193.80, 193.88, 193.97 м.д. с относительными интегральными интенсивностями 1, 2 и 1 соответственно, что обусловлено равновероятным распределением в макромолекуле фрагментов VI, имеющих различное окружение фрагментами дифенолов I и II (–I–VI–I–, I–VI–II–, II–VI–II–). В спектре ЯМР ^{13}C блок-сополимера сигналы C(22) и C(55), как и C(2) и C(6), C(3) и C(5), C(11) и C(15), C(12) и C(14), проявляются в виде двух сигналов одинаковой интенсивности. Сигналы C(22) и C(55) в блок-сополимерах наблюдаются в виде двух синглетов при δ_C = 193.86 и 194.06 м.д., каждый из которых соответствует одному из блоков.

Спектры ЯМР ^1H сополимеров статистического [15] и блочного строения в отличие от спектров ЯМР ^{13}C не позволяют обнаружить различие между ними.

При исследовании методом ЯМР-спектроскопии строения блок-со-ПАЭК на основе VI и I + II, синтезированных разными вариантами, не удалось обнаружить существенных различий.

При синтезе блок-со-ПАЭК из двух заранее полученных и выделенных "заготовок" блоков на основе VI и I + II, содержащих одновременно обе концевые функциональные группы –OH и –F (вариант А-1), была определена динамика изменения значений $\eta_{пр}$ во времени (рис. 1). Видно, что после 6 ч синтеза вплоть до 30 ч наблюдается незначительное увеличение $\eta_{пр}$ образующегося блок-сополимера от 0.46 до 0.62 дл/г. В интервале 6–30 ч зависимость имеет линейный характер. Меньшую скорость поликонденсации при синтезе блок-со-ПАЭК по варианту А-1 предположительно можно объяснить несовместимостью двух "заготовок" блоков различного химического строения (низкомолекулярных полимеров на основе VI + I и VI + II)[2].

[2] Показано, что пленка, отформованная из раствора смеси двух гомо-ПАЭК, аналогичных по химическому строению "заготовкам" блоков, проявляет их явную несовместимость.

Таблица 2. Физико-механические свойства пленок блок-со-ПАЭК

Вариант синтеза	Тип блока	k	$T^*_{\text{размягч}}$, °C	$\eta_{\text{пр}}$, дл/г ($M_w \times 10^{-3}$)	$\bar{\sigma}_0$	$\bar{\sigma}_p$	$\bar{\varepsilon}_0$	$\bar{\varepsilon}_p$	$\bar{E} \times 10^{-3}$, МПа
					МПа		%		
А-1	(I + VI) + (II + VI)	10		0.40	89	81	6	131	2.2
				0.50	87	85	7	185	1.7
			155 (185**)	0.62 (43)	86	85	6	167	2.0
А-2	(II + VI) + (I + VI)	10	160	0.72 (63)	97	88	7	34	2.2
	(III + VI) + (I + VI)		170	0.92 (179)	94	88	7	61	2.2
	(IV + VI) + (I + VI)		140	0.92 (123)	82	92	7	239	2.0
Б	(I + VI) + (II + VI)	29	190	0.66	88	84	6	158	1.6
		10	–	0.34	–	61	–	4	1.8
В-1	(I + VI) + (II + VI)	29	170**	2.02	102	92	7	77	2.2
			140**	0.58***	102	93	7	21	2.2
В-2	(II + VI) + (I + VI)		155**	1.28	106	94	7	49	2.0
			175**	0.62***	103	87	7	20	2.0
В-1	(I + VI) + (II + VI)	10	165	1.06	88	84	7	128	1.6
В-2	(II + VI) + (I + VI)		165	1.00	98	88	6	110	1.9
В-1	(I + VI) + (III + VI)		180	0.84	101	90	7	177	2.1
В-2	(III + VI) + (I + VI)		180	0.84	97	84	6	78	2.0
В-1	(I + VI) + (IV + VI)		160	1.02	78	80	5	215	2.0
В-2	(IV + VI) + (I + VI)		160	1.00	70	67	5	91	1.9
В-1	(I + VI) + (V + VI)		135	0.94	84	76	7	103	1.8
В-2	(V + VI) + (I + VI)		135	0.68	89	75	7	84	1.7
Г	(I + VI) + (II + VI)	10	160	0.76	85	78	7	180	1.6
	(II + VI) + (I + VI)		160	0.64	82	79	6	208	1.8
	(I + VI) + (III + VI)		180	0.86	90	92	7	151	2.0
	(III + VI) + (I + VI)		180	0.84	86	89	7	168	2.0
	(I + VI) + (IV + VI)		140	0.76	74	87	6	239	1.6
	(IV + VI) + (I + VI)		140	0.62	75	79	6	134	1.8
	(I + VI) + (V + VI)		130	0.62	85	75	7	80	1.7
	(V + VI) + (I + VI)		130	0.64	73	73	7	100	1.7

Примечание. Для вариантов В и Г первым указан предварительно приготовленный блок; k – число повторяющихся звеньев.

* Определены из зависимости деформации пленки (растяжение) от температуры под действием постоянной нагрузки 2.1 МПа.

** Определены методом термомеханического анализа при нагрузке 0.1 МПа. За $T_{\text{размягч}}$ принята температура, соответствующая точке пересечения касательных к ветвям термомеханической кривой в области начала течения.

*** Регулирование ММ образующегося полимера осуществляли путем введения VII (мольное соотношение дифенол : VI : : VII = 1 : 0.985 : 0.03) на заключительной стадии поликонденсации.

Основные типы синтезированных блок-со-ПАЭК и их некоторые физико-механические свойства представлены в табл. 2. Все использованные варианты синтеза блок-со-ПАЭК обеспечивают образование полимеров с высокой ММ. Наиболее благоприятным для синтеза регулярночередующихся блок-со-ПАЭК является вариант А-1. Получение высокомолекулярных блок-со-ПАЭК в наибольшей степени затрудняется сложностью точного соблюдения стехиометрии функциональных групп, поскольку их количество в олигомерах намного меньше, чем в мономерах, и точность определения содержания функциональных групп и их дозирования понижается.

Представленные в табл. 2 результаты свидетельствуют о влиянии на термомеханические и механические свойства блок-со-ПАЭК не только их химического строения, но и варианта синтеза. Несмотря на отличия, наблюдающиеся в термо-

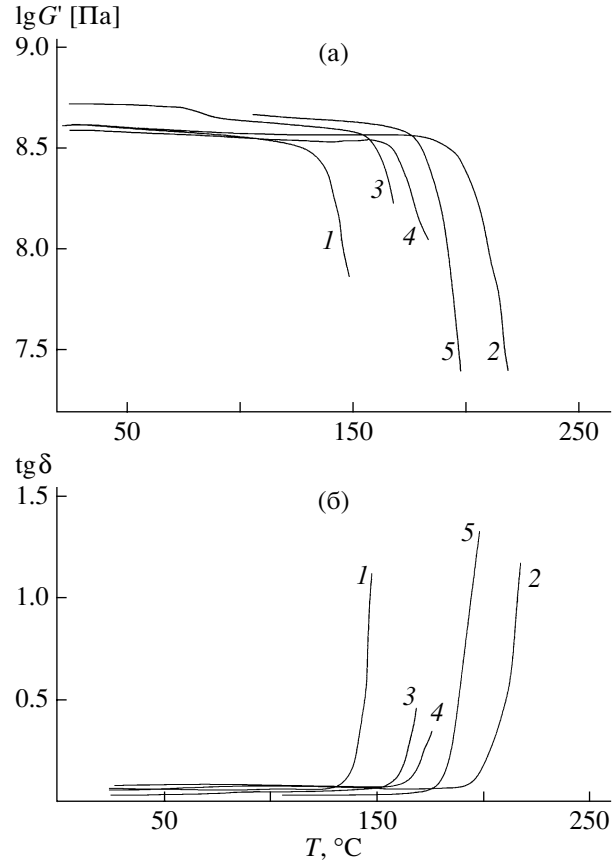


Рис. 2. Температурная зависимость модуля накопления (а) и тангенса угла механических потерь (б) гомо- (*1*, *2*) и блок-со-ПАЭК (*3*–*5*). *1* – гомополимер на основе I и VI, *2* – гомополимер на основе II и VI, *3* – блок-со-ПАЭК-А-1 ((I + VI) + (II + VI), k = 10), *4* – блок-со-ПАЭК-В ((I + VI) + (II + VI), k = 29), *5* – блок-со-ПАЭК-В ((II + VI) + (I + VI), k = 29).

механических и механических свойствах, не обнаружено отдельных температурных переходов, характерных для каждого из блоков. Возможно, это обусловлено либо недостаточной длиной блоков, либо протеканием при поликонденсации обменных реакций фенолятов с простой эфирной связью, сглаживающих различия. Наиболее наглядное представление о температурных переходах получено при исследовании полимерных образцов методом механических потерь.

На рис. 2 представлены зависимости модуля накопления $\lg G'$ (рис. 2а) и тангенса угла механических потерь $\mathrm{tg}\delta$ (рис. 2б) от температуры для гомо- и блок-сополимеров. Из рис. 2а видно, что наибольшим значением $\lg G'$ в интервале температур от 20 до 110°C обладает регулярно чередующийся блок-со-ПАЭК-А-1 (I + II, k = 10) (кривая *3*). Остальные гомо- и блок-сополимеры (кривые *1*, *2*, *4* и *5*) имеют примерно одинаковый $\lg G'$ 20–110°C. В области повышенных температур (от 120 до 180°C) наибольшим $\lg G'$ обладает блок-со-ПАЭК-В (II + I, k = 29) (кривая *5*). Анализ данных, приведенных на рис. 2б, показывает, что все гомо- и блок-сополимеры характеризуются резким подъемом значений $\mathrm{tg}\delta$ в области повышенных температур, что связано с расстекловыванием образцов. При этом значения $\mathrm{tg}\delta$ примерно одинаковы для всех образцов вплоть до $T_{\text{размягч}}$ и составляют величину порядка 0.07, т.е. все полимеры обладают небольшими механическими потерями в области, предшествующей температуре расстекловывания. Наименьшую $T_{\text{размягч}}$ имеет гомо-ПАЭК на основе I (кривая *1*) (~130°C), а наибольшую – гомо-ПАЭК на основе II (кривая *2*) (~200°C). Это является закономерным, поскольку введение в полимерную цепь фрагментов II способствует росту значений $T_{\text{размягч}}$. Для каждого из образцов в интервале температур от 25°C до температуры расстекловывания не отмечено никаких промежуточных максимумов $\mathrm{tg}\delta$, что в случае блок-сополимеров указывает на недостаточную длину блоков. При переходе от гомо-ПАЭК на основе VI и I (кривая *1*) к регулярно-чередующемуся блок-со-ПАЭК-А-1 (I + II, k = 10) (кривая *3*) наблюдается возрастание $T_{\text{размягч}}$ до 160°C. Дальнейшее увеличение $T_{\text{размягч}}$ отмечено для блок-со-ПАЭК-В (I + II, k = 29) (кривая *4*) и блок-со-ПАЭК-В (II + I, k = 29) (кривая *5*). Характер температурных зависимостей свидетельствует о том, что в регулярно-чередующемся блок-со-ПАЭК-А-1 (I + II, k = 10) (кривая *3*, рис. 2б) проявляется только блок на основе I, имеющий меньшую $T_{\text{размягч}}$. В случае блок-со-ПАЭК-В (I + II, k = 29) и (II + I, k = 29) заметно проявляется блок с k = 29, который был синтезирован предварительно. Различие температурных переходов (кривые *4* и *5* на рис. 2) в образцах этих двух блок-со-ПАЭК наглядно демонстрирует влияние варианта синтеза. При этом в блок-сополимерах не наблюдается микрофазового расслоения и не появляется дополнительных пиков потерь.

Таким образом, вариант синтеза, а также химическое строение блок-со-ПАЭК оказывают существенное влияние на их $T_{\text{размягч}}$ и механические свойства пленок, что открывает широкие

возможности регулирования свойств изделий из блок-со-ПАЭК, прежде всего кардового типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Goto Yoshihisa* // Kogyo Zairyo, Eng. Mater. 1985. V. 33. № 1. P. 80.
2. *Mair Hans J.* // Kunststoffberater. 1998. V. 43. № 6. P. 14.
3. *Clendinning R.A., Kelsey D.R., Winslow P.A., Youssefi M., Cotter R.J., Matzner M., Kwiatkovski G.T.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 5. P. 2361.
4. *Harris J.E., Winslow P.A., Botkin J.H., Maresca L.M., Clendinning R.A., Cotter R.J., Matzner M., Kwiatkovski G.T.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 5. P. 2366.
5. *Buorgeois Y., Charlier Y., Devaux J., Legras R.* // Polymer. 1996. V. 37. P. 5503.
6. *Shibata M., Cao J., Yosomiya R.* // Polymer. 1997. V. 38. № 12. P. 3103.
7. *Liu Q., Zhang Y., Wang D., Qin S., Jiang Z., Wu Z.* // Polym. Prepr. 2002. V. 43. № 2. P. 1124.
8. *Салазкин С.Н., Калачев А.И., Коршак В.В., Виноградова С.В.* М., 1975. 22 с. Деп. в ВИНИТИ 14.04.75, № 1064.
9. *Салазкин С.Н., Коршак В.В., Виноградова С.В., Беридзе Л.А., Панкратов В.А.* М., 1976. 25 с. – Деп. в ВИНИТИ 26.07.76, № 2833.
10. *Черняковская К.А., Миронов Г.С., Фарберов М.И., Тюленева И.М., Ровнягина Н.А.* // Уч. записки Ярославского технологич. ин-та. 1970. Вып. 13. С. 92.
11. *Шапошникова В.В.* Дис. … канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 1993.
12. *Dunlop R.D., Gardner J.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1933. V. 55. № 4. P. 1665.
13. *Шарапов Д.С., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Мамедова И.А., Дубровина Л.В., Благодатских И.В., Бабушкина Т.А.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2004. № 9. С. 1958.
14. *Цетлин Б.Л., Гаврилов В.И., Великовская Н.А., Кочкин В.В.* // Завод. лаб. 1956. Т. 22. № 3. С. 352.
15. *Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Донецкий К.И., Горшков Г.В., Шарапов Д.С., Мамедова И.А., Петровский П.В., Аскадский А.А., Бычко К.А., Казанцева В.В., Краснов А.П., Афоничева О.В., Ткаченко А.С., Генина М.М.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 6. С. 925.

Synthesis of Amorphous Block Copoly(arylene ether ketones) and Their Characterization

V. V. Shaposhnikova, D. S. Sharapov, I. A. Kaibova, V. V. Gorlov, S. N. Salazkin, L. V. Dubrovina, T. P. Bragina, V. V. Kazantseva, K. A. Bychko, A. A. Askadskii, A. S. Tkachenko, G. G. Nikiforova, P. V. Petrovskii, and A. S. Peregudov

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

e-mail: vsh@ineos.ac.ru

Abstract—Exchange reactions that may proceed in the course of polycondensation during formation of a polymer from 4,4'-difluorobenzophenone and 4,4'-(isopropylidene)diphenol have been studied. It has been shown that the molecular mass of the polymer decreases under the action of 4,4'-(isopropylidene)diphenol diphenolate. The nucleophilic substitution of the activated aryl halide in DMAA in the presence of potassium carbonate yields high-molecular-mass block copoly(arylene ether ketones) based on 4,4'-difluorobenzophenone and a number of bisphenols. It was been demonstrated the synthetic procedure and the chemical structure of block copoly(arylene ether ketones) strongly affect the onset temperature of softening and the mechanical characteristics of the films based on these polymers.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 10, с. 1766–1773

УДК 541.64:547(538.141+39):546.96

ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ КАРБОРАНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ[1]

© 2007 г. И. Д. Гришин*, Е. В. Колякина*, Д. Н. Чередилин, И. Т. Чижевский**, Д. Ф. Гришин***

**Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского 603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5*

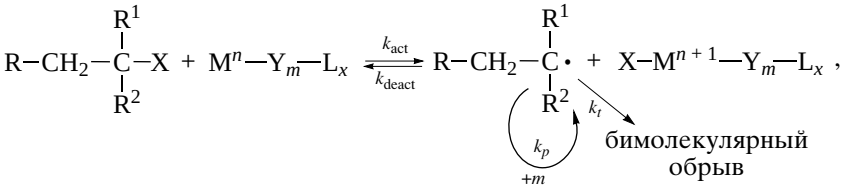
***Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук 119991 Москва, ул. Вавилова, 28*

Поступила в редакцию 11.10.2006 г.
Принята в печать 09.04.2007 г.

Изучены особенности радикальной полимеризации стирола и метилметакрилата в присутствии *клозо-* и *экзо-нидо*-рутенакарборанов с фосфиновыми и дифосфиновыми лигандами. Показано, что в зависимости от соинициатора полимеризация протекает по механизму радиакальной полимеризации с переносом атома или по механизму с обратным переносом атома, что обеспечивает протекание полимеризации без образования геля и относительно низкую полидисперсность синтезируемых макромолекул вплоть до высоких конверсий. Установлено влияние лигандного окружения и степени окисления атома рутения в карборановых комплексах, а также температурных условий на особенности синтеза полимеров.

Контролируемый синтез полимеров в условиях радикального инициирования относится к числу приоритетных направлений развития синтетической химии полимеров [1–3]. Среди методов управления ростом полимерной цепи особое место занимает использование металлоорганических соединений, позволяющих проводить процесс либо по механизму радиакальной полимеризации с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization – **ATRP**), либо с обратным переносом атома (Reverse Atom Transfer Radical Polymerization – **RATRP**) [4, 5].

В основе указанных процессов фактически лежит открытая еще в 1945 г. реакция Хараша [6] с участием алкилгалогенидов как источников углеродцентрированных радикалов и комплексов переходных металлов, способных легко и, главное, обратимо изменять степень окисления металла:



где M^n – переходный металл в степени окисления n; X и Y – анионы хлора или брома, L – органический лиганд.

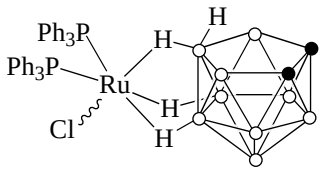
Необходимым условием высокой активности металлокомплексных катализаторов в процессах такого типа является возможность быстрого и обратимого окисления–восстановления металла, а также наличие связанного с ним атома галогена. В настоящее время в ATRP нашли применение комплексы различных переходных металлов, в том числе меди [7], никеля [8], железа [9], родия

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32668 и 06-03-32172).

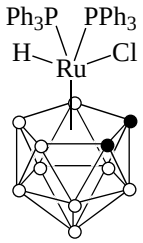
E-mail: grishin@ichem.unn.ru (Гришин Дмитрий Федорович).

[10], молибдена [11], палладия [12], а также рутения [13–15]. Известны примеры использования в этом процессе, а также в реакции Хараша металлокарборановых катализаторов с фосфор- [16] или серосодержащими [17, 18] заместителями в карборановом лиганде.

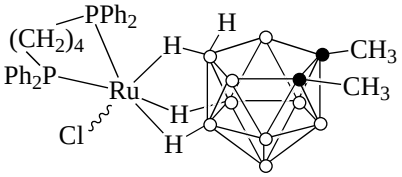
В настоящей работе в качестве регуляторов контролируемой радикальной полимеризации стирола и ММА предложено использовать классические *клозо-* и *экзо-нидо*-рутенакарбораны (1–7), содержащие незамещенный или алкилзамещенный карборановые лиганды, а также ионный комплекс (8). При этом соблюдались общие принципы для катализаторов ATRP [5]: в частности, в указанных комплексах атом рутения может легко изменять степень окисления, кроме того, в каждом из рутенакарборанов присутствует связанный с металлом атом галогена:



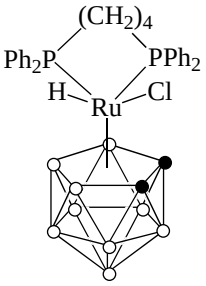
1 *экзо-нидо-*
(18 е, диамагнитный)



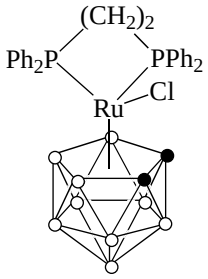
2 *клозо-*
(18 е, диамагнитный)



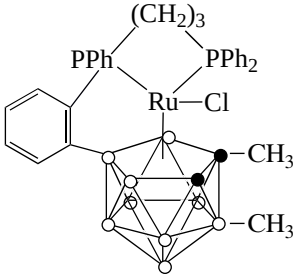
3 *экзо-нидо-*
(18 е, диамагнитный)



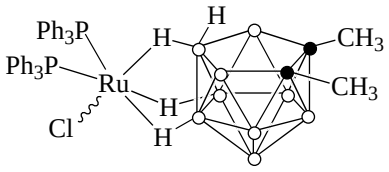
4 *клозо-*
(18 е, диамагнитный)



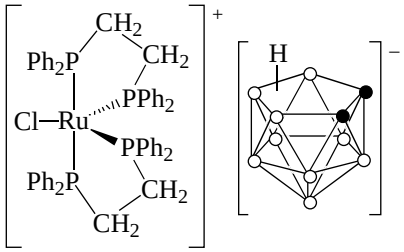
5 *клозо-*
(17 е, парамагнитный)



6 *клозо-*
(17 е, парамагнитный)



7 *экзо-нидо-*
(18 е, диамагнитный)



8 ионный комплекс
(16 е, диамагнитный)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители, используемые в синтезе макромолекул, предварительно сушили над прокаленным хлористым кальцием и перегоняли. Физико-химические константы растворителей соответствовали литературным данным [19]. ММА и стирол отмывали от ингибитора 10%-ным водным раствором щелочи, затем дистиллированной водой от остатков щелочи до нейтральной реакции, сушили над хлористым кальцием, очищали вакуумной перегонкой, собирая фракцию с температурой кипения 38°C/15 мм рт. ст. и 48°C/20 мм рт. ст. соответственно [20].

В качестве инициатора в ATRP использовали четыреххлористый углерод, в процессе RATRP–ДАК. Подготовку образцов проводили следую-

Таблица 1. Полимеризация ММА и стирола в присутствии карборановых комплексов рутения и четыреххлористого углерода (механизм ATRP) (концентрация рутенакарборана 0.125 мол. %, CCl_4 0.25 мол. %)

Комплекс	Предельная конверсия, %	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
ММА, T = 80°C				
1	94	83.5	53.5	1.56
2	88	58.9	36.2	1.63
3	74	279.7	104.9	2.67
4	83	33.6	26.8	1.25
5	39	21.7	17.6	1.23
6	70	57.4	41.9	1.37
7	98	100.2	51.9	1.93
8	71	44.8	29.8	1.50
Стирол, T = 90°C				
1	98	53.9	33.7	1.60
2	89	48.6	31.9	1.52
3	99.5	45.2	31.4	1.44
4	89	33.5	20.7	1.62
5	91	30.8	19.6	1.57
6	68	23.4	17.1	1.37
7	88	76.9	44.3	1.74
8	96	55.4	40.0	1.39
Стирол, T = 110°C				
1	94	44.6	29.5	1.51
2	95	39.3	26.9	1.46
4	82	25.0	16.6	1.50
7	87	65.8	37.7	1.75
8	92	54.6	35.7	1.53

щим образом: точное количество мономера, инициатора и катализатора (соответствующего рутенакарборана) помещали в стеклянные ампулы, трижды дегазировали, перемораживая ампулы в жидком азоте, и проводили полимеризацию при остаточном давлении 1.3 Па. Контроль кинетики полимеризации осуществляли в изотермических условиях весовым методом. Ампулу выдерживали в термостате в течение строго определенного времени. По истечении заданного времени ампулу вынимали и замораживали в жидком азоте для прерывания полимеризации. Полученный полимер высаждали в петролейный эфир. С целью очистки полимера от остатков мономера, инициатора и катализатора образцы дважды переосаждали, сушили в вакууме до постоянной массы и рассчитывали степень конверсии.

ММ и ММР полимеров определяли методом ГПХ на установке "Knauer" (Германия) с линейной колонкой ("Phenomenex", США). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр "RI Detektor K-2301". Элюентом служил хлороформ. Для калибровки применяли узкодисперсные ПС-стандарты. В случае ПММА пересчет средних ММ от калибровки по ПС-стандартам проводили по известным формулам для ПММА [21].

Синтез комплексов 1–8 вели в атмосфере аргона в абсолютно сухих растворителях по методикам [22–26], используя 1,3-*бис*-(дифенилфосфино)пропан и 1,4-*бис*-(дифенилфосфино)бутан фирмы "Strem Chemicals". Выделение и очистку продуктов осуществляли методом колоночной хроматографии с использованием силикагеля марки "Merck" (37–71 мкм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В представленной работе нами исследовано влияние карборановых комплексов рутения 1–8 на закономерности синтеза ПММА и ПС в блоке. Используемые рутенакарбораны существенно отличаются друг от друга по строению лигандов, электронной конфигурации и степени окисления атома металла. Так, в диамагнитных *экзо-нидо*-комплексах 1, 3, 7, 8 и ионном соединении 8 атом рутения имеет степень окисления II, в парамагнитных комплексах 5 и 6 – III, а в рутенакарборанах *клозо*-строения 2 и 4 соответственно – IV.

Установлено, что системы на основе исследуемых рутенакарборанов способны эффективно инициировать полимеризацию стирола и ММА, причем, как следует из полученных данных (табл. 1), при проведении полимеризации в присутствии четыреххлористого углерода в условиях ATRP в ряде случаев конверсия мономера близка к предельной. При этом структура карборановых комплексов рутения (*клозо*- или *экзо-нидо*-) существенно влияет на кинетические параметры полимеризации ММА и стирола, а также на молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров.

При проведении полимеризации ММА в условиях ATRP наибольшая конверсия наблюдается

для диамагнитных *экзо-нидо*-комплексов с трифенилфосфиновыми лигандами (соединения 1 и 7): 94 и 98% соответственно. Если использовать *экзо-нидо*-рутенакарборан с мостиковым дифосфиновым лигандом (комплекс 3), предельная конверсия при полимеризации стирола близка к 100%, а ММА менее чем за 9 ч удается заполимеризовать до 74%.

Следует отметить, что полимеры, синтезированные с участием указанных *экзо-нидо*-комплексов рутения, характеризуются сравнительно высокими (для процессов контролируемой полимеризации) значениями M_n и M_w (табл. 1). В случае синтеза ПММА максимальные значения ММ наблюдаются при проведении полимеризации в присутствии рутенакарборана 3. Вместе с тем необходимо отметить, что полидисперсность образцов, синтезированных с участием указанного комплекса, является достаточно высокой (более 2.6). При использовании *экзо-нидо*-комплексов 1 и 7 значения коэффициентов полидисперсности образцов ПММА хотя и несколько ниже (табл. 1), но все же превышают "критический порог" (~1.5), характерный для процессов полимеризации, протекающих в режиме "живых" цепей. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о невысокой степени контроля при полимеризации метакриловых мономеров в присутствии *экзо-нидо*-комплексов рутения.

При полимеризации стирола с участием исследуемых комплексов наиболее высокие значения ММ также наблюдаются в случае *экзо-нидо*-рутенакарборанов (табл. 1). Эти же соединения наиболее перспективны и в части достижения максимальной глубины превращения мономера. Так, при использовании соединений 1 и 3 полимеризация при 90°C протекает с конверсией, близкой к 100%, причем синтезированные образцы характеризуются более низкими значениями коэффициентов полидисперсности (значительно меньше двух), чем ПММА, полученный с участием указанных рутенакарборанов.

Применение комплексов рутения, имеющих *клозо*-строение, позволяет синтезировать полимеры с существенно более узкими значениями коэффициентов полидисперсности (табл. 1). В частности, при использовании рутенакарборанов 4–6 параметр M_w/M_n не превышает 1.4. В случае соединений 4 и 5 удается синтезировать узкодисперсные полимеры, для которых M_w/M_n лежит в интервале 1.23–1.25. Заметим, что ММ синтезированных полимеров существенно ниже, чем при использовании *экзо-нидо*-комплексов, а также обычных радикальных инициаторов (типа ДАК и пероксидов), в случае которых ММ полиакрилатов колеблется от нескольких сотен тысяч до миллионов [27].

Поскольку рутенакарбораны, имеющие *клозо*-строение, наиболее перспективны в плане синтеза узкодисперсных полимеров, с использованием комплекса 4 нами были изучены кинетические особенности полимеризации ММА на указанных инициаторах, а также более подробно проанализированы молекулярно-массовые характеристики полимеров.

Показано, что процесс полимеризации протекает равномерно (без гель-эффекта) вплоть до глубоких конверсий (рис. 1). Как следует из полученных данных, логарифмическая зависимость отношения начальной концентрации мономера к текущей $\ln(m_0/m)$ носит линейный характер, что свидетельствует об отсутствии процессов обрыва цепи и характерно для полимеризации, протекающей в режиме "живых" цепей [28]. ММ полимера также линейно нарастает с конверсией (рис. 2). Значения коэффициентов полидисперсности несколько снижаются с конверсией, что также является типичным для процессов контролируемой радикальной полимеризации. Кривые ММР унимодальны, а мода последовательно сдвигается в высокомолекулярную область с ростом конверсии (рис. 3).

Образцы ПС, синтезированные с участием *клозо*-комплексов, имеют несколько большие значения коэффициентов полидисперсности (M_w/M_n изменяется в интервале 1.37–1.62 в зависимости от строения рутенакарборана). Однако приведенные значения несколько ниже, чем при использовании серосодержащих рутенакарборанов, имеющих *клозо*-строение [29], а сами значения ММ, напротив, значительно выше.

На примере полимеризации стирола показано, что с повышением температуры увеличивается скорость полимеризации и уменьшается время достижения предельной конверсии, а также снижается ММ полимера. С практической точки зрения важно, что наряду с этим происходит снижение полидисперсности образцов (табл. 1). Указан-

Таблица 2. Полимеризация ММА в присутствии карборановых комплексов рутения и ДАК как инициатора (механизм RATRP). $T = 80°C$ (концентрация рутенакарборана 0.125 мол. %, ДАК 0.0625 мол. %)

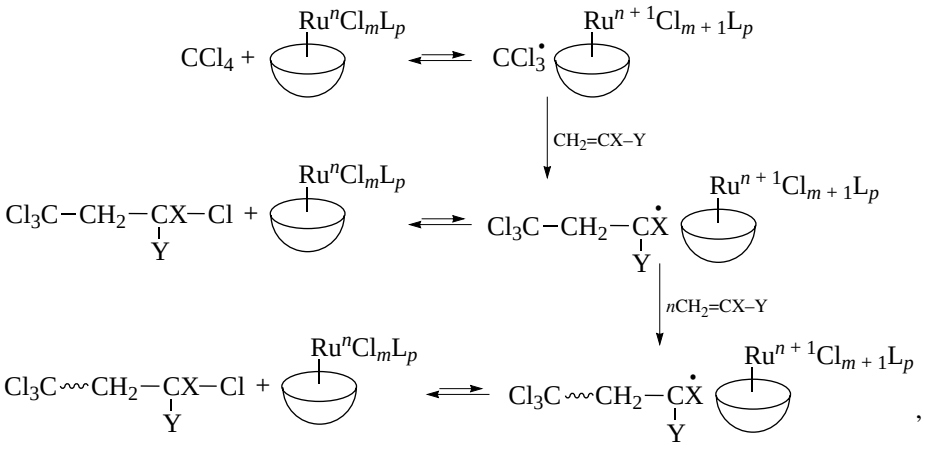
Комплекс	Предельная конверсия, %	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1	77	378.2	117.5	3.22
2	65	213.4	102.5	2.08
4	56	205.7	128.6	1.60
5	34	65.6	45.9	1.43
6	78	314.5	142.2	2.21
7	98	1698.0	330.8	5.13
8	79	2011.0	228.8	8.79

ные особенности, вероятно, связаны с тем, что с ростом температуры равновесие 1 смещается в сторону образования "живых" цепей.

Интересно, что практически не наблюдаются различия в значениях коэффициентов полидисперсности образцов ПММА, полученных в присутствии 18 электронных диамагнитных и 17 электронных парамагнитных *экзо-нидо*-карборановых комплексов рутения (соединения 4 и 5). Напротив, влияние стерических факторов на стадию роста цепи и формирование макромолекулярных характеристик образцов весьма существенно. Так, введение двух метильных групп в карборановый фрагмент металлокомплекса (соединения 1 и 7) вызывает некоторое увеличение M_w/M_n (табл. 1, 2). Сравнение полидисперсности ПММА, синтезированного в присутствии комплекса 2 и соединений 4–5, свидетельствует о том, что связывание фосфиновых лигандов метиленовыми фрагментами, вероятно, также создает благоприятные со стерической точки зрения условия для контроля роста полимерной цепи молекулой рутенакарборана, что в конечном итоге приводит к получению узкодисперсного полимера ($M_w/M_n \le 1.25$).

Достаточно близкие значения полидисперсности образцов полимеров, полученных с участием различных по строению комплексов 1 и 2, на наш взгляд, обусловлены перегруппировкой *экзо-нидо*-комплекса 1 в *клозо*-комплекс 2, которая в соответствии с литературными данными [23] протекает практически количественно при нагревании до 80°C уже за 3 ч. Такая перегруппировка не происходит в случае стерически более затрудненного диметилзамещенного *экзо-нидо*-комплекса 7 [23], в присутствии которого получается полимер с большим значением коэффициента полидисперсности ($M_w/M_n \le 1.93$). Этот факт указывает на то, что на стадию роста цепи и формирование молекулярно-массовых характеристик ПММА влияют как стерические, так и структурные особенности исследуемых металлоорганических катализаторов.

Полученные экспериментальные данные в совокупности с имеющимся литературным материалом по синтезу макромолекул в условиях ATRP и реакционной способности рутенакарборанов позволяют предложить следующую схему полимеризации виниловых мономеров в присутствии карборановых комплексов рутения и CCl_4:



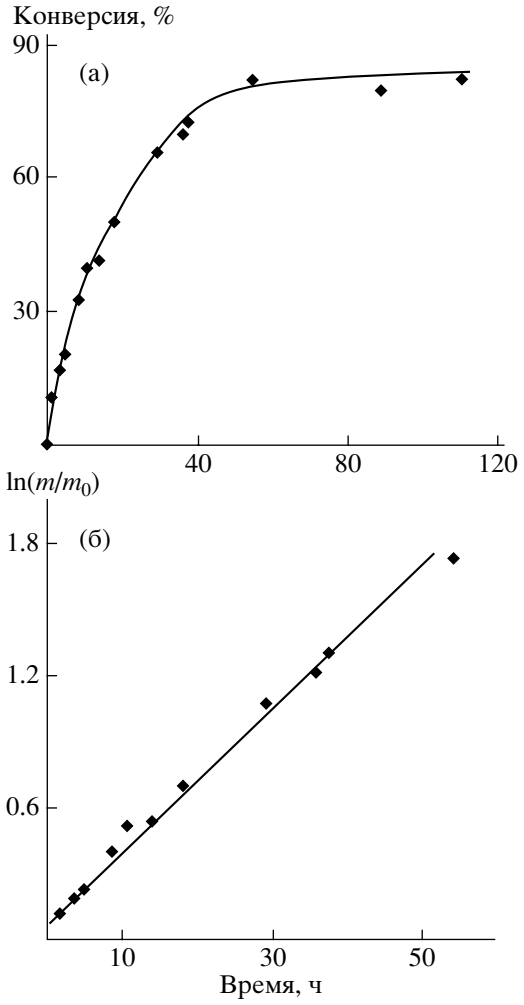


Рис. 1. Кинетические зависимости полимеризации ММА в присутствии комплекса 4 и CCl_4 при 80°C. а – зависимость конверсии от времени, б – зависимость $\ln(m_0/m)$ от времени.

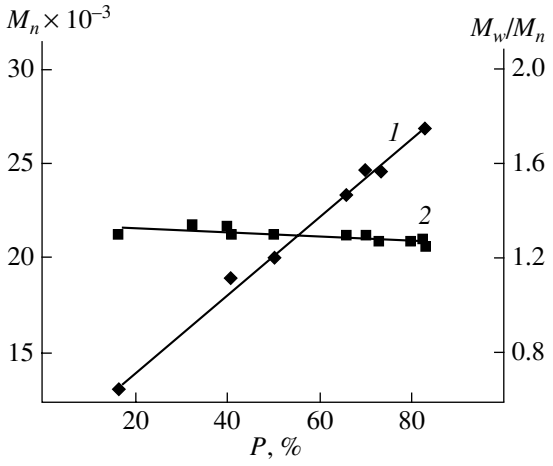
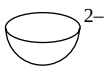


Рис. 2. Зависимость от конверсии M_n (*1*) и коэффициентов полидисперсности (M_w/M_n) (*2*) образцов ПММА, синтезированных в присутствии комплекса 4 и CCl_4 при 80°C.

где X – H, CH_3; Y – Ph, $COOCH_3$; ∿∿ – полимерная цепь;  – дикарболлид-дианион.

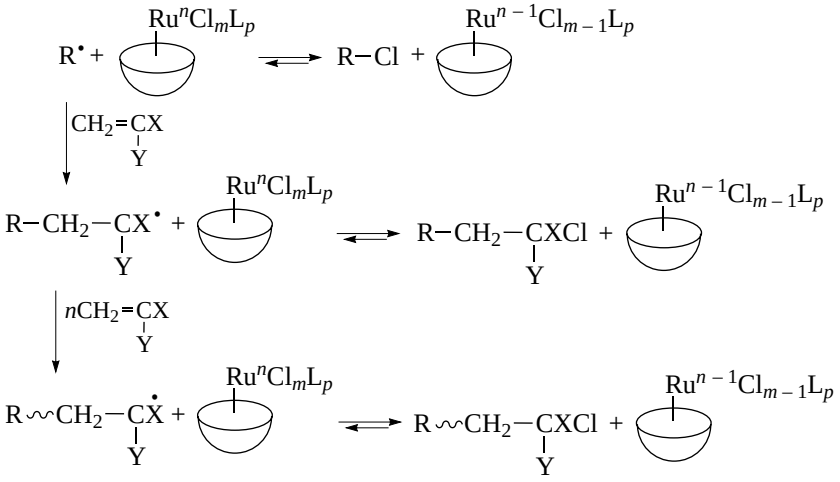
При проведении синтеза макромолекул в условиях RATRP с использованием исследуемых комплексов и ДАК в качестве инициатора установлено, что полимеризация протекает менее эффективно, чем в условиях ATRP. В частности, конверсия, близкая к предельной, достигается только при использовании комплекса 7 (табл. 2). Как и в случае описанного выше процесса ATRP, наилучший контроль молекулярно-массовых характеристик наблюдается при введении в систему карборановых комплексов рутения 4 и 5. Следует отметить, что в целом значения коэффициентов полидисперсности образцов ПММА, синтезированных в указанных выше условиях, несколько превышают те же параметры полимеров, полученных в режиме ATRP (табл. 1). Вероятно, рост полидисперсности обусловлен протекающим в системе параллельно с "живым" процессом неконтролируемого синтеза макромолекул за счет обычного радикального инициирования в результате термического распада ДАК. В пользу такого предположения также свидетельствуют относительно высокие (по сравнению с типичными контролируемыми процессами [1–4], табл. 1) значения ММ синтезируемых полимеров (табл. 2). Причем, чем выше значения, тем выше и значения коэффициентов полидисперсности. Это имеет место, например, в случае ионного комплекса 8, для которого значение $M_w > 2 \times 10^6$, а $M_w/M_n > 8.7$.

Установленные нами закономерности полимеризации виниловых мономеров в присутствии рутенакарборанов достаточно хорошо коррелируют с известными литературными данными по RATRP полимеризации олефиновых мономеров [3, 4], при которой в качестве эффективных регуляторов процесса используют соединения переходных металлов в высших степенях окисления.

На основании полученных экспериментальных данных и анализа известного литературного материала [4, 5, 7] логично предположить, что в присутствии ДАК первоначально имеет место генерирование радикалов за счет термического распада инициатора:

$$\text{ДАК} \longrightarrow 2\text{R}^{\bullet}$$

Далее происходит взаимодействие радикала инициатора ($\text{R}^{\bullet}$) с рутенакарбораном, и полимеризация протекает по схеме



Таким образом, в результате проведенных исследований нами установлено, что предложенные комплексы рутения с карборановыми лигандами являются оригинальными и эффективными катализаторами контролируемого синтеза макромолекул по механизмам ATRP и RATRP. При этом лигандное окружение металла в комплексах оказывает более существенное влияние на процесс полимеризации, чем его степень окисления и электронная конфигурация.

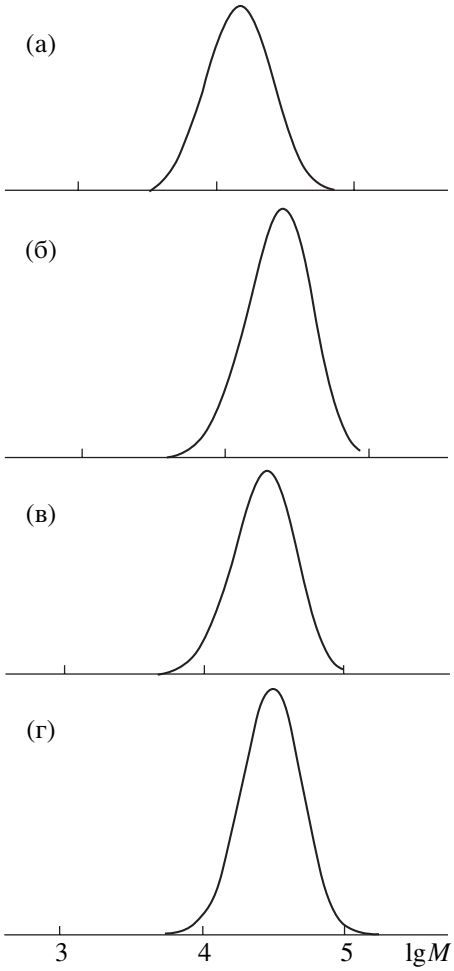


Рис. 3. Кривые ММР образцов ПММА, синтезированных в присутствии комплекса 4 и CCl_4 при 80°C. Конверсия 16.8 (а), 50.3 (б), 65.8 (в) и 82.7% (г); $M_n \times 10^{-3}$ = 12.9 (а), 20.0 (б), 23.3 (в) и 26.8 (г); M_w/M_n = 1.30 (а, б), 1.29 (в) и 1.25 (г).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Proc. of 40 Macromolecular IUPAC Symposium. World Polymer Congress IUPAC MACRO 2004. Paris, 2004.
2. Preprints of European Polymer Congress EUROPOLYMER 2005. Moscow, 2005.
3. *Goto A., Fukuda T.* // Prog. Polym. Sci. 2004. V. 29. № 2. P. 329.
4. *Matyjaszewski K.* // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 9. P. 2921.
5. *Kamigaito M., Ando I., Sawamoto M.* // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 12. P. 3689.
6. *Kharasch M.S., Jensen E.V., Urry W.H.* // Science. 1945. V. 102. № 1. P. 128.
7. *Wang J.S., Matyjaszewsk K.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 23. P. 7901.
8. *Granel C., Dubois Ph., Jerome R., Teyssie Ph.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 27. P. 8576.
9. *Katani Y., Kamigaito M., Sawamoto M.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 20. P. 6877.
10. *Petrucci M.G.L., Lebuis A.M., Kakkar A.K.* // Organometallics. 1998. V. 17. № 23. P. 4966.
11. *Brandis J.A.M., van de Geijn P., van Faassen E.E., Boersma J., van Koten G.* // J. Organomet. Chem. 1999. V. 584. № 2. P. 246.

12. *Noineau G., Granel C., Dubois Ph., Jerome R., Teyssie Ph.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 2. P. 542.

13. *De Clercq B., Verpoort F.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 24. P. 8943.

14. *Simal F., Demonceau A., Noels A.F.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1999. V. 38. № 4. P. 538.

15. *Simal F., Demonceau A., Noels A.F.* // Tetrahedron Lett. 1999. V. 40. № 31. P. 5689.

16. *Simal F., Sebille S., Demonceau A., Noels A.F., Nuñez R., Abad M., Teixidor F., Viñas C.* // Tetarhedron Lett. 2000. V. 41. № 28. P. 5347.

17. *Tutusaus O., Viñas C., Nuñez R., Teixidor F., Demonceau A., Delfosse S., Noels A.F., Mata I., Molins E.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 39. P. 11830.

18. *Tutusaus O., Delfosse S., Demonceau A., Noels A.F., Viñas C., Teixidor F.* // Tetarhedron Lett. 2003. V. 44. № 46. P. 8421.

19. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.

20. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 932.

21. *Беленький Б.Г., Виленчик Л.З.* Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978.

22. *Chizhevsky I.T., Lobanova I.A., Bregadze V.I., Petrovskii P.V., Antonovich V.A., Polyakov A.V., Yanovsky A.I., Struchkov Yu.T.* // Mendeleev Commun. 1991. № 1. C. 47.

23. *Чижевский И.Т., Лобанова И.А., Брегадзе В.И., Петровский П.В., Поляков А.В., Яновский А.И., Стручков Ю.Т.* // Металлоорган. химия. 1991. Т. 4. № 3. С. 957.

24. *Чередилин Д.Н., Балагурова Е.В., Годовиков И.А., Солодовников С.П., Чижевский И.Т.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. № 11. С. 2455.

25. *Колякина Е.В., Гришин И.Д., Чередилин Д.Н., Долгушин Ф.М., Чижевский И.Т., Гришин Д.Ф.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2006. № 1. С. 85.

26. *Чередилин Д.Н., Долгушин Ф.М., Гришин И.Д., Колякина Е.В., Никифоров А.С., Солодовников С.П., Ильин М.М., Даванков В.А., Чижевский И.Т., Гришин Д.Ф.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2006. № 7. С. 1120.

27. *Иванчев С.С.* Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1985.

28. *Якиманский А.В.* // Высокомолек. соед. С. 2005. Т. 47. № 5. С. 1241.

29. *Tutusaus O., Delfosse S., Simal F., Demonceau A., Noels A. F., Nuñes R., Viñas C., Teixidor F.* // Inorg. Chem. Commun. 2002. № 5. P. 941.

Specifics of Radical Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate in the Presence of Ruthenium Carborane Complexes

I. D. Grishin[a], E. V. Kolyakina[a], D. N. Cheredilin[b], I. T. Chizhevskii[b], and D. F. Grishin[a]

[a] *Research Institute of Chemistry, Nizhni Novgorod State University, pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia*

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

e-mail: grishin@ichem.unn.ru

Abstract—The specifics of the radical polymerization of styrene and methyl methacrylate in the presence of ruthenium *closo*- and *exo-nido*-carborane complexes with phosphine and diphosphine ligands were investigated. It was shown that, depending on a coinitiator, the polymerization proceeds through the atom transfer radical mechanism or the reverse atom transfer radical mechanism to high conversions without gelation to yield macromolecules with a low polydispersity. The influence of the ligand environment, the oxidation state of ruthenium atoms in the carborane complexes, and the temperature conditions on the specific features of the polymer synthesis was established.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 10, с. 1774–1782

СИНТЕЗ, ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+18):547.538.141

КОЛЛОИДНО-УСТОЙЧИВЫЕ ПЛАСТИЗОЛИ НА ОСНОВЕ ЭМУЛЬСИОННЫХ СТИРОЛ-АКРИЛАТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

© 2007 г. В. Н. Павлюченко, О. Н. Примаченко, С. С. Иванчев

Санкт-Петербургский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
197198 Санкт-Петербург, пр. Добролюбова, 14

Поступила в редакцию 12.10.2006 г.
Принята в печать 15.05.2007 г.

Предложены методы синтеза различных по составу и структуре эмульсионных сополимеров стирол–метилметакрилат–метакриловая кислота и на их основе получены стабильные пластизоли с использованием фталатных пластификаторов. Исследован ряд факторов, влияющих на коллоидную устойчивость пластизоля и его реологические свойства: размер полимерных частиц; тип ПАВ, используемых при синтезе эмульсионных сополимеров; характер распределения звеньев метакриловой кислоты в объеме латексной частицы (однородное или градиентное с возрастанием концентрации от центра к периферии частицы); степень нейтрализации основанием карбоксильных групп; природа применяемого пластификатора. Полученные пластизоли характеризуются псевдопластичным течением. Однако при увеличении степени нейтрализации карбоксильных групп сополимеров, по реологическим свойствам пластизоли приближаются к ньютоновским жидкостям.

ВВЕДЕНИЕ

Пластизоли – высококонцентрированные дисперсии полимерных частиц в органической среде (пластификаторе) являются удобной полимерной формой для приготовления различных материалов: пленок, покрытий, экструзионных, литьевых и прессованных изделий. При переработке пластизоля в изделие происходит превращение гетерогенной полимерной системы в гомогенную в результате растворения полимера в пластификаторе при повышенной температуре. Сама природа пластизоля объясняет его термодинамическую нестабильность и зависимость коллоидной устойчивости системы от кинетических факторов, определяющих скорость растворения полимера в пластификаторе. При создании пластизоля приходится принимать компромиссные решения. С одной стороны, необходимо обеспечивать достаточную совместимость полимера и пластификатора, чтобы избежать выделения пластификатора из полимера после переработки пластизоля и охлаждения полученного изделия. С другой стороны, следует ограничить совместимость пластификатора с полимером, чтобы обеспечить достаточное время жизни пластизоля при комнатной температуре.

Для пластизолей на основе ПВХ проблема решается благодаря присутствию в полимере микрокристаллической фазы, плохо растворимой в пластификаторе. При высокой температуре кристаллы расплавляются, что обеспечивает хорошее совмещение полимера и пластификатора. Но изделиям, изготовленным из таких пластизолей, свойственны все недостатки, характерные для ПВХ (низкая светостойкость, выделение из полимера при горении токсичных и корродирующих веществ). Кроме того, следует отметить необходимость переработки ПВХ-пластизолей при высоких температурах (170–220°C).

Альтернативным подходом является создание пластизолей на основе стирол-акрилатных сополимеров, которые свободны от перечисленных выше недостатков и могут перерабатываться при температурах 100–140°C [1]. Однако коммерчески доступные полимеры стирола и акрилатов имеют аморфную структуру, что создает определенные трудности при получении устойчивых пластизолей, не подвергающихся преждевременному гелеобразованию при хранении. Наиболее распространенные приемы улучшения коллоид-

E-mail: pavlyuch@SM2270.spb.edu (Павлюченко Валерий Николаевич).

ной устойчивости стирол-акрилатных пластизолей заключаются в применении полимеров с высокой ММ [2]. Другой способ – включение в состав макромолекул функциональных групп, способных образовывать временные полимерные сетки за счет водородных, ионных или ковалентных связей, разрушающихся в процессе переработки пластизолей при повышенных температурах [3]. Особенно эффективно указанные подходы реализуются при использовании метода эмульсионной полимеризации, позволяющей, как известно, получать полимеры с очень высокой ММ. Преимущество эмульсионной технологии состоит также в возможности получения полимерных частиц со сложной морфологией, например, частиц с морфологией ядро–оболочка, у которых полимеры ядра и оболочки имеют различную совместимость с пластификатором [4–6]. Дополнительный фактор, влияющий на коллоидную устойчивость пластизоля на основе эмульсионного полимера, – поверхностный электрический заряд полимерных частиц, возникающий благодаря адсорбции ПАВ, применяемого при проведении эмульсионной полимеризации, и наличию ионогенных групп на концах макромолекул, образующихся при инициировании процесса анион-радикалами.

Имеется довольно много патентной информации, посвященной стирол-акрилатным пластизолям, полученным в том числе с использованием эмульсионных полимеров [4–10]. Однако патенты, как правило, не раскрывают закономерностей, связывающих свойства пластизоля с характеристиками полимера. Поэтому целью настоящей работы явилось изучение свойств стирол-акрилатных пластизолей в зависимости от характеристик эмульсионного полимера, таких как его химический состав, размер латексных частиц, характер распределения звеньев функционального мономера в частице, тип используемого ПАВ при синтезе латексного сополимера и природа применяемого пластификатора.

Исследование выполнено на эмульсионных сополимерах стирол–метилметакрилат (**ММА**), в состав которых в качестве функционального мономера вводили метакриловую кислоту (**МАК**), звенья которой обеспечивали как образование водородных связей, так и ионные взаимодействия макромолекул в случае нейтрализации карбоксильных групп основанием. При изучении свойств

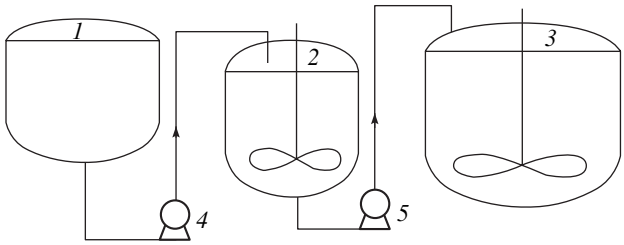


Рис. 1. Технологическая схема получения латексов с "градиентными" частицами: *1* – мерник 1, *2* – мерник 2, *3* – реактор, *4*, *5* – дозирующие насосы.

пластизолей оценивали прежде всего их время жизни и реологические характеристики, определяющие возможность переработки пластизоля в изделие.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза эмульсионных сополимеров применяли свежеперегнанные мономеры стирол, ММА и МАК, характеристики которых соответствовали литературным данным. Инициирование эмульсионной сополимеризации осуществляли персульфатом калия. Для стабилизации латексов использовали ПАВ: алкил (C_{14}–C_{16}) сульфонат натрия (Elfan OS-46) и додецилбензол сульфонат натрия (Elfan WA-50) производства "Akzo Nobel Chemical GmbH". Все эксперименты по эмульсионной сополимеризации проводили в дистиллированной воде. При получении пластизолей применяли фталатные пластификаторы: дибутилфталат (**ДБФ**), диоктилфталат (**ДОФ**), дидодецилфталат (**ДДФ**), бутилбензилфталат (**ББФ**) производства фирмы "Bayer". Сополимеризацию осуществляли в стеклянном реакторе, снабженном лопастной мешалкой, обратным холодильником, штуцерами для подачи инертного газа и загрузки реагентов при 80°C по полунепрерывной технологии, дозируя в предварительно синтезированный затравочный латекс одновременно мономерную смесь и водную фазу, содержащую инициатор и ПАВ. Параметры синтеза латексов с частицами, имеющими однородное распределение звеньев МАК, приведены в табл. 1.

Метод синтеза латексов с градиентным распределением в частицах звеньев МАК подробно описан в работе [11]. Суть его представлена на рис. 1. Мономерная смесь из мерника *1* дозируется в мерник *2*, содержащий мономерную смесь с

Таблица 1. Параметры синтеза и некоторые характеристики латексов сополимеров стирол–ММА–МАК с однородным распределением МАК в латексной частице

Опыт, №	Затравочный латекс							Конечный латекс										
	рецептура, мас. ч.						продолжительность процесса, ч	рецептура, мас. ч.							время дозирования, ч	общее время процесса, ч	диаметр частиц, нм	сухой остаток, мас. %
	стирол	ММА	МАК	персульфат калия	ПАВ	вода		затравочный	стирол	ММА	МАК	персульфат	ПАВ	вода				
1	0.54	0.65	0.056	0.12	0.063 WA-50	51.0	1.0	52.4	14.0	15.7	3.3	0.17	0.110 WA-50	96.0	4.2	4.7	150	17.4
2	В качестве затравочного использовали конечный латекс, полученный в опыте 1						4.7	47.1	56.0	62.8	13.2	1.05	–	524	4.2	4.7	410	20.1
3	14.0	15.7	3.3	0.29	0.095 OS-46	64.0	4.5	25.0	48.5	54.2	11.8	0.25	0.038 OS-46	261	3.5	4.5	330	30.2

Таблица 2. Условия получения латексов с "градиентными" частицами и некоторые их характеристики

Опыт, №	Затравочный сополимер			Мерник 1	Мерник 2			Персульфат калия, г	Elfan OS-46, г	Вода, г	w_1	w_2	V_0, см^3	t, мин	Содержание МАК, мас. %		Диаметр частиц, нм	Сухой остаток латекса, мас. %
	ММА	стирол	количество, г	МАК, г	ММА, г	стирол, г	МАК, г				см^3/мин				общее	в поверхностном слое		
	мас. %																	
4	52.3	47.7	4.4	5.4	27.2	24.3	0.5	0.23	0.15	130.7	0.040	0.250	56.1	144	9.4	15.8	400	30.0
5	32.1	67.9	2.8	5.0	27.2	24.2	0.5	0.23	0.15	130.0	0.041	0.278	56.1	123	8.8	13.3	570	29.2
6	32.1	67.9	8.4	12.0	72.6	81.5	0.5	0.68	0.45	390.0	0.075	0.777	168.9	160	8.1	14.3	550	29.7
7	32.1	67.9	2.8	5.0	27.2	24.2	0.5	0.23	0.15	130.0	0.041	0.250	56.1	123	9.3	13.3	570	29.3
8	32.1	67.9	2.8	4.0	27.2	24.2	0.5	0.23	0.15	130.0	0.033	0.250	56.1	150	8.0	14.4	590	29.2
9	32.1	67.9	2.8	4.1	27.2	24.2	0.5	0.36	0.06	130.0	0.019	0.190	56.1	210	8.0	13.6	590	30.0

Примечание. w_1 и w_2 – скорость дозирования мономеров из мерников 1 и 2. V_0 – начальный объем мономеров в мернике 2. t – время дозирования мономерной смеси переменного состава из мерника 2 в реактор.

составом, отличным от состава смеси в мернике *1*, и только из мерника *2* мономерная смесь попадает в реактор *3* с затравочным латексом. При такой технологии состав мономерной смеси, дозируемой в реактор, постоянно изменяется (накапливается МАК), что и позволяет создавать в частицах возрастающий градиент концентрации звеньев МАК от центра частицы к ее периферии. Методы расчета состава мономерной смеси в мернике *2* и изменения содержания звеньев МАК вдоль радиуса частицы также приведены в работе [11]. Синтез латексов проводили при отношении масса затравочных частиц : масса дозируемых мономеров 1.0 : 20.5. Исключением является сополимер с размером латексных частиц 400 нм, который получали при отношении 1.0 : 13.1 (опыт 4). Общая продолжительность дозирования мономеров составляла 220–296 мин, при этом дозирование мономерной смеси из мерника *1* в мерник *2* прекращали через 123–210 мин. Это позволяло создавать в частицах поверхностный слой, имеющий постоянный состав сополимера с высоким

содержанием МАК. Размер частиц остальных латексов варьировался в пределах 550–590 нм, что связано с небольшими колебаниями в размерах затравочных частиц. В табл. 2 представлены параметры синтеза латексов с "градиентными частицами" и некоторые их свойства.

Выделение сополимеров и латексов осуществляли путем их высушивания в тонком слое. Такая процедура позволяла избежать десорбции ПАВ с поверхности частиц.

Пластизоли получали в скоростном смесителе (1500 об/мин) с использованием лопастных или турбинных мешалок при непрерывном охлаждении пластизоля. Общее время смешения полимера с пластификаторами составляло 30 мин. После получения пластизоль вакуумировали в течение 30 мин.

Жизнестойкость пластизолей (в сутках) оценивали как момент наступления желатинизации, который устанавливали по отсутствию прилипания пластизоля к стальному стержню диаметром 4 мм, погруженному на глубину 10 мм. Желатинизацию пластизолей проводили на стеклянных пластинах при 140°C в течение 60 мин.

Реологические свойства пластизолей исследовали при скоростях сдвига 3–1000 $с^{-1}$ на вискозиметре "Brookfield" с цилиндрическим шпинделем (#4LV).

Размер (диаметр) частиц определяли методами светорассеяния разбавленных латексов на фотометре КФК-3 и методом электронной микроскопии на приборе "Hitachi H-300".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При получении пластизолей применяли только карбоксилсодержащие сополимеры, поскольку сополимеры без звеньев МАК не позволяли изготовить устойчивый пластизоль. В этом случае гелеобразование обычно происходило уже в процессе диспергирования полимерных частиц в пластификаторе или через несколько часов.

При получении пластизолей в качестве пластификаторов используются в основном фталаты или фосфаты с алкильными или арильными заместителями. По данным работы [12], для стирольных и акрилатных сополимеров фосфаты могут найти лишь ограниченное применение ввиду плохого растворения в полимерах (не более 20–25% от массы полимера при комнатной температуре). Существенно лучше с ПС и акриловыми полимерами совмещаются диалкил- или алкиларилфталаты, причем ПС имеет несколько большее сродство к фталатам по сравнению с полиакрилатами.

Радикалы в молекуле фталата	Диметил	Дибутил	Ди-2-этилгексил	Дитридецил	Дициклодецил	Бутилбензил
Полистирол	100	100	50	100	20	100
Акриловые полимеры	100	70	25	55	25	15

Можно полагать, что сополимеры стирол–ММА по совместимости с указанными пластификаторами будут занимать промежуточное положение между ПС и акриловыми полимерами. Однако можно предположить, что введение в сополимер звеньев МАК должно вызвать некоторое снижение термодинамического сродства сополимера к пластификатору. На это указывают значения свободной энергии Гиббса $\Delta G_р$ смешения сополимера ММА–МАК (90 : 10 мас. %) с фталатными пластификаторами [13]. Отрицательные значения $\Delta G_р$ характерны только для систем с ДБФ (–780 Дж/моль) или с ББФ (–740 Дж/моль), тогда как системы с ДОФ и ДДФ характеризуются положительными величинами $\Delta G_р$ (500 и 2090 Дж/моль соответственно).

Положительные результаты могут быть получены при использовании смеси пластификаторов, различающихся по термодинамическому сродству к сополимеру. В соответствии с работой [14] при выборе комбинации пластификаторов необходимо учитывать не только их сродство к полимеру, но и взаимодействие друг с другом, причем следует отдавать предпочтение сочетаниям пластификаторов, характеризующихся слабыми взаимодействиями. Таким сочетанием может быть, например, фталат с двумя большими алкильными

Таблица 3. Влияние типа пластификатора на совместимость с сополимером ММА–стирол–МАК

Эмульсионный сополимер*, №	Пластификатор	Массовое соотношение сополимер : пластификатор	Внешний вид пленки, сформированной из пластизоля
1	ДБФ	46.5 : 53.5	Прозрачная, гибкая
2	ДОФ	50 : 50	Непрозрачная, хрупкая
	ДДФ	50 : 50	То же
	ББФ	50 : 50	Прозрачная, гибкая
3	ББФ + ДОФ (75 : 25)	50 : 50	То же
	ББФ + ДДФ (70 : 30)	55 : 45	»

* Характеристики сополимеров приведены в табл. 1.

Таблица 4. Характеристики пластизолей, полученных из сополимеров с однородным распределением звеньев МАК в объеме частицы

Сополимер, №	Диаметр частиц, нм	ПАВ	Массовое соотношение сополимер : ББФ	η, сП (V = 100 с$^{-1}$)	A	B	Время жизни, сутки
1	150	Elfan WA-50	45 : 55	39800	–0.90	6.40	10
2	410	Elfan WA-50	45 : 55	15900	–1.10	6.45	15
3	330	Elfan OS-46	50 : 50	26300	–0.60	5.15	50

заместителями и фталат, содержащий заместители ароматического типа.

В табл. 3 представлены экспериментальные данные по совместимости сополимеров стирол–ММА–МАК с различными пластификаторами. О совместимости пластификатора с полимером можно судить по внешнему виду пленок, сформированных из пластизоля. Образование прозрачной и эластичной пленки и отсутствие выделения пластификатора из пленки свидетельствует о хорошей совместимости сополимера и пластификатора. Полученные результаты полностью согласуются с приведенными выше соображениями. Принимая во внимание наряду с фактором совместимости жизнестойкость пластизолей, в дальнейшем мы применяли в качестве пластификатора ББФ и его смеси с ДДФ, поскольку пластизоли, содержащие ДБФ, желатинировали через 24 ч, тогда как время жизни других совместимых систем составляет по крайней мере, 10 суток (табл. 4).

Указанный срок жизни пластизоля недостаточен для его практического использования. Увеличение диаметра частиц со 150 до 410 нм несколько улучшает ситуацию (табл. 4) благодаря уменьшению общей поверхности частиц почти в 3 раза и некоторому снижению скорости растворения полимера в пластификаторе. Следует обратить внимание на то, что характеристики пластизолей мы связываем с размером первичных (латексных) полимерных частиц. В действительности в пластификатор вводятся агрегаты первичных частиц, образовавшихся при высушивании латекса. Предполагается, что при диспергировании агрегатов происходит их разрушение преимущественно до первичных частиц, хотя при длительном перемешивании в образовавшемся пластизоле может начаться коагуляция первичных частиц [15].

Принципиальные изменения происходят при замене алкилбензолсульфоната (Elfan WA-50), применяемого при получении латекса на алкилсульфонат (Elfan OS-46). При этом срок жизни пластизоля увеличивается до 50 суток, несмотря на некоторое уменьшение диаметра частиц. Такой результат, по-видимому, обусловлен влиянием электрического заряда полимерных частиц на устойчивость пластизоля. При использовании алкибензолсульфоната электростатический фактор в некоторой степени нивелируется вслед-

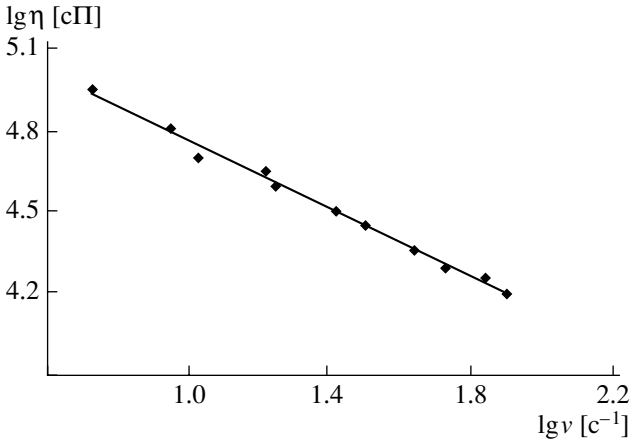


Рис. 2. Зависимость вязкости пластизоля от скорости сдвига. Массовое соотношение сополимер 3 : ББФ = 50 : 50.

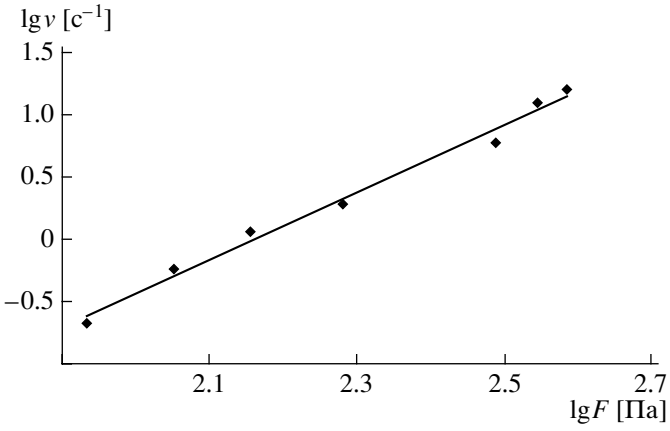


Рис. 3. Зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига.

ствие лучшей растворимости ПАВ в пластификаторе, что вызывает его десорбцию с поверхности частиц при получении пластизоля. Анализируя данные табл. 4, следует обратить внимание на закономерное снижение вязкости пластизоля при увеличении диаметра полимерных частиц, что вполне ожидаемо. Однако важно отметить то, что приведенные данные определяют диапазон размеров частиц исследуемых сополимеров, пригодных для изготовления пластизолей с невысокой вязкостью (при относительно высокой скорости сдвига), применяемых в производстве покрытий.

Реологические характеристики пластизоля, приготовленного с использованием полимерных частиц, стабилизированных алкилсульфонатом Elfan OS-46, приведены на рис. 2 и 3. Они свидетельствуют о неньютоновском (псевдопластичном) течении пластизоля и указывают на довольно сильные зависимости скорости сдвига v от сдвиговых напряжений f и вязкости пластизоля η от величины v, что свойственно материалам, применяемым в качестве покрытий и красок. Обе зависимости (в логарифмических координатах) являются линейными, что позволяет характеризовать реологические свойства пластизолей двумя параметрами: параметром A (тангенс угла наклона линейной зависимости, приведенной на рис. 2), характеризующим степень отклонения течения пластизоля от ньютоновского, и параметром B, соответствующим логарифму вязкости пластизоля при $v = 1$ с$^{-1}$.

Таким образом, приемлемые свойства пластизолей достигаются при использовании полимерных частиц с диаметром более 400 нм. Дальнейшее улучшение характеристик пластизолей в принципе можно реализовать при повышении в сополимере содержания звеньев МАК. Это усилит взаимодействие макромолекул за счет водородных связей, упрочит временную сетку и увеличит жизнеспособность пластизоля. К сожалению, данный подход имеет ограничения, обусловленные ухудшением совместимости полимера, содержащего большое количество полярных групп, со сравнительно гидрофобным пластификатором. Представляется целесообразным создавать полимерные частицы с неоднородным распределением карбоксильных групп по их объему. Наличие небольшой зоны в частице с высокой концентрацией полярных групп не будет препятствовать совмещению пластификатора с остальным объемом полимера. Совершенно ясно, что эта зона должна быть сосредоточена в периферийной области частицы, поскольку при такой морфологии одновременно решается проблема коллоидной устойчивости пластизоля.

Ранее [11] был описан способ получения латексных частиц, характеризующихся градиентом концентрации звеньев функционального мономера вдоль радиуса частицы. Общие принципы данного метода приведены в экспериментальной части статьи. Принципиальным отличием частиц такого типа от более известной морфологии ядро–оболочка является отсутствие резко выраженных границ раздела между двумя полимерны-

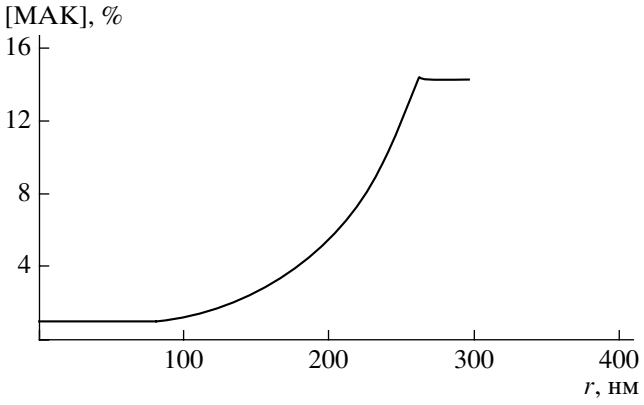


Рис. 4. Рассчитанное изменение содержания звеньев МАК в сополимере 8 вдоль радиуса частицы.

ми фазами. Последнее обстоятельство, по-видимому, имеет существенное значение при получении пластизолей. Вместе с тем предлагаемый подход позволяет создать высокие концентрации карбоксильных групп в поверхностной зоне частиц при относительно невысоком общем содержании функциональных групп в сополимере. На рис. 4 изображен характер распределения звеньев МАК вдоль радиуса частиц, полученных по одной из рецептур (опыт 8), описанных в экспериментальной части. Расчет градиента концентрации МАК выполнен по методу [11]. На рисунке видно, что в поверхностной зоне частицы толщиной около 40 нм содержится 14.4% МАК при ее общем содержании 8.0%. Иными словами, периферийная часть частицы, занимающая около 30% ее общего объема, включает примерно столько же МАК, сколько находится во внутренней зоне частицы.

В табл. 5 приведены характеристики пластизолей, изготовленных с использованием "градиентных" частиц. Видно, что пластизоли этого типа имеют меньшую вязкость и существенно большую стабильность при хранении в сравнении с пластизолями на основе полимерных частиц с однородной морфологией (табл. 4). При получении пластизоля на смешанном пластификаторе (ББФ–ДДФ) происходит дальнейшее увеличение стабильности пластизоля и снижение его вязкости. Придание частицам ионного характера путем частичной нейтрализации карбоксильных групп основанием (NaOH) приводит к образованию пластизолей с очень высокой стабильностью, не уступающей ПВХ-пластизолям. При степени нейтрализации 15 и 20% пластизоли могут сохраняться более 1 года. Отметим, что пластизоли с нейтрализованными частицами даже при меньшем содержании пластификатора имеют очень низкую вязкость, которая еще более снижается при увеличении степени нейтрализации сополимера. Хотя для целей, связанных с применением пластизолей для получения покрытий, по-видимому, следует ограничить степень нейтрализации 10%. При больших значениях степени нейтрализации по реологическим свойствам пластизоли приближаются к ньютоновским жидкостям ($A = 0.16$ или 0.08). Слабая зависимость вязкости пластизоля от скорости сдвига может затруднить получение покрытий некоторыми традиционными способами. Такие пластизоли целесообразнее применять в качестве заливочных компаундов. Их низкая вяз-

Таблица 5. Характеристики пластизолей, полученных из сополимеров с "градиентными" частицами

Сополимер*, №	Диаметр частиц, нм	Степень нейтрализации карбоксильных групп, мас. %	Массовое соотношение сополимер : ББФ	η, сП ($V = 100$ с$^{-1}$)	A	B	Время жизни, сутки
4	400	0	50 : 50	15100	–0.80	5.74	70
5	570	0	50 : 50	7880	–0.62	5.14	100
6	550	0	55 : 45**	5800	–	–	242
5	570	10	55 : 45**	4670	–	–	350
8	590	15	55 : 45**	4200	–0.16	4.19	>500
8	590	20	55 : 45**	2960	–0.08	3.63	>500

* Характеристики сополимера приведены в табл. 2.
** Пластификатор ББФ–ДДФ (70 : 30).

кость позволяет хорошо заполнять форму для изделий со сложной конфигурацией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований продемонстрирована принципиальная возможность получения удовлетворительных по свойствам и стабильных при хранении пластизолей на основе стирол-акрилатных эмульсионных сополимеров, сохраняющих коллоидную устойчивость в течение 300–500 суток.

Выявлены основные факторы, определяющие стабильность пластизоля и его реологические свойства:

– стирол-акрилатный сополимер должен содержать функциональные группы, способные образовывать водородные связи или ионизироваться (на стадии синтеза в сополимер стирол–ММА включены звенья МАК);

– при синтезе сополимера следует отдавать предпочтение ПАВ, в наименьшей степени растворяющимся в пластификаторе;

– для получения коллоидно-устойчивых пластизолей с невысокой вязкостью следует применять латексы с полимерными частицами, имеющими диаметр более 400 нм;

– синтез эмульсионных сополимеров целесообразно проводить так, чтобы в образующихся полимерных частицах возникало неоднородное распределение звеньев МАК (нарастающий градиент концентрации от центра частицы к ее периферии);

– для повышения стабильности пластизоля и уменьшения его вязкости перед выделением сополимера из латекса следует проводить частичную нейтрализацию карбоксильных групп основанием;

– при получении пластизоля целесообразно использовать смесь пластификаторов, различающихся по термодинамической совместимости с сополимером.

Исследование реологических свойств пластизолей показало, что они являются неньютоновскими жидкостями. Невысокая вязкость пластизолей и псевдопластичный характер течения позволяют рекомендовать их использование для покрытий.

Таким образом, применение эмульсионных сополимеров при создании стабильных пластизолей имеет ряд преимуществ перед сополимерами, полученными другими способами. Преимущества заключаются в том, что при синтезе сополимера можно управлять не только его химическим составом, но и размером полимерных частиц и их морфологией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соловьева Е.Н., Козлова И.И., Мозжухин В.Б., Гузеев В.В.* // Пласт. массы. 2004. № 6. С. 25.
2. *Gunesin B., Dobbelaar J., Dittrich U.* Pat. 5654361 USA. 1997.
3. *Engle L.P., Wagener K.B.* // J. Macromol. Sci., Rev., Macromol. Chem. Phys. 1993. V. 33. № 3. P. 239.
4. *Boessler H., Osuis P., Bueche J., Rauch H.* Pat. 4199486 USA. 1980.
5. *Takeuchi H., Okatani S., Oshima J., Fujii T.* Eur. pat. 557944A1. 1993.
6. *Takeuchi H., Okatani S., Oshima J.* Eur. pat. 624606A1. 1994.
7. *Thomas V., Rolf P., Eberhard J., Bruenig J.* Eur. pat. 672714A1. 1995.
8. *Overend A., Padget J., Cooper D.* Pat. 98 29507 PCT WO. 1998.
9. *Wu Shao-Hai.* Pat. 96 06893 PCT WO. 1996.
10. *Nakamura E., Nagase T.* Eur. pat. 544201. 1993.
11. *Павлюченко В.Н., Примаченко О.Н., Сорочинская О.В., Иванчев С.С.* // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 12. С. 2017.
12. Encyclopedia of Polymer Science and Technology / Ed. Mark H.S., Gaylord N., Bikales N.M. New York; London; Sydney; Toronto: Wiley, 1969. V. 10. P. 274.
13. *Гузеев В.В., Ковылин С.В., Березов Л.В., Юшкова С.М., Мозжухин В.Б., Голубев А.А.* // Коллоид. журн. 1993. Т. 55. № 1. С. 39.
14. *Тагер А.А., Юшкова С.М., Адамова Л.В., Ковылин С.В., Березов Л.В., Мозжухин В.Б., Гузев В.В.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 357.
15. *Яновский Ю.Г., Васин А.В., Виноградов Г.В., Булынко А.В., Сорочкин Ю.Б., Фиошина М.А.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 12. С. 2563.

Plastisols with Stable Colloidal Properties Based on Emulsion-Polymerized Styrene–Acrylate Copolymers

V. N. Pavlyuchenko, O. N. Primachenko, and S. S. Ivanchev

Boreskov Institute of Catalysis (St. Petersburg Branch), Siberian Division, Russian Academy of Sciences, pr. Dobrolyubova 14, St. Petersburg, 197198 Russia
e-mail: pavlyuch@SM2270.spb.edu

Abstract—Methods are proposed for the synthesis of emulsion-polymerized styrene–methyl methacrylate–methacrylic acid copolymers with different compositions and structures. Stable plastisols are obtained from these copolymers and phthalates as plasticizers. Factors that affect the colloidal stability and rheological properties of the plastisols were studied. These are the polymer particle size, the type of surfactants used in emulsion copolymerization, distribution of methacrylic acid units over latex particle volume (uniform or gradient, with concentration rising from particle center to periphery), the degree of carboxyl group neutralization with a base, and the nature of plasticizers. The plastisols obtained are characterized by a pseudoplastic flow. However, as the degree of carboxyl group neutralization in the copolymers is increased, the rheological properties of the plastisols approach those of Newtonian liquids.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 10, с. 1783–1789

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541(64+49):546.56

ВЛИЯНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСА НАНОРАЗМЕРНОГО КАТАЛИЗАТОРА С ПОЛИМЕРНЫМ СУБСТРАТОМ НА ГИДРОЛИЗ ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА В ЗОЛЕ МЕДИ[1]

© 2007 г. О. Е. Литманович, И. М. Паписов, Е. А. Елисеева

Московский автомобильно-дорожный институт
(Государственный технический университет)
125319 Москва, Ленинградский пр., 64

Поступила в редакцию 22.03.2007 г.
Принята в печать 19.04.2007 г.

Изучены причины достижения высокой общей конверсии и S-образного характера зависимостей конверсии от времени при катализе золями меди реакции гидролиза лактамных циклов поли-N-винилпирролидона. Высокая конверсия достигается благодаря замещению модифицированных макромолекул в экранах частиц катализатора на наименее модифицированные макромолекулы из дисперсионной среды золя по ходу реакции из-за снижения устойчивости комплекса наночастиц меди с макромолекулами по мере роста степени превращения. Понижение устойчивости комплекса приводит к увеличению лабильности связи экранирующих полимерных цепей с поверхностью катализатора, повышению скорости перегруппировок и общей скорости реакции после индукционного периода. Это же является причиной укрупнения частиц наноразмерного катализатора в процессе реакции и разрушения золя после достижения предельной конверсии звеньев около 40–50%.

Ранее было показано, что в золях меди, полученных при восстановлении ионов меди в водном растворе поли-N-винилпирролидона (**ПВП**), в мономерных звеньях полимера в мягких условиях протекает каталитическая реакция гидролиза лактамных циклов с образованием аминокислотных групп [1, 2]. Для этой полимераналогичной реакции характерны следующие особенности: в ней принимают участие звенья только тех макромолекул, которые образуют защитные экраны на поверхности металлических наночастиц; несмотря на то, что в защитных экранах находится не более 4% от общего количества цепей ПВП, конверсия достигает 40–50% от общего содержания лактамных циклов в золе (т.е. к концу реакции практически все цепи ПВП оказываются модифицированными [1]); зависимости конверсии от времени имеют, как правило, S-образный характер [1, 3].

Для объяснения первых двух особенностей предложена гипотеза [1], согласно которой по ходу полимераналогичного превращения все полимерные цепи ПВП "протаскиваются" через защитные экраны катализатора (наночастиц меди) за счет реакции замещения по схеме

$$P_1 + \text{комплекс } (P_2\text{–частица}) = \text{комплекс } (P_1\text{–частица}) + P_2, \quad (1)$$

где P_1 – макромолекула, степень гидролиза которой ниже, чем макромолекулы P_2. Согласно этой гипотезе, движущей силой такого замещения может быть понижение термодинамической устойчивости комплекса наночастиц меди с полимерными цепями по мере увеличения в них доли гидролизованных лактамных циклов.

Настоящая работа посвящена экспериментальной проверке данного предположения и выяснению причин S-образности зависимостей конверсии от времени.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке ведомственной целевой программы "Развитие научного потенциала высшей школы (2006–2008)" (код проекта РНП.2.1.1.4914).

E-mail: papisov@chem.madi.ru (Паписов Иван Михайлович).

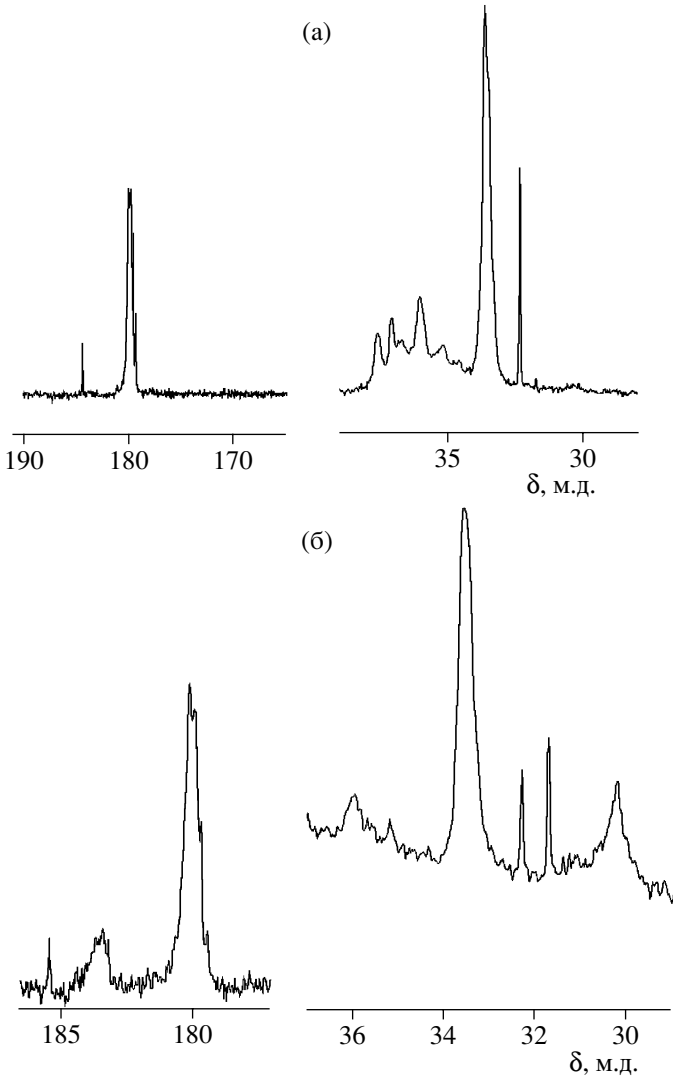


Рис. 1. ЯМР-спектры ^{13}C ПВП (а) и продукта его частичного гидролиза (б) в области сигналов атомов С группы >C=O (слева) и соседней с ней группы $-CH_2-$ (справа).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и последующее экспонирование золей меди, в процессе которого протекает реакция гидролиза лактамных циклов в ПВП с образованием аминокислотных групп, осуществляли при 20°C. Для синтеза золей использовали безводный сульфат двухвалентной меди квалификации х.ч., гидразинборан в качестве восстановителя (с температурой плавления 61°C [4]) и ПВП с $M = 6 \times 10^4$ ("Loba", Австрия) и 3.6×10^5 ("Daischy", Япония). Реакцию восстановления ионов меди в водном растворе полимера проводили по ранее описанной методике [5]. Исходная концентрация ионов меди и восстановителя составляла 0.01 и 0.03 моль/л соответственно, ПВП – 0.02 осново-моль/л. По окончании реакции формирования золя pH среды устанавливался на уровне 7.0–7.3.

Наночастицы меди в полученном золе имели сферическую форму и диаметр 3–14 нм, среднеквадратичный диаметр частиц 7.3 ± 0.5 нм. Размер частиц определяли с помощью просвечивающей электронной микроскопии при увеличении 10^5 на приборе JEM-100B ("Jeol", Япония). Методика приготовления образцов описана в работе [5]. Для построения гистограмм распределения частиц по размерам и расчета их среднеквадратичного диаметра измеряли диаметр 300–500 случайно выбранных частиц.

Концентрацию гидролизованных лактамных циклов определяли методом потенциометрического титрования по методике, предложенной в работе [1]. Концентрацию ионов меди в титруемом растворе измеряли методом электронной спектроскопии в видимой области с добавлением комплексона (динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты) на спектрофотометре "Specord M-40" ("Carl Zeiss", Jena) по оптической плотности полосы поглощения при 13500–13700 $см^{-1}$ и мольному коэффициенту экстинкции, соответствующему pH раствора после добавления избытка комплексона.

Ранее факт катализа золями меди реакции гидролиза лактамных циклов в мономерных звеньях ПВП был установлен методами электронной спектроскопии и потенциометрического титрования дисперсионной среды золя в области ионизации карбоксильных групп и методом ИК-спектроскопии выделенного из дисперсионной среды полимера [1, 2].

В данной работе мы подтвердили этот факт методом ЯМР ^{13}C. Спектры исходного ПВП и продукта его химической модификации (в виде растворов в D_2O) регистрировали на импульсном спектрометре AM 300 ("Bruker") в импульсном режиме полного подавления по протонам.

Отнесение сигналов в ЯМР-спектре ПВП проводили по данным работы [6]. На рис. 1 представлены ЯМР-спектры исходного ПВП и продукта его химической модификации в реакции гидролиза. В спектрах продукта, выделенного из дисперсионной среды золя Cu–ПВП на стадии гидроли-

за, соответствующей 15%-ной общей конверсии звеньев, наблюдаются два дополнительных сигнала по сравнению с исходным ПВП: в области 30.2 м.д. (сильнопольное смещение сигнала атома C_3 – соседнего с группой >C=O, которому в ПВП соответствует сигнал 33.59 м.д.) и в области 183.4 м.д. (слабопольное смещение сигнала атома C в группе >C=O, которому в ПВП соответствует группа сигналов при 181.13–179.37 м.д.).

Наблюдаемые изменения отвечают, согласно справочным данным [7], переходу от амида к соответствующей карбоновой кислоте – появлению сигналов атомов C_α в соседней с карбоксильной группе $–CH_2–$ (30.2 м.д.) и атомов C в карбоксильной группе –COOH (183.4 м.д.). Величины степени модификации исследованного образца ПВП, оцененной из ЯМР-спектра и определенной потенциометрическим титрованием, практически совпадают.

Отсутствие в ЯМР-спектрах значимых изменений в области сигналов атомов C, связанных с атомом N (амидная группа в ПВП и аминогруппа в модифицированных звеньях), обусловлено, повидимому, большими временами релаксации и недостаточной интенсивностью соответствующих сигналов из-за относительно небольшой продолжительности регистрации спектра в импульсном режиме (в течение 2 суток).

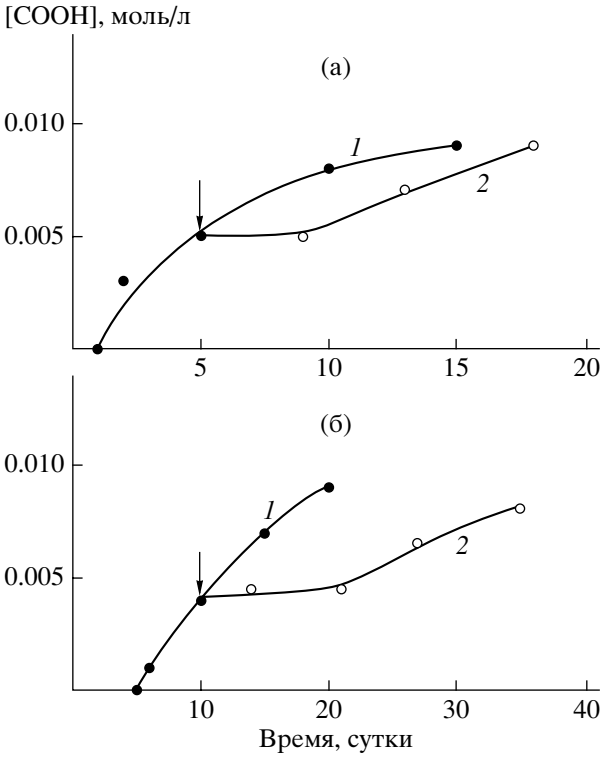


Рис. 2. Начальные участки зависимостей накопления карбоксильных групп от времени в золях Cu–ПВП, полученных в водных растворах ПВП с $M = 6 \times 10^4$ (а) и 3.6×10^5 (б) при концентрации ПВП 0.02 осново-моль/л (*1*) и в тех же золях после добавления порции ПВП соответствующей ММ (*2*). Момент добавления ПВП обозначен стрелками, среднеквадратичный диаметр наночастиц меди в исходных золях 7.3 ± 0.5 нм, температура 20°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены начальные участки зависимостей концентрации карбоксильных групп, образующихся при гидролизе лактамных циклов, от времени для золей меди, полученных восстановлением ионов Cu^{2+} в водных растворах ПВП с $M = 6 \times 10^4$ и 3.6×10^5 (кривые *1*). Благодаря большому избытку полимера в этих золях, подавляющая часть макромолекул свободна (не более 4% цепей входят в комплекс с наночастицами металла, образуя защитные экраны на их поверхности [1]). Отчетливо видны индукционные периоды, после которых скорость реакции гидролиза лактамных циклов начинает быстро расти, причем продолжительность индукционного периода зависит от ММ полимера (зависимости величины индукционного периода от ММ полимера, размера наночастиц меди и температуры были ранее изучены в работах [1, 3]). Если при конверсии около 25% (концентрация карбоксильных групп, которая соответствует этой конверсии, указана на рис. 2 стрелками) в реакционную систему ввести дополнительную порцию ПВП, то скорость гидролиза падает практически до нуля, а затем вновь начинает расти. Данный экспериментальный факт позволяет исключить из числа основных причин ускорения реакции увеличение активности катализатора за счет изменения природы поверхности наночастиц. Наблюдаемый эффект следует связать с замещением по реакции (1) модифицированных в результате гидролиза макромолекул ПВП (P_2) на введенные в систему негидролизованные макромолекулы (P_1).

В работах [8–11] было показано, что взаимодействия наночастиц с макромолекулами избирательны в отношении химического строения цепей, если комплексы наночастиц с разными по строению макромолекулами характеризуются

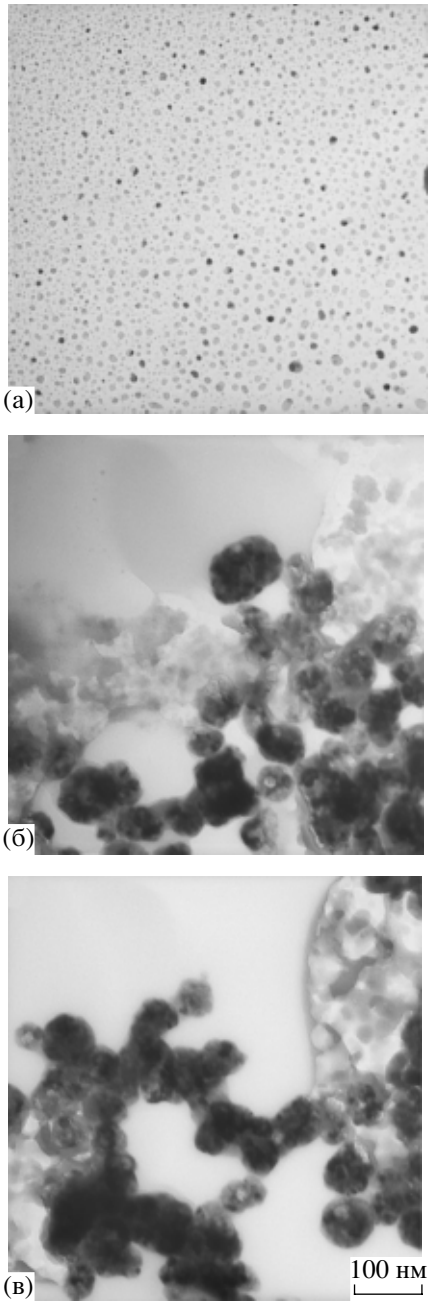


Рис. 3. Электронные микрофотографии наночастиц меди в золях, полученных восстановлением ионов меди в растворе ПВП при 20°C (а), в растворе частично гидролизованного ПВП с общей конверсией звеньев 25% (б) и в золе Cu–ПВП при конверсии звеньев 25% (в). $M = 6 \times 10^4$, концентрация полимера 0.02 осново-моль/л.

различной термодинамической устойчивостью. В частности, такая избирательность проявляется в замещении слабого полимерного комплексообразователя в комплексе с наночастицами меди на более сильный [8, 10, 11], причем для практически полного замещения достаточно очень незначительной разницы в свободных энергиях связывания полимерных конкурентов с наночастицами ($\Delta\Delta G \sim 10^{-4}$ Дж/м^2 [10])). В связи с этим логично заключить, что устойчивость комплекса макромолекул ПВП с наночастицами меди понижается по мере увеличения степени гидролиза.

Последний вывод можно проверить экспериментально, если сопоставить размеры частиц меди в золях, образующихся при восстановлении ионов меди в растворе исходного ПВП и в растворе ПВП, в котором достигнута некоторая конверсия звеньев в реакции гидролиза (рис. 3). Согласно концепции псевдоматричного синтеза [9, 12], размер частиц новой фазы, формирующейся в полимерном растворе, при прочих равных условиях зависит от термодинамической устойчивости комплекса макромолекула–наночастица (вероятность прекращения роста частицы данного диаметра вследствие ее экранирования полимерной цепью тем выше, чем выше устойчивость комплекса). Иными словами, чем устойчивее комплекс, тем меньше размер наночастиц новой фазы, формирующихся в псевдоматричном процессе. На электронных микрофотографиях рис. 3 отчетливо видно, что размер частиц меди в золе, сформированном при восстановлении ионов меди в растворе частично гидролизованного ПВП (общая конверсия звеньев ~25%, рис. 3б), значительно больше, чем в золе, полученном в растворе негидролизованного ПВП (рис. 3а). Этот факт однозначно свидетельствует о более низкой термодинамической устойчивости комплекса наночастиц меди с частично гидролизованным полимером (количественная оценка размера наночастиц меди в данном золе затруднена из-за флокуляции частиц, как видно из рис. 3б, которая может быть следствием изменения химического строения полимера).

Независимое подтверждение понижения устойчивости комплекса полимера с наноразмерным катализатором по мере гидролиза следует из увеличения размера частиц меди по ходу реакции (рис. 3в). Подобный эффект укрупнения частиц наблюдается в золях меди, если после их получения изменить условия таким образом, чтобы комплекс полимер–наночастица стал менее устойчивым [10, 11, 13, 14]. Например, в интервале 0–40°C с повышением температуры устойчивость комплекса наночастиц меди с макромолекулами

ПВП понижается (это следует из увеличения размеров частиц металла с ростом температуры синтеза золя Cu–ПВП [10, 14]). Если золь, сформированный при 6°C (средний размер частиц в таком золе равен 5.6 нм), нагреть до 30°C (средний размер частиц в золе, полученном при этой температуре, равен 8.5 нм), то распределение частиц меди по размерам и среднеквадратичный диаметр частиц становятся практически такими же, как если бы золь формировался при 30°C. При этом увеличение доли более крупных частиц происходит за счет уменьшения доли наиболее мелких.

Причина наблюдаемых явлений состоит в следующем. Термодинамическая устойчивость комплекса полимер–наночастица экспоненциально растет с увеличением площади поверхности частицы (для сферических частиц – квадрата диаметра) [9]. Поэтому при не слишком сильном неблагоприятном изменении условий (в рассматриваемых случаях – при увеличении степени гидролиза либо повышении температуры [13, 14]) устойчивость защитных экранов наиболее крупных частиц сохраняется достаточно высокой, а самые мелкие частицы полимерные экраны теряют. Образовавшиеся в результате их агрегации более крупные частицы вновь экранируются полимером, что и приводит к увеличению среднего размера частиц.

Прогрессивное понижение устойчивости комплекса макромолекул ПВП с частицами меди с ростом конверсии лактамных циклов приводит к тому, что при определенной степени конверсии комплекс становится неустойчивым. Следствием должны стать утрата частицами меди защитных экранов, разрушение золя и прекращение полимераналогичной реакции после достижения определенной предельной степени превращения, что и наблюдалось практически во всех экспериментах при конверсии звеньев 40–50% [1, 3].

Увеличение размера частиц катализатора само по себе может вызывать только снижение скорости катализируемой реакции (независимо для обсуждаемой реакции это было показано в работе [1]). Следовательно, ускорение гидролиза с повышением степени превращения связано с каким-то фактором (либо факторами), который работает вопреки уменьшению общей площади поверхности катализатора.

Таким образом, как и предполагалось [1], движущей силой “протаскивания” всех цепей полимерного субстрата через защитные экраны наноразмерного катализатора в процессе полимераналогичного превращения действительно является понижение устойчивости комплекса субстрат–наночастица, сопровождающееся замещением в защитных экранах модифицированных макромолекул на менее модифицированные и немодифицированные.

При избытке свободных цепей субстрата “протаскивание” предполагает не только замещение всей экранирующей макромолекулы в частице золя на другую, но и замещение внутри частицы золя (когда связанный с поверхностью наночастицы фрагмент экранирующей цепи замещается другим фрагментом той же цепи) [1]. Поэтому общая скорость накопления продукта соответствующей полимераналогичной реакции может зависеть как от скорости собственно каталитической реакции, так и от скоростей замещения того и другого рода. Очевидно, что на скорость замещения должна существенно влиять лабильность связей поверхности наночастицы катализатора как с фрагментами цепи, так и с цепью в целом. Лабильность данной системы должна возрастать с понижением устойчивости комплекса макромолекула–наночастица.

Ранее было показано, что в присутствии небольшого количества низкомолекулярного электролита NaCl в дисперсионной среде устойчивость комплекса макромолекул ПВП с наночастицами меди понижается [10, 15]. Из рис. 4 следует, что в золе, полученном в присутствии NaCl в реакционной среде (кривая *2*), индукционный период в исследуемой реакции гидролиза сильно сокращается (при том, что при одинаковой общей массе частиц средний размер наночастиц меди в золе с солью больше, чем в золе без нее). Это является сильным аргументом в пользу повышения лабильности связей макромолекула–наночастица как основной причины наличия индукционных периодов и ускорения реакции в целом по мере увеличения степени конверсии. Однако на основании полученных данных из возможных причин самоускорения процесса нельзя полностью исключить также сокаталитическое действие продукта реакции (аминокислотных групп).

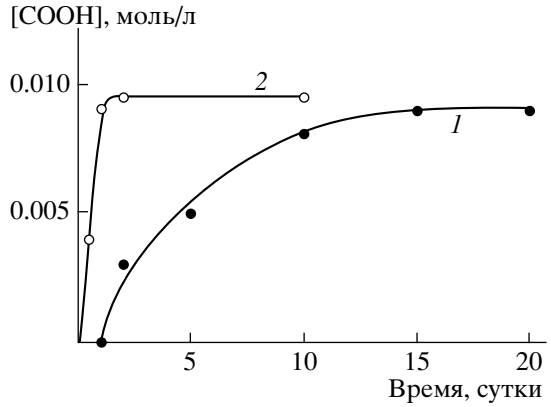


Рис. 4. Динамика накопления карбоксильных групп в золях меди, полученных в водном (*1*) и водно-солевом (0.05 M NaCl) (*2*) растворах ПВП при 20°C. $M = 6 \times 10^4$, концентрация 0.02 основомоль/л.

В связи с изложенным представляют интерес данные работы [16], в которой исследован катализ золями Cu–ПВП реакции гидролиза акрилонитрила до акриламида. Было обнаружено, что каталитическая активность золя заметно понижается, если после некоторой выдержки к нему добавить свежую порцию ПВП. Этот эффект совершено аналогичен описанному выше для случая полимераналогичной реакции. По-видимому, наличие аминокислотных групп в макромолекулах ПВП, окружающих медные наночастицы, способствует ускорению каталитической реакции гидролиза низкомолекулярного соединения, которое происходит за счет либо повышения лабильности связи полимера с катализатором, либо сокаталитического действия аминокислотных групп, либо за счет того и другого.

Ряд обнаруженных в настоящей работе закономерностей могут быть общими для любых полимераналогичных реакций в полимере, цепи которого образуют защитные экраны на поверхности частиц наноразмерного катализатора. Например, очевидно, что понижение устойчивости комплекса наночастицы катализатора с экранирующей макромолекулой по мере увеличения степени модификации последней является необходимым условием участия всех цепей полимерного субстрата (как экранирующих частицы, так и свободных) в каталитической реакции и соответственно условием достижения большого общего выхода продукта (в противном случае в реакции смогут участвовать только цепи, изначально связанные с катализатором). Выполнение данного условия неизбежно приведет к понижению устойчивости золя, укрупнению частиц катализатора и в конце концов – к дезактивации катализатора из-за полной потери устойчивости золя.

В работе [1] было обнаружено, что этого отчасти можно избежать введением в реакционную систему другого полимера (поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфата), способного конкурировать с ПВП за связывание с наночастицами меди. Прогрессирующее замещение модифицируемого по ходу реакции ПВП в защитных экранах наночастиц на данный полимерный протектор дает возможность предотвратить разрушение золя и сохранить наноразмерный катализатор для последующего использования. Очевидно, что такой прием, основанный на избирательности взаимодействий наночастиц с макромолекулами разного строения, может использоваться как метод защиты наноразмерных катализаторов полимераналогичных реакций.

Авторы выражают благодарность А.А. Панасенко за получение и обсуждение спектров ЯМР ^{13}C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Литманович О.Е., Мармузов Г.В., Елисеева Е.А., Литманович А.А., Богданов А.Г., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 476.
2. *Литманович О.Е., Литманович А.А., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 9. С. 1602.
3. *Литманович О.Е., Елисеева Е.А., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 4. С. 749.
4. *Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С.* Химия гидридов. Л.: Химия, 1969.
5. *Литманович О.Е., Богданов А.Г., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 11. С. 2020.
6. *Onina S.A., Vorob'eva A.I.* // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1981. V. 19. P. 29.
7. *Pretsch E., Seibl J., Clerc T., Simon W.* Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds. New York, 1989.
8. *Литманович О.Е., Богданов А.Г., Литманович А.А., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 1. С. 100.

9. *Papisov I.M., Litmanovich A.A.* // Colloids and Surfaces. A. 1999. № 151. P. 399.

10. *Литманович О.Е., Мармузов Г.В., Литманович А.А., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1533.

11. *Литманович О.Е., Елисеева Е.А., Богданов А.Г., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 3. С. 507.

12. *Литманович А.А., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 2. С. 323.

13. *Литманович О.Е., Литманович А.А., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 4. С. 670.

14. *Литманович О.Е., Литманович А.А., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 4. С. 684.

15. *Литманович О.Е., Мармузов Г.В., Елисеева Е.А., Литманович А.А., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 6. С. 980.

16. *Hirai H.* // Macromol. Chem., Suppl. 1985. V. 14. P. 55.

Effect of Stability of Nanosized Catalyst–Polymer Substrate Complex on Hydrolysis of Poly(N-vinylpyrrolidone) in Copper Sols

O. E. Litmanovich, I. M. Papisov, and E. A. Eliseeva

Moscow State Automobile and Road Technical University,
Leningradskii pr. 64, Moscow, 125319 Russia
e-mail: papisov@chem.madi.ru

Abstract—The causes of a high total conversion and the S-shaped pattern of the time dependence of conversion for copper sol-catalyzed hydrolysis of the lactam rings of poly(N-vinylpyrrolidone) have been studied. The high conversion is achieved via replacement of modified macromolecules in shields of catalyst particles with less modified macromolecules from the dispersion medium of a sol in the course of reaction owing to a decline in the stability of copper nanoparticle complexes with macromolecules with an increase in the degree of hydrolysis. A reduction in the complex stability leads to an increase in the stability of bonding of shielding polymer chains with the catalyst surface and to the growth of the rate of rearrangement and the overall rate of reaction after the induction period. This situation is also responsible for the enlargement of nanosized catalyst particles in the course of reaction and the destruction of the sol after a limiting conversion of units of ~40–50% is attained.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 10, с. 1790–1800

УДК 541(64+127):537.3

МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ В КИНЕТИКЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ[1]

© 2007 г. А. И. Слуцкер*, В. Л. Гиляров*, Ю. И. Поликарпов, Д. Д. Каров****

**Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук*
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

***Санкт-Петербургский государственный политехнический университет*
195251 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

Поступила в редакцию 17.10.2006 г.
Принята в печать 21.03.2007 г.

Исследована кинетика электрического разрушения (пробоя) пленок ПЭТФ, ПП толщиной 10–20 мкм в постоянном по знаку поле при 77–340 K. Выявлены два температурных интервала: ~340–200 K и ~200–77 K. При ~340–200 K долговечность и пробивная напряженность резко зависят от температуры, а при 200–77 K эти показатели от температуры не зависят. Обсуждены механизмы элементарных актов, контролирующих процесс подготовки полимеров к пробою: при повышенных температурах – это термофлуктуационный механизм (надбарьерный переход электронов из ловушки в ловушку), при низких – подбарьерный (туннельный) переход электронов. Определены величины барьеров перехода (глубины ловушек) 1–1.5 эВ и длины элементарного перехода ~1 нм. Прыжковый транспорт электронов по полю ведет к формированию критических объемных зарядов, вызывающих пробой полимерной пленки.

ВВЕДЕНИЕ

Электрическое разрушение полимеров (как и других твердых диэлектриков) принято называть пробоем – образованием проводящего канала в слое полимера, находящегося между электродами при приложении электрического напряжения. Установлено, что пробой полимеров выступает не как событие критического характера (т.е. происходящее при достижении некоторого предельного значения напряженности электрического поля E), а как явление, имеющее кинетическую природу. Кинетический характер электрического разрушения полимеров проявляется прежде всего в том, что пробой происходит при различных значениях E, но за разное время τ действия E, причем чем меньше E, тем больше τ [1, 2]. Так в физику электрического разрушения полимеров (как и других диэлектриков) вошло понятие "электрической долговечности" – времени от момента приложения электрического поля до наступления пробоя.

Эффект электрической долговечности τ означает, что под действием поля в полимере происходят процессы, подготавливающие материал к пробою. Наблюдаемое значение долговечности полимеров в зависимости от E достигает величин порядка 10^6 с и даже больше [1, 2]. Иными словами, средняя скорость контролирующего кинетику процесса, пропорциональная τ^{-1}, сравнительно мала. Отсюда следует, что этот процесс состоит из последовательности неких элементарных актов, время ожидания которых определяет его скорость. Элементарные акты приводят к образованию локальных изменений, накопление которых за время τ создает условия зарождения и развития магистрального пробоя. Поэтому исследование элементарных актов подготовки полимера к пробою является важной задачей физики электрического разрушения полимеров.

Экспериментальные исследования и анализ кинетики электрического разрушения полимеров проводили во многих работах [1–4]. Высказан ряд соображений об электронных процессах, участвующих в подготовке пробоя. Сюда входят: инжектирование электронов и дырок из электродов, формирование и эволюция объемных зарядов разных знаков, динамика электронных

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-33290).

E-mail: Alexander.Slutsker@mail.ioffe.ru (Слуцкер Александр Ильич).

ловушек, ионизация полимерных молекул, деструкция макроионов и др. [5, 6]. Кинетические характеристики этих процессов, каждый из которых может "по-своему" участвовать в приближении полимера к пробивному состоянию, различны. При суперпозиции разных процессов кинетику подготовки полимера к пробою, т.е. темп движения к пробивному состоянию, будет определять один из них: наиболее "быстрый" – при их параллельном ходе, или наиболее "медленный" – при последовательном ходе. Экспериментальные исследования привели к заключению, что процесс, контролирующий кинетику электрического разрушения полимеров, – транспорт электронов в объеме полимера, направляемый приложенным постоянным электрическим полем и приводящий к формированию локальных критических объемных зарядов [6, 7]. Контролирующая роль этого процесса установлена при широкой вариации условий электрического разрушения полимеров: типа электродов (нанесенные, прижимные), формы электродов (плоскость, сфера), химического состава материала электродов (с разной работой выхода электронов), толщины полимерных пленок, степени участия частичных разрядов, режима исследования кинетики электрического разрушения и т.д. [8].

Как правило, исследования кинетики электрического разрушения полимеров проводили преимущественно в области умеренных и повышенных температур.

Цель настоящей работы – рассмотрение кинетики электрического разрушения полимеров в широком диапазоне температур, включая низкие температуры (до 77 K), для выяснения механизмов элементарных актов контролирующего процесса в широком диапазоне температуры.

Информация об элементарных актах в кинетике электрического разрушения основана прежде всего на анализе зависимостей электрической долговечности τ от напряженности постоянного (по знаку) электрического поля E и температуры T. Если процесс подготовки полимера к пробою состоит из элементарных актов, каждый из которых является случайным событием, то важную роль приобретает такая характеристика, как среднее время ожидания элементарного акта $\tau_{акт}$. Тогда долговечность образца τ должна быть пропорциональна $\tau_{акт}$. Поэтому анализ температурно-силовых зависимостей макроскопической электрической долговечности $\tau(E, T)$ дает возможность определять механизмы элементарных актов и их характеристики.

Объектами в настоящей работе служили пленки ПЭТФ толщиной 13 мкм и ПП – 10 мкм. Использовали прижимные электроды типа плоскость–плоскость или сфера–плоскость. Измерения проводили в диапазоне температур 77–343 K.

Кинетику электрического разрушения полимеров исследовали в двух режимах.

Во-первых, путем прямого измерения долговечности τ при различных E и T. При этом в каждом отдельном опыте постоянное по знаку напряжение поддерживали постоянным по величине до наступления пробоя. Диапазон измеренных значений долговечности $\tau \sim 1–10^6$ с. Разброс измеряемых значений τ требовал для достаточно надежного определения среднего значения $\lg\tau$ выполнения при каждой паре заданных значений E и T до 15–30 измерений τ.

Во-вторых, измеряли пробивную напряженность $E_{пр}$ в зависимости от скорости подъема напряженности, осуществляемого по линейному закону $dE/dt = v_E$. В этом случае, если предположить, что подготовка полимера к пробою носит накопительный характер (накопление со временем результатов действия элементарных актов), то можно использовать принцип суммирования парциальных долговечностей, выражаемый интегралом Бейли [9]

$$\int_0^{t_{пр}} \frac{dt}{\tau(v_E t)} = 1, \qquad (1)$$

где $t_{пр}$ – время наступления пробоя, $E_{пр} = v_E t_{пр}$. Решение (1) при подстановке функций $\tau(v_E t)$ приводит к определенной форме зависимости $E_{пр}$ от v_E (см. ниже).

Тогда, если при постоянном E эффект долговечности свидетельствует о кинетической природе электрического разрушения, то при нарастающем $E(t) = v_E t$ зависимость $E_{пр}(v_E)$ также отражает кинетику электрического разрушения и позволяет получать ту же (что и из зависимости $\tau(E, t)$) информацию об элементарных актах электрического разрушения. При этом режим $E(t) = v_E t$

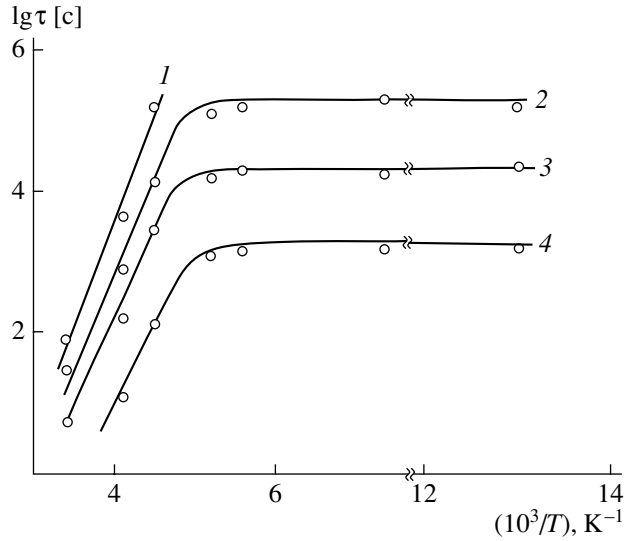


Рис. 1. Температурные зависимости электрической долговечности ПЭТФ при напряженности поля 0.41 (*1*), 0.48 (*2*), 0.53 (*3*) и 0.61 ГВ/м (*4*).

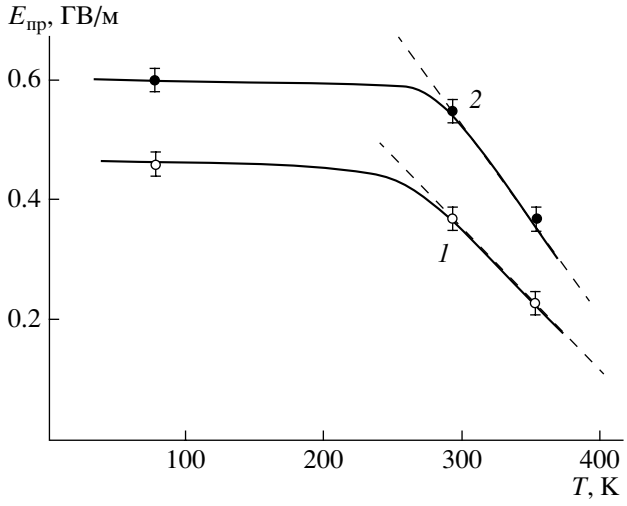


Рис. 2. Температурные зависимости пробивной напряженности для ПЭТФ (*1*) и ПП (*2*) при скорости электрического нагружения v_E = 1.52 (*1*) и 2 МВ/с (*2*).

более удобен, так как разброс значений $E_{пр}$ существенно меньше разброса τ (разброс $E_{пр}$ примерно эквивалентен разбросу значений lgτ, а не τ). Диапазон варьирования скорости электрического нагружения составлял ~2.5 десятичных порядка от ~0.2 до ~50 ГВ/мс.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР

На рис. 1 приведен пример температурной зависимости долговечности (в аррениусовских координатах) при ряде значений напряженности электрического поля для пленок ПЭТФ.

Видно, что при каждом значении E на зависимости lgτ(1/T) можно выделить две области: при повышенных температурах (~200–300 K) – линейную зависимость lgτ(1/T) и при пониженных температурах (~77–200 K) – независимость долговечности от температуры (“атермическая область”).

Отметим, что при каждой температуре долговечность тем меньше, чем выше напряженность поля.

Подобные результаты получены при измерениях температурно-силовых характеристик электрической долговечности и других полимеров [10, 11].

На рис. 2 приведены примеры температурной зависимости пробивной напряженности $E_{пр}$ при заданной скорости электрического нагружения для пленок ПЭТФ и ПП.

Видно, что и здесь на зависимости $E_{пр}(T)$ выделяются две области: при повышенных температурах (>~290 K) – квазилинейный спад $E_{пр}$ с ростом температуры; при пониженных температурах (<~290 K) – весьма слабая температурная зависимость $E_{пр}$ (практически “атермическое плато”).

Здесь отмечен характер зависимости $E_{пр}$ от температуры, в то время как данные по зависимости $E_{пр}$ от скорости нагружения v_E, отражающие кинетику электрического разрушения, будут приведены ниже.

Таким образом, исследования электрического разрушения полимеров при двух режимах действия электрического поля (измерения τ при E = const и измерения $E_{пр}$ при $E(t) = v_E t$) выявили существование двух температурных областей: весьма резкую зависимость τ и $E_{пр}$ от температуры при повышенных температурах и практическую атермичность процесса для τ и $E_{пр}$ при низких температурах. Различие температурных зависимостей в этих областях позволяет говорить о каких-то различиях на уровне элементарных актов. Поэтому перейдем к анализу эксперимен-

тальных данных в каждой из выявленных температурных областей.

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ В ОБЛАСТИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР

Во многих работах, выполненных в данной области температуры, сделано заключение о термоактивационной природе электрического разрушения полимеров [1–7]. В настоящей работе проводится дальнейшая детализация процесса подготовки полимера к пробою.

Информация о механизме элементарных актов кинетики электрического разрушения следует из вида зависимости $\lg\tau(1/T)$ в области повышенных температур. Линейность зависимостей $\lg\tau(1/T)$ при разных E (левая часть рис. 1) и их "веерная" сходимость к значению $\lg\tau_n$ при $1/T = 0$ позволяют записать выражение для $\tau(E, T)$ в форме

$$\tau \approx \tau_n \exp\left[\frac{Q(E)}{kT}\right], \qquad (2)$$

где постоянная Больцмана $k = 8.6 \times 10^{-5}$ эВ/К. Из данных на рис. 1 для ПЭТФ следует $\tau_n \approx 10^{-9}$–10^{-8} с.

Для ПС зависимости $\tau(E, T)$ в области ~200–300 К имеют аналогичный характер и приводят к такому же значению $\tau_n \approx 10^{-9}$–10^{-8} с [4].

Выражение (2) сопоставляется с известной формулой Френкеля для среднего времени ожидания флуктуаций тепловой энергии $E_{фл}$ [12]:

$$\tau_{фл} \approx \tau_0 \exp\left[\frac{E_{фл}}{kT}\right] \qquad (3)$$

Здесь период колебаний атомов в твердых телах, в том числе и полимеров (или период колебаний максимальной частоты в дебаевском спектре) $\tau_0 \approx 10^{-13}$–10^{-12} с.

Подобие формул (2) и (3) позволяет заключить, что электрическая долговечность полимеров контролируется актами перехода через потенциальный барьер $Q(E)$, обусловленными флуктуациями энергии $E_{фл} = Q(E)$. С учетом формулы (3) выражение (2) можно представить в виде

$$\tau \approx n\tau_0 \exp\left[\frac{Q(E)}{kT}\right] \qquad (4)$$

Смысл коэффициента n будет выяснен ниже. Подчеркнем, что в этой области температуры элементарные акты в кинетике электрического разрушения полимеров осуществляются надбарьерными переходами.

Таблица 1. Значения характеристик элементарных актов в кинетике электрического разрушения ПЭТФ, полученные в различных режимах действия поля

Режим измерения	Q_0, эВ	α, Кл м	β, ГВ/м	$Q_0 = W_0$, эВ
	повышенные температуры (надбарьерный переход)		T = 77 K (туннельный переход)	
$\tau(E, T)$	0.9	1.3×10^{-28}	11	1.3
$E_{пр}(v_E, T)$	0.9	1.6×10^{-28}	14	1.5

Из наклонов зависимостей $\lg\tau(1/T)$ на рис. 1 для ПЭТФ находим, что зависимость $Q(E)$ приблизительно линейна:

$$Q(E) \cong Q_0 - \alpha E \qquad (5)$$

Такая же линейная зависимость $Q(E)$ для других полимеров была установлена в работах [4, 10, 13, 14].

Выражение (5) показывает, что исходный (начальный) барьер снижается приложенным полем, и коэффициент α характеризует степень этого снижения.

По данным рис. 1 для ПЭТФ находим $Q_0 \approx$ $\approx$ 0.9 эВ; $\alpha \approx 1.3 \times 10^{-28}$ Кл м. Эти значения приведены в табл. 1. Анализ результатов измерений $\tau(E, T)$ в области повышенных температур для других полимеров [4, 10, 13, 14] дает $Q_0 \approx$ (1.0–1.5) эВ; $\alpha \approx (1–2) \times 10^{-28}$ Кл м. Следовательно, величины $Q_0 \approx$ (1.0–1.5) эВ и $\alpha \approx (1–2) \times 10^{-28}$ Кл м характерны для электрического разрушения полимеров.

Таким образом, существование долговечности свидетельствует о кинетическом характере электрического разрушения полимеров, а анализ зависимостей $\tau(E, T)$ позволил установить механизм этого явления (термофлуктуационное преодоление

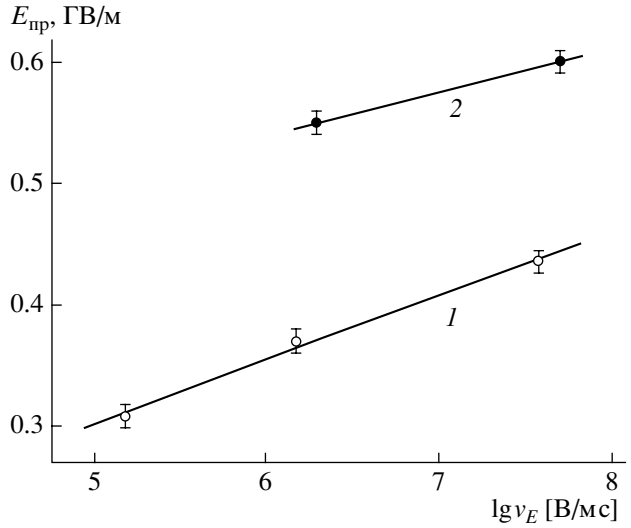


Рис. 3. Зависимость пробивной напряженности от скорости электрического нагружения для ПЭТФ (*1*) и ПП (*2*). T = 293 K.

барьера) и получить характеристики элементарных актов кинетики электрического разрушения.

Для выяснения вопроса о том, носит ли состоящий из элементарных актов процесс подготовки полимера к пробою накопительный характер, применили другой метод изучения кинетики электрического разрушения: измерение зависимости пробивной напряженности $E_{пр}$ от скорости электрического нагружения v_E.

Как отмечалось выше, зависимость $E_{пр}(v_E)$ при накопительном характере процесса может быть найдена путем использования интеграла Бейли (1), если известна зависимость $\tau(E, T)$. Из анализа данных по долговечности следовали зависимости (4) и (5), что дало в итоге

$$\tau \approx n\tau_0 \exp\left[\frac{Q_0 - \alpha E}{kT}\right] \qquad (6)$$

Подставляя формулу (6) в выражение (1), получим

$$E_{пр}(v_E, T) \cong \frac{Q_0}{\alpha} + \frac{kT}{\alpha}\ln\left(\frac{\alpha\tau_0 n}{kT}\right) + \frac{kT}{\alpha}\ln v_E \qquad (7)$$

Таким образом, предсказывается, что при заданной температуре T должны иметь место линейное возрастание $E_{пр}$ с увеличением $\ln v_E$ (как свидетельство кинетического характера электрического разрушения) и линейное снижение $E_{пр}$ с увеличением температуры (из-за малой величины $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с) при заданной скорости электрического нагружения v_E. Последнему соответствует правая часть рис. 2. Наклон $E_{пр}(\ln v_E)$, т.е. $\Delta E_{пр}/\Delta \ln v_E$, дает значения коэффициента α.

Если зависимость (7) экспериментально выполняется, то исходя из формулы (7) можно определить значение Q_0:

$$Q_0 \cong \alpha E_{пр}(v_E, T) - k\ln\left(\frac{\alpha\tau_0 n v_E}{kT}\right)T \qquad (8)$$

Измерения $E_{пр}$ при задаваемых значениях v_E и T проводили на серии из 15–30 образцов для определения среднего значения $E_{пр}$ с точностью $\delta E_{пр}/E_{пр} \cong \pm 0.02$.

Пример результатов измерения зависимости $E_{пр}(\lg v_E)$ при 293 K для пленок ПЭТФ приведен на рис. 3. Экспериментальная зависимость $E_{пр}(\lg v_E)$ близка к линейной, что означает ее соответствие выражению (7). Из наклона графика $E_{пр}(\lg v_E)$ по формуле (7) вычисляем значение $\alpha \approx 1.6 \times 10^{-28}$ Кл м. Пользуясь выражением (8), с учетом $n\tau_0 = 10^{-8}$ с (что следует из рис. 1) находим значение $Q_0 \cong 0.9$ эВ. Найденные методом анализа зависимости $E_{пр}(\lg v_E)$ значения Q_0 и α для ПЭТФ представлены в табл. 1.

Обращает на себя внимание то, что значения Q_0 и α, полученные в разных режимах электрического разрушения ПЭТФ, оказались близкими. Это означает как эквивалентность информативных возможностей обоих методов (режимов) определения характеристик элементарных актов в кинетике электрического разрушения полимеров, так и накопительный характер процесса подготовки полимера к пробою. Отметим, что такой характер этого процесса также подтверждается измерениями долговечности полимеров после предварительной выдержки полимера в электрическом поле [7, 15, 16].

На рис. 3 приведены данные для ПП (хотя и в более ограниченной области), которые дают оценки $Q_0 \approx 1.2$ эВ, $\alpha \approx 2.4 \times 10^{-28}$ Кл м, незначи-

тельно отличающиеся от характеристик элементарных актов для ПЭТФ.

Из выражения (5) следует, что наложение электрического поля снижает исходный потенциальный барьер на величину αE. По смыслу термофлуктуационного механизма преодоления барьера при действии внешней силы необходимая для преодоления барьера Q_0 энергия складывается из двух составляющих: работы внешней силы $\Delta Q(E)$ и энергии флуктуации $Q(E) \cong Q_0 - \Delta Q(E)$. Поэтому слагаемое αE в выражении (5) имеет смысл работы электрического поля в элементарном акте преодоления барьера Q_0, т.е. $\alpha E = \Delta Q(E)$. Работа электрического поля, естественно, состоит в перемещении заряда (заряженной частицы) на некоторое расстояние l. Самым простым и естественным представляется предположение о том, что такой частицей в полимере является свободный электрон (появившийся, например, в результате инжекции из электрода). Тогда $\Delta Q(E) = eEl$, где заряд электрона $e = 1.6 \times 10^{-19}$ Кл. Отсюда $\alpha = el$ и $l = \alpha/e$. При полученных экспериментально значениях $\alpha \approx (1–2) \times 10^{-28}$ Кл м находим: $l \cong (0.5–1.0)$ нм. Такое расстояние (около 1 нм) имеет смысл длины "прыжка" электрона по направлению действия поля в элементарном акте преодоления барьера и сравнимо по величине с поперечными эффективными размерами полимерных молекул. Эта количественная информация, смысл которой будет обсужден ниже, позволяет сделать заключение о том, что именно скачковые перемещения электронов в полимере составляют элементарные акты процесса, приводящего к пробою.

Сделанная количественная оценка длины прыжка электрона (активационной длины) исходила из допущения о равенстве напряженности поля, действующего на свободные электроны в полимере, средней напряженности поля в образце $E = U/d$ (U – приложенное напряжение, d – толщина образца). В литературе обсуждаются вопросы о том, что локальные поля в образцах могут заметно превосходить средние значения [6]. "Микрошероховатость" электродов, действительно, вызывает значительные локальные перенапряжения в приэлектродной области, что в первую очередь сильно влияет на интенсивность инжекции электронов из электродов в полимер. Однако можно полагать, что в объеме материала при толщине образца в десятки микрометров заметные локальные перенапряжения до формирования областей объемных зарядов отсутствуют. В таких условиях "прыжки" электронов происходят при напряженности поля, близкого к среднему значению. Поэтому найденные величины длины прыжка электронов в элементарном акте представляются реалистичными.

Таким образом, анализ кинетики электрического разрушения полимеров в области повышенных температур приводит к заключению о том, что элементарные акты процесса, контролирующего темп приближения полимерного образца к пробою, представляют собой направляемые полем надбарьерные "прыжки" электронов, происходящие вследствие локальных флуктуаций энергии.

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ В ОБЛАСТИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

В этой области температур исследований пробоя сравнительно немного. Приводятся даже данные, свидетельствующие как будто об отсутствии кинетического характера разрушения при низких температурах [17]. К такому выводу могут подталкивать естественные соображения о том, что термофлуктуационная кинетика электрического разрушения полимеров, столь явно проявляющаяся в области повышенных температур, должна резко затухать при понижении температуры в силу экспоненциальной зависимости скорости термоактивационных процессов от температуры. Тогда при понижении температуры долговечность, обусловленная термофлуктуационными элементарными актами, должна экспоненциально стремиться к бесконечности. Поэтому уже простое установление факта сохранения кинетического характера электрического разрушения при низких температурах представляется весьма важным.

Данные рис. 1 (правая часть) доказывают, что и при низких температурах долговечность имеет конечные значения. Видно, что в области низких

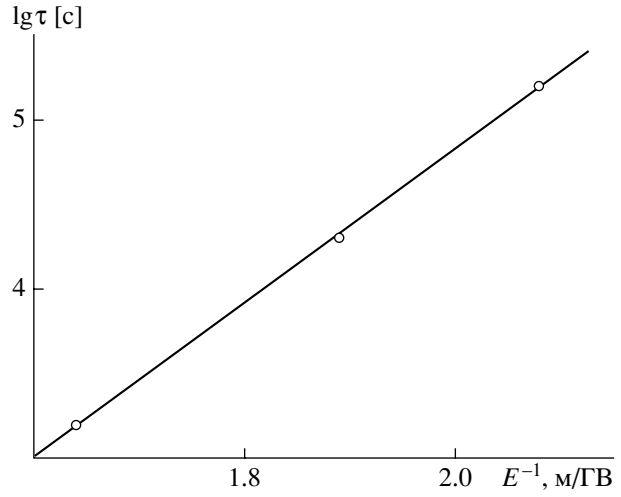


Рис. 4. Зависимость электрической долговечности ПЭТФ от напряженности поля при 77 K.

температур долговечность перестает зависеть от температуры ("низкотемпературное плато"), в то время как подобно области повышенных температур сохраняется зависимость от напряженности электрического поля. Наблюдаемая атермичность долговечности свидетельствует о том, что в области низких температур механизм элементарных актов не может трактоваться как термофлуктуационный. Другими словами, элементарные акты происходят (конечное значение долговечности!), но надбарьерные переходы, обусловленные флуктуациями энергии, здесь отсутствуют. Возникает вопрос о механизме элементарных актов и их характеристиках при низких температурах.

Исходя из атермичности долговечности при низких температурах, можно предположить, что в данном случае элементарные акты осуществляются не "классическим" надбарьерным переходом (как при повышенных температурах), а подбарьерным – туннельным квантовым переходом, на вероятность которого, как известно, температура практически не влияет [18].

На основе анализа кинетики электрического разрушения полимеров в области повышенных температур был сделан вывод о том, что элементарные акты заключаются в надбарьерном переходе электронов. Поэтому и для низких температур оставляем предположение о туннелировании именно электронов.

Для анализа экспериментальных данных используем выражение для туннельной прозрачности D прямоугольного потенциального барьера высотой W_0 или же прозрачности барьера при выходе из прямоугольного потенциального ящика глубиной W_0 для электрона в поле с напряженностью E [18]:

$$D(E) \cong \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m_э}W_0^{3/2}}{3\hbar e}E^{-1}\right), \qquad (9)$$

где $m_э$ и e – масса и заряд электрона, $\hbar$ – постоянная Планка. Среднее время ожидания туннельного прохода сквозь барьер – элементарного акта процесса подготовки к пробою, а следовательно, долговечности образца τ, естественно считать обратно пропорциональной прозрачности барьеров. Иными словами $\tau(E) \sim D^{-1}(E)$. Тогда, обозначив $4\sqrt{2m_э}W_0^{3/2}/3\hbar e = \beta$, приходим к выражению для долговечности

$$\tau(E) \cong B\exp(\beta E^{-1}) \qquad (10)$$

(B – предэкспоненциальный множитель).

Таким образом, если электрическая долговечность полимеров в области низких температур обусловлена туннельными переходами электронов в элементарных актах подготовки к пробою, то в соответствии с уравнением (10) следует ожидать линейной зависимости $\lg\tau$ от E^{-1}.

На рис. 4 приведена зависимость $\lg\tau(E)$ для ПЭТФ, полученная из данных рис. 1, относящихся к области низких температур. Видно, что экспериментальная зависимость $\lg\tau(E)$ действительно близка к линейной, т.е. соответствует выражению (10). Из наклона графика на рис. 4 находим значение коэффициента $\beta \approx 11$ ГВ/м. Тогда, пользуясь введенным обозначением коэффициента β, находим высоту барьера W_0, туннельно преодолеваемого электроном в поле E:

$$W_0 = (\beta \times 3\hbar e)^{2/3}(32m_э)^{-1/3} \approx 1.3 \text{ эВ}$$

Полученные значения β и W_0 для ПЭТФ представлены в табл. 1.

Видно, что значение высоты барьера W_0, найденное из экспериментальных данных по долговечности ПЭТФ в области низких температур при

предположении о туннелировании электронов, оказалось достаточно близким высоте барьера Q_0, определенного из данных по долговечности ПЭТФ в области повышенных температур, где действовал надбарьерный механизм перехода электрона. Различию между $W_0 \approx 1.3$ эВ и $Q_0 \approx 0.9$ эВ вряд ли следует придавать серьезное значение ввиду сделанных приближений при анализе и точности измерительных величин.

Итак, представляется возможным считать, что элементарные акты кинетики электрического разрушения полимера одни и те же в широкой области температур, но механизмы их осуществления различны: надбарьерные (термофлуктуационные) "прыжки" электронов при повышенных температурах и подбарьерные (туннельные) "проскоки" электронов при низких температурах.

Полученный вывод о наличии кинетики электрического разрушения полимеров и туннельном механизме элементарных актов при низких температурах полезно проверить методом измерения пробивной напряженности в зависимости от скорости электрического нагружения. Эти же результаты позволят выяснить, сохраняется ли накопительный характер процесса подготовки полимера к пробою.

Прежде всего приведем данные прямых измерений, показывающие зависимости пробивной напряженности $E_{пр}$ от скорости подъема напряженности поля v_E при низкой температуре. На рис. 5 представлены интегральные распределения (разброс) значений пробивной напряженности при двух скоростях нагружения для ПЭТФ и ПП. Очевидным результатом является четкое смещение распределений в сторону бóльших значений $E_{пр}$ при увеличении скорости нагружения, что как уже отмечалось выше, свидетельствует о кинетическом характере электрического разрушения.

Как видно на рис. 5, распределения близки к линейным. Методом наименьших квадратов находили средние значения $E_{пр}$ для каждого распределения и точность $\delta E_{пр}$ определения среднего значения $E_{пр}$ ($\delta E_{пр} \approx \pm 0.01$ ГВ/м). Тогда из данных на рис. 5 получаем средние значения $E_{пр}$, иллюстрирующие влияние скорости нагружения на пробивную напряженность (табл. 2).

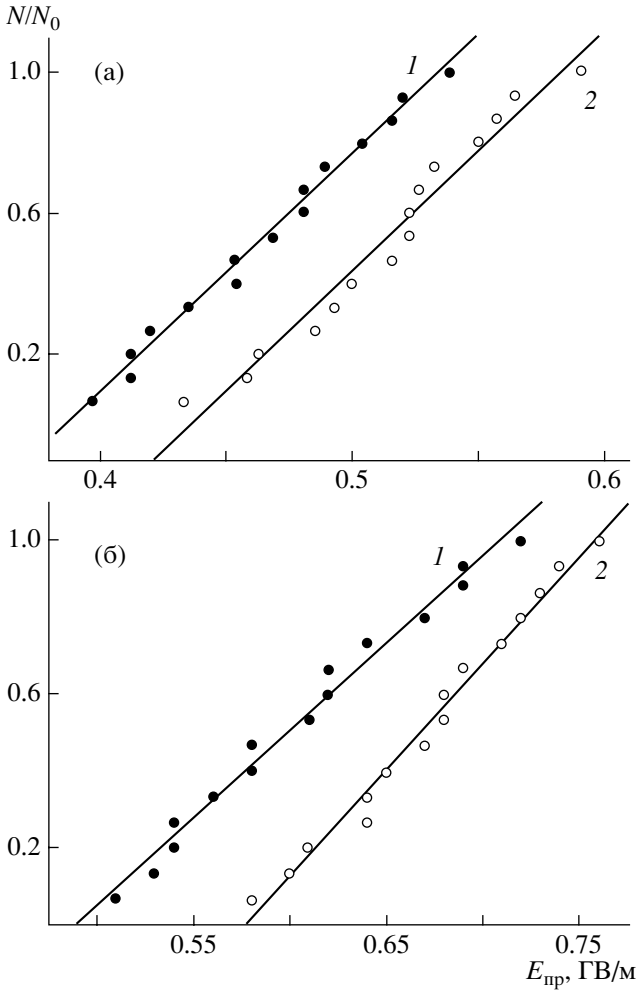


Рис. 5. Интегральное распределение образцов ПЭТФ (а) и ПП (б) по пробивной напряженности при разной скорости электрического нагружения v_E. $T = 77$ K. а: $v_E = 1.52$ (*1*) и 38.5 МВ/с (*2*); б: $v_E = 2$ (*1*) и 50 МВ/с (*2*). N_0 – число образцов в серии, N – число образцов, пробитых при $E \le E_{пр}$.

Аналитически зависимость $E_{пр}(v_E)$, как и ранее, может быть найдена на основе интеграла Бейли (1), но уже с иной, чем для термофлуктуа-

Таблица 2. Пробивные напряжения при 77 K для разных скоростей электрического нагружения

Полимер	v_E, МВ/с	$E_{пр}$, ГВ/м
ПЭТФ	1.54	0.46 ± 0.01
	38.5	0.51 ± 0.01
ПП	2	0.60 ± 0.01
	50	0.67 ± 0.01

ционного механизма, зависимостью $\tau(E)$. Используя уравнение (10) и подставляя его в формулу (1), получим

$$E_{\text{пр}}^{-1}(v_E) \cong \frac{1}{\beta}\ln\left(\frac{E_{\text{пр}}^2}{\beta B}\right)^{-1} - \frac{1}{\beta}\ln v_E \qquad (11)$$

Как видно, выражение (11) предсказывает линейную зависимость обратной пробивной напряженности от логарифма скорости электрического нагружения с наклоном, равным β^{-1}.

Пользуясь формулой (11), получаем возможность определения коэффициента β из экспериментальных данных по $E_{\text{пр}}$. Исходя из приведенных значений $E_{\text{пр}}$ и v_E, находим коэффициент $\beta \approx 14$ и 18 ГВ/м для ПЭТФ и ПП соответственно. Воспользовавшись записанным выше соотношением между коэффициентом β с высотой барьера W_0, получаем $W_0 \approx 1.5$ для ПЭТФ и 1.9 эВ для ПП (табл. 1).

Из табл. 1 следует, что для ПЭТФ значения β и W_0, найденные из данных по зависимости $E_{\text{пр}}(v_E)$ при 77 K, оказались близкими к величинам, полученным из зависимости $\tau(E)$ при 77 K. Это обстоятельство подтверждает вывод о туннельном механизме элементарных актов в кинетике электрического разрушения при низких температурах и свидетельствует о накопительном характере процесса подготовки пробоя и в указанной области температур.

Что касается ПП, то и здесь можно отметить разумную близость найденных значений высоты барьера при высоких и низких температурах: ~1.2 и 1.9 эВ. Как и для ПЭТФ, вряд ли имеет смысл обращать внимание на некоторое различие полученных величин.

Найденные значения высоты барьера, преодолеваемого при туннельном переходе в электрическом поле, позволяют оценить длину туннельного "проскока" электрона l_t. В соответствии с выкладками, ведущими к выражению (9) [18],

$$l_t = \frac{W_0}{eE}$$

Тогда при $W_0 \approx 1.0$–1.5 эВ в полях порядка $E \approx$ ≈ 0.5 ГВ/м находим $l_t \approx 2$–3 нм. Это значение l_t соизмеримо с величиной длины "прыжка" электрона $l \approx 1$ нм, которая была оценена для надбарьерного перехода в области повышенных температур. Полученные оценки показывают, что длина "перемещения" электрона в элементарном акте процесса подготовки полимера к пробою оказывается примерно одинаковой (порядка 1 нм) как при термофлуктуационном, так и при туннельном механизме преодоления барьера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ экспериментальных данных дает основание заключить, что процесс, контролирующий темп приближения полимеров к пробивному состоянию, складывается из элементарных актов, в которых происходит скачковое перемещение электронов в направлении действия электрического поля с преодолением в каждом акте потенциального барьера, снижаемого полем. Преодоление барьера электроном при провышенных температурах происходит надбарьерным переходом, а при низких температурах – подбарьерным (туннельным) переходом.

Исходная (в отсутствие поля) высота барьера имеет для разных полимеров величину порядка 1–1.5 эВ. В ряде работ [5, 6, 19] было сделано предположение о том, что этот барьер отвечает глубине нейтральных ловушек, в которых оказываются свободные электроны внутри полимерного тела. Такими естественными ловушками выступают промежутки между отдельными цепными молекулами [20, 21]. Если в полимерных кристаллах молекулы "упакованы" достаточно плотно и свободный объем мал, то в аморфных полимерах и в аморфных областях кристаллизующихся полимеров (ПЭ, ПЭТФ, ПП и т.д.), в которых аморфные области занимают ~20–50% объема, ситуация иная. В аморфных областях наличие *гош*-конформеров приводит к более рыхлой упаковке полимерных молекул, в результате чего плотность аморфных областей на ~10–15% ниже, чем кристаллических [22]. Это означает, что между молекулами имеются "полости" нанометрового масштаба, которые могут служить ловушками для электронов. Оценки глубины таких ловушек дают значения 1–2 эВ [21], т.е. близкие барьерам элементарных актов в кинетике электрического разрушения полимеров. Ширина ловушек и среднее расстояние между соседними ловушками соизмеримы с эффективным поперечным размером молекул при наличии *гош*-конформеров (~1 нм).

Как следствие, элементарный акт с высотой барьера $Q_0 \approx 1.0$–1.5 эВ можно трактовать как выброс электрона из ловушки или же как переброс электрона из одной ловушки в соседнюю при повышенных температурах, или туннельный переход электрона из одной ловушки в соседнюю при низких температурах.

При приложении электрического поля инжектированные из катода электроны начинают прыжковый (из ловушки в ловушку), пошаговый (с шагом ~1 нм) дрейф в сторону анода. В результате образуется и накапливается облако отрицательного заряда, движущегося к аноду. В работе [6] детально рассмотрена дальнейшая эволюция зарядового состояния полимера в межэлектродном пространстве: формирование и встречное движение положительного объемного заряда вблизи анода; возникновение автоколебательного режима эволюции объемных зарядов, обусловленного положительной обратной связью между зарядами и полями у электродов; резкое возрастание тока, приводящее к пробою полимера. В такой последовательности событий подготовки полимера к пробою основное время занимает наиболее медленный процесс – формирование отрицательного объемного заряда при прыжковом дрейфе электронов по полю.

Заключение о направленном прыжковом транспорте электронов как о процессе, контролирующем подготовку полимера к пробою, подтверждается экспериментальными данными по возможности регенерирования исходного состояния полимера путем включения поля противоположной полярности (противополя) после выдержки полимерного образца в поле начальной полярности [16]. Противополе вызывает транспорт электронов в обратном направлении и тем самым ведет к "рассасыванию" объемного заряда, сформировавшегося в поле начальной полярности. Такая операция приводит даже к тому, что электрическая долговечность полимера в противополе (после действия начального поля) оказывается более высокой, чем в непрерывно действующем поле [16].

При анализе прыжкового дрейфа электронов, доводящего полимер до пробойного состояния, выясняется смысл коэффициента n в выражениях для долговечности (4) и (6). Значения $n \approx 10^3$–10^4 отвечают приблизительно среднему числу перескоков электрона из ловушки в ловушку по направлению действия поля за время формирования критического объемного заряда. При длине каждого перескока $l \approx 1$ нм дрейф электрона (ln) происходит на длине порядка микрон, что вполне реалистично для полимерных пленок толщиной в несколько микрон и более.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Койков С.Н., Цикин А.Н.* Электрическое старение твердых диэлектриков. Л.: Энергия, 1968.
2. Электрические свойства полимеров/Под ред. Сажина Б.И. Л.: Химия, 1970.
3. *McKean A.L.* // IEEE Trans. Power Apparatus and Systems. 1976. V. 95. № 1. P. 253.
4. *Бережанский В.Б., Быков В.М., Городов В.В., Закревский В.А., Слуцкер А.И.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2163.
5. *Kao K.C.* // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. № 3. P. 752.
6. *Закревский В.А., Сударь Н.Т.* // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. № 5. С. 931.
7. *Слуцкер А.И., Велиев Т.М., Алиева И.К., Алекперов В.А., Абасов С.А.* // Физика твердого тела. 1990. Т. 32. № 8. С. 2339.
8. *Слуцкер А.И., Поликарпов Ю.И., Гиляров В.Л.* // Журн. техн. физики. 2006. Т. 76. № 12. С. 52.
9. *Bailey J.* // Glass Ind. 1939. V. 20. P. 21.
10. *Велиев Т.М.* Автореф. дис. … канд. физ.-мат. наук. Баку: Ин-т физики АН Азербайджана, 1986.
11. *Регель В.Р., Слуцкер А.И.* // Сб. "К 90-летию ак. С.Н. Журкова". СПб., 1995. С. 14.
12. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. М.: Наука, 1975.
13. *Lin D., Kao K.C.* // J. Appl. Phys. 1991. V. 69. № 4. P. 2489.
14. *Закревский В.А., Поздняков О.Ф., Сударь Н.Т.* // Материаловедение. 2001. Т. 7. С. 2.
15. *Branwell A., Cooper R., Varlov B.* // Proc. Inst. Eng. 1971. V. 118. P. 247.
16. *Слуцкер А.И., Велиев Т.М., Алиева И.К., Алекперов В.А., Абасов С.А.* // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. № 13. С. 67.
17. *Nagao M., Fukuma M., Ohsachi N., Kosaki M., Ieda M.* // Trans. Inst. Electr. Eng. Jpn. A. 1985. V. 105. № 4. P. 177.

18. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. М.: Физматлит, 1963.

19. *Arnett P.C.* // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. № 12. P. 5236.

20. *Патридж Р.* Радиационная химия макромолекул. М.: Атомиздат, 1978.

21. *Закревский В.А., Пахотин В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 3. С. 658.

22. *Марихин В.А., Мясникова Л.П.* Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.

Mechanism of Elementary Events in the Kinetics of Electrical Failure of Polymers

A. I. Slutsker[a], V. L. Gilyarov[a], Yu. I. Polikarpov[b], and D. D. Karov[b]

[a] Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia

[b] St. Petersburg State Technical University, Politekhnicheskaya ul. 29, St. Petersburg, 195251 Russia

e-mail: Alexander.Slutsker@mail.ioffe.ru

Abstract—The kinetics of electrical failure (breakdown) of PET and PP films of 10–20 μm in thickness in a dc electric field at 77–340 K was studied. Two temperature intervals ~340–200 K and ~200–77 K were revealed. The durability and the breakdown field strength strongly depend on temperature at ~340–200 K and do not at ~200–77 K. The mechanisms of elementary events that determine the process prerequisite to the breakdown of polymers were discussed; these are the thermofluctuation mechanism (overbarrier electron hopping from trap to trap) at elevated temperatures and the sub-barrier (tunneling) transit of electrons at low temperatures. The barrier heights (trap depths) of 1–1.5 eV and the elementary transit length of ~1 nm were determined. The hopping transport of electrons in a field leads to the formation of critical space charges, which cause the breakdown of the polymer film.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 10, с. 1801–1809

УДК 541.64:539.3

КРЕЙЗИНГ ПОЛИМЕРОВ В СРЕДЕ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИЭТОКСИСИЛОКСАНА[1]

© 2007 г. Е. С. Трофимчук*, Н. И. Никонорова*, Е. А. Нестерова*, А. С. Елисеев*, Е. В. Семенова*, И. Б. Мешков, В. В. Казакова**, А. М. Музафаров**, А. Л. Волынский*, Н. Ф. Бакеев***

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

***Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук 117393 Москва, Профсоюзная ул., 70*

Поступила в редакцию 30.11.2006 г.
Принята в печать 07.03.2007 г.

Изучен крейзинг различных полимеров (ПЭТФ, изотактического ПП и ПЭВП) в средах разветвленного полиэтоксисилоксана и его низкомолекулярного аналога – тетраэтоксисилана. Показано, что сверхразветвленный полиэтоксисилоксан является эффективной ААС для крейзинга твердых полимеров различной природы и создания нанопористых структур с объемной пористостью до 60%. Установлено, что в зависимости от природы полимера возможна реализация двух механизмов крейзинга – классического и делокализованного. Проведены реакции гидролиза (щелочного и кислотного) в порах с образованием твердого кремнезема. Электронно-микроскопическими методами подтверждено, что превращение вязкой адсорбционно-активной жидкости в твердое вещество непосредственно в объеме матрицы способствует стабилизации высокодисперсной структуры полимера, возникающей в процессе крейзинга.

Известно, что крейзинг представляет собой самодиспергирование полимера при совместном действии механического напряжения и адсорбционно-активной жидкой среды [1]. Возникающая при этом структура представляет собой систему взаимопроникающих пор и фибрилл диаметром около 10 нм, что позволяет добиться нанометрического уровня дисперсности полимера. К настоящему моменту подробно изучены процесс крейзинга и параметры возникающей пористой структуры для разнообразных твердых аморфных и кристаллических полимеров в ААС разной химической природы (спиртах, углеводородах, аминах и т.д.) [2]. Таким образом, крейзинг полимеров в жидких средах можно рассматривать как универсальный способ модификации полимеров.

Важной особенностью крейзинга является эффективное заполнение возникающих микропустот в структуре растущего крейза окружающей жидкой средой. Заполнение нанопористой структуры низкомолекулярным компонентом означает диспергирование последнего до коллоидных размеров. В результате удается взаимно измельчить и очень однородно перемешать полимер с несовместимым низко- или высокомолекулярным компонентом.

Поры нанометрического уровня использовали в качестве микрореакторов для проведения в них различных химических реакций (восстановления, обмена и т.д.) и in situ синтеза нанофаз необходимого уровня дисперсности и морфологии [3–5]. Такой подход для решения проблемы формирования нанокомпозитов с прогнозируемым комплексом свойств дает возможность решить несколько фундаментальных проблем: смешение на наноуровне термодинамически несовместимых компонентов и стабилизацию нанофаз за счет ограничивающего фактора стенки.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32482 и 06-03-32906) и грантов Президента Российской Федерации для поддержки ведущих научных школ (НШ-4897.2006.3) и молодых российских ученых (МК-3532.2007.3).

E-mail: nni@genebee.msu.ru (Никонорова Нина Ивановна).

Использование в качестве второго компонента соединений, имеющих функциональные группы, открывает широкие возможности химической модификации пористых полимерных материалов. Наибольший интерес, на наш взгляд, представляют жидкости, которые являются одновременно и крейзующим агентом, и прекурсором для получения соединений с необходимым набором физико-химических свойств. В качестве таких сред в работе был использован сверхразветвленный полиэтоксисилоксан (**ПЭОС**) [6, 7]. Благодаря практически сферической форме макромолекул, даже высокомолекулярный сверхразветвленный ПЭОС (M_w составляет несколько десятков тысяч) является жидкостью с относительно невысокой вязкостью. В состав сверхразветвленного ПЭОС входят реакционноспособные этоксигруппы, которые достаточно легко можно заменить другими необходимыми функциональными группами, проводя химические реакции в объеме нанопор полимерной матрицы. С другой стороны, этоксигруппы обладают сродством к полимерам, что обеспечивает адсорбционно-активные свойства сверхразветвленного ПЭОС.

В связи с этим задача настоящей работы – изучение особенностей процесса крейзинга аморфных (ПЭТФ) и кристаллических (изотактического ПП и ПЭВП) полимеров различной структуры в среде высокомолекулярного сверхразветвленного ПЭОС и его низкомолекулярного аналога тетраэтоксисилана (ТЭОС), схожего по химическому составу, но существенно различающегося по вязкости.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве полимеров использовали промышленные пленки изотактического ПП ($M_w = 3 \times 10^5$, толщина 140 мкм), ПЭВП ($M_w = 2 \times 10^5$, толщина 75 мкм) и аморфного ПЭТФ ($M_w = 3 \times 10^4$, толщина 100 мкм). Одноосное растяжение полимеров проводили в средах ТЭОС (плотность 0.9334 г/см^3) и сверхразветвленного ПЭОС ($M_w = 3 \times 10^4$, плотность 1.17 г/см^3, эффективный диаметр молекул 2–5 нм) до деформации 50–400% со скоростью 10–500%/мин.

Динамическую вязкость жидкостей определяли методом ротационной вискозиметрии на реометре “RheoStress-600” с ячейкой конус–плоскость (угол конуса 2°, d = 35 мм). Для этого строили зависимость напряжения от скорости сдвига, которая и для ТЭОС, и для сверхразветвленного ПЭОС аппроксимировалась прямой; тангенс угла соответствовал вязкости данной жидкости. Погрешность метода 5% для ТЭОС и 1% для сверхразветвленного ПЭОС.

Динамометрические исследования по одноосному растяжению полимеров проводили на воздухе и в жидких средах при скорости деформации 10–500%/мин и температуре 20–25°C на приборе “Instron-4301”. Для этого из исходных полимерных пленок вырубали стандартные лопатки с длиной рабочей части 10 и шириной 4.3 мм.

Величину эффективной объемной пористости полимеров W (об. %) при растяжении в жидких средах определяли по приращению объема стандартного образца в процессе деформации по методике [8].

Количество введенного сверхразветвленного ПЭОС и степень его гидролиза определяли двумя методами: гравиметрическим методом по изменению массы исходной полимерной пленки после введения сверхразветвленного ПЭОС и его гидролиза и по сухому остатку после выжигания полимерной матрицы в условиях нагревания в атмосфере воздуха от 25 до 800°C со скоростью 10 град/мин на приборе “Mettler-TG-50”. Состав остатка определяли элементным анализом.

Химический состав образцов контролировали методом ИК-спектроскопии в режиме пропускания на приборе “Specord M-80”; съемку осуществляли в области 400–4000 см$^{-1}$. Для отнесения полос использовали стандартные таблицы.

Структурно-морфологические исследования проводили методами электронной микроскопии. Для этого готовили ультратонкие срезы образцов по методике ультрамикротомирования алмазным ножом; их просмотр осуществляли на просвечивающем электронном микроскопе “LEO 912 AB OMEGA”. По методике хрупкого разрушения в жидком азоте получали сколы пленок, которые напыляли золотом и смотрели на сканирующем электронном микроскопе “Hitachi S-520”.

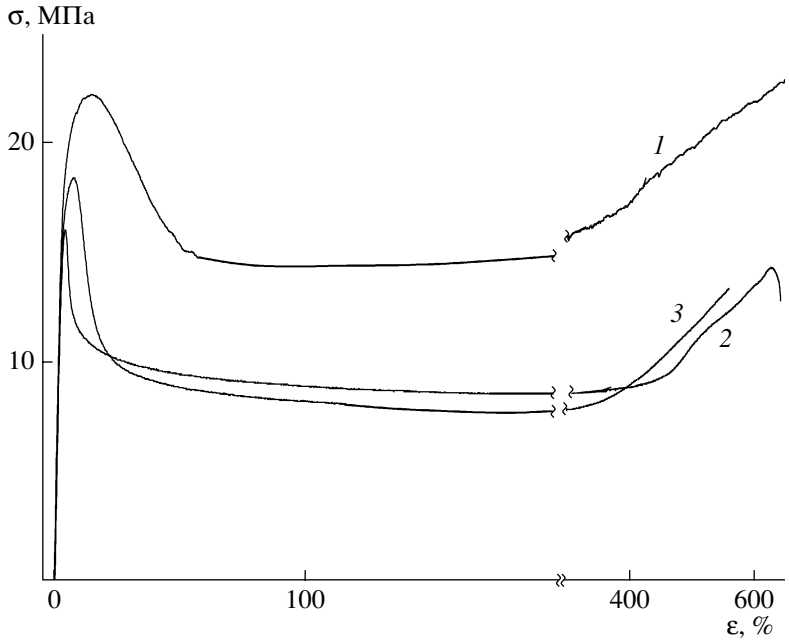


Рис. 1. Динамометрические кривые неотожженного ПП, полученные на воздухе (*1*) и в среде ТЭОС (*2*), а также сверхразветвленного ПЭОС (*3*). Скорость растяжения 10%/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Деформационное поведение полимеров в средах сверхразветвленного ПЭОС и ТЭОС

Известно [2], что одноосное деформирование полимерной пленки в жидкой среде протекает по механизму крейзинга, когда жидкость проявляет адсорбционно-активные свойства по отношению к полимеру, т.е. полимер в ней практически не набухает, но жидкость эффективно его смачивает, понижая межфазную поверхностную энергию. Используемые в работе жидкие ПЭОС являются интересными наполнителями: с одной стороны они обладают низкой вязкостью, с другой – полифункциональны, иными словами существует возможность проведения полимераналогичных превращений с образованием новых соединений. Кремнийсодержащие алкоксипроизводные (сверхразветвленный ПЭОС и ТЭОС) имеют этоксигруппы и, вероятно, могут проявлять адсорбционно-активные свойства по отношению к полимерам. Различаются эти жидкости по вязкости более чем в 25 раз: динамическая вязкость ТЭОС составляет 0.7 сП, сверхразветвленного ПЭОС – 18.8 сП (при 25°C).

Установлено, что полимеры (ПП, ПЭВП и ПЭТФ) практически не набухают в сверхразветвленном ПЭОС и ТЭОС. Степень набухания при температуре эксперимента (20–25°C) составила менее 1 мас. % для ПП и ПЭТФ и 2.0–3.5 мас. % для ПЭВП. При повышении температуры до 60°C набухаемость полимеров возрастала до 3.0–4.5 мас. %.

Были проведены динамометрические испытания с определенной скоростью деформирования образцов на воздухе и в жидких средах. Поскольку воздух не является ААС для всех исследованных полимеров, сравнивали динамометрические кривые, полученные на воздухе и в среде сверхразветвленного ПЭОС и ТЭОС. На рис. 1 показаны динамометрические кривые неотожженной пленки ПП, деформированной на воздухе и в этоксисилоксанах. Аналогичные кривые наблюдали и для других полимеров.

Обнаружено, что для всех исследованных полимеров в жидких средах существенно понижаются предел вынужденной эластичности и напряжение стационарного развития деформации: в ТЭОС на 20–50%, в более вязкой среде сверхразветвленного ПЭОС – на 15–20% по сравнению со значениями, полученными на воздухе. Эти наблюдения указывают на то, что ТЭОС и сверхразветвленный ПЭОС действительно эффектив-

Таблица 1. Величины напряжений предела вынужденной эластичности $\sigma_{в.э}$ ПЭТФ, изотактического ПП и ПЭВП, полученные из динамометрических кривых на воздухе и в среде ТЭОС и сверхразветвленного ПЭОС

Полимер	Среда	$\sigma_{в.э}$ (МПа) при скорости деформирования, %/мин		
		10	100	500
ПЭТФ	Воздух	52.3	60.8	64.0
	ТЭОС	25.2	34.7	36.6
	Сверхразветвленный ПЭОС	40.3	54.0	53.3
ПП (неотожженный)	Воздух	22.2	25.0	26.8
	ТЭОС	16.1	21.8	24.2
	Сверхразветвленный ПЭОС	18.3	22.1	23.7
ПП (отожженный)	Воздух	35.3	39.1	34.6
	ТЭОС	24.8	30.0	33.5
	Сверхразветвленный ПЭОС	29.6	33.1	34.0
ПЭВП	Воздух	20.2	23.4	26.6
	ТЭОС	19.7	24.8	25.6
	Сверхразветвленный ПЭОС	19.0	25.9	28.0

но снижают межфазную поверхностную энергию полимеров и являются для них хорошими ААС.

В табл. 1 представлены значения напряжения предела вынужденной эластичности $\sigma_{в.э}$ полимеров на воздухе и в среде ТЭОС и сверхразветвленного ПЭОС при разной скорости деформации.

Разница между напряжениями предела вынужденной эластичности на воздухе и в жидких средах уменьшается с увеличением скорости растяжения для всех полимеров. Влияние скорости деформирования проявляется наиболее наглядно для ПП и ПЭВП, а именно, при скорости деформирования 500%/мин динамометрические кривые ПП и ПЭВП, полученные на воздухе, в ТЭОС и в сверхразветвленном ПЭОС, практически совпадают. Подавление процессов крейзообразования обусловлено тем, что скорость течения жидкостей к вершине растущей трещины в таких условиях меньше скорости распространения трещины по полимеру [9].

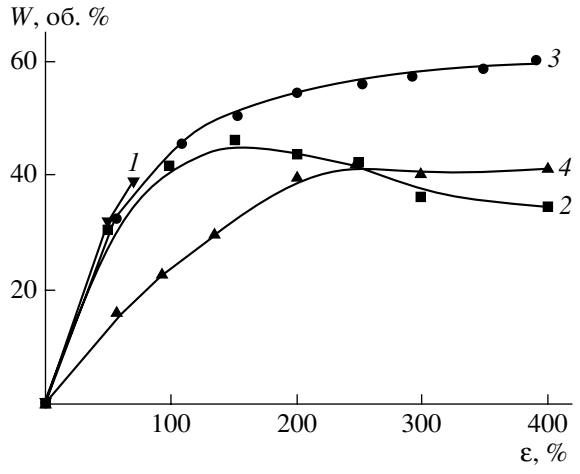


Рис. 2. Зависимость эффективной объемной пористости пленок ПЭТФ (*1*), неотожженного (*2*) и отожженного ПП (*3*), а также ПЭВП (*4*) от степени деформации в среде сверхразветвленного ПЭОС (*1–3*) и ТЭОС (*4*). Скорость деформирования 10%/мин.

Таким образом, жидкий сверхразветвленный ПЭОС с определенными характеристиками (размером частиц 3–5 нм и вязкостью 18 сП) является крейзующим агентом и может создавать пористую структуру в полимерах.

Так как сверхразветвленный ПЭОС впервые использован в качестве крейзующей жидкости, естественно встает вопрос, какое его количество можно ввести в полимерную матрицу и как эта величина зависит от природы полимера и его структуры? Такими основными характеристиками пористых систем являются объемная пористость и размеры пор.

В работе были определены значения эффективной пористости полимерных пленок в ТЭОС и сверхразветвленном ПЭОС для различной степени деформации (рис. 2). Получение таких зависи-

мостей является важным, поскольку характер изменения объемной пористости от степени деформации может дать представление о механизме развития крейзинга. Видно, что для неотожженной пленки ПП характерна немонотонная экстремальная зависимость $W(\varepsilon)$, и в области 150–200% достигается максимальное значение пористости, составляющее 45–50 об. % (рис. 2, кривая *2*). Такой вид зависимости $W(\varepsilon)$ обычно наблюдается для полимеров, деформация которых в ААС развивается по классическому механизму крейзинга [2]. Пористость пленок отожженного ПП и ПЭВП растет постоянно вплоть до разрывных удлинений, что характерно для деформации полимеров по делокализованному механизму крейзинга [2]. Максимальное заполнение пор в полимере жидкостью составляет 40–60 об. % (рис. 2, кривые *3*, *4*). Следует отметить, что объемная пористость пленки отожженного ПП в сверхразветвленном ПЭОС в 1.5 раза больше, чем в изопропаноле; это свидетельствует об эффективности сверхразветвленного ПЭОС как крейзующего агента.

Действительно, микроскопические исследования подтвердили, что при растяжении пленок неотожженного ПП и ПЭТФ (рис. 3а) в среде ТЭОС и сверхразветвленного ПЭОС происходит формирование классических крейзов: на микрофотографии наблюдается чередование областей крейзованного и блочного полимера.

Для деформированных отожженного ПП и ПЭВП на сколе видна структура (рис. 3б) без четко разделенных областей крейзов и блочного полимера, что характерно для делокализованного механизма крейзинга.

Отметим, что в среде сверхразветвленного ПЭОС зависимость пористости пленки ПЭВП имеет экстремальный характер и достигает своего максимального значения 25 об. % при деформации 150%. Однако микроскопические исследования свидетельствуют о деформировании ПЭВП по механизму делокализованного крейзинга. Такое поведение в ААС характерно для ПЭВП: ранее подобные зависимости пористости с максимумом получали, например, в среде изопропанола [10].

Таким образом, ТЭОС и сверхразветвленный ПЭОС являются хорошими адсорбционно-активными средами (подобно известным алифатическим спиртам), и деформирование кристаллических (ПП, ПЭВП) и аморфных (ПЭТФ) твердых полимеров в этих средах протекает по механизму крейзинга. Максимальное заполнение пор достигается для пленки отожженного ПП и составляет порядка 60 об. %. В зависимости от природы и надмолекулярной структуры полимера можно реализовать два основных механизма крейзинга: классический и делокализованный.

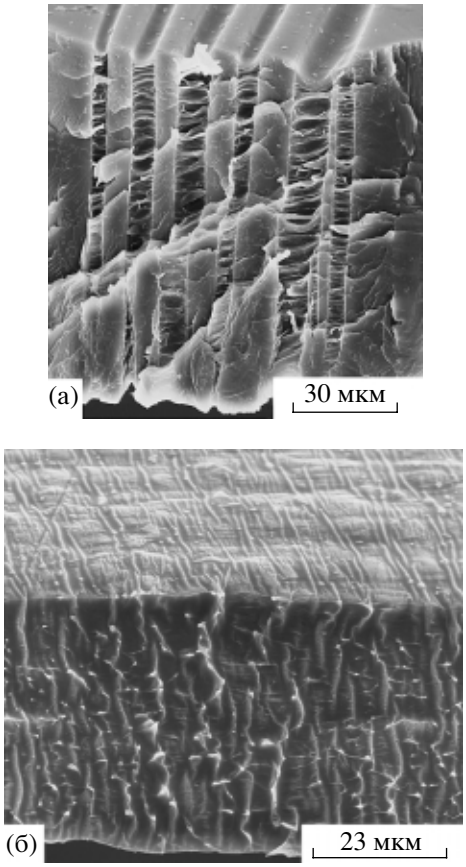


Рис. 3. Микрофотографии хрупких сколов пленок ПЭТФ, деформированной в ТЭОС на 70% (а), и ПЭВП, деформированной в сверхразветвленном ПЭОС на 200% (б).

Гидролиз сверхразветвленного ПЭОС в порах полимерной матрицы

В настоящей работе использовали реакции полимераналогичных превращений для вещества, внедренного в пористую полимерную матрицу. Напомним, что исследованные функциональные жидкости имеют в составе реакционноспособные этоксигруппы, благодаря которым в ходе гидро-

Таблица 2. Характеристики композитов отожженный ПП–сверхразветвленный ПЭОС до и после гидролиза

Условия гидролиза	Объемное заполнение сверхразветвленным ПЭОС, об. %	Содержание сверхразветвленного ПЭОС, мас. %		Остаток после отжига, мас. %
		до гидролиза	после гидролиза	
Кислотный	50	58	50	41
Щелочной	50	58	49	38

литической поликонденсации их можно легко перевести в твердые сшитые силикагели. Этот химический процесс и был использован в настоящей работе.

Пленки, наполненные сверхразветвленным ПЭОС и ТЭОС, в изометрических условиях и при комнатной температуре были выдержаны в парах 10%-ных водных растворов соляной кислоты или аммиака. В данном случае реакция протекала непосредственно в порах полимера. Процесс гидролиза сверхразветвленного ПЭОС и ТЭОС в полимерной матрице контролировали методом ИК-спектроскопии. Появление на спектрах очень сильных полос в областях 800, 1050–1200 $см^{-1}$ относится к колебаниям связи Si–O, что свидетельствует о наличии этоксисилоксанов в объеме полимера. После гидролиза полоса 960 $см^{-1}$, относящаяся к колебаниям $Si–OC_2H_5$, исчезает и появляются полосы 900–950 $см^{-1}$ (колебания Si–OH) и 1630, 3350 $см^{-1}$ (деформационные и валентные колебания –OH соответственно); это указывает на протекание процессов гидролиза этоксигрупп до гидроксильных с образованием поликремневой кислоты.

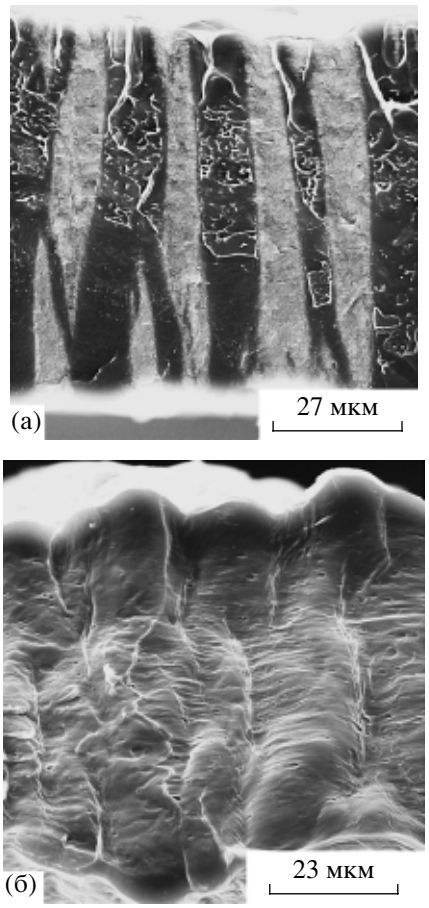


Рис. 4. Микрофотографии хрупких сколов пленки неотожженного ПП, деформированного в сверхразветвленном ПЭОС и гидролизованного в парах NH_3, до (а) и после обработки раствором HF (б).

В табл. 2 представлены сведения о количестве сверхразветвленного ПЭОС, включенном в матрицу из отожженного ПП в процессе вытяжки и после гидролиза. Данные по объемному и массовому содержанию сверхразветвленного ПЭОС в полимерной матрице подтверждают, что вещество полностью заполняет поры, образующиеся в процессе растяжения. Исходя из предложенного в литературе механизма гидролиза сверхразветвленного ПЭОС [6], по данным термогравиметрического анализа была рассчитана степень гидролиза. Оказалось, что она достигает 100%, и возможно протекание процессов внутри- и межмолекулярной конденсации гидроксильных групп.

Образующийся после гидролиза в порах силикагель – твердое вещество, способное предотвратить усадку полимеров, поэтому после снятия напряжения образцы сохраняли свои геометрические размеры. Отметим, что усадка образцов до гидролиза могла достигать 80–90%. На рис. 4а приведена микрофотография хрупкого скола силикатного образца ПП.

Стабилизация высокодисперсной пористой структуры полимеров

Известно, что высокодисперсная структура в полимерах является очень лабильной, и удаление ААС из пор приводит к существенным структурным перестройкам, которые сопровождаются уменьшением объема пор вплоть до полного коллапса пористой структуры. Это свойство крейзованных матриц создает трудности для визуализации их структуры и морфологии прямыми микроскопическими методами. Один из способов стабилизации высокодисперсной структуры – летучую ААС, в которой проводили растяжение, заменить на другое, нелетучее вещество, например серу [11]. Однако в данном случае не удается избежать определенных структурных перестроек полимера, связанных с изменением поверхностной активности вещества в порах. Другой способ – изменить агрегатное состояние ААС в объеме пор, например, за счет кристаллизации низкоплавких веществ, температура плавления которых ниже температуры стеклования (плавления) полимеров. Такой способ ранее был реализован при использовании в качестве ААС расплавов некоторых низкомолекулярных органических веществ: *н*-октадекана, генэйкозана, цетилового спирта и тридекановой кислоты [12].

В настоящей работе предложен оригинальный способ стабилизации высокодисперсной структуры полимера. Он заключается в изменении агрегатного состояния сверхразветвленного ПЭОС в объеме пор за счет гидролитической поликонденсации реакционноспособных этоксигрупп, которые можно легко перевести в твердые сшитые силикагели. Этот химический процесс и был использован в настоящей работе для стабилизации крейзованной структуры полимерной матрицы.

Для проверки предположения о стабилизирующей роли формируемого в порах силикагеля проведен следующий эксперимент. Полученные после гидролиза образцы обработаны раствором плавиковой кислоты. На рис. 4 даны микрофотографии хрупких сколов силикатного ПП образца до и после обработки. Видно, что в результате взаимодействия HF и силикагеля происходит полное удаление твердой фазы из крейзов полимеров, что, как мы и предполагали, приводит к коллапсу пористой структуры (рис. 4б).

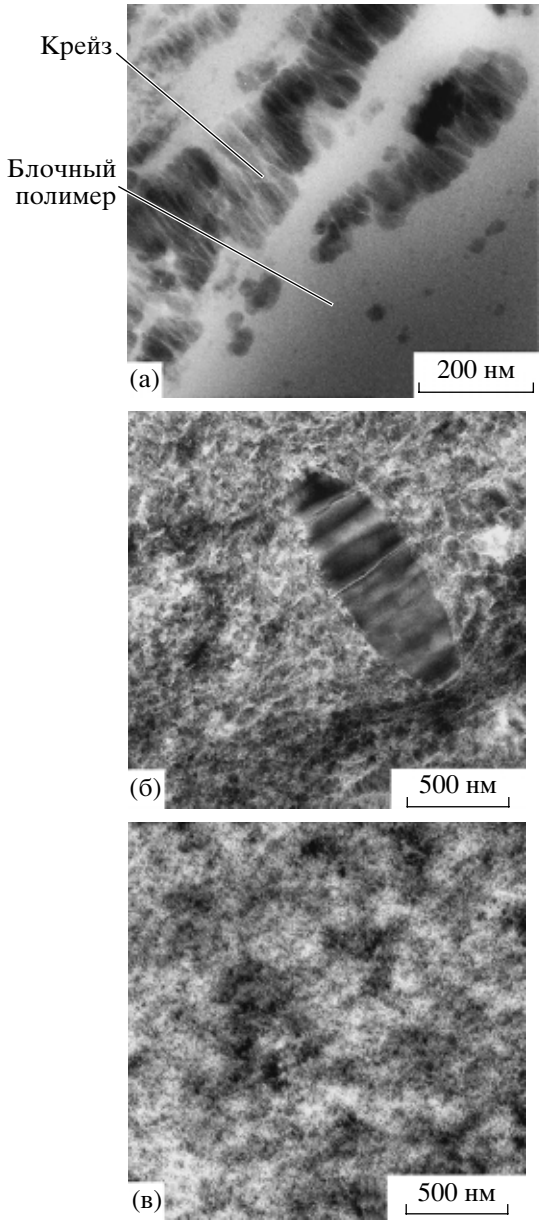


Рис. 5. Микрофотографии ультратонких срезов пленок неотожженного (а, б) и отожженного (в) ПП, деформированного в сверхразветвленном ПЭОС и гидролизованного в парах HCl.

Таким образом, сформированная в порах твердая фаза поликремневой кислоты действительно ограничивает подвижность тонких полимерных фибрилл и позволяет, вероятно, сохранить высокую дисперсность полимера. Проведенные исследования методом просвечивающей электронной микроскопии подтвердили это предположение для случая, когда в качестве ААС использовали сверхразветвленный ПЭОС. На рис. 5 представлены микрофотографии ультратонких срезов

крейзованных пленок после гидролиза неотожженного и отожженного ПП.

Действительно, на фотографиях видна высокодисперсная структура полимера, состоящая из тончайших (5 нм) ориентированных полимерных тяжей (области белого цвета), между которыми, по-видимому, располагаются частицы твердого наполнителя (области темного цвета). При этом методами просвечивающей и сканирующей микроскопии было подтверждено, что при классическом крейзинге высокодисперсная структура полимера и формирующиеся частицы поликремневой кислоты локализованы только в крейзах, при делокализованном крейзинге – по всему объему полимера. Иными словами, после гидролиза исходная морфология крейзованных образцов сохраняется. Кроме того, в случае классического крейзинга внутри крейзов были обнаружены включения блочного полимера овальной формы размером не более 0.5–2.0 мкм (рис. 5б). Вероятно, они образовались вследствие неполного слияния соседних крейзов на стадии уширения.

Превращение малолетучей адсорбционно-активной жидкости в твердое вещество непосредственно в объеме матрицы действительно способствует стабилизации высокодисперсной структуры полимера, возникающей в процессе крейзинга. Этот подход к фиксации тонкой структуры крейзов в сочетании с высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопией ультратонких срезов позволил визуализировать высокодисперсную структуру крейзованных полимеров.

При использовании летучего и подвижного ТЭОС из-за относительно низкого выхода силикагеля в процессе гидролиза предотвращение усадки полимера достигается за счет формирования на поверхности пленки слоя силикагеля. В объеме полимерной матрицы вследствие удаления ААС из пор происходят значительные структурные перестройки, сопровождающиеся коллапсом высокодисперсной структуры.

Итак, сверхразветвленный полиэтоксисилоксан является эффективной адсорбционно-активной средой для крейзинга твердых полимеров различной природы и создания нанопористых структур с объемной пористостью до 60%.

Предлагаемые подходы могут быть использованы для создания гибридных наноматериалов с прогнозируемым комплексом физико-химических свойств на основе промышленных полимеров и функциональных дендритных макромолекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Волынский А.Л., Трофимчук Е.С., Никонорова Н.И., Бакеев Н.Ф.* // Журн. общей химии. 2002. Т. 72. № 4. С. 575.
2. *Bakeev N.F., Volynskii A.L.* Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995.
3. *Волынский А.Л., Шитов Н.А., Чеголя А.С., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 6. С. 393.
4. *Стаханова С.В., Никонорова Н.И., Луковкин Г.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 33. № 7. С. 28.
5. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Шитов Н.А., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 7. С. 483.
6. *Казакова В.В., Мякушев В.Д., Стрелкова Т.В., Музафаров А.М.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 423.
7. *Kazakova V.V., Rebrov E.A., Myakushev V.B., Strelkova T.V., Ozerin A.N., Ozerina L.A., Chenskaya T.B., Sheiko S.S., Sharipov E.Yu., Muzafarov A.M.* ACS Symp. Book 729. 2000. Ch. 34. P. 503.
8. *Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Гальперина И.Б., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 12. С. 887.
9. *Ефимов А.В., Щерба В.Ю., Озерин А.Н., Ребров А.В., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 456.
10. *Никонорова Н.И., Трофимчук Е.С., Семенова Е.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 8. С. 1298.
11. *Kambour P.* // J. Polym. Sci., Macromol. Rev. 1973. V. 7. P. 1.
12. *Volkov A.V., Moscvina M.A., Arzhakova O.V., Volynskii A.L., Bakeev N.F.* // J. Therm. Anal. 1992. V. 38. P. 1311.

Crazing of Polymers in the Presence of Hyperbranched Poly(ethoxysiloxane)

E. S. Trofimchuk[a], N. I. Nikonorova[a], E. A. Nesterova[a], A. S. Eliseev[a], E. V. Semenova[a], I. B. Meshkov[b], V. V. Kazakova[b], A. M. Muzafarov[b], A. L. Volynskii[a], and N. F. Bakeev[a]

[a] Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

[b] Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia

e-mail: nni@genebee.msu.su

Abstract—The crazing of various polymers (PET, isotactic PP, and HDPE) in the presence of branched poly(ethoxysiloxane) and its low-molecular-mass analog—tetraethoxysilane—has been studied. The hyperbranched poly(ethoxysiloxane) is shown to be an effective adsorptionally active medium for crazing of various solid polymers and development of nanoporous structures with a volume porosity of up to 60%. Depending on the nature of polymers, two mechanisms of crazing (either classical or delocalized crazing) can take place. The reactions of hydrolysis (basic and acidic) within the pores leading to formation solid silica have been performed. Electron microscopic observations provide evidence that the transformation of a viscous adsorptionally active liquid into a solid compound directly within the volume of a polymer matrix leads to the stabilization of a highly dispersed polymer structure that arises in the course of crazing.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 10, с. 1810–1816

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ПЛОСКОСТНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРИЕНТАЦИИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИИМИДОВ

© 2007 г. В. Е. Смирнова, И. В. Гофман, В. К. Лаврентьев, В. П. Склизкова

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

Поступила в редакцию 09.11.2006 г.
Принята в печать 18.04.2007 г.

Исследовано влияние двуосной ориентации на механические характеристики и надмолекулярную структуру пленок жесткоцепных полиимидов и сополиимидов. Пленки ориентировали двумя методами: вытяжкой при высоких температурах и низкотемпературной вытяжкой на стадии форполимера с последующей циклизацией по заданному температурному режиму. Показано, что имидизация форполимерных пленок, подвергнутых предварительной двуосной вытяжке, сопровождается самоориентацией, но ее степень значительно ниже, чем при одноосной вытяжке в тех же условиях. Пленки жесткоцепного сополиимида проявляют более низкую склонность к ориентации при двуосной вытяжке, чем пленки гомополиимидов. Обсуждаются возможные причины этого явления.

Свойства полимерных материалов в значительной степени определяются характеристиками молекулярной ориентации макроцепей в образце. Известно [1], что уже в процессе изготовления пленок ПИ реализуется плоскостная ориентация макромолекул, степень которой зависит от химической структуры ПИ и способа изготовления пленки. Наиболее высокая плоскостная ориентация наблюдается на пленках жесткоцепных ПИ, полученных при проведении всего цикла термообработки (сушка и последующая циклизация) непосредственно на подложке, на которую производилась отливка исходного раствора форполимера – полиамидокислоты (**ПАК**) [2].

Дальнейшего увеличения степени ориентации пленки ПИ можно достичь ориентационной вытяжкой при повышенных температурах (обычно – выше температуры стеклования полимера). Необходимо отметить, что для ПИ, как было показано на примере пленок поли-4,4'-оксидифениленпиромеллитимида и ряда жесткоцепных ПИ [2–4], характерно резкое возрастание молекулярной ориентации на начальных стадиях вытяжки, начиная с нескольких процентов, и ее быстрое запределивание при последующем растяжении образца.

Особый интерес представляет вопрос о влиянии молекулярной ориентации на свойства пленок жесткоцепных ПИ. Ориентационная вытяжка этих полимеров затруднена, поскольку их температуры стеклования превышают температуры термодеструкции [1], а разрушение при растяжении реализуется уже при очень малых значениях деформации.

Однако существует другой путь создания высокоориентированного состояния макроцепей жесткоцепных ПИ: высокая молекулярная ориентация может быть достигнута в них за счет эффекта самоориентации, когда степень ориентации цепей возрастает без приложения внешней силы в процессе термической циклизации пленок ПАК, предварительно подвергнутых незначительной вытяжке при низкой температуре (343–353 K) [5–9].

Способность к самоориентации ПИ разной химической структуры, кинетика и механизм самоориентации были изучены для случая одноосной предварительной вытяжки [5–11].

Процесс получения пленок жесткоцепных ПИ с высокой плоскостной молекулярной ориентаци-

E-mail: gofman@imc.macro.ru (Гофман Иосиф Владимирович).

ей связан с большими экспериментальными трудностями, и в литературе нет сведений о влиянии как плоскостной ориентационной вытяжки при высоких температурах, так и предварительной вытяжки пленок ПАК на свойства пленок жесткоцепных ПИ.

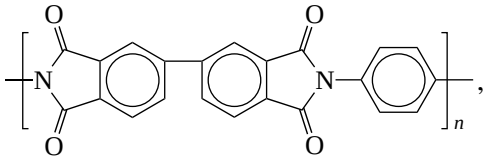
В настоящее время вопрос о повышении степени двуосной ориентации таких пленок вызывает особый интерес, поскольку широко ведутся работы по изучению возможностей получения графитоподобных турбостратных структур при высокотемпературной (3000–3100 K) обработке пленок полимеров. Исследования, проведенные в этом направлении, показали, что пленки ПИ являются исходным материалом для создания высококачественных графитизированных образцов. Наиболее интересные результаты получены на пленках жесткоцепных ПИ [12–15], на которых достигнуты высокие степени графитизации и кристалличности. Параметры кристаллической решетки и упорядоченность расположения кристаллитов в этих образцах близки к чистому графиту.

Показано [12, 14], что большое значение для обеспечения высокого качества графитизированных материалов имеет плоскостная ориентация макроцепей в исходных пленках жесткоцепных ПИ. Можно ожидать, что предварительная двуосная вытяжка пленок ПАК при низкой температуре, когда с ростом температуры степень ориентации увеличивается, приведет к совершенствованию турбостратной кристаллической структуры графитизированных образцов.

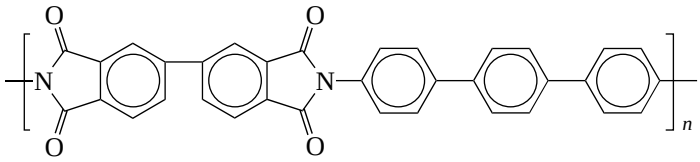
Задачами настоящей работы являются оценка возможности увеличения плоскостной молекулярной ориентации пленок жесткоцепных ПИ за счет использования эффекта плоскостной самоориентации, а также изучение влияния ориентационных процессов на механические свойства и надмолекулярную структуру пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

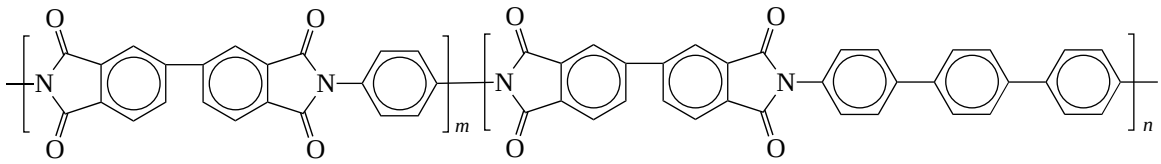
Объекты исследования – пленки жесткоцепных гомо-ПИ на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты и *пара*-фенилендиамина (**ДФ–ПФ**)



ДФ и *пара*-диаминотерфенила (**ДФ–ТФ**)



и пленки статистического сополиимида на основе ДФ и двух перечисленных диаминов (**ДФ–ПФ–ТФ**):



($m : n = 75 : 25$).

Отметим, что именно на этом сополиимиде получена самая высокая степень одноосной самоориентации [7].

Синтез ПАК осуществляли по стандартной методике [16].

Пленки отливали из растворов ПАК в ДМФА на стеклянные подложки и высушивали при 333 K в течение 5 ч. Толщина пленок после сушки составляла 50–60 мкм, содержание остаточного растворителя 20%.

Исследования проводили на образцах четырех типов.

I. Пленки циклизовали, не отделяя от стеклянной подложки, до 673 K в режиме ступенчатого подъема температуры через 50 K с выдержкой на

Таблица 1. Механические свойства и характеристики молекулярной ориентации пленок ДФ–ПФ и ДФ–ТФ, приготовленных различными способами

ПИ	Способ приготовления	λ, %	σ_p, МПа	ε_p, %	E, ГПа	f_R	f_{RIV}/f_{RII}
ДФ–ПФ	II	–	274	12	10.8	0.69	–
	IV	10	350	14	14.8	0.75	1.09
ДФ–ТФ	II	–	278	24	10	0.60	–
	IV	15	205	4	17.7	0.81	1.35

каждой ступени 15 мин (скорость нагревания между ступенями 3 K/мин).

II. Пленки ПАК снимали со стекла и циклизовали в свободном состоянии по такому же режиму.

III. Пленки после циклизации на подложке отделяли от нее и подвергали двуосной вытяжке на лабораторной установке [4] при 673 K.

IV. Пленки ПАК отделяли от подложки и подвергали двуосной вытяжке на той же установке [4] при 343 K. Затем величину усилия, приложенного к образцу, снижали и практически в свободном состоянии проводили термическую циклизацию по описанному выше режиму.

Степень вытяжки во всех случаях оценивали по увеличению линейных размеров рабочей части образца. В наших опытах они не превышали 30%. Весь цикл вытяжки продолжался 3–4 мин.

Механические характеристики пленок при комнатной температуре исследовали при одноосном растяжении образцов в форме полос размером 1 × 20 мм. Испытания проводили на универсальной разрывной машине UTS 10 (UTStestsysteme, Германия). В процессе испытаний регистрировали диаграмму растяжения образца (в режиме on line), по результатам испытаний определяли прочность σ_p и деформацию до разрушения ε_p.

Динамический модуль Юнга E вдоль плоскости пленки измеряли на образцах таких же размеров при комнатной температуре на частоте 660 Гц на лабораторной установке [17]. Погрешность определения механических характеристик пленок ≤5%.

Для оценки стабильности характеристик молекулярной ориентации пленок ПИ при высоких температурах пленки дополнительно прогревали 10 мин при 723 K после завершения цикла изготовления и измерения модуля, затем определяли их усадки и модуль Юнга при комнатной температуре без извлечения образца из зажимов динамической установки. Это позволило, минимизировав влияние случайных факторов на результаты эксперимента, снизить погрешность измерений модуля до 2%.

Образцы пленок, приготовленных по различным схемам, исследовали методом рентгеновского рассеяния в широких углах на дифрактометре ДРОН-2. Для оценки степени плоскостной ориентации проводили съемки в торец с использованием точечной коллимации. При измерениях образец вращали вокруг оси, параллельной падающему рентгеновскому лучу, в диапазоне углов 0°–180°. Фактор плоскостной ориентации f_R находили по формуле

$$f_R = (3\cos^2\varphi_{ср} - 1)/2,$$

где $\varphi_{ср}$ – средний угол разориентации макромолекул относительно плоскости пленки, равный полуширине азимутального распределения экваториальных рефлексов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Механические характеристики пленок полимеров, не подвергнутых принудительной ориентации (табл. 1, 2), близки. Двуосная вытяжка при обоих вариантах ее проведения приводит к значительному возрастанию модуля, разрывных напряжений и падению разрывных деформаций. На рис. 1 представлены диаграммы растяжения пленок сополиимида – исходной (циклизованной на подложке) и подвергнутых двуосной вытяжке на 20% в разных режимах. Все три диаграммы подобны, но заданная двуосной вытяжкой молекулярная ориентация приводит к увеличению модулей упругости и текущих модулей $d\sigma/d\varepsilon$ на всех

Таблица 2. Свойства пленок сополиимида ДФ–ПФ–ТФ, приготовленных разными способами

Способ приготовления	λ, %	$\sigma_р$, МПа	$\varepsilon_р$, %	E, ГПа	E_{IV}/E_{III}	f_R	$f_{R\ op}/f_{R\ neop}$
I	–	396	16	11.6	–	0.75	–
II	–	329	14	10.1	–	0.62	–
III	20	403	8.5	14.5	–	0.82	1.09
IV	15	–	–	16	1.10	0.69	1.11
	20	451	5.5	17.7	1.22	0.77	1.24

участках процесса деформирования. При этом, как видно из рисунка, способ ориентации пленок существенно влияет на механические свойства. Образец, ориентированный в форме ПАК с последующей циклизацией, имеет более высокую жесткость, чем пленка, ориентированная в имидной форме, – более высокий модуль Юнга и более высокие значения текущего модуля во всем диапазоне деформаций до разрушения образца.

Зависимости динамического модуля Юнга, отнесенного к модулю невытянутого образца, от степени вытяжки пленок сополиимида, подвергнутых двуосной ориентации в разных условиях, представлены на рис. 2. Видно, что вытяжка образца в форме ПАК с последующей циклизацией способствует гораздо более значительному росту модуля, чем "горячая" ориентационная вытяжка предварительно циклизованного образца.

В работе [6] показано, что основной причиной увеличения продольного динамического модуля в процессе одноосной вытяжки при высоких температурах или при термической циклизации предварительно вытянутых пленок ПАК является не увеличение степени кристалличности (она практически не менялась), а рост молекулярной ориентации. Установлена однозначная корреляция повышения модуля с возрастанием молекулярной ориентации, измеренной прямыми методами (ДЛП и ИК-спектроскопия). Это позволило и в данной работе по относительному изменению модуля судить об изменении молекулярной ориентации. Полученные результаты свидетельствуют о том, что молекулярная ориентация у пленок, вытянутых в форме ПАК, оказывается после циклизации выше, чем у образцов, вытянутых при 673 K в имидной форме. Степень самоориентации в работе [6] оценивалась отношением продольных модулей Юнга образцов, вытянутых до оди-

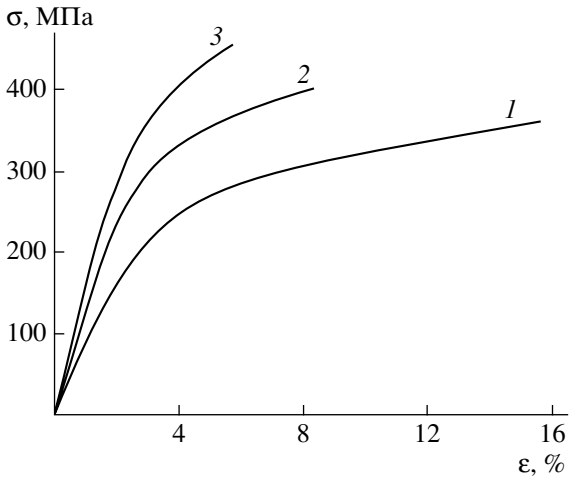


Рис. 1. Диаграммы растяжения пленок сополиимида ДФ–ПФ–ТФ: *1* – пленка получена по схеме I; *2*, *3* – пленка подвергнута двуосной вытяжке на 20% по схемам III (*2*) и IV (*3*).

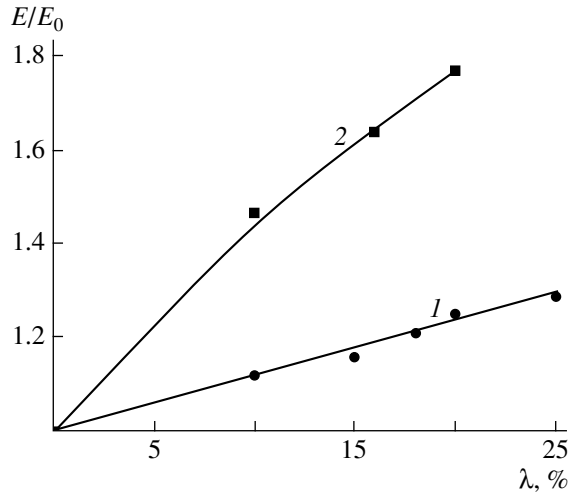


Рис. 2. Зависимость относительной величины динамического модуля Юнга пленок сополиимида ДФ–ПФ–ТФ от степени двуосной вытяжки по схемам III (*1*) и IV (*2*).

наковой степени на стадиях ПАК и ПИ. Предложенный подход был использован и в настоящей работе. Степень самоориентации характеризовали отношением E_{IV}/E_{III}. Для пленок, вытянутых на 20%, отношение равно 1.22 (табл. 2), что указывает на наличие плоскостной самоориентации при циклизации предварительно двуосно вытянутых пленок ПАК. Однако величина такой двуосной самоориентации невелика. При одноосной вытяжке этой ПАК степень самоориентации, оцененная таким отношением, достигала гораздо большего значения – 5.0 [7].

Оценка плоскостной молекулярной ориентации методом рентгеновской дифракции показала, что уже исходные невытянутые пленки характеризуются довольно высокими значениями f_R (табл. 1, 2). Как и предполагалось, при циклизации образца на стеклянной подложке плоскостная ориентация оказывается заметно выше, чем в случае циклизации пленки в свободном состоянии.

Также видно, что в процессе ориентации пленок посредством двуосной вытяжки в форме ПАК с последующей циклизацией фактор ориентации растет гораздо быстрее, чем в процессе "горячей" вытяжки пленок в имидной форме (табл. 1, 2).

Все полученные результаты свидетельствуют о том, что в процессе термической циклизации пленок ПАК, предварительно подвергнутых двуосной вытяжке, реализуется эффект плоскостной самоориентации. Степень плоскостной самоориентации (табл. 1, 2) значительно ниже, чем степень самоориентации, зафиксированная при одноосной вытяжке [6, 7]. Это должно быть связано с тем, что уже исходные невытянутые пленки имеют довольно высокую плоскостную ориентацию (табл. 1, 2), а степень самоориентации, как показано для случая одноосной самоориентации [6, 7], запределивается при увеличении степени вытяжки.

Как было отмечено выше, особенно сильного роста плоскостной ориентации ожидали от сополиимида ДФ–ПФ–ТФ. Однако оказалось, что при двуосной вытяжке этого полимера на стадии ПАК с последующей циклизацией реализуются более низкие степени плоскостной ориентации макроцепей, чем при такой же вытяжке исследованных гомо-ПИ.

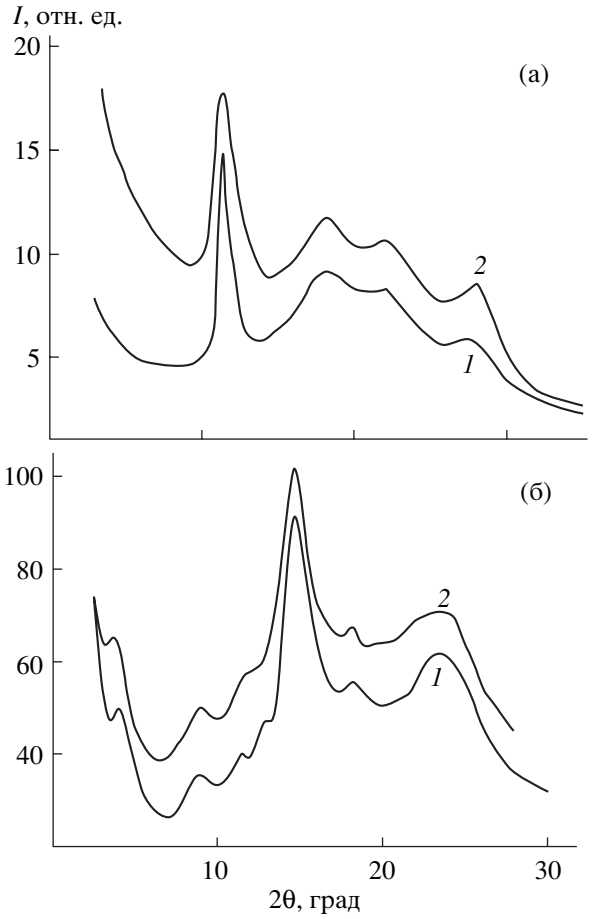


Рис. 3. Дифрактограммы пленок гомополиимида ДФ–ТФ (а) и сополиимида ДФ–ПФ–ТФ (б): *1* – исходная пленка, полученная по схеме I; *2* – пленка подвергнута двуосной вытяжке на 20% по схеме IV.

Возможной причиной такого результата является определенная разница структурных характеристик сравниваемых пленок. Уже в исходном, не подвергнутом принудительной ориентации, состоянии взаимная укладка макроцепей в упорядоченных областях жесткоцепных сополиимидов более дефектна, чем упаковка макроцепей в гомо-ПИ [18, 19]. Эти структурные различия углубляются при ориентации пленок: как показывает РСА, двуосная вытяжка на стадии ПАК приводит к различным структурным эффектам в гомо-ПИ и сополиимиде.

На рис. 3 приведены дифрактограммы образцов гомо-ПИ и сополиимида, исходных и двуосноориентированных посредством плоскостной вытяжки на 20% на стадии ПАК. Дифрактограммы пленок гомо-ПИ в исходном и ориентированном

состояниях (рис. 3а) практически идентичны. Другая картина наблюдается на пленках сополиимида (рис. 3б): после двуосной ориентации этой пленки с использованием эффекта самоориентации на дифрактограмме наблюдается резкое увеличение интенсивности диффузного фона, что свидетельствует о значительном повышении дефектности менее упорядоченных областей аморфной фазы. Одновременно снижается интенсивность меридионального рефлекса и возрастает его полуширина. Для ориентированного образца полуширина рефлекса почти в 1.5 раза превышает таковую для исходной пленки, что указывает на существенное уменьшение эффективного размера областей когерентного рассеяния в направлении вдоль осей макроцепей и об увеличении их дефектности. Полученные данные свидетельствуют о том, что структура гомо-ПИ после предварительной плоскостной вытяжки остается такой же упорядоченной, как структура исходных пленок, а плоскостная самоориентация в пленках сополиимида сопровождается уменьшением характеристических размеров упорядоченных областей, снижением совершенства кристаллической структуры в этих областях и ухудшением взаимной укладки макроцепей в неупорядоченных областях пленки сополимера.

Описанный результат хорошо согласуется с данными механических испытаний, свидетельствующими о менее интенсивном росте модуля пленок сополиимида при двуосной ориентации, чем модуля пленок гомо-ПИ. Действительно, изменение модуля упругости пленки сополиимида при ее двуосной ориентации определяется совместным действием двух факторов. С одной стороны, ориентационные эффекты приводят к росту модуля, как и при ориентации пленок гомо-ПИ, а с другой, снижение степени упорядоченности укладки макроцепей способствует понижению плотности системы межмолекулярных связей в полимере и, как следствие, – снижению модуля. Поскольку в результате наблюдается все же рост модуля сополиимда при двуосной ориентации, можно заключить, что ориентационные эффекты оказывают преимущественное воздействие на этот параметр, однако идущие параллельно процессы снижения упорядоченности взаимной укладки фрагментов макроцепей снижают интенсивность такого роста.

Таблица 3. Термическая стабильность плоскостной ориентации макроцепей в пленках сополиимида ДФ–ПФ–ТФ, приготовленных разными способами

Способ приготовления	λ, %	$E_{исх}/E_{723}$	$\Delta L_{723}/L_{исх}$, %
II	–	1.07	0
III	20	1.41	14
IV	20	1.07	0

Более детальное выяснение причин описанных структурных эффектов в сополиимиде требует дополнительных исследований.

Важной характеристикой ориентированных образцов, которая играет доминирующую роль при определении возможности их использования, является способность сохранять форму и размеры при высоких температурах, т.е. отсутствие процессов термостимулированной разориентации в максимально широком диапазоне температур. Для оценки стабильности ориентированного состояния исследуемых пленок была определена их усадка после прогревания в течение 10 мин при 723 K $\Delta L_{723}/L_{исх}$, а также изменения модуля Юнга, вызванные прогреванием ориентированных образцов в указанном температурно-временно́м режиме. Полученные результаты (табл. 3) свидетельствуют о том, что значительная усадка и падение модуля наблюдаются только на образцах, ориентированных вытяжкой при 673 K. Ориентация посредством вытяжки пленок в форме ПАК с последующей циклизацией приводит к стабилизации ориентированного состояния: при прогревании такие образцы не подвергаются разориентации. При оценке полученного результата следует учитывать то обстоятельство, что уже при прогревании на воздухе до 723 K в пленках ПИ начинаются деструкционные процессы [1], которые даже на ранних стадиях сопровождаются образованием межмолекулярных сшивок, приводящих к потере молекулярной подвижности. Таким образом, нагревание до более высоких температур не ведет к потере плоскостной ориентации макроцепей, а напротив, фиксирует ориентированное состояние.

Данное обстоятельство – образование термически стабильного ориентированного состояния макроцепей в результате использования эффекта плоскостной самоориентации – дает все основания для того, чтобы рассматривать двуосноориен-

тированные с использованием эффекта самоориентации пленки термостойких ПИ как чрезвычайно перспективные исходные материалы для изготовления высококачественных графитизированных пленок. Именно в этом направлении продолжаются в настоящее время исследования рассмотренных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А.* Полиимиды класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
2. *Смирнова В.Е., Бессонов М.И.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 1050.
3. *Смирнова В.Е., Бессонов М.И., Михайлова Н.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 5. С. 340.
4. *Лайус Л.А., Гофман И.В., Долотова Н.А., Тихонова Л.Ю., Алешин В.И., Смирнова В.Е., Лаврентьев В.К.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т 41. № 9. С. 1458.
5. *Лаврентьев В.К., Сидорович А.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26 № 1. С. 3.
6. *Смирнова В.Е., Бессонов М.И., Склизкова В.П.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 328.
7. *Смирнова В.Е., Бессонов М.И., Склизкова В.П., Некрасова Е.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 11. С. 2445.
8. *Kochi M., Yokota R., Izuka T., Mita I.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1990. V. 28. № 13. P. 2463.
9. *Smirnova V.E., Bessonov M.I.* // Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization/Ed. by Feger C., Khojasteh M.M., McGrant J.E. Amsterdam: Elsevier, 1989. P. 563.
10. *Смирнова В.Е., Алешин В.И., Долотова Н.А., Лайус Л.А., Склизкова В.П., Кожурникова Н.Д.* // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 4. С. 720.
11. *Hasegawa M., Matono T., Shindo Y., Sugimura T.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 24. P. 7897.
12. *Takeichi T., Zuo M., Hasegawa M.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2001. V. 39. № 23. P. 3011.
13. *Takeichi T., Kaburagi Y., Hishiyama Y., Inagaki M.* // Carbon. 1995. V. 33 № 11. P. 1621.
14. *Takeichi T., Endo Y., Kaduragi Y., Hishiyama Y.* // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 68. № 10. P. 1613.
15. *Wan M., Li J.* // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 61. № 5. P. 793.
16. *Котон М.М., Кудрявцев В.В., Склизкова В.П., Бессонов М.И., Смирнова В.Е., Беленький Б.Г., Коллегов В.И.* // Журн. прикл. химии. 1976. Т. 49. № 2. С. 287.
17. *Поликарпов Ю.И., Рудаков А.П., Бессонов М.И.* // Завод. лаб. 1976. № 12. С. 1517.
18. *Баклагина Ю.Г., Сидорович А.В., Лаврентьев В.К., Кривобоков В.В., Склизкова В.П., Кожурникова Н.Д., Лукашева Н.В., Денисов В.М., Смирнова В.Е.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 1107.
19. *Baklagina Yu.G., Milevskaya I.S.* // Polyamic Acids and Polyimides. Synthesis, Transformations, and Structure/Ed. by Bessonov M.I., Zubkov V.A. . Boca Raton; Ann Arbor; London; Tokyo: CRC Press, 1993. P. 197.

The Effect of Planar Molecular Orientation on the Mechanical Properties of Rigid-Chain Polyimide Films

V. E. Smirnova, I. V. Gofman, V. K. Lavrent'ev, and V. P. Sklizkova

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

e-mail: gofman@imc.macro.ru

Abstract---The effect of biaxial orientation on the mechanical characteristics and supramolecular structure of the films based on rigid-chain polyimides and copolyimides was studied. The films were oriented in two different ways: by hot drawing and by cold drawing at the prepolymer stage and the subsequent cyclization according to the specified temperature regime. It was shown that the curing of the precursor films after their preliminary biaxial drawing is accompanied by self-orientation, although its degree is well below that after uniaxial drawing under the same conditions. As compared with homopolyimide films, the films based on rigid-chain copolyimide exhibit a lower tendency toward orientation under biaxial drawing. The reasons behind this phenomenon are discussed.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 10, с. 1817–1827

УДК 541.64:536.4

ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ И АРХИТЕКТУРА РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОВ

© 2007 г. Д. А. Крицкая*, С. В. Курмаз, И. С. Кочнева****

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

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

Поступила в редакцию 21.11.2006 г.
Принята в печать 12.03.2007 г.

Для ряда сополимеров ММА, получаемых сополимеризацией ММА с бифункциональным сомономером в присутствии агента передачи цепи, установлено, что увеличение концентрации сомономера (разветвителя) сопровождается повышением ММ сополимеров и снижением температуры стеклования T_c на 30–40°C. Последнее рассматривается как свидетельство разветвленности сополимеров и включения в цепочки ветвления звеньев передатчика цепи. Значение T_c снижается линейно с ростом отношения концентрация разветвителя : ММ сополимера, т.е. с увеличением числа ветвей (и концевых групп) в макромолекуле. Выявлена корреляция между температурой стеклования и реологическими, а также диффузионно-сорбционными характеристиками разветвленных сополимеров. В соответствии с предложенной ранее моделью формирования разветвленных макромолекул проведен расчет числа концевых групп в синтезированных сополимерах. Экспериментальная зависимость T_c от содержания разветвителя, числа концевых групп и ММ сополимеров подтверждает эту модель.

В предыдущей работе [1] найдены оптимальные соотношения метакрилат : разветвляющий агент : регулятор роста цепей, позволяющие синтезировать разветвленные полиметакрилаты методом трехмерной радикальной сополимеризации в присутствии агента обычной или каталитической передачи цепи (**ПЦ**). При синтезе новых типов сополимеров дополнительная информация об их строении и свойствах может быть получена из данных о температуре стеклования T_c. В монографии [2] разработан и исследован метод расчета T_c сополимеров по химическому строению повторяющегося участка макромолекулы. Сравнение рассчитанных по этому методу T_c разветвленных сополимеров с экспериментальными значениями позволяет оценить строение повторяющегося участка – ветви макромолекулы. При исследовании стеклования разветвленных полимеров установлено, что в отличие от линейных полимеров, температура стеклования которых определяется как

$$T_c = T_c^* - K'(1/\text{ММ}), \qquad (1)$$

E-mail: dinak@binep.ac.ru (Крицкая Дина Алексеевна).

T_c дендримеров и гиперразветвленных полимеров зависит также и от числа концевых групп в макромолекуле n_e [3–5] и вместо выражения (1) для них выполняется соотношение

$$T_c = T_c^* - K(n_e/\text{ММ}) \qquad (2)$$

[6, 7]. Поскольку $\text{ММ}/n_e \approx M_b$ – ММ ветви, можно считать, что T_c разветвленных полимеров снижается линейно с увеличением $1/M_b$. Как и в расчете по методу [2], выражение (2) отражает определяющее значение химического строения ветви разветвленных полимеров. Однако с позиций, развитых в работе [2], рост $1/M_b$ должен приводить к увеличению жесткости макромолекул и повышению T_c. В то же время в соответствии с формулой (2) увеличение $1/M_b$ сопровождается снижением T_c, что объясняют существенной ролью числа концевых групп в макромолекуле [6, 7]. Установлено также, что T_c разветвленных полимеров всегда ниже, чем линейных, и зависит от химической природы концевых групп [7, 9]. В ряде работ высказывается предположение о том, что в отличие от линейных полимеров для дендримеров и гипер-

разветвленных полимеров стеклование связано не с ограничением сегментальной подвижности, а с замораживанием движения макромолекул [6, 8].

Систематические исследования процесса стеклования дендримеров и гиперразветвленных полимеров и его связи с ММ и химической структурой немногочисленны. К настоящему времени практически отсутствуют такие исследования и для разветвленных сополимеров, синтезированных методом трехмерной радикальной сополимеризации. Это, вероятно, обусловлено затруднениями в определении T_c, связанными с существенным расширением области стеклования указанных полимеров [9]. Детальное исследование влияния архитектуры, химического состава и ММ синтезируемых сополимеров на температуру стеклования требует более точного определения значений T_c в эксперименте и сопоставления их с величинами, рассчитываемыми по той или иной модели.

При изучении свойств разветвленных полимеров – сополимеров виниловых мономеров с бифункциональным мономером (**БФМ**) – разветвителем установлены следующие основные положения [1, 10–13]: при низких концентрациях БФМ сополимер имеет мало разветвлений и близок к линейному; ММ сополимера и полидисперсность ММР растут с увеличением концентрации БФМ; степень раскрытия двойных связей в БФ-звеньях высока; соотношение компонентов в сополимере практически совпадает с соотношением этих компонентов в исходной смеси; T_c разветвленных сополимеров ниже, чем для линейных аналогов (для отдельных сополимеров это снижение составляет около 30°C [11]).

Полагая, что для разветвленных сополимеров справедливо соотношение (2), на основании приведенных характеристик можно составить простое соотношение между T_c, с одной стороны, а также ММ и концентрацией бифункционального мономера в сополимере (N_{bf}), с другой:

$$T_c \approx T^* - k^* N_{bf}/\text{ММ} \qquad (3)$$

При выводе этой формулы полагали, что между концентрацией N_{bf} в исходной смеси, числом разветвлений n_b и числом концевых групп n_e в макромолекуле сополимера справедливы следующие соотношения: $n_b \sim N_{bf}$, $n_e \sim n_b$ и $n_e \sim N_{bf}$. Соотношение (3) не рассматривает какой-либо точной модели ветвления. Однако его экспериментальное подтверждение, во-первых, служит обоснованием разветвленности сополимера и, во-вторых, позволяет переходить к более строгим соотношениям, основанным на той или иной модели.

К настоящему времени предложена следующая модель формирования разветвленных сополимеров в присутствии БФМ и ПЦ (метод трехмерной радикальной сополимеризации) [10–12]. Растущие полимерные цепи $X^{\bullet}$ включают в себя мономер и БФ в соответствии со стехиометрией, характерной для обычной их сополимеризации. При взаимодействии с ПЦ цепи $X^{\bullet}$ обрываются и превращаются в макромолекулы X, длина которых определяется константами скоростей роста, обрыва и передачи цепи и концентрациями реагентов. Включенные в макромолекулы X звенья БФ содержат "подвешенные" связи C=C, поэтому макромолекулы X называют "спящими". "Подвешенная" связь C=C может быть инициирована растущим рядом радикалом и таким образом включена в новую полимерную цепь, которая также содержит звенья мономера и БФМ и обрывается на ПЦ. В результате такого взаимодействия образуется "спящая" макромолекула X_2, которая может быть инициирована по другим "подвешенным" связям C=C с образованием макромолекулы X_3 и так далее до X_z – макромолекулы разветвленного сополимера. В ряде работ [10–13] архитектура макромолекул X_z представлена в виде z молекул X, каждая из которых связана с каждой соседней не более, чем в одной точке, а именно в области "подвешенной" связи C=C. В этом случае число разветвлений n_b в макромолекуле X_z и число z можно связать соотношением

$$z = n_b + 1, \qquad (4)$$

а числа n_b и n_{bf} (число БФ-звеньев в макромолекуле X_z) – соотношением

$$n_b = \rho n_{bf}, \qquad (5)$$

где ρ – степень участия "подвешенных" связей C=C в сшивании макромолекул X. При тщательном определении ρ установлено, что в исследованных системах $1 > \rho \geq 0.7$ [12].

Сформулированная модель позволяет установить следующие соотношения между числом уз-

лов разветвления n_b и числом концевых групп n_e в макромолекуле:

$$n_e = \alpha z \quad \text{и} \quad n_e = \alpha(\rho n_{bf} + 1) \tag{6}$$

Здесь α – среднее число концевых групп, добавляемых каждой ветвью X в макромолекулу разветвленного сополимера. Для оценки значения n_{bf} следует принять в расчет положение, вытекающее из данных работ [12, 13], где установлено, что в макромолекулах сополимера звенья, соответствующие компонентам – мономер, БФМ и ПЦ, содержатся практически в том же составе, что и в исходной смеси, и n_{bf} может быть рассчитано из соотношения

$$n_{bf} = \text{ММ}\, A \tag{7}$$

(A – параметр, определяемый составом исходной смеси). Выражения для n_e и (n_e/ММ) принимают вид

$$n_e = \alpha(1 + \rho\text{ММ}\, A) \tag{8}$$

$$n_e/\text{ММ} = \alpha(1/\text{ММ} + \rho A) \tag{9}$$

Подставив рассчитанную величину (n_e/ММ) в соотношение (2), получим выражение для зависимости T_c от ММ для модельного сополимера X_z

$$T_c(X_z) = T_c^* - K^*(1/\text{ММ} + \rho A) \tag{10}$$

Выражение (10) отличается от формулы (2) тем, что вычитаемое состоит из двух членов. Первый – обычное для линейных полимеров выражение 1/ММ. Величина второго определяется составом исходной смеси и степенью участия "подвешенных" связей C=C в сшивании макромолекул X. При одних и тех же экспериментальных условиях и мало отличающихся ММ увеличение содержания разветвителя N_{bf} должно приводить к снижению T_c. При $N_{bf} = 0$ выражение (10) совпадает с соотношением (1) для линейного полимера.

Таким образом, предлагаемая в ряде работ модель формирования разветвленного сополимера позволяет описать архитектуру макромолекул X_z и оценить соответствующие значения n_e. Благодаря этому становится возможным сопоставлять такую обобщенную характеристику сополимера, как T_c, с ММ сополимера в принятых для других полимеров соотношениях (1) и (2). Отклонения или совпадения экспериментальных и расчетных зависимостей могут в значительной степени подтвердить или отклонить справедливость предлагаемой модели.

Цель настоящей работы – определение T_c для широкого ряда сополимеров, получаемых трехмерной радикальной сополимеризацией ММА с БФМ, исследование зависимости T_c от ММ сополимера, концентрации и химической природы БФМ и ПЦ, сопоставление ее с моделью формирования разветвленных макромолекул, предлагаемой для данного типа синтеза, сопоставление T_c с реологическими и диффузионно-сорбционными свойствами сополимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез разветвленных сополимеров и их основные физико-химические характеристики описаны в предыдущей работе [1]. Сополимеризацию проводили в токе аргона в течение 5.5 ч при 80°C. Инициатором служил ДАК (2×10^{-2} моль/л). Сополимер синтезировали в пяти сериях, отличающихся содержанием и химической природой разветвителя и передатчика цепи. В качестве регуляторов роста полимерных цепей использовали 1-декантиол (**ДТ**) (серии 1–3 и 5) и порфирин кобальта (**Co(II)П**) (серия 4), в качестве БФМ – диметакрилат этиленгликоля (**ДМЭГ**) (серии 1–4) и диметакрилат триэтиленгликоля (**ДМТЭГ**) (серия 5). Содержание БФМ составляло 1–21 мол. % по отношению к ММА. В сериях 1 и 5 отношение БФМ : ПЦ в исходных реакционных смесях было эквимольным, в сериях 2, 3 и 4 – больше единицы. Линейные полимеры ММА получали радикальной полимеризацией в толуоле при 80°C в отсутствие (полимер L8) и в присутствии 5 мол. % ДТ (полимер L9).

Процесс стеклования исследовали методом ДСК. Температуру стеклования T_c определяли по ступеньке теплоемкости ΔC. Измерения проводили на микрокалориметре ДСМ-3, для которого ступенька теплоемкости образца ΔC соответствует ΔU – ступеньке на термограммах охлаждения U_c или нагревания U_h. В микрокалориметре ДСМ-3 термограммы U_c и U_h разнонаправленны, так что увеличению теплоемкости на U_c соответствует сдвиг U_c вверх, росту теплоемкости на U_h отвечает сдвиг U_h вниз. Термограмма вычитания рассчитывается как $U_{c-h} = U_c - U_h$. Для стабильных образцов U_{c-h} = const. Если при охлаждении–нагре-

вании образца в некоторой области температур T_c происходит изменение его теплоемкости $-\Delta C$ или $+\Delta C$ соответственно, то на термограмме U_{c-h} наблюдается ступенька $\Delta U_{c-h} \sim 2\Delta C$. Температуру стеклования T_c считали как температуру середины ступеньки ΔU_{c-h}. Полуширину области стеклования определяли как $\Delta T_c = 0.5(T_{c1} - T_{c2})$, где T_{c1} и T_{c2} – точки пересечения участков термограммы U_{c-h} до и после области стеклования с экстраполированным до них участком U_{c-h} в области стеклования.

Расчет U_{c-h} выполняли по двум–трем циклам охлаждение–нагревание. Воспроизводимость регистрируемых U_{c-h} составляет практически 100%. В контрольных экспериментах было установлено, что T_c линейного ПММА, рассчитанные по ступенькам ΔU (при охлаждении или нагревании) и по ступеньке ΔU_{c-h}, совпадают с точностью ±2 K. Изменение теплоемкости исследуемых сополимеров в области перехода 0.2–0.5 Дж/(г K), что совпадает с литературными данными [14] и позволяет идентифицировать этот переход как α-стеклование.

Образцы – порошки (со)полимеров массой 15–20 мг размещали в алюминиевых ячейках, закрываемых крышками. Охлаждение–нагревание образцов проводили в области 16–140°C при скорости сканирования 8 K/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основные характеристики ММР линейных и разветвленных (со)полимеров ММА и их зависимость от условий синтеза

В таблице состав реакционной смеси при синтезе сополимеров сопоставлен с M_n и M_w, полидисперсностью M_w/M_n и значениями T_c и ΔT_c. При синтезе сополимеров серии 1 и 5 разветвитель и агент передачи цепи содержатся в эквимольном количестве ($N_{bf} = N_t$), которое последовательно увеличивается. В ряду сополимеров В1–В7 при постоянно растущей полидисперсности значение M_n сначала снижается, затем в области $N_{bf} = 2$–12 остается практически неизменным и заметно повышается при $N_{bf} > 12$. В серии 5 ММ и полидисперсность также растут при увеличении $N_{bf} = N_t$. Однако ММ сополимеров серии 5 в 2–3 раза ниже, чем в сериях 1–4.

В сериях 2, 3 и 4 при постоянном значении N_{bf} (8 и 12 мол. %) меняется N_t. Из приведенных данных следует, что при снижении N_t ММ сополимеров увеличивается. При этом также существенно возрастает полидисперсность. Образцы L8 и L9 – линейные ПММА с разной ММ.

Из данных ГПХ следует, что 60–70% массы синтезированных сополимеров составляет высокомолекулярная фракция ($M_w^*/M_n^* \approx 1.9$). Однако, поскольку значение M_n^* в среднем в 4 раза выше, чем значение M_n для всего образца, число молекул с массой M_n^* – не более 16% от общего числа молекул в образце, а остальные имеют в среднем ММ, равную M_n.

Температура стеклования сополимеров, полученных в сериях 1–3

Как следует из данных таблицы, для всех сополимеров удалось определить значения T_c и полуширины области стеклования ΔT_c. Для линейных полимеров ΔT_c обычно составляет 10–20°C. Видно, что для образцов L8 и L9 значения ΔT_c практически совпадают с литературными [15], для сополимеров В3–В17 – возрастают в 1.5–2 раза. Естественно связать увеличение ΔT_c с повышением полидисперсности сополимеров, т.е. с ростом набора макромолекул с разными ММ и разными временами релаксации, определяющими стеклование сополимеров [16]. Набор макромолекул определяется дисперсией ММ σ по соотношению $\sigma^2 + 1 = M_w/M_n$. На рис. 1 значения ΔT_c для сополимеров серий 1–5 (20 образцов) сопоставлены с соответствующими им экспериментальными значениями $\sigma = ((M_w/M_n) - 1)^{0.5}$. Приведенные данные свидетельствуют о корреляции значений ΔT_c и σ для линейных и разветвленных сополимеров с $M = (3 \times 10^3)$–(1×10^5) и $M_w/M_n = 2$–18.

На рис. 2 значения T_c сополимеров серии 1 сопоставлены с соответствующими им значениями N_{bf}. Как видно, увеличение N_{bf} от 1 до 21 мол. % приводит к снижению T_c практически на 40°C. Наблюдаемые изменения T_c указывают на сильное влияние разветвителя и передатчика цепи на химическое строение и архитектуру синтезируемых макромолекул. Сополимеры В1–В7 можно рассматривать как набор сополимеров с индивидуальной архитектурой и химическим строением макромолекул, индивидуальной упаковкой при

Зависимость среднечисловой M_n и средневесовой M_w молекулярной массы, полидисперсности, температуры стеклования T_c и полуширины области стеклования ΔT_c разветвленных сополимеров от состава смеси

Образец*	Состав смеси ($N_m : N_{bf} : N_t$)**	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	T_c, °C	ΔT_c, °C
Серия 1: ММА–ДМЭГ–ДТ						
B1	100 : 1 : 1	5.5	21.4	3.9	103	12
B2	100 : 2 : 2	3.7	17.1	4.7	98	11
B3	100 : 5 : 5	3.5	19.2	5.5	78	15
B4	100 : 8 : 8	3.6	19.6	5.5	78	15
B5	100 : 12 : 2	3.8	26.2	6.9	73	15
B6	100 : 15 : 15	4.5	32.4	7	67	15
B7	100 : 21 : 21	7.2	40.5	5.7	66	15
L8	100 : 0 : 0	7.0	18.3	2.6	108	11
L9	100 : 0 : 5	1.8	3.2	1.7	70	10
Серия 2: ММА–ДМЭГ–ДТ						
B5	100 : 12 : 2	3.8	26.2	6.9	73	15
B10	100 : 12 : 10	6.1	48.3	8	71	18
B11	100 : 12 : 8	6.2	111.5	18	79	20
Серия 3: ММА–ДМЭГ–ДТ						
B4	100 : 8 : 8	3.6	19.6	5.5	78	15
B13	100 : 8 : 7	4.5	28.6	6.4	78	17
B14	100 : 8 : 6	5.3	49.7	9.3	84	19
B15	100 : 8 : 5	5.6	96.3	17	82	22
Серия 4: ММА–ДМЭГ–Co(II)П						
B16	$100 : 12 : 1 \times 10^{-3}$	3.0	15.8	5	90	15
B17	$100 : 12 : 0.5 \times 10^{-3}$	4.3	75.6	17	102	15
Серия 5: ММА–ДМТЭГ–ДТ						
B22	100 : 12 : 12	1.2	6.5	5.4	60	12
B24	100 : 5 : 5	1.4	7.7	5.7	70	13
B25	100 : 21 : 21	1.0	10.2	10	57	–

* B – разветвленный сополимер, L – линейный полимер.
** Мольное соотношение мономер : разветвитель : передатчик цепи.

формировании стеклообразной фазы и с существенно различающимися значениями T_c.

Определение значений T_c для разветвленных в виде дерева модельных сополимеров ММА–ДМЭГ (N_{bf} = 1–25 мол. %) было проведено по формулам и таблицам монографии [2]. Полагали, что степень раскрытия подвешенных связей C=C в ДМЭГ близка к единице, и повторяющийся участок макромолекулы (от разветвления до следующего разветвления) состоит из одного мономерного звена ДМЭГ и нескольких звеньев ММА. Данные расчета представлены кривой *1* на рис. 2. Видно, что значения T_c снижаются с увеличением мольной доли ДМЭГ в сополимере, оставаясь заметно выше экспериментальных. Более низкие экспериментальные значения T_c можно было бы объяснить сильным влиянием концевых групп [6, 7]. Однако следует принять во внимание, что в исследуемом методе синтеза обрыв и реинициирование определяются передатчиком цепи, и гибкая углеводородная цепочка радикала ДТ так или иначе может быть включена в растущую ветвь.

Результаты расчета T_c модельных сополимеров, каждый повторяющийся участок которых включает в среднем 0.5 или 1 звено ДТ, представлены на рис. 2 кривыми *2* и *3*. Как видно, включение ДТ в модельные сополимеры позволяет совместить расчет с экспериментом. На рис. 3

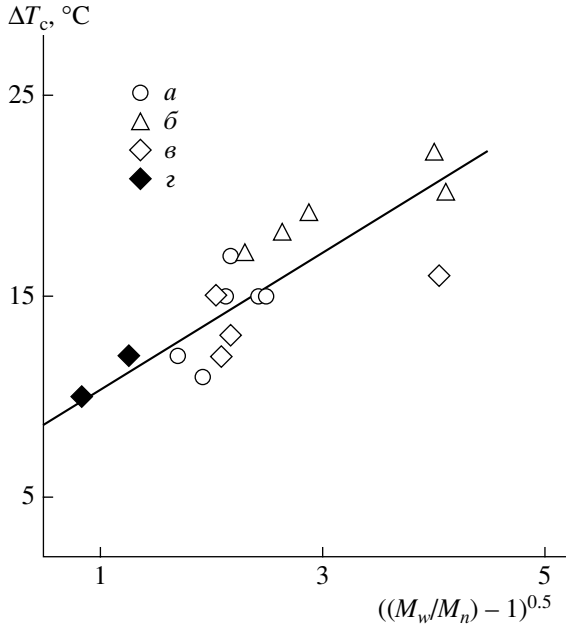


Рис. 1. Сопоставление ΔT_c и $(M_w/M_n - 1)^{0.5}$ для сополимеров серий 1 (*а*), 2 и 3 (*б*), 4 и 5 (*в*), а также линейного ПММА (*г*). ΔT_c – полуширина области стеклования.

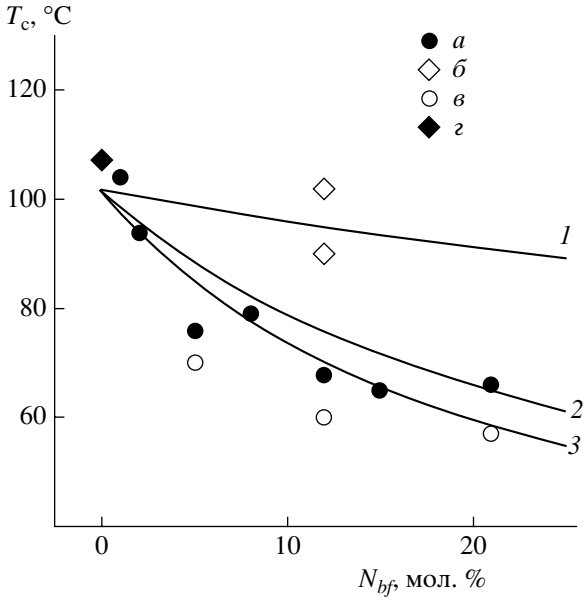


Рис. 2. Сопоставление T_c и N_{bf} для сополимеров серий 1 (*а*), 4 (*б*), 5 (*в*) и линейного ПММА (*г*). Кривые *1*, *2* и *3* – расчет T_c по методу [2] для модельных сополимеров, включающих в повторяющийся участок макромолекулы в среднем 0 (*1*), 0.5 (*2*) и 1 звено ДТ (*3*).

T_c модельных сополимеров сопоставлены с соответствующими им расчетными значениями $1/M_b$ (M_b – ММ повторяющегося участка – ветви) в координатах соотношения (2) при включении разного количества звеньев ДТ в расчетную ветвь. Соотношения между T_c и $1/M_b$ для модельных сополимеров того же состава, что и сополимеры серии 1, аналогичны наблюдаемым для реальных гиперразветвленных полимеров. Однако в отличие от последних при увеличении $1/M_b$ исследуемых сополимеров наряду с увеличением числа концевых групп возрастает парциальный вклад более "гибких" составляющих сополимера (ДМЭГ и ДТ), и это является основной причиной снижения T_c. Данные рис. 3 свидетельствуют о том, что и при сложном составе разветвленных сополимеров сопоставление экспериментальных значений T_c и ММ в координатах выражений (1), (2), (3) и (10) следует рассматривать как необходимый и существенный фактор изучения их архитектуры.

На рис. 4а (кривая *1*) T_c исследованных сополимеров (серия 1) сопоставлены с соответствующими им значениями M_n, как это принято, и следует из выражения (1). Для образцов L8, B1, B2 и L9 соотношение между T_c и M_n соответствует зависимости $T_c = T_c^* - K'(1/M_n)$ – обычной для линейных полимеров (кривая *4*). Можно поэтому считать, что сополимеры B1 и B2 практически не отличаются от линейных ПММА, и степень их разветвления невелика. В то же время для сополимеров B2–B5 (кривая *1*) T_c существенно снижается при

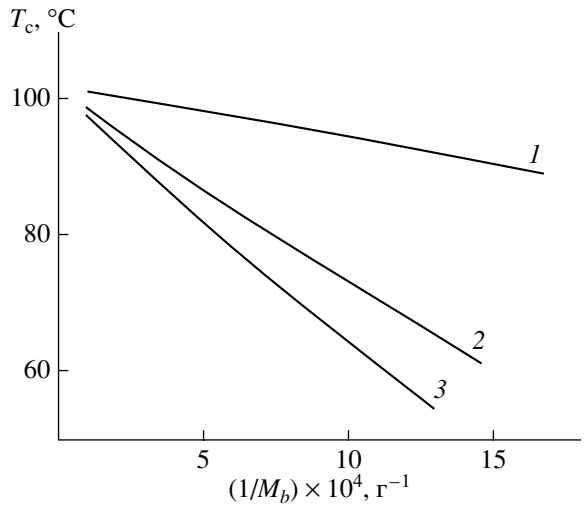


Рис. 3. Сопоставление T_c и $1/M_b$ для модельных сополимеров, включающих в повторяющийся участок макромолекулы в среднем 0 (*1*), 0.5 (*2*) и 1 звено ДТ (*3*).

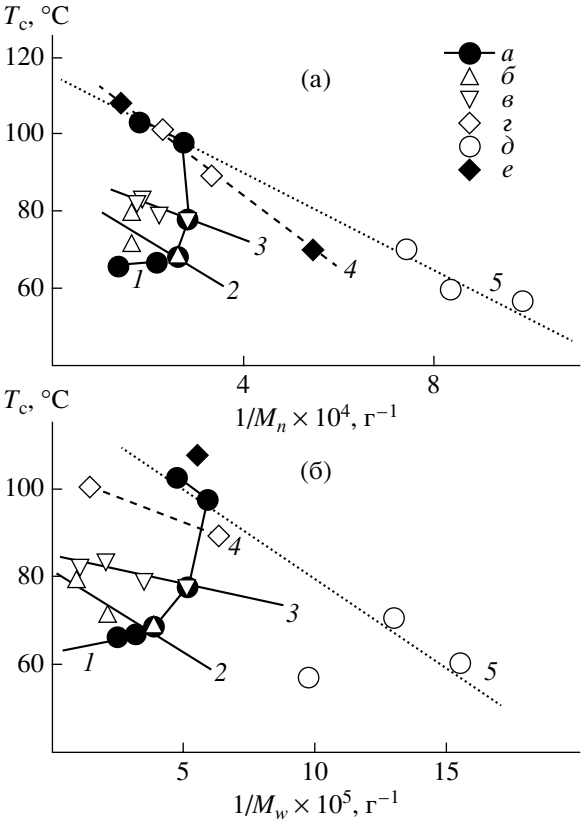


Рис. 4. Сопоставление T_c с $1/M_n$ (а) и $1/M_w$ (б) для сополимеров серий 1 (*а*), 2 (*б*), 3 (*в*), 4 (*г*) и 5 (*д*), а также для линейного ПММА (*е*).

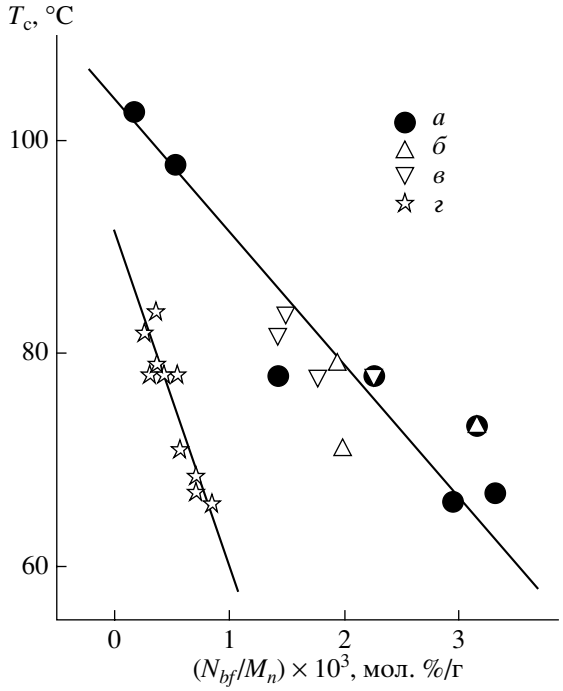


Рис. 5. Сопоставление T_c и N_{bf}/M_n для сополимеров серии 1 (*а*), 2 (*б*) и 3 (*в*), а также для высокомолекулярных фракций серий 1–3 (*г*). Пояснения в тексте.

практически постоянном значении M_n, достигает уровня $T_c \approx 65°$ и остается почти неизменной при заметном росте M_n в сополимерах В6 и В7. На рис. 4б (кривая *1*) T_c сополимеров серии 1 сопоставлены также с соответствующими им значениями M_w. В этом случае для образцов В3–В7 (кривая *1*) отклонения от линейной зависимости также весьма значительны. Наблюдаемые искажения зависимости T_c от $1/M_n$ (рис. 4а, кривая *1*) и от $1/M_w$ (рис. 4б, кривая *1*) для сополимеров В3–В7 служат свидетельством значительного различия их химической структуры.

На рис. 4 приведены также данные, относящиеся к сополимерам, полученным в сериях 2 и 3 при постоянном значении N_{bf} (12 и 8 мол. %) и переменном N_t (кривые *2* и *3*). Изменения N_t в этих сериях возможны в небольших пределах, тем не менее изменения T_c и M_n, M_w существенны. Как видно, значения T_c сополимеров серий 2 и 3 меняются при изменении ММ подобно тому, как это наблюдается для линейных полимеров: T_c линейно убывает с ростом $1/M_n$ (рис. 4а, кривые *2* и *3*) и $1/M_w$ (рис. 4б, кривые *2* и *3*). Это означает, что при постоянной степени разветвления (N_{bf} = const) между T_c разветвленных сополимеров и их ММ выполняется соотношение (1).

На рис. 5 значения T_c сополимеров серий 1, 2 и 3 сопоставлены с экспериментальными значениями N_{bf}/M_n в соответствии с формулой (3), предложенной выше. (Звездочками обозначено сопоставление T_c с N_{bf}/M_n^* для высокомолекулярных фракций этих же образцов.) В координатах рис. 5 данные серий 1, 2 и 3 совмещаются и могут быть описаны общей линейной зависимостью между T_c и N_{bf}/M_n (и для высокомолекулярных фракций). "Выпрямление" кривой *1* рис. 4а в координатах рис. 5 и совмещение данных серий 1, 2 и 3 служат подтверждением того, что T_c и ММ изучаемых сополимеров можно связать соотношением (2) и соответствующим ему выражением (10), справедливым для макромолекул X_z (модель).

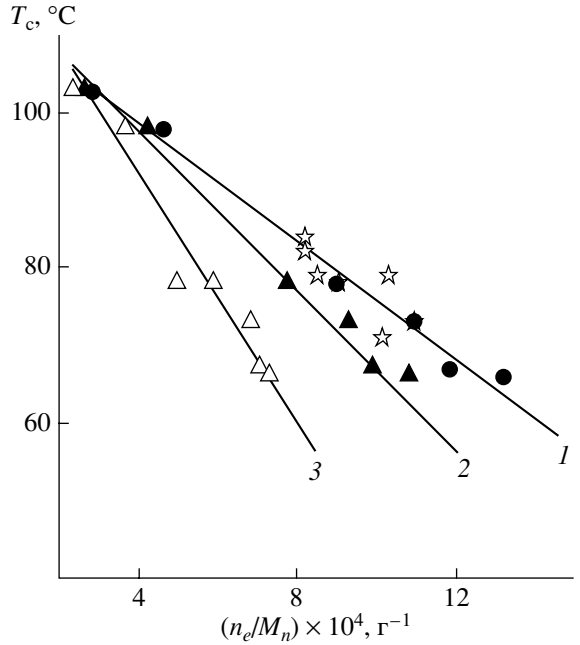


Рис. 6. Сопоставление T_c и расчетных значений n_e/M_n для сополимеров серии 1 с ρ = 1 (*1*), 0.8 (*2*), 0.5 (*3*), а также для сополимеров серий 2 и 3 при ρ = 1 (звездочки).

Величины T_c сополимеров В1–В7 сопоставлены с соответствующими им значениями n_e/M_n, рассчитанными по формуле (9) при ρ = 1, 0.8 и 0.5 (рис. 6). Как видно, при ρ = 0.5–1 температура стеклования снижается практически линейно с увеличением n_e/M_n и соотношение между T_c и M_n можно описать уравнением (10), "спрямляющим" экспериментальную зависимость *1* на рис. 4а. Звездочками на рис. 6 обозначены точки, относящиеся к образцам серии 2 и 3 при ρ = 1. Они, как видно, совмещаются с зависимостью *1*. Таким образом, расчет n_e/M_n в соответствии с формулой (9) позволяет совместить результаты серий 1, 2 и 3 в общую зависимость вида (10). Выполнение соотношений (2) и (10) для серий 1, 2 и 3 свидетельствует о возможности использования описанной выше модели и отвечающих ей формул (4)–(10) для расчета значений n_e/M_n для разветвленных сополимеров, синтезируемых методом трехмерной радикальной сополимеризации ММА с разветвителем в присутствии агента передачи цепи.

Полагая, что $n_e/M_n \approx 1/M_b$, можно сравнить данные кривой *1* на рис. 6 и расчетные зависимости рис. 3. Видно, что полученные в соответствии с выражениями (4)–(9) значения $n_e/M_n \approx 1/M_b$ располагаются на рис. 3 в области кривых *2–3*. Это означает, что модель расчета T_c [2], включающая 0.5–1 звено ДТ в каждую ветвь макромолекулы, непротиворечиво описывает основные экспериментальные зависимости и наиболее близка к эксперименту. В исследуемых сополимерах влияние концевых групп на T_c, отмечаемое во многих работах по разветвленным полимерам [3–8], вероятно, менее существенно по сравнению с влиянием входящих в сополимер компонентов.

Температура стеклования сополимеров серий 4 и 5

На рис. 2 представлена зависимость T_c от N_{bf} для сополимеров серии 5, в которой в качестве разветвителя используется ДМТЭГ. Оценки значений T_c, проведенные по методу [2] для модельных сополимеров с тем же составом, что и для сополимеров серии 5, показывают, что заметное снижение T_c по сравнению со значениями T_c серии 1 обусловлено включением в ветви звена сомономера с более длинной олигомерной цепочкой. Степень ветвления макромолекул серии 5, вероятно, невелика, так как у них значения ММ очень низкие (таблица). Это подтверждают данные рис. 4а, где точки, относящиеся к серии 5, располагаются на линии *5*, объединяющей их с точками В1 и В2 серии 1 общей зависимостью. Можно предположить, что причиной более слабого ветвления и весьма низких значений ММ для сополимеров серии 5 является низкая эффективная реакционноспособность "подвешенной" связи С=С в ДМТЭГ.

В сополимерах серии 4 содержание разветвителя такое же, как в серии 2 (N_{bf} = 12 мол. %), и они имеют ММ, сравнимые с ММ для сополимеров серий 1 и 2. Однако, как следует из данных рис. 2, соответствующие им значения T_c на 20–30°С выше, чем для сополимеров серии 1, и располагаются в области расчетной кривой *1* для модельных сополимеров ММА–ДМЭГ. Основная причина, объясняющая высокие значения T_c для сополимеров серии 4, состоит в том, что Со(II)П – каталитический передатчик цепи и в отличие от ДТ не включается в разветвленную макромолекулу. Как и в сериях 2 и 3, снижение концентрации Со(II)П приводит к росту ММ. Из сопоставления T_c с $1/M_n$ (рис. 4а) и $1/M_w$ (рис. 4б) для сополимеров серий 2, 3 и 4 следует, что, как и для линейных полимеров, при постоянной концентра-

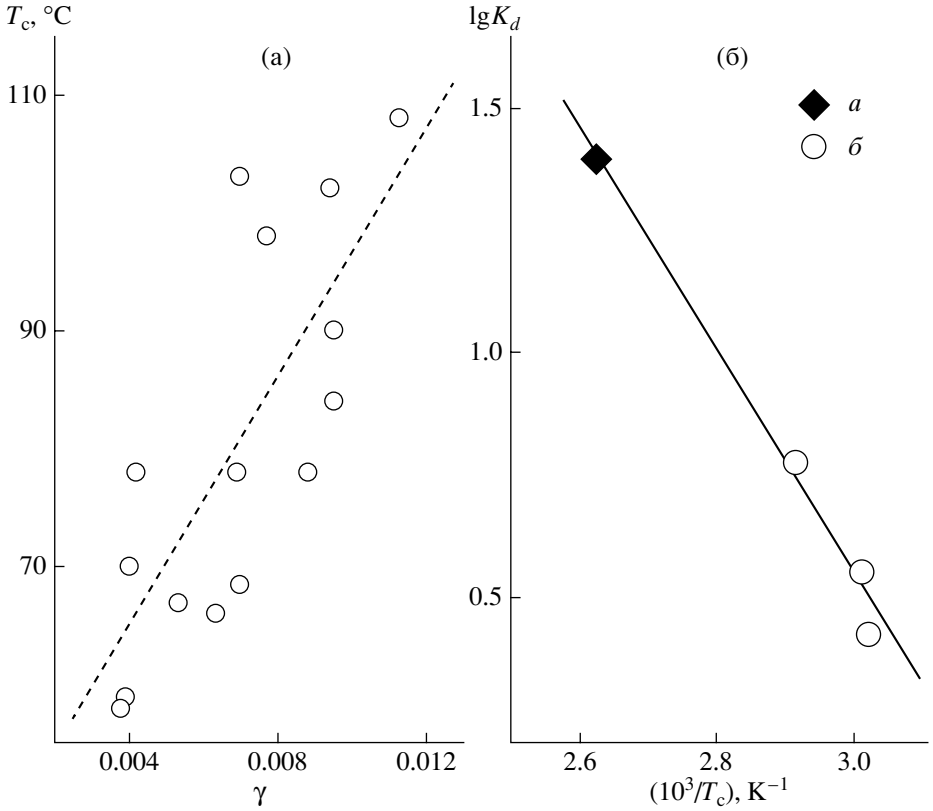


Рис. 7. Сопоставление T_c с γ (а) и T_c с lgK_d (б). Значения γ для растворов в толуоле взяты из работы [1]; значения коэффициента диффузии воды K_d в ПММА (*а*) и в сополимеры серии 5 (*б*) при 20°C рассчитаны по данным работы [1] и приведены в относительных единицах.

ции разветвителя значение T_c убывает линейно с повышением 1/ММ.

Сопоставление T_c с реологическими и диффузионно-сорбционными характеристиками синтезированных сополимеров

Снижение T_c на 30–40°C в разветвленных сополимерах с высоким содержанием разветвителя – факт не совсем обычный. Как показано выше, снижение T_c можно объяснить изменением химической структуры и архитектуры сополимеров, при которых подвижность полимерных ветвей и всей макромолекулы в целом может сохраняться до более низких температур. В предыдущей работе [1] установлено, что синтезированные сополимеры характеризуются заметно более низкими по сравнению с линейным ПММА значениями γ – тангенса угла наклона между приведенной вязкостью и концентрацией раствора сополимера. Поскольку γ – характеристика, определяющая взаимодействие между макромолекулами в растворе, естественно ожидать корреляции между γ и T_c – характеристикой межмолекулярных взаимодействий в твердой фазе. На рис. 7а измеренные в данной работе значения T_c сопоставлены с соответствующими им значениями γ [1] для линейного образца и сополимеров серий 1–5 с $M = (6 \times 10^3)$–(5×10^4). Как видно, корреляция между γ и T_c действительно имеет место, и снижение T_c на 20–30°C наблюдается для тех сополимеров, для которых γ существенно ниже, чем для линейного ПММА. В то же время сополимеры с достаточно высоким значением T_c характеризуются высоким значением γ.

На рис. 7б значения T_c для сополимеров серии 5 и линейного ПММА сопоставлены с соответствующими значениями коэффициентов диффузии воды K_d, рассчитанными по кривым сорбции при 20°C, приведенным в работе [1]. Результаты представлены в координатах lgK_d–$1/T_c$, принятых при изучении диффузии в стеклообразных полимерах [17–20]. Видно, что для линейного

ПММА и разветвленных сополимеров серии 5 выполняется линейное соотношение между $\lg K_d$ и $1/T_c$, характерное для стеклообразных полимеров при $T < T_c$. Оно свидетельствует о том, что в разветвленных полимерах, как и в линейных, снижение T_c сопровождается уменьшением "замороженного" свободного объема, определяющего диффузию в стеклообразных полимерах.

Как следует из работы [1], равновесная сорбционная емкость воды S_0 для сополимеров серии 5 в 2 раза выше, чем для линейного ПММА. Вода не является растворителем, и возрастание S_0 отражает рост числа центров сорбции – топологических узлов структуры в виде устойчивого свободного объема в переплетении макромолекул и на их концах [21–23]. Таким образом, рост S_0 и снижение K_d в изучаемых сополимерах по сравнению с линейными не противоречат друг другу, а являются специфической характеристикой архитектуры разветвленных сополимеров.

Наблюдаемая корреляция реологических и диффузионно-сорбционных характеристик с измеренными значениями T_c подтверждает влияние химической структуры и архитектуры макромолекул на физико-химические характеристики синтезированных сополимеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для разветвленных сополимеров, получаемых трехмерной радикальной сополимеризацией ММА с бифункциональным сомономером в присутствии агента передачи цепи, установлено, что повышение концентрации разветвляющего агента, сопровождаемое увеличением ММ сополимеров, приводит к снижению температуры стеклования на 30–40°C. Расчет T_c для модельных сополимеров того же состава, что и синтезируемые, показал, что снижение T_c свидетельствует о включении в цепочки ветвления звеньев разветвителя и передатчика цепи. Показано также, что T_c убывает линейно с ростом отношения N_{bf}/ММ сополимера. Установлена корреляция между T_c и реологическими и сорбционно-диффузионными характеристиками синтезированных сополимеров.

В соответствии с ранее предложенной моделью одностадийного синтеза разветвленных сополимеров [10–13] проведен расчет числа концевых групп и показано, что наблюдаемое снижение температуры стеклования исследуемых разветвленных сополимеров укладывается в рамки предложенной модели. Однако изменение числа концевых групп происходит одновременно с существенным изменением химического состава сополимеров, который определяет значения их T_c.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Курмаз С.В., Грачев В.П., Кочнева И.С., Перепелицина Е.О., Эстрина Г.А.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 8.
2. *Аскадский А.А., Кондращенко В.И.* Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999. Т. 1.
3. *Stutz H.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1995. V. 33. № 3. P. 333.
4. *Hawker C.J., Woolley K.L., Frechet J.M.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 10. P. 4375.
5. *Woolley K.L., Hawker C.J., Pochan J.M., Frechet J.M.J.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 5. P. 1514.
6. *Kim Y.H., Webster O.W.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 21. P. 5561.
7. *Malmstrom E., Johansson M., Hult A.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 6. P. 1698.
8. *Kim Y. H., Beckerbauer R.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 7. P. 1968.
9. *Malmstrom E., Hult A., Gedde U.W., Liu F., Boyd R. H.* // Polymer. 1997. V. 38. № 19. P. 4873.
10. *O'Brien N., McKee A., Sherrington D.C., Slark A.T., Titterton A.* // Polymer. 2000. V. 41. № 23. P. 6027.
11. *Costello P.A., Martun I.K., Slark A.T., Sherrington D.C., Titterton A.* // Polymer. 2002. V. 43. № 2. P. 245.
12. *Isaure F., Cormack P.A.G., Sherrington D.C.* // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. № 6. P. 2701.
13. *Graham S., Cormack P.A.G., Sherrington D.C.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 1. P. 86.
14. *Вундерлих Б., Баур Г.* Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972. С. 147.
15. *Янчевский Л.К., Левандовский В.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 5. С. 323.
16. *Бартенев Г.М., Сандитов Д.С.* // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 10. С. 748.
17. *Peterlin A., McCrackin F.L.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. № 6. P. 1003.

18. *Муравьева Н.Л., Черняховский Ф.П., Ямпольский Ю.П., Дургарьян С.Г.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 7. С. 1894.

19. *Ямпольский Ю.П., Шимацкий С.М.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. № 5. С. 1191.

20. *Ямпольский Ю.П., Шимацкий С.М.* // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318. № 3. С. 653.

21. *Колесникова Н.Н., Марьин А.П., Шляпников Ю.А.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2691.

22. *Марьин А.П., Шляпников Ю.А.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1620.

23. *Гедрайтите Г.Б., Марьин А.П., Шляпников Ю.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 6. С. 463.

Glass Transition Temperature and Architecture of Branched Poly(methyl methacrylates)

D. A. Kritskaya[a], S. V. Kurmaz[b], and I. S. Kochneva[b]

[a] *Institute of Energy Problems of Chemical Physics, Chernogolovka Branch, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

[b] *Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

e-mail: dinak@binep.ac.ru

Abstract—It has been shown that, for a number of MMA-based copolymers prepared through the copolymerization of MMA with a bifunctional comonomer in the presence of a chain-transfer agent, an increase in the concentration of the comonomer (the branching agent) is accompanied by a rise in the molecular mass of the copolymers and a reduction in their glass transition temperature T_g by 30–40°C. This phenomenon provides evidence for the presence of branches in the copolymers and the incorporation of the chain-transfer agent into the branches. The value of T_g linearly declines with an increase in the ratio between the concentration of the branching agent and the molecular mass of the copolymer, that is, with an increase in the number of branches (and end groups) in a macromolecule. A correlation between the glass transition temperature and the rheological and diffusion–sorption characteristics of the branched copolymers has been established. The number of end groups in the copolymers under study has been calculated in accordance with the previously advanced model for the formation of branched macromolecules. The experimental dependences of T_g on the content of the branching agent, the number of end groups, and the molecular mass of the copolymers confirm this model.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 10, с. 1828–1837

УДК 541(64+13):532.73

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВУХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ГЕЛЕЙ В РАСТВОРЕ ПРОТИВОПОЛОЖНО ЗАРЯЖЕННОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА[1]

© 2007 г. Д. В. Тарарышкин, Е. Ю. Крамаренко, А. Р. Хохлов

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

Поступила в редакцию 16.11.2006 г.
Принята в печать 21.03.2007 г.

Исследовано поведение двух заряженных полимерных сеток в растворе противоположно заряженного ПАВ. Показано, что такая система может (в зависимости от заданных параметров) находиться в различных режимах: мицелл нет ни в одной из сеток; мицеллы появляются в одной из сеток; мицеллы появляются в обеих сетках. Получены зависимости размеров сеток и концентраций ионов внутри сеток от концентрации ПАВ в растворе, доли заряженных звеньев одной из сеток и относительных размеров системы. Существует возможность, изменяя параметры одной из сеток (например, долю заряженных звеньев), влиять на состояние другой сетки. Найдены различные варианты набухания сеток в зависимости от относительного размера системы и доли заряженных звеньев сеток.

ВВЕДЕНИЕ

Исследованию взаимодействия полиэлектролитных гелей с ПАВ в последнее десятилетие было посвящено множество экспериментальных [1, 2, 5–21] и несколько теоретических работ [3, 4]. Одно из наиболее интересных и важных явлений, обнаруженных в указанных системах, – коллапс полиэлектролитных гелей, индуцированный добавлением в раствор ионогенных мицеллообразующих ПАВ, заряд которых противоположен заряду цепей сетки. Данное явление связано с агрегацией ПАВ в мицеллы в геле и снижением за счет этого осмотического давления.

Было показано, что внутри геля мицеллообразование может происходить даже в тех случаях, когда в окружающем растворе концентрация ПАВ очень низка и недостаточна для образования мицелл, что связано с двумя обстоятельствами, впервые обнаруженными в работах [3, 4]. Во-первых, в результате ионного обмена противоионы сетки замещаются ионами ПАВ, так что их концентрация в геле становится близка к начальной концентрации заряженных звеньев геля. В случае достаточно высоких значений плотности заряда на субцепях геля можно ожидать, что концентрация ионов ПАВ в сетке окажется значительно выше, чем во внешнем растворе, и превысит критическую концентрацию агрегации.

Во-вторых, как было впервые теоретически показано в работах [3, 4], значение критической концентрации агрегации внутри геля оказывается существенно ниже, чем ККМ во внешнем растворе. Это связано с тем, что при образовании мицелл в геле их заряд экранируется зарядами сетки, которые в отличие от подвижных противоионов ПАВ в растворе не обладают энтропией независимого трансляционного движения. Следовательно, энтропийные потери в данном случае значительно ниже. Разница между двумя концентрациями может соответствовать нескольким порядкам. Такой теоретически предсказанный результат был подтвержден экспериментальными измерениями [22, 23].

Образование эквимольного комплекса гель–ПАВ, в котором на одно заряженное звено геля приходится один ион ПАВ, как правило, происходит, если в растворе имеется достаточное количество ПАВ. В случае конечного объема растворителя, а значит, и конечного числа ионов ПАВ, су-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-90153).

E-mail: kram@polly.phys.msu.ru (Крамаренко Елена Юльевна).

ществует связь между концентрациями низкомолекулярных веществ внутри и снаружи геля. В работе [3] было впервые обнаружено, что из-за наличия такой связи в конечном объеме меняется характер коллапса геля при мицеллообразовании, в то время как при больших соотношениях между объемом геля и растворителя наблюдается скачкообразное уменьшение объема сетки, в малом объеме растворителя коллапс происходит плавно и непрерывно.

Основываясь на развитом в работах [3, 4] теоретическом подходе, учитывающем конечность объема растворителя, в настоящей работе мы исследуем поведение двух полиэлектролитных гелей, несущих на своих субцепях заряды одного знака, в растворе противоположно заряженного ПАВ. В такой системе имеет место обмен низкомолекулярными ионами между тремя объемами: двумя сетками и внешним раствором.

Следует ожидать, что если сетки набухают в большом количестве растворителя, то сорбция ПАВ сетками, сопровождающаяся изменением равновесного объема сеток, происходит в обеих сетках независимо друг от друга. Действительно, для большого внешнего объема растворителя при конечных концентрациях ПАВ ионов ПАВ всегда будет хватать на образование эквимольного комплекса с обеими сетками. В предельном случае бесконечного объема растворителя все противоионы сеток по энтропийным причинам выходят во внешний раствор и заменяются ионами ПАВ, равновесная концентрация которых в сетках определяется только параметрами сеток (например, степенью ионизации их субцепей).

Однако в растворителе конечного объема равновесие реакции ионного обмена будет чувствительно к отношению между всеми тремя объемами системы. В частности, увеличение концентрации ПАВ в одной из сеток будет приводить к снижению ее во внешнем растворе и в другой сетке. Иными словами, количества ПАВ может не хватать на то, чтобы образовать эквимольный комплекс сразу в двух сетках. В связи с этим возникает вопрос, каким образом ПАВ будет перераспределяться между сетками, влияя на их равновесный объем, и как такое перераспределение зависит от параметров сеток. Мы покажем, что в некоторых случаях оказывается более энергетически выгодно ионам ПАВ сконцентрироваться в одной из сеток, образуя в ней мицеллы и индуцируя тем самым ее коллапс, в то время как другая сетка будет оставаться в набухшем состоянии (неравномерное распределение ионов ПАВ между сетками аналогично явлению диспропорционирования, наблюдаемому при образовании комплексов между противоположно заряженными полионами [24]). Кроме того, из-за наличия взаимосвязи между концентрациями ПАВ в сетках можно контролировать состояние одной из сеток, меняя параметры другой.

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ СИСТЕМЫ

Рассмотрим две различные полимерные сетки, набухающие в растворе противоположно заряженного ПАВ, которое может при определенных условиях агрегировать в мицеллы.

В дальнейшем будем использовать следующие обозначения: T – температура, выраженная в энергетических единицах, V_i – равновесный объем i-й сетки, N_{0i} – общее число мономерных звеньев в i-й сетке, m_i – среднее число мономерных звеньев в цепи i-й сетки между двумя последовательными сшивками, f_i – доля заряженных звеньев в i-й сетке. Индекс $i = 1, 2$ используется для нумерации сеток. В наших обозначениях общее число зарядов в i-й сетке равно $N_{0i} f_i$. Сетки заряжены одноименно, доля зарядов на субцепях мала, $f_i \ll 1$. Для выполнения условия электронейтральности каждая сетка должна содержать такое же количество контрионов.

Предположим, что заряд сеток противоположен заряду ПАВ, в котором они набухают. Обозначим через s_0 концентрацию ПАВ в растворе, через V_{out} – объем системы, тогда общее число молекул ПАВ в объеме системы составит $s_0 V_{out}$. Для выполнения условия электронейтральности в системе должно находиться такое же количество контрионов ПАВ; знак заряда контрионов ПАВ совпадает со знаком заряда сеток.

Таким образом мы получаем систему, состоящую из трех объемов: двух объемов полимерных сеток и внешнего объема растворителя (рис. 1). В результате ионного обмена между этими объемами часть контрионов покидает сетки и выходит во внешний раствор, а часть ионов и контрионов ПАВ в свою очередь попадает внутрь сеток. Предполагается, что размеры всех ионов в систе-

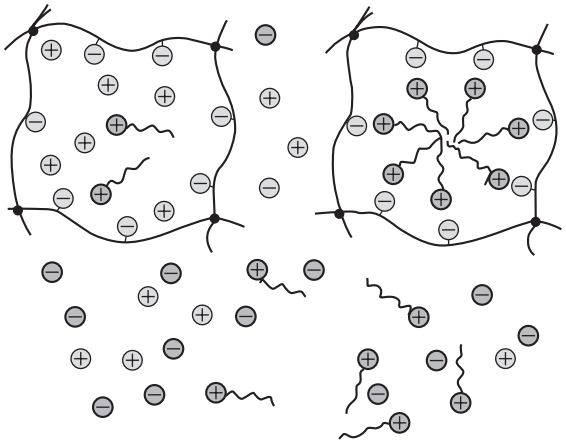


Рис. 1. Система из двух заряженных полимерных сеток, в растворителе, содержащем противоположно заряженное мицеллообразующее ПАВ. Пояснения в тексте.

ме одинаковы, однако каждый вид ионов при записи свободной энергии системы учитывается отдельно.

Обозначим количество ионов ПАВ и контрионов ПАВ внутри сеток через S_i и P_i соответственно, а количество контрионов сеток – через C_i. Тогда внешний объем растворителя $V = V_{out} - V_1 - V_2$ будет содержать $S = s_0 V_{out} - S_1 - S_2$ ионов ПАВ, количество контрионов ПАВ составит $P = s_0 V_{out} - P_1 - P_2$, а число контрионов сетки окажется равным $C = N_{01} f_1 + N_{02} f_2 - C_1 - C_2$. Поскольку каждая из сеток и внешний растворитель должны быть в целом электронейтральны, величины S_i, P_i, C_i, S, P и C не являются независимыми и связаны условиями электронейтральности, которые могут быть записаны в следующей форме:

$$\begin{gathered} S_i + C_i = N_{0i} f_i + P_i, \quad i = 1, 2 \\ S + C = P \end{gathered} \tag{1}$$

Полная свободная энергия рассматриваемой системы может быть представлена суммой трех вкладов

$$F_{tot} = F^{(1)} + F^{(2)} + F_{out}, \tag{2}$$

где $F^{(1)} + F^{(2)}$ – свободная энергия полимерных сеток, F_{out} – свободная энергия внешнего растворителя.

Свободная энергия $F^{(i)}$ каждой из сеток может быть представлена суммой четырех вкладов

$$F^{(i)} = F_{el}^{(i)} + F_{int}^{(i)} + F_0^{(i)} + F_m^{(i)} \tag{3}$$

Здесь $F_{el}^{(i)}$ – свободная энергия упругой деформации сетки; $F_{int}^{(i)}$ – свободная энергия объемных взаимодействий мономерных звеньев; $F_0^{(i)}$ – свободная энергия трансляционного движения ионов внутри i-й сетки; $F_m^{(i)}$ – энергетический выигрыш, связанный с мицелообразованием в системе. В данном рассмотрении не учитывается свободная энергия кулоновского взаимодействия между заряженными звеньями в силу того, что соответствующий вклад в свободную энергию много меньше вклада, обусловленного трансляционным движением ионов внутри сеток.

Свободная энергия упругой деформации i-й сетки $F_{el}^{(i)}$ может быть записана так [25]:

$$F_{el}^{(i)} = 3\frac{N_{0i}}{m_i} T \left(\frac{\alpha_i^2 - 1}{2} - \frac{2}{\tilde{f}_i} \ln \alpha_i \right) \tag{4}$$

(α_i – линейный коэффициент набухания, $\tilde{f}_i$ – функциональность точек ветвления). Линейный коэффициент набухания α_i выражается через равновесный объем V_i:

$$\alpha_i = \left(\frac{V_i}{V_{0i}} \right)^{1/3}, \tag{5}$$

где V_{0i} – объем i-й сетки в состоянии начала отсчета, когда конформации ее субцепей наиболее близки к гауссовым. Поскольку в дальнейшем мы рассматриваем поведение сеток в хорошем растворителе, в выражении (4) учитывается только упругая энергия набухания.

Свободная энергия объемных взаимодействий мономерных звеньев $F_{int}^{(i)}$ может быть представлена в виде разложения по степеням концентрации мономерных звеньев, причем при набухании сеток в хорошем растворителе можно ограничиться линейным членом разложения, описывающим вклад парных столкновений во взаимодействие звеньев [25]:

$$F_{int}^{(i)} = N_{0i} T B_i n_i \tag{6}$$

Здесь B_i – второй вириальный коэффициент взаимодействия, $n_{0i} = N_{0i}/V_i$ – средняя концентрация мономерных звеньев внутри i-й сетки. Для второго вириального коэффициента разложения справедлива оценка [25]

$$B_i \sim a^3\tau_i, \qquad (7)$$

где a – характерный размер мономерного звена, $\tau_i = (T - \theta_i)/T$ – относительное температурное отклонение от θ_i-точки. В общем случае качество растворителя может быть различным для рассматриваемых сеток.

Внутри каждой из сеток находится три разных вида ионов: S_i ионов ПАВ, C_i контрионов сетки и P_i контрионов ПАВ. Если внутри i-й сетки мицеллы не образовались, то свободная энергия трансляционного движения ионов $F_0^{(i)}$ имеет вид

$$F_0^{(i)} = T\left(S_i\ln\left[\frac{S_i}{V_i}\right] + C_i\ln\left[\frac{C_i}{V_i}\right] + P_i\ln\left[\frac{P_i}{V_i}\right]\right) \qquad (8)$$

Если же внутри i-й сетки мицелл нет, то выражение для свободной энергии трансляционного движения ионов перепишется следующим образом:

$$F_0^{(i)} = T\left((S_i - S_{mi})\ln\left[\frac{S_i - S_{mi}}{V_i}\right] + C_i\ln\left[\frac{C_i}{V_i}\right] + P_i\ln\left[\frac{P_i}{V_i}\right] + S_{mi}\ln\left[\frac{S_{mi}}{V_{mi}}\right]\right) \qquad (9)$$

Здесь учитывается тот факт, что S_{mi} ионов ПАВ образовали мицеллы, последний член в выражении – их вклад в свободную энергию; V_{mi} – объем мицелл внутри i-й сетки; из условия плотной упаковки ионов ПАВ в мицеллах следует, что $V_{mi} \sim S_{mi}a^3$.

Мицеллообразование приводит к уменьшению свободной энергии системы. Обозначим соответствующий энергетический выигрыш, приходящийся на одну молекулу ПАВ в мицеллах, через ΔF_i, а количество таких молекул через S_{mi}. Тогда вклад i-й сетки $F_m^{(i)}$, связанный с образованием в ней мицелл, может быть представлен так:

$$F_m^{(i)} = -\Delta F_i S_{mi} \qquad (10)$$

Кроме того, необходимо записать выражение для свободной энергии внешнего растворителя. В объеме $V = V_{out} - V_1 - V_2$ внешнего растворителя, как отмечалось выше, также находятся три вида подвижных ионов: $S = s_0V_{out} - S_1 - S_2$ ионов ПАВ, $C = N_{01}f_1 + N_{02}f_2 - C_1 - C_2$ контрионов сеток и $P = s_0V_{out} - P_1 - P_2$ контрионов ПАВ. Тогда свободная энергия трансляционного движения ионов во внешнем растворителе будет иметь вид

$$F_{out} = T\left(S\ln\left[\frac{S}{V}\right] + C\ln\left[\frac{C}{V}\right] + P\ln\left[\frac{P}{V}\right]\right) \qquad (11)$$

КРИТИЧЕСКАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ

Чтобы вычислить критическое значение концентрации ПАВ в i-й сетке, при котором в ней начинается мицеллообразование, приравняем частную производную полной свободной энергии $\partial F_{tot}/\partial S_{mi}$ нулю и получим выражение

$$T\left(-\ln\left[\frac{S_i - S_{mi}}{V_i}\right] - 1 - \ln a^3\right) - \Delta F_i = 0$$
$$s_{mi} = s_i - \frac{1}{a^3}\exp\left(-\frac{\Delta F_i}{T} - 1\right), \qquad (12)$$

где $s_i = S_i/V_i$ – средняя концентрация молекул ПАВ в объеме i-й сетки, $s_{mi} = S_{mi}/V_i$ – средняя концентрация молекул ПАВ в i-й сетке, агрегировавших в мицеллы.

При низких концентрациях ПАВ в сетке выражение (12) дает не имеющий физического смысла результат, а именно, концентрация $s_{mi} = S_{mi}/V_i$ принимает отрицательные значения, следовательно, мицеллы в сетке не образуются. Однако в случае достаточно больших концентраций, когда концентрация $s_i = S_i/V_i$ превосходит некоторое граничное значение

$$s_{cmc}^i = \frac{1}{a^3}\exp\left(-\frac{\Delta F_i}{T} - 1\right), \qquad (13)$$

в i-й сетке появляются мицеллы. Таким образом, выражение (13) определяет критическую концентрацию мицеллобразования в i-й сетке.

Следует учесть, что в рассматриваемой области концентраций ПАВ в растворе мицеллообразование возможно только внутри сеток, тогда как

во внешнем растворе мицеллы не образуются. Действительно, как показывают расчеты, критическая концентрация мицеллообразования во внешнем растворе составляет

$$s_{cmc} \sim \frac{1}{a^3}\exp\left(-\frac{\Delta F_i}{2T} - 1\right) \qquad (14)$$

Сравнивая выражения (13) и (14), получим, что $s^i_{cmc} < s_{cmc}$. Как правило, $\Delta F \gg T$, следовательно, разница между этими концентрациями может составлять несколько порядков. Как было отмечено выше, такое поведение системы обусловлено тем, что во внешнем растворе в результате образования мицелл будет иметь место частичная иммобилизация подвижных контрионов, что приведет к существенному уменьшению их трансляционной энтропии, которое превосходит выигрыш в свободной энергии от мицеллообразования в некоторой области концентраций ПАВ s_0. Внутри сеток такое явление фактически отсутствует в силу того, что заряженные группы сеток уже изначально являются иммобилизованными, и мицеллообразование для них не связано со сколько-нибудь значительным уменьшением трансляционной энтропии.

РЕЖИМЫ ПОВЕДЕНИЯ СИСТЕМЫ

Поведение сеток исследовали в зависимости от изменения трех основных параметров: концентрации ПАВ во внешнем растворе s_0, доли заряженных звеньев i-й сетки f_i и соотношения объемов сеток и внешнего растворителя V_{out}/V_i.

Оказалось, что рассматриваемая система может находиться в одном из трех режимов.

1. Если концентрация ПАВ во внешнем растворе s_0 мала, внутри сеток соответствующая концентрация s_i меньше критического значения s^i_{cmc} (см. формулу (13)). Внутри обеих сеток мицеллы не образуются, реализуется наиболее простой случай, когда вклад $F_0^{(i)}$ дается соотношением (8), а $F_m^{(i)} = 0$. Равновесные значения размеров сеток и концентраций всех видов ионов определяются из условий равенства химических потенциалов и осмотических давлений внутри сеток и во внешнем растворе. Используя условия электронейтральности сеток и внешнего раствора (1), выражения (5), (7), а также соотношения, выражающие закон сохранения вещества в системе: $S = s_0V_{out} - S_1 - S_2$, $C = N_{01}f_1 + N_{02}f_2 - C_1 - C_2$, запишем полную свободную энергию F_{tot} (см. выражения (2), (3), (4), (6), (8), (11)) в терминах переменных V_i, S_i, C_i. Равновесные значения этих переменных могут быть найдены после минимизации свободной энергии. Условия минимума имеют вид

$$\frac{\partial F_{tot}}{\partial V_i} = 0, \quad \frac{\partial F_{tot}}{\partial S_i} = 0, \quad \frac{\partial F_{tot}}{\partial C_i} = 0 \qquad (15)$$

2. Следующий режим реализуется, когда концентрация ПАВ в одной из сеток s_i превышает критическое значение s^i_{cmc} (см. выражение (13)). Внутри одной из сеток появляются мицеллы, тогда как в другой сетке мицеллообразования не происходит. Вклад $F_0^{(i)}$ для той сетки, в которой ионы ПАВ объединились в мицеллы, дается соотношением (9), а для сетки, в которой мицеллообразования не произошло (как и в предыдущем случае) – формулой (8). Также следует учесть энергетический выигрыш, связанный с формированием в одной из сеток мицелл – $F_m^{(i)}$ (см. выражение (10)). Равновесные значения размеров сеток и концентраций всех видов ионов определяются из условий равенства химических потенциалов и осмотических давлений внутри сеток и во внешнем растворе. С учетом условий электронейтральности сеток и внешнего раствора (1), формул (5), (7), а также соотношений, выражающих закон сохранения вещества в системе, $S = s_0V_{out} - S_1 - S_2$, $C = N_{01}f_1 + N_{02}f_2 - C_1 - C_2$, запишем полную свободную энергию F_{tot} (соотношения (2), (3), (4), (6), (8), (9), (10), (11)) в терминах переменных V_i, S_i, C_i, S_{mi}. Равновесные значения этих переменных могут быть найдены после минимизации свободной энергии. Условия минимума имеют вид

$$\frac{\partial F_{tot}}{\partial V_i} = 0, \quad \frac{\partial F_{tot}}{\partial S_i} = 0, \quad \frac{\partial F_{tot}}{\partial C_i} = 0, \quad \frac{\partial F_{tot}}{\partial S_{mi}} = 0 \qquad (16)$$

3. Наконец, последний режим поведения системы реализуется, когда концентрация ПАВ в обеих сетках превысит критическое значение s^i_{cmc}. Таким образом, в обеих сетках появляются ми-

целлы. Вклады $F_0^{(i)}$ для обеих сеток теперь даются соотношением (9). Необходимо учесть энергетический выигрыш, связанный с образованием мицелл в обеих сетках – $F_m^{(i)}$ (см. выражение (10)). Равновесные значения размеров сеток и концентраций всех видов ионов определяются из условий равенства химических потенциалов и осмотических давлений внутри сеток и во внешнем растворе. Как и в первых двух случаях, используя условия электронейтральности сеток и внешнего раствора (1), формулы (5), (7), а также соотношения, выражающие закон сохранения вещества в системе $S = s_0V_{out} - S_1 - S_2$, $C = N_{01}f_1 + N_{02}f_2 - C_1 - C_2$, запишем полную свободную энергию F_{tot} (см. формулы (2)–(4), (6), (9)–(11)) в терминах переменных V_i, S_i, C_i, S_{mi}. Равновесные значения этих переменных могут быть найдены после минимизации свободной энергии. Условия минимума имеют вид (16).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обсуждение результатов начнем с самого простого случая, когда в растворе находятся абсолютно одинаковые сетки. На рис. 2 представлены зависимости линейных коэффициентов набухания α_i и параметров $\theta_{mi} = S_{mi}/N_{0i}f_i$ от $\lg(s_0a^3)$ для различных соотношений объемов сеток и растворителя $V_{out}/V_1 = V_{out}/V_2$. Видно, что поведение системы существенным образом зависит от этого параметра, и при определенных его значениях даже абсолютно одинаковые сетки набухают по-разному. Наблюдается явление диспропорционирования: концентрации ионов ПАВ в сетках оказываются различными, и, как следствие, в одной из сеток мицеллообразование начинается раньше, чем в другой. Такое поведение можно объяснить нехваткой ПАВ в системе. При некоторых значениях начальных параметров количества ионов ПАВ недостаточно для того, чтобы образовать мицеллы сразу в обеих сетках, и энергетически более выгодным для ионов ПАВ в таких условиях оказывается собраться в одной из сеток в концентрации, достаточной для мицеллообразования, тогда как в другой сетке вследствие недостатка ПАВ мицеллы не образуются.

В случае диспропорционирования система пребывает поочередно во всех описанных выше режимах: при малых концентрациях ПАВ мицелл нет ни в одной из сеток (режим 1), при достижении некоторой критической концентрации система попадает в область диспропорционирования, когда ионы ПАВ концентрируются в одной из сеток и объединяются в мицеллы (режим 2), и, наконец, при дальнейшем увеличении s_0 мицеллообразование происходит в двух сетках одновременно (режим 3). В третьем режиме концентрация ПАВ внутри сеток и равновесный объем обеих сеток одинаковы.

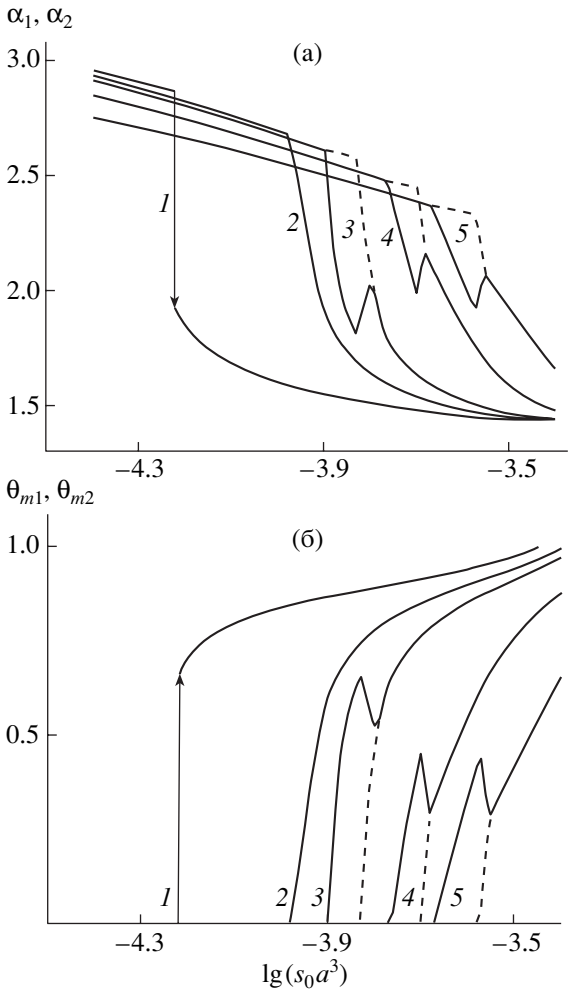


Рис. 2. Зависимости коэффициентов набухания α_1 (сплошные линии) и α_2 (штриховые) (а), а также параметров θ_{m1} (сплошные линии) и θ_{m2} (штриховые) (б) от $\lg(s_0a^3)$ для следующих заданных параметров системы: $\Phi_{01} = n_{01}a^3 = \Phi_{02} = 0.1$, $\tilde{f}_1 = \tilde{f}_2 = 4$, $m_1 = m_2 = 100$, $f_1 = f_2 = 0.1$, $\tau_1 = \tau_2 = 0.4$, $\Delta F_1/T = \Delta F_2/T = 7$ и $V_{out}/V_{01} = V_{out}/V_{02} = 1000$ (*1*), 300 (*2*), 200 (*3*), 100 (*4*) и 60 (*5*).

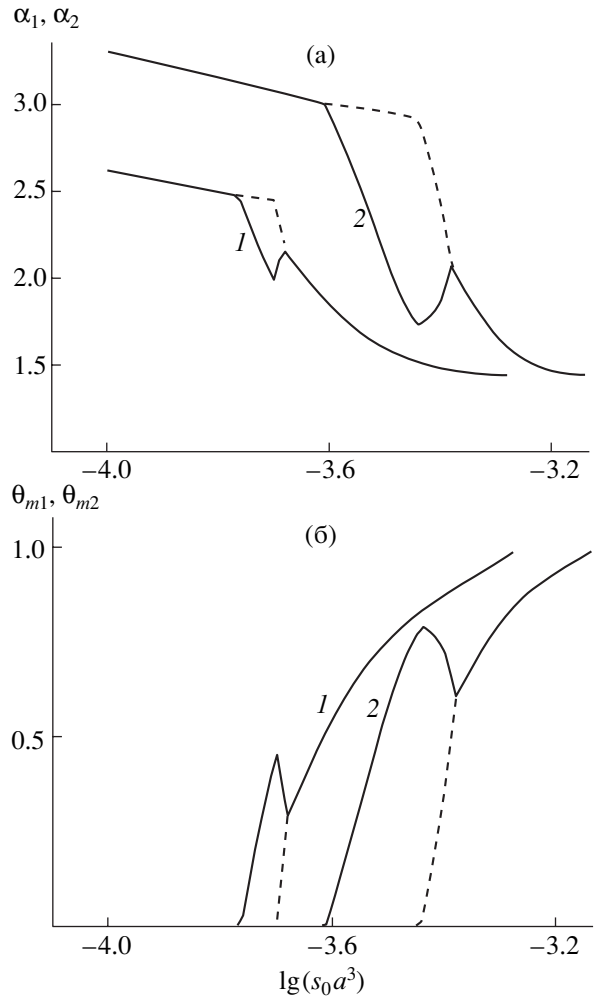


Рис. 3. Зависимости коэффициентов набухания α_1 (сплошные линии) и α_2 (штриховые) (а), а также параметров θ_{m1} (сплошные линии) и θ_{m2} (штриховые) (б) от $\lg(s_0a^3)$ для следующих заданных параметров системы: $\Phi_{01} = n_{01}a^3 = \Phi_{02} = 0.1$, $\tilde{f}_1 = \tilde{f}_2 = 4$, $m_1 = m_2 = 100$, $\tau_1 = \tau_2 = 0.4$, $\Delta F_1/T = \Delta F_2/T = 7$ и $V_{out}/V_{01} = V_{out}/V_{02} = 100$, $f_1 = f_2 = 0.1$ (*1*), $f_1 = f_2 = 0.2$ (*2*).

Следует отметить, что в области диспропорционирования коэффициент набухания сетки, в которой происходит мицеллообразование, и доля ПАВ в мицеллах меняются немонотонно с s_0. Как только мицеллы начинают появляться во второй сетке, их доля в первой уменьшается, т.е. часть ПАВ "перекачивается" во вторую сетку. Как результат, степень набухания уже частично сколлапсированной сетки несколько увеличивается.

С ростом V_{out}/V_{0i} область диспропорционирования сужается (рис. 2, кривые *5–3*), а при дальнейшем увеличении этого соотношения данный эффект и вовсе исчезает (кривые *2* и *1*). Действительно, при увеличении объема системы сетки все меньше и меньше влияют друг на друга, уже при значении $V_{out}/V_{01} = V_{out}/V_{02} = 300$ сетки набухают одинаково, мицеллобразование происходит в обеих сетках одновременно, а при $V_{out}/V_{01} = V_{out}/V_{02} = 1000$ наблюдается скачок (обозначен стрелкой), как и для случая бесконечного объема растворителя [3, 4].

На рис. 3 представлены зависимости коэффициентов набухания α_i и параметров $\theta_{mi} = S_{mi}/N_{0i}f_i$ от $\lg(s_0a^3)$ для разных значений доли заряженных звеньев сеток $f_1 = f_2$.

Видно, что с увеличением доли заряженных звеньев эффект диспропорционирования усиливается. Как показывает расчет, при уменьшении доли заряженных звеньев диспропорционирование исчезает.

Не менее интересен случай, когда сетки имеют разную долю заряженных звеньев при одинаковых прочих параметрах. На рис. 4 представлены зависимости линейных коэффициентов набухания α_i и параметров $\theta_{mi} = S_{mi}/N_{0i}f_i$ от $\lg(s_0a^3)$ для различных соотношений объемов сеток и растворителя $V_{out}/V_{01} = V_{out}/V_{02}$.

В зависимости от значения параметров V_{out}/V_{0i} можно наблюдать три различных варианта поведения сеток. При значении параметров $V_{out}/V_{01} = V_{out}/V_{02} = 40$ с повышением концентрации ПАВ во внешнем растворе – s_0 наблюдается первый вариант поведения сеток (кривая *4*): последовательное появление мицелл сначала в сетке с большим зарядом звеньев ($f_1 = 0, 10$), а затем и в обеих сетках одновременно.

С увеличением параметра V_{out}/V_{0i} поведение сеток изменяется. Так, при значении $V_{out}/V_{01} = V_{out}/V_{02} = 100$ для тех же сеток происходит некоторый переходный процесс (кривая *3*). Прежде всего он характеризуется появлением мицелл в сетке с меньшим зарядом. При дальнейшем увеличении концентрации s_0 количество ПАВ в мицеллах достигает некоторого максимального значения, а затем начинает убывать вплоть до нулевого значения, на котором и остается на некотором интервале, тогда как в сетке с боль-

шим зарядом мицеллы начинают появляться. Затем мицеллы вновь появляются в обеих сетках. Таким образом, наблюдается "перекачка" мицелл из одной сетки в другую с увеличением концентрации s_0.

При $V_{out}/V_{01} = V_{out}/V_{02} = 300$ для тех же сеток реализуется третий вариант поведения (кривая *2*, стрелками показаны скачки): мицеллообразование имеет место в менее заряженной сетке, затем количество ПАВ в мицеллах снижается скачком до некоторой ненулевой отметки, мицеллы все время присутствуют в сетке, и только потом мицеллообразование происходит в обеих сетках одновременно. Снова можно говорить о "перекачке" мицелл из одной сетки в другую, однако в данном случае до конца этот процесс не происходит.

Наконец, при $V_{out}/V_{01} = V_{out}/V_{02} = 1000$ также реализуется третий вариант поведения, однако с той лишь разницей, что мицеллы в менее заряженной сетке также появляются скачкообразно (кривая *1*, стрелками показаны скачки).

Следует заметить, что описанный эффект может возникать лишь при некоторых значениях параметров системы. Так, с повышением доли заряженных звеньев f_i все три режима набухания сеток сдвигаются в сторону меньших соотношений объемов. Например, при значениях $f_1 = 0.20$, $f_2 = 0.10$ и соотношении $V_{out}/V_{01} = V_{out}/V_{02} = 100$ в отличие от предыдущего случая реализуется уже третий режим набухания, а при $f_1 = 0.10$, $f_2 = 0.01$ и том же соотношении объемов, напротив, первый режим. Таким образом, чтобы в первом случае получить другие режимы набухания, необходимо сильно уменьшить объем системы, что не позволяют сделать большие доли заряженных звеньев, а как следствие, значительные размеры набухших сеток. Похожее ограничение не позволяет реализовать другие режимы набухания и для второго случая. Здесь необходимо сильно увеличить объем системы. Однако, когда этот объем слишком велик, сетки перестают взаимодействовать друг с другом и набухают независимо.

Благодаря такому поведению сеток возможно, например, изменяя долю заряженных звеньев одной из сеток, в значительной степени влиять на размеры другой сетки, на перераспределение ионов ПАВ между сетками, в частности, можно вызывать мицеллообразование. На рис. 5 пред-

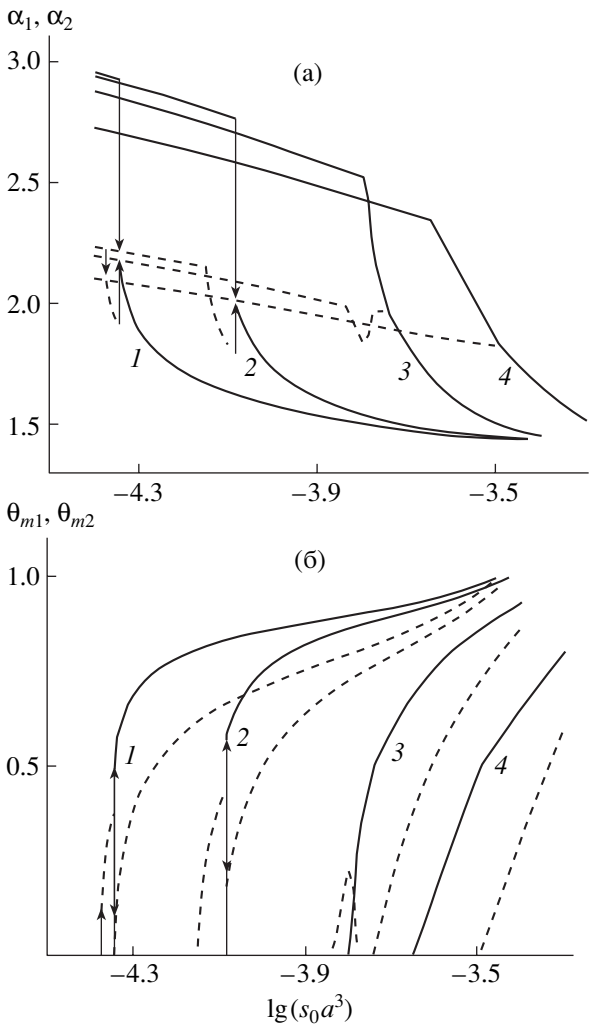


Рис. 4. Зависимости коэффициентов набухания α_1 (сплошные линии) и α_2 (штриховые) (а), а также параметров θ_{m1} (сплошные линии) и θ_{m2} (штриховые) (б) от $\lg(s_0a^3)$ для следующих заданных параметров системы: $\Phi_{01} = n_{01}a^3 = \Phi_{02} = 0.1$, $\tilde{f}_1 = \tilde{f}_2 = 4$, $m_1 = m_2 = 100$, $f_1 = 0.1$, $f_2 = 0.05$, $\tau_1 = \tau_2 = 0.4$, $\Delta F_1/T = \Delta F_2/T = 7$ и $V_{out}/V_{01} = V_{out}/V_{02} = 1000$ (*1*), 400 (*2*), 100 (*3*) и 40 (*4*).

ставлены линейные коэффициенты набухания α_i и параметры $\theta_{mi} = S_{mi}/N_{0i}f_i$ для случая, когда общая концентрация ПАВ в системе постоянна, доля заряженных звеньев одной из сеток также является фиксированной величиной, в то время как степень ионизации другой сетки меняется.

С изменением доли заряженных звеньев сетка проходит через последовательность состояний, характеризующихся различными сценариями набухания. Так, при значениях $f_1 = 0.01$–0.03 наблю-

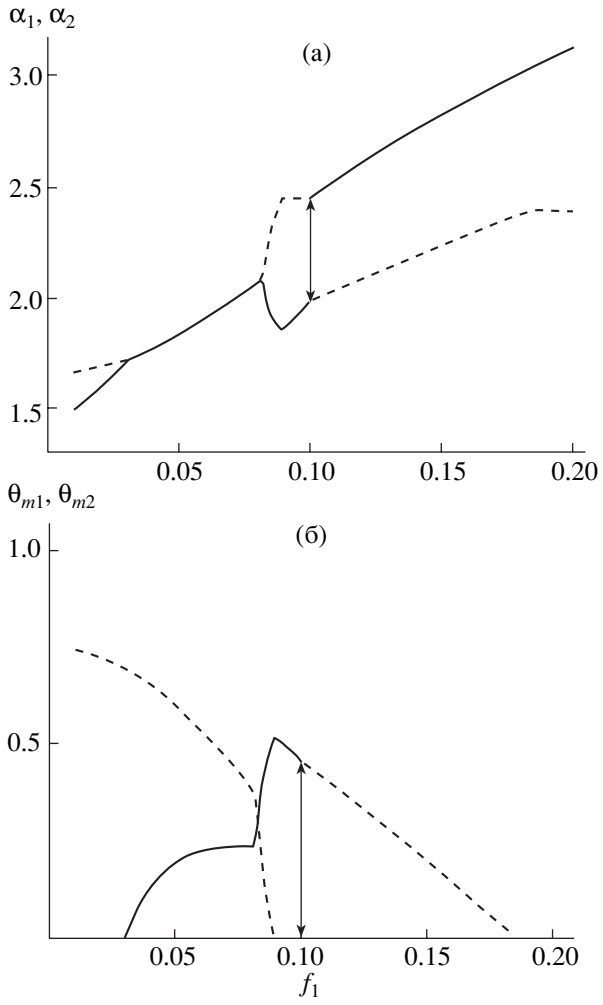


Рис. 5. Зависимости коэффициентов набухания α_1 (сплошные линии) и α_2 (штриховые) (а), а также параметров θ_{m1} (сплошные линии) и θ_{m2} (штриховые) (б) от f_1 для следующих заданных параметров системы: $\Phi_{01} = n_{01}a^3 = \Phi_{02} = 0.1$, $\tilde{f}_1 = \tilde{f}_2 = 4$, $m_1 = m_2 = 100$, $f_2 = 0.10$, $\tau_1 = \tau_2 = 0.4$, $\Delta F_1/T = \Delta F_2/T = 7$ и $V_{out}/V_{01} = V_{out}/V_{02} = 100$, $\lg(s_0a^3) = -3.7$.

дается первый сценарий набухания (рис. 5б). Далее, при значениях $f_1 = 0.03$–0.09 мицеллы присутствуют в обеих сетках. Значениям $f_1 = 0.03$–0.09 соответствует третий режим набухания, в менее заряженной первой сетке образуются мицеллы, тогда как в более заряженной второй сетке они пропадают, причем происходит это не скачкообразно, но довольно резко, что и порождает большую разницу в объемах первой и второй сеток. В случае одинаковых сеток возникает диспропорционирование. При дальнейшем увеличении f_1 осуществляется противоположный процесс, поскольку набухание все так же происходит в третьем режиме, но сетки поменялись местами, и теперь доля заряженных звеньев больше у первой сетки. Мицеллы должны образовываться в сетке с меньшей долей заряженных звеньев, следовательно, имеет место скачкообразный переход мицелл из первой сетки во вторую. Этот скачок наблюдается при переходе через точку, в которой $f_1 = f_2 = 0.1$ (рис. 5б). Такую зависимость также можно получить лишь в некотором интервале значений параметров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе теоретически исследовано набухание двух полиэлектролитных гелей, несущих на своих субцепях заряды одного знака, в растворе противоположно заряженного мицеллообразующего ПАВ.

Показано, что в такой системе может иметь место явление диспропорционирования, когда ионы ПАВ сорбируются одной из сеток, в которой вследствие этого происходит мицеллообразование, сопровождающееся ее коллапсом, в то время как другая сетка находится в набухшем состоянии. Явление диспропорционирования реализуется в случае конечного объема системы, когда есть недостаток ПАВ для образования эквимольного комплекса сразу с обеими сетками.

В результате того, что перераспределение ионов ПАВ между сетками и внешним растворителем зависит от параметров сеток, появляется возможность изменять долю ионов ПАВ, связанных одной из сеток, и ее степень набухания, варьируя параметры второй сетки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рябина В.Р., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 969.

2. *Стародубцев С.Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 12. С. 925.

3. *Василевская В.В., Крамаренко Е.Ю., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1062.

4. *Khokhlov A.R., Kramarenko E.Yu., Makhaeva E.E., Starodubtzev S.G.* // Makromol. Chem., Theory Simul. 1992. V. 1. № 3. P. 105.

5. *Khokhlov A.R., Kramarenko E.Yu., Makhaeva E.E., Starodubtzev S.G.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 18. P. 4779.

6. *Хандурина Ю.В., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 229.

7. *Бисенбаев А.К., Махаева Е.Е., Салецкий А.М., Стародубцев С.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 12. С. 92.

8. *Ле Тхи Минь Тхань, Махаева Е.Е., Стародубцев С.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 4. С. 408.

9. *Makhaeva E.E., Starodubtzev S.G.* // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1993. V. 14. № 2. P. 105.

10. *Machaeva E.E., Starodubtzev S.G.* // Polym. Bull. 1993. V. 30. № 3. P. 327.

11. *Хандурина Ю.В., Дембо А.Т., Рогачева В.Б., Зезин А.В., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. 1994. Т. 36. № 2. С. 235.

12. *Хандурина Ю.В., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. 1994. Т. 36. № 2. С. 241.

13. *Okuzaki H., Osada Y.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 2. P. 502.

14. *Okuzaki H., Osada Y.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 1. P. 380.

15. *Sasaki S., Fujimoto D., Maeda H.* // Polym. Gels Networks. 1995. V. 3. № 2. P. 145.

16. *Ле Минь Тхань, Махаева Е.Е., Стародубцев С.Г.* // Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, Астрономия. 1995. Т. 36. № 5. С. 47.

17. *Chu B., Yeh F., Sokolov E.L., Starodoubtsev S.G., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 24. P. 8447.

18. *Yeh F., Sokolov E.L., Khokhlov A.R., Chu B.* // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 28. P. 6615.

19. *Sokolov E.L., Yeh F., Khokhlov A.R., Chu B.* // Langmuir. 1996. V. 12. № 26. P. 6229.

20. *Dembo A.T., Yakunin A.N., Zaitsev V.S., Mironov A.V., Starodoubtsev S.G., Khokhlov A.R., Chu B.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1996. V. 34. № 17. P. 2893.

21. *Mironov A.V., Starodoubtsev S.G., Khokhlov A.R., Dembo A.T., Yakunin A.N.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 22. P. 7698.

22. *Филиппова О.Е., Махаева Е.Е., Стародубцев С.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 82.

23. *Philippova O.E., Starodoubtzev S.G.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1993. V. 31. № 11. P. 1471.

24. *Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1447.

25. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.

Interaction of Two Polyelectrolyte Gels in Solution of an Oppositely Charged Surfactant

D. V. Tararyshkin, E. Yu. Kramarenko, and A. R. Khokhlov

Faculty of Physics, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

e-mail: kram@polly.phys.msu.ru

Abstract—The behavior of two charged polymer networks in a solution of an oppositely charged surfactant was studied. It was shown that such a system (depending on preset parameters) can exist in different modes: without micelles in both networks, with micelles in one of the network, and with micelles in both networks. The dependences of network dimensions and ion concentrations inside the networks on the surfactant concentration in the solution, the fraction of charged units in one of the networks, and the relative size of the system were obtained. It is possible to affect the state of one network by varying the parameters (e.g., the proportion of charged units) of the other network. Different network swelling scenarios depending on the relative size of the system and the fraction of charged network units were revealed.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 10, с. 1838–1858

ТЕОРИЯ

УДК 541.64:539.2

ТЕОРИЯ ОРИЕНТАЦИОННОЙ РЕЛАКСАЦИИ ОТДЕЛЬНЫХ ВЫДЕЛЕННЫХ ЗВЕНЬЕВ В ДЕНДРИМЕРЕ[1]

© 2007 г. Ю. Я. Готлиб*, Д. А. Маркелов*, **

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

**Санкт-Петербургский государственный университет. Физический факультет
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

Поступила в редакцию 16.10.2006 г.
Принята в печать 17.04.2007 г.

Развита теория ориентационных релаксационных свойств отдельных выделенных сегментов в дендримерной макромолекуле в зависимости от числа поколений и положения выделенного сегмента в дендримере. Рассчитаны временны́е зависимости дипольного момента после выключения электрического поля и частотные зависимости диэлектрической проницаемости для выделенного сегмента, которые определяются автокорреляционной функцией средней проекции отдельного элемента P_1. Рассмотрены диэлектрические свойства дендримера при случайном распределении дипольных моментов (например, вследствие сорбции полярных групп растворителя на макромолекуле). Исследованы временны́е и частотные зависимости автокорреляционной функции для среднего квадрата проекции отдельного элемента P_2, проявляющиеся в ряде экспериментальных методов (ЯМР, поляризованной люминесценции, двулучепреломлении и других). Построенная теория находится в качественном согласии с результатами компьютерного моделирования, в которых рассматривалась автокорреляционная функция P_1 для дендримерной макромолекулы, и с имеющимися экспериментальными данными по зависимости ориентационной подвижности для краевых сегментов от числа поколений.

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени широко развиты теоретические исследования, посвященные динамическим свойствам дендримерных систем [1–10], представляющие интерес в связи с их физическими свойствами и практическим применением.

Был получен и исследован релаксационный спектр дендримерных систем различных типов [1–7]. В работах [1–4] рассмотрена бесконечная древовидная сетка с произвольной функциональностью узла. Релаксационный спектр конечной древовидной сетки (дендримера) с трифункциональными узлами получен в работе Cai и Chen [5].

В работах [6, 7] исследован релаксационный спектр конечной дендримерной макромолекулы с произвольной функциональностью узлов как для дендримера, состоящего из гауссовых субцепей [6], так и для дендримера, состоящего из жестких стержнеобразных элементов [7]. В работе [6] был получен и детально исследован релаксационный спектр дендримерной макромолекулы при учете и внешнего трения об эффективную среду, и внутреннего трения сегмента. Было установлено, что релаксационный спектр дендримерной макромолекулы делится на две основные области – внутренний и пульсационный спектры.

Внутренний спектр содержит времена релаксации τ_l, которые ограничены предельными значениями

$$\tau_{max}^{int} = \frac{\tau_0}{F\left(1 - 2\frac{\sqrt{F-1}}{F}\right)} \quad (1)$$

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32332), Федеральной целевой программы "Интеграция", Отделения химии и наук о материалах РАН "Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений" и фонда INTAS (грант 05-1000004-47).

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

$$\tau_{\min}^{\text{int}} = \frac{\tau_0}{F\left(1 + 2\frac{\sqrt{F-1}}{F}\right)} \quad (2)$$

Времена релаксации внутреннего спектра τ_l представляются в форме

$$\tau_l = \frac{\tau_0}{F\left(1 - 2\frac{\sqrt{F-1}}{F}\cos(\varphi_l)\right)}, \quad (3)$$

где τ_0 – характерное время релаксации сегмента, F – функциональность узлов дендримеров, φ_l – сдвиг фаз между смещениями подвижных элементов для нормальной моды, соответствующей l-му времени релаксации. Времена релаксации внутреннего спектра практически не зависят от числа поколений дендримера [6].

Времена релаксации пульсационного спектра определяют пульсационные движения дендримера или его частей (субветвей) относительно неподвижного центрального узла (либо неподвижного начального узла пульсирующей субветви) и имеют вид

$$\tau_{l'}^{*} = \tau_0 \frac{(F-1)^{l'+1}}{(F-2)^2} \quad (4)$$

(l' – число поколений в пульсирующей субветви). При $l' = n$ τ_n^* – максимальное время релаксации, соответствующее пульсации ветвей дендримера относительно неподвижного центрального узла. Ширина пульсационного спектра увеличивается как с ростом числа поколений, так и при возрастании функциональности узлов [6].

В работе [7], в которой узлы ветвления в дендримере соединялись жесткими стержнями, было показано, что релаксационные спектры для различных динамических моделей элементов дендримера (гауссовых субцепей и жестких стержней) не имеют существенных различий, а максимальные времена релаксации при одинаковых значениях длины стержня и средних размеров субцепи близки. Расчет динамической модели дендримера из жестких стержней затруднен сложным математическим аппаратом, однако релаксационные свойства оказываются аналогичными получаемым в модели гауссовых субцепей при соответствующих параметрах. Эти обстоятельства дают основание для использования более простой модели гауссовых субцепей при изучении динамических свойств дендримера.

В работах [8, 9] были исследованы временны́е и частотные зависимости динамического модуля и характеристической вязкости для дендримерных систем. В работе [8] рассматривались как динамический модуль, так и смещение выделенного узла под действием внешней силы для дендримера с трифункциональными узлами. В работе [9] рассчитаны динамический модуль и статическая вязкость регулярной ячеистой сетки с включенными дендримерными блоками.

В работе авторов [10] построена теория диэлектрических свойств дендримерных систем с регулярным распределением полярных групп двух типов: дендримеры, в которых все сегменты во всех поколениях имеют полярные группы при одинаковой ориентации дипольных моментов вдоль сегмента, и дендримеры с полярными сегментами только в последнем поколении. Исследованы частотные зависимости диэлектрической проницаемости и временны́е зависимости дипольного момента при выключении электрического поля при различных значениях числа поколений, функциональности узлов и функциональности центрального узла.

В настоящей работе рассматривается релаксация дипольного момента дендримера, содержащего только выделенный полярный сегмент, после выключения внешнего поля (рис. 1). Находится автокорреляционная функция средней проекции этого сегмента $P_1(t)$. Усреднение дипольного момента по положению полярного элемента позволяет также изучить релаксацию дипольного момента дендримера при случайном распределении диполей, оно может осуществляться при сорбции полярных групп растворителя сегментами дендримера. Исследована автокорреляционная функция для среднего квадрата проекции выделенного элемента $P_2(t)$. Расчет произведен на основе результатов работ [11–18], которые устанавливают связь между величинами $P_1(t)$ и $P_2(t)$. Временны́е и частотные зависимости

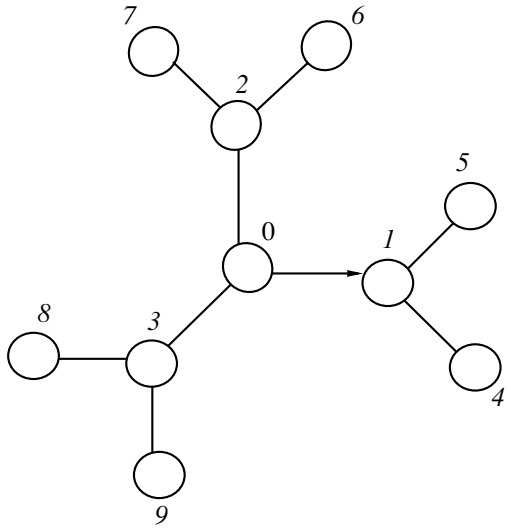


Рис. 1. Схема равновесного положения узлов дендримера, содержащего полярный сегмент в первом поколении, с числом поколений $n = 2$. Цифрами обозначены номера узлов дендримера.

автокорреляционной функции для среднего квадрата проекции отдельного элемента P_2 могут быть использованы в дальнейшем для построения теории ЯМР, поляризованной люминесценции, двулучепреломлении и т.д.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДЕНДРИМЕРНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ

В настоящей работе будет рассмотрена динамика дендримера с трифункциональными узлами ($F = 3$). Разработанный метод применим также и для других возможных больших значений функциональности узлов дендримера.

Предполагается, что в макромолекуле дендримера, состоящей из n поколений ($n = 2, 3, 4, 5, 6$), все узлы (в том числе и центральный узел) имеют одинаковую функциональность, равную трем. Макромолекула содержит один выделенный полярный сегмент, который находится в различных поколениях дендримера. Дипольный момент полярного сегмента, соединяющего узлы ветвления, может быть представлен как система двух зарядов, находящихся на его концах – $\pm e$. Это дает возможность рассматривать не выделенный диполь, а пару точечных зарядов в узлах ветвления, на которые действует внешнее электрическое поле [10], что упрощает методику расчета.

Использована динамическая модель дендримера, состоящего из гауссовых субцепей [1–9]. В такой модели узлы ветвления связаны гауссовыми субцепями, характеризующимися эффективной константой упругости K, а трение об окружающую среду пропорционально скорости узла дендримера и задается коэффициентом трения ζ.

Уравнение движения для модели гауссовых субцепей в проекции на ось x имеет вид

$$\frac{dU}{dx_i} + \frac{dR}{d\dot{x}_i} = 0 \tag{5}$$

Здесь U – потенциальная энергия, которая для дендримерной системы, содержащей дипольные группы, во внешнем электрическом поле выражается формулой

$$U = \sum_i \left(\left[\frac{K}{2} \sum_k (x_i - x_k)^2 \right] - \mathbf{E}_0 \sum_k \mu_{ik} \right) = \\ = \sum_i \left(\left[K \left(\sum_k U_{ik} x_i x_k + U_{ii} x_i^2 \right) \right] - \mathbf{E}_0 \sum_k \mu_{ik} \right), \tag{6}$$

индекс k соответствует номерам узлов, соединенных с i-м узлом; U_{ik} и U_{ii} – элементы матрицы коэффициентов упругой потенциальной энергии; μ_{ik} – дипольный момент элемента, находящегося между узлами с номерами k и i. Величина $\mu_{ik} = (e(x_i - x_k))$, если элемент имеет дипольную группу, и $\mu_{ik} = 0$, если элемент дипольного момента не содержит; x_i и x_k – координаты i-го и k-го узла соответственно. Диссипативная функция в проекции на ось x представляется в виде

$$R = \sum_i \frac{\zeta}{2} \dot{x}_i \tag{7}$$

В случае дендримерной макромолекулы с трифункциональными узлами система уравнений (5) преобразуется к форме:

$$\zeta \dot{x}_0(t) + K[3x_0(t) - x_1(t) - x_2(t) - x_3(t)] - \mathbf{E}e_0 = 0 \tag{8}$$

(для центрального узла)

$$\zeta \dot{x}_i(t) + K[3x_i(t) - x_{i'}(t) - x_{i''_1}(t) - x_{i''_2}(t)] - \mathbf{E}e_i = 0 \tag{9}$$

(для некраевых узлов)

$$\zeta\dot{x}_i(t) + K[x_i(t) - x_{i'}(t)] - \mathbf{E}e_i = 0 \quad (10)$$

(для краевых узлов),

где x_0 – положение центрального узла, x_1, x_2 и x_3 – положения узлов первого поколения, i' – номер узла, соединенного с i-м узлом из меньшего поколения, i_1'' и i_2'' – номера узлов, соединенных с i-м узлом из большего поколения. Система уравнений (8)–(10) может быть представлена через матрицу связности **A**:

$$\zeta\dot{x}_i(t) + K\mathbf{A}_{il}x_l(t) + \mathbf{E}e_i = 0 \quad (11)$$

(A_{il} – элемент матрицы связности **A** [8–10]). Матрица связности **A** описывает топологию полимерной системы и выражается через матрицу потенциальной энергии **U**. Диагональные элементы $A_{ii} = 2U_{ii}/K$ равны числу цепей, исходящих из i-го узла; недиагональные элементы $A_{il} = U_{il}/K$ равны (–1), если i-й и l-й узлы соединены, остальные – равны нулю. В случае дендримера с трифункциональными узлами $A_{ii} = 3$ для всех узлов кроме крайних, а для крайних узлов $A_{ii} = 1$.

Наиболее просто получить временну́ю зависимость релаксации дипольного момента дендримера после выключения возбуждающего внешнего электрического поля. К моменту времени $t = 0$ в дендримерной макромолекуле под воздействием внешнего электрического поля, действующего от $t = -\infty$ до $t = 0$, устанавливается равновесие, причем в макромолекуле возникает средний равновесный дипольный момент, определяемый дипольным моментом выделенного сегмента с полярной группой. Предполагается, что напряженность поля $\mathbf{E}_0$ направлена вдоль оси x (т.е. $\mathbf{E}_0 = (E_0, 0, 0)$). Поскольку для дендримерной системы используется модель гауссовых субцепей, под действием внешнего электрического поля, направленного вдоль x, изменяется только x-компонента вектора положения узлов.

Таким образом, в случае равновесного начального состояния системы уравнение (11) для i-го узла при $t = 0$ записывается в виде

$$KA_{il}x_l(0) = E_0e_i \quad (12)$$

В рассматриваемой модели при одиночном выделенном диполе в системе заряд имеют только два узла, соединенные между собой полярным сегментом, поэтому для удобства вводятся специальные обозначения узлов. Узел, соединенный с полярным сегментом и принадлежащий к поколению с большим номером, обозначается $L^+(j)$, а узел, принадлежащий к поколению с меньшим номером – $L^-(j-1)$, где j – номер поколения узла $L^+(j)$. Тогда система уравнений (8)–(10) преобразуется к форме

$$KA_{il}x_l(0) = 0 \quad (13)$$

$$KA_{L^+(j)l}x_l(0) = E_0e \quad (14)$$

$$KA_{L^-(j-1)l}x_l(0) = -E_0e \quad (15)$$

Здесь $l = 0, \ldots N$, а i пробегает все значения кроме $L^+(j)$ и $L^-(j-1)$.

При решении системы уравнений (13)–(15) вычисляются положения узлов в начальный момент времени $x_i(0)$ (подробнее см. в Приложении Б).

После выключения электрического поля уравнение движения для i-го узла (11) в момент времени $t > 0$ принимает вид

$$\zeta\dot{x}_i(t) + KA_{il}x_l(t) = 0, \quad (16)$$

так как $\mathbf{E}_0(t > 0) = 0$.

Из уравнения (16) находится смещение i-го узла в l-й моде v_{il} (i – номер узла дендримерной системы, l – номер нормальной моды),

$$v_{il}(t) = v_{il}(0)\exp(-t/\tau_l), \quad (17)$$

где τ_l – время релаксации l-й нормальной моды, $v_{il}(0)$ – смещение i-го узла в l-й моде в начальный момент времени. Нормальные моды дендримерной системы были получены в работах [6, 10], но вследствие большой степени вырождения времен релаксации (из-за центральной симметрии дендримера) и особенностей решения системы уравнений (16) нормальные моды не были ортогональны, т.е. не удовлетворяли требованию

$$\sum_i v_{il}v_{ik} = \delta_{lk} \quad (18)$$

Здесь $\delta_{kl} = 0$ при $k \neq l$ и $\delta_{kl} = 1$ при $k = l$. Для определения релаксационных свойств отдельного сегмента потребуется ортогональный набор нор-

мальных мод, отвечающий условию (18). Поэтому в настоящей работе предложена универсальная процедура выбора нормальных мод для дендримерных систем различной структуры. Подробно процедура набора ортогональных нормальных мод описана в Приложении В.

Координата i-го узла дендримера выражается через нормальные моды:

$$x_i(t) = \sum_l c_l v_{il}(t) = \sum_l c_l v_{il}(0)\exp(-t/\tau_l), \quad (19)$$

где c_l – вклад в движение дендримерной системы l-й моды, зависящий от положения узлов дендримерной системы в начальный момент времени.

Использование значений $x_i(0)$, найденных из выражений (13)–(15), свойства ортогональности нормальных мод (18) и формулы (19) позволяют вычислить c_l

$$c_l = \sum_i v_{il}(0)x_i(0) \quad (20)$$

(i – номер узла, l – номер нормальной моды). Таким образом, однозначно определяются координаты узлов дендримерной системы после выключения электрического поля (19).

Дипольный момент представляется выражением

$$M(t) = \sum_i e_i x_i(t), \quad (21)$$

где e_i – заряд i-го элемента, $x_i(t)$ – координата i-го элемента. Учитывая, что только $e_{L^+(j)} = e$ и $e_{L^-(j-1)} = -e$ не равны нулю, и используя (19), дипольный момент дендримерной системы (21) для дендримера с одним полярным сегментом в j-м поколении можно представить в виде

$$M_j(t) = e\left(\sum_l c_l v_{L^+(j)l}(0)\exp(-t/\tau_l) - \sum_l c_l v_{L^-(j-1)l}(0)\exp(-t/\tau_l)\right) \quad (22)$$

Для любого выделенного сегмента из j-го поколения величина $M_j(t)$ та же самая вследствие симметричного строения дендримера относительно центра.

Дипольный момент, усредненный по положению полярного сегмента в различных поколениях, что соответствует случайному распределению ориентаций сегментов в дендримере, выражается формулой

$$\langle M(t)\rangle = \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{n} N_j M_j(t) \quad (23)$$

Здесь N – общее число узлов в дендримере, N_j – число узлов в j-м поколении, n – число поколений в дендримере. Из выражений (22) и (23) вычисляется дипольный момент, усредненный по положению выделенного сегмента в дендримере, $\langle M(t)\rangle$:

$$\langle M(t)\rangle = \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{n} N_j\left(\sum_l c_l v_{L^+(j)l}(0)\exp(-t/\tau_l) - \sum_l c_l v_{L^-(j-1)l}(0)\exp(-t/\tau_l)\right) \quad (24)$$

Частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости $\hat{\varepsilon}(\omega)$ находятся в случае линейных релаксационных процессов из временны́х зависимостей дипольного момента $M_j(t)$. Величина $\hat{\varepsilon}(\omega)$ как функция частоты ω для полярных макромолекул в неполярной окружающей среде может быть представлена в следующем виде [16]:

$$\hat{\varepsilon}_j(\omega) - \hat{\varepsilon}_j(\infty) = \frac{4\pi}{E_0}\sum_l \frac{m_{lj}(0)}{1 + i\omega\tau_l}, \quad (25)$$

где

$$m_{lj}(0) = c_l v_{L^+(j)l}(0)\exp(-t/\tau_l) - c_l v_{L^-(j)l}(0)\exp(-t/\tau_l)$$

– вклад в дипольный момент l-й моды при $t = 0$ с полярным сегментом в j-м поколении.

Значение $\Delta\hat{\varepsilon}$ получается из выражения (25) при $\omega = 0$:

$$\Delta\hat{\varepsilon} = \hat{\varepsilon}(0) - \hat{\varepsilon}(\infty) = 4\pi M(0)/E_0 \quad (26)$$

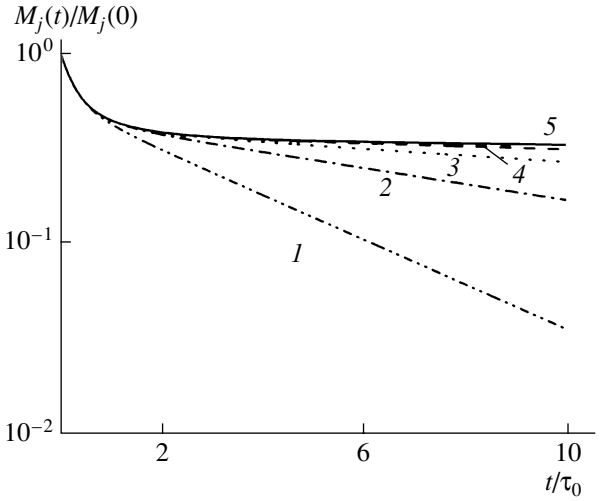


Рис. 2. Временна́я зависимость дипольного момента дендримера с полярным сегментом в первом поколении ($j = 1$) при $n = 2$ (*1*), 3 (*2*), 4 (*3*), 5 (*4*) и 6 (*5*).

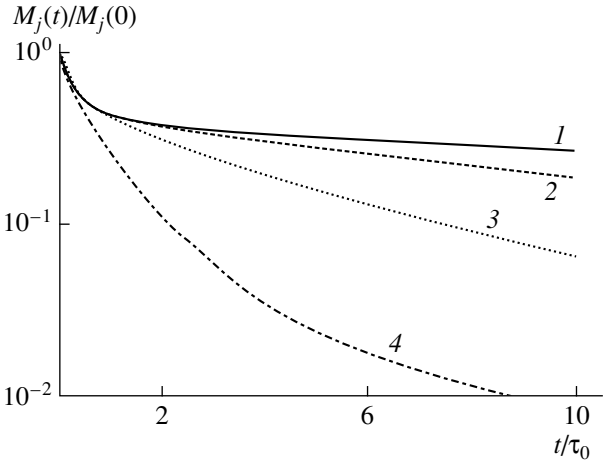


Рис. 3. Временна́я зависимость дипольного момента для дендримера с $n = 4$ при различном номере поколения, в котором находится полярный выделенный сегмент j. Величина $j = 1$ (*1*), 2 (*2*), 3 (*3*) и 4 (*4*).

Из уравнений (25), (26) получаются значения вещественной $\varepsilon'(\omega)$ и мнимой частей $\varepsilon''(\omega)$ диэлектрической проницаемости для выделенного элемента:

$$\varepsilon_j'(\omega) = \frac{\mathrm{Re}\,\hat{\varepsilon}_j(\omega)}{\Delta\hat{\varepsilon}(\omega)} = \frac{1}{M(0)}\sum_l \frac{m_{lj}(0)}{(\omega\tau_l)^2 + 1} \qquad (27)$$

$$\varepsilon_j''(\omega) = \frac{\mathrm{Im}\,\hat{\varepsilon}_j(\omega)}{\Delta\hat{\varepsilon}(\omega)} = \frac{1}{M(0)}\sum_l \frac{m_{lj}(0)(\omega\tau_l)}{(\omega\tau_l)^2 + 1} \qquad (28)$$

Значения вещественной и мнимой части диэлектрической проницаемости, усредненные по положению выделенного сегмента, приводятся в форме

$$\langle\varepsilon'(\omega)\rangle = \frac{1}{M(0)}\sum_{j=1}^{n} N_j \sum_l \frac{m_{lj}(0)}{(\omega\tau_l)^2 + 1} \qquad (29)$$

$$\langle\varepsilon''(\omega)\rangle = \frac{1}{M(0)}\sum_{j=1}^{n} N_j \sum_l \frac{m_{lj}(0)(\omega\tau_l)}{(\omega\tau_l)^2 + 1} \qquad (30)$$

Используя аналитические и численные методы расчета (аналогичные примененным в работе [10]), исследованы временны́е зависимости дипольного момента (22), частотные зависимости вещественной части диэлектрической проницаемости (27), а также фактора диэлектрических потерь (28) при различном положении полярного сегмента и при разном числе поколений в дендримере. Также были рассмотрены величины, усредненные по положению полярного сегмента при различном числе поколений в дендримере (24), (29), (30), что отвечает случайному ориентационному распределению полярных групп в дендримерной макромолекуле.

ВРЕМЕННА́Я ЗАВИСИМОСТЬ ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА ПОСЛЕ ВЫКЛЮЧЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Использование соотношений (22) и (24) позволяет получить временны́е зависимости дипольного момента макромолекулы после выключения электрического поля как для дендримера, содержащего только один полярный сегмент $M_j(t)$, так и для дендримера со случайным распределением дипольных моментов во всех сегментах $\langle M(t)\rangle$. Расчеты показывают, что временна́я зависимость $M_j(t)$ в области малых времен практически не зависит от числа поколений в дендримере n и от положения полярного сегмента в дендримере j (рис. 2, 3), потому что в этой области времен основной вклад дает внутренний спектр, который при $n > 2$ слабо зависит от числа поколений в дендримере, что было показано в работе [6].

В области больших времен $M_j(t)$ определяется вкладом пульсационного спектра [6]. Увеличение $M_j(t)$ с числом поколений n в области больших

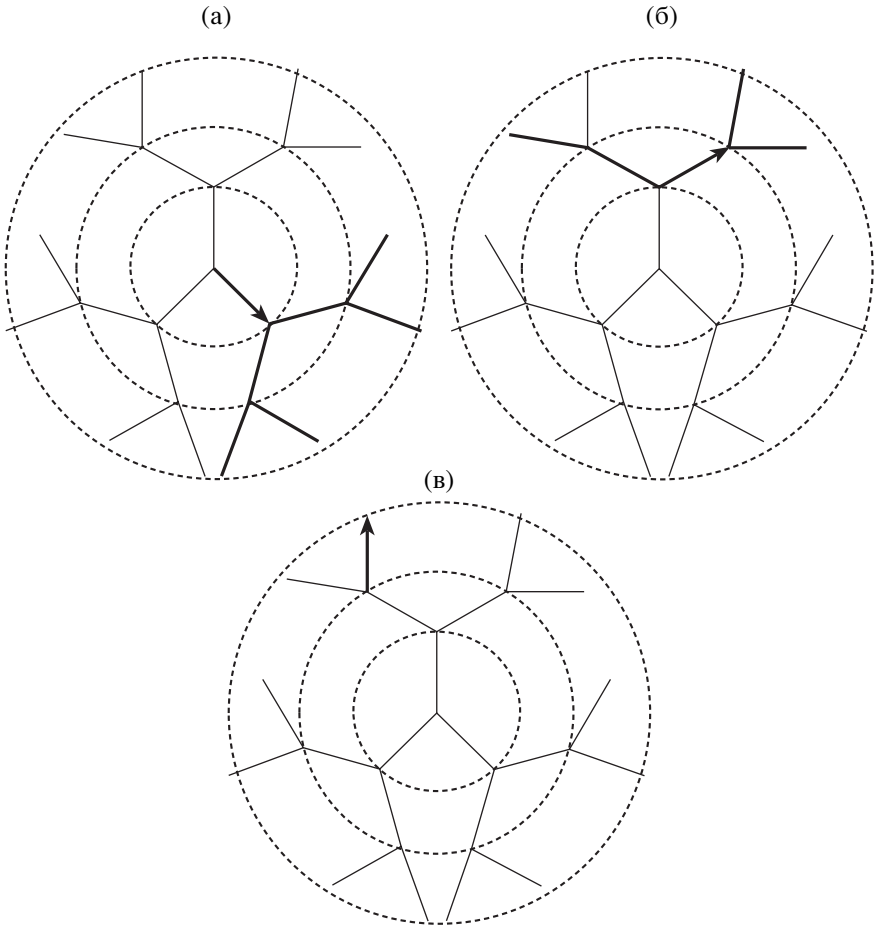


Рис. 4. Схема дендримера, состоящего из трех поколений $n = 3$ (поколения выделены штрихованными линиями), с полярными сегментом в различных поколениях и выделенной субветью, которая начинается с полярного сегмента. Полярный сегмент обозначен стрелкой; выделенная субветвь – жирными линиями. а – $j = 1$, $m = 3$; б – $j = 2$, $m = 2$; в – $j = 3$, $m = 1$, где j – номер поколения, в котором находится выделенный сегмент, m – число поколений в выделенной субветви.

времен вызвано ростом времен релаксации пульсационного спектра с возрастанием n. Характерным временем релаксации в данной области является максимальное время релаксации субветви, которая начинается с выделенного полярного сегмента (рис. 4, выделенная субветвь). При уменьшении номера поколения, в котором находится полярный сегмент j (т.е. при увеличении числа поколений в выделенной субветви), величина $M_j(t)$ растет в области больших времен (рис. 3).

Если полярный сегмент находится в последнем поколении ($j = n$), спад дипольного момента со временем определяется временем релаксации краевого сегмента τ_0 и временами релаксации внутреннего спектра, которые практически не зависят от числа поколений в дендримере (рис. 5).

Усредненная по положению полярного сегмента временна́я зависимость дипольного момента дендримера (24), соответствующая случайной ориентации диполей во всех сегментах, слабо меняется с увеличением числа поколений n (рис. 6). Основной вклад в $\langle M(t)\rangle$ дают время релаксации краевого сегмента τ_0 и времена релаксации внутреннего спектра:

$$(S_{int} + S_{end})/S_{tot} \geq (3/4), \qquad (31)$$

где S_{tot} – общее число нормальных мод, равное общему числу узлов в дендримере N, S_{end} – число нормальных мод с временем релаксации краевого сегмента, S_{int} – число нормальных мод с времена-

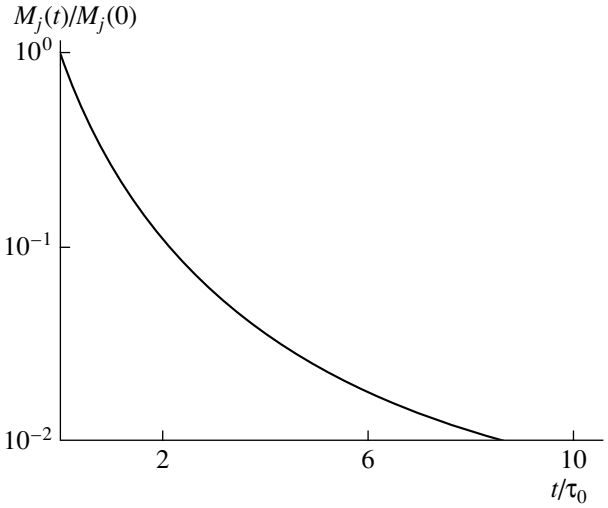


Рис. 5. Временна́я зависимость дипольного момента дендримера с полярным сегментом в последнем поколении $j = n$ при $n = 3$, 4, 5 и 6.

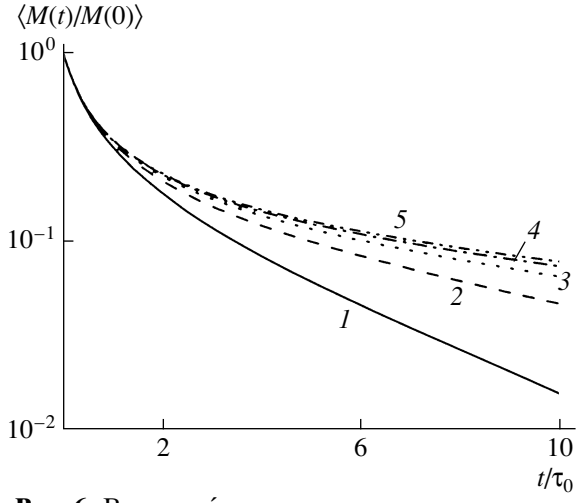


Рис. 6. Временна́я зависимость дипольного момента дендримера со случайной ориентацией полярных групп в сегментах при $n = 2$ (*1*), 3 (*2*), 4 (*3*), 5 (*4*) и 6 (*5*).

ми релаксации внутреннего спектра. Эти вклады слабо зависят от числа поколений в дендримере n. Более детальная взаимосвязь релаксационного спектра и ориентационных свойств отдельного сегмента в дендримере проявляется в частотной зависимости фактора диэлектрических потерь $\varepsilon_j''(\omega)$, которая рассматривается ниже.

ЧАСТОТНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

Частотные зависимости вещественной части диэлектрической проницаемости и фактора диэлектрических потерь рассчитываются с помощью соотношений (27) и (28).

Фактор диэлектрических потерь $\varepsilon_j''(\omega)$ при разном числе поколений n и номере поколения полярного сегмента j в дендримере характеризуется двумя максимумами (рис. 7). В области больших частот максимум $\varepsilon_j''(\omega_2)$ отвечает вкладу внутреннего спектра, поэтому положение максимума практически не изменяется при различных значениях n и j. Частота $\omega_2 = 1/\tau_2$, соответствующая максимуму, близка к значению половины суммы максимального и минимального (формулы (1) и (2) соответственно) обратных времен релаксации внутреннего спектра дендримера

$$\frac{1}{\tau_2} \approx \frac{1}{2}\left[\frac{1}{\tau_{\max}^{\text{int}}} + \frac{1}{\tau_{\min}^{\text{int}}}\right] \qquad (32)$$

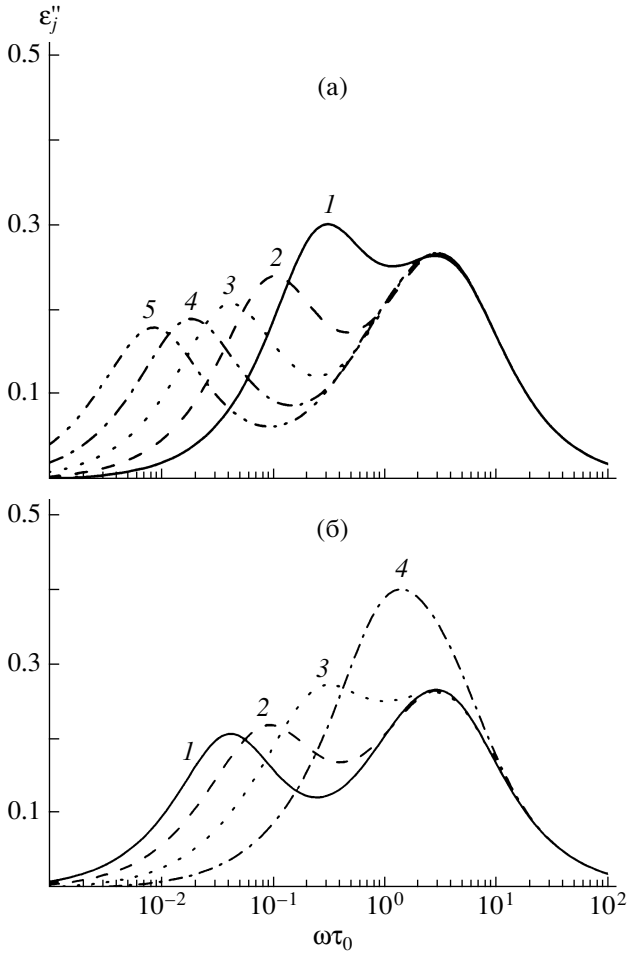


Рис. 7. Частотная зависимость фактора диэлектрических потерь дендримера с одним выделенным полярным сегментом при различном числе поколений n (j = const) (а) и номере поколения, в котором находится выделенный сегмент j (n = = const) (б). а: $j = 1$, $n = 2$ (*1*), 3 (*2*), 4 (*3*), 5 (*4*) и 6 (*5*); б: $n = 4$, $j = 2$ (*1*), 3 (*2*), 4 (*3*) и 5 (*4*).

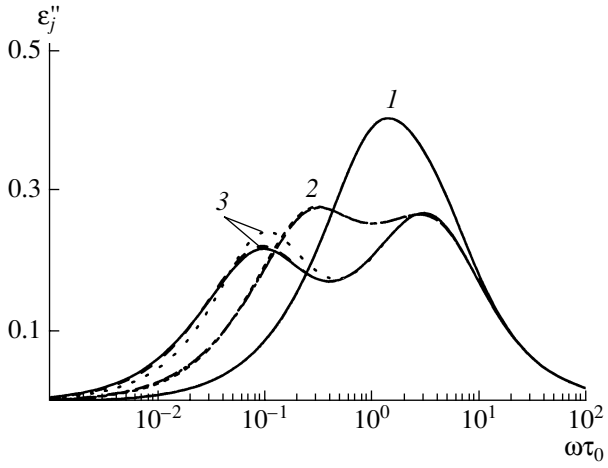


Рис. 8. Частотная зависимость фактора диэлектрических потерь дендримера при различном числе поколений в выделенной субветви, которая начинается с полярного сегмента $m = (n - j)$, где n – число поколений в дендримере, j – номер поколения, в котором находится выделенный сегмент, m – число поколений в выделенной субветви: *1* – $n = j$, $n = 2, 3, 4, 5, 6$, $m = 1$; *2* – $n = j - 1$, $n = 3, 4, 5, 6$, $m = 2$; *3* – $n = j - 2$, $n = 4, 5, 6$, $m = 3$.

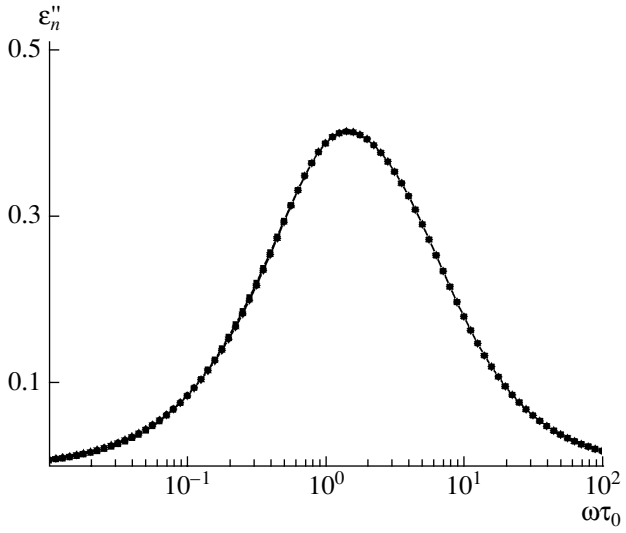


Рис. 9. Частотная зависимость фактора диэлектрических потерь дендримера с полярной группой в последнем ($n = j$) поколении при $n = 3$, 4, 5 и 6.

Из выражений (1), (2) и (32) при $F = 3$ следует соотношение

$$1/\tau_2 = (3/\tau_0), \qquad (33)$$

где $\tau_0 = \zeta/K$ – характерное время релаксации отдельного сегмента.

Максимум в области низких частот $\varepsilon_j''(\omega_1)$ определяется вкладом пульсационного спектра. Основной вклад в этой области дает время релаксации τ_1, соответствующее максимальному времени релаксации выделенной субветви, которая начинается с полярного сегмента τ_{max}^{sub}

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_{max}^{sub}} \qquad (34)$$

Как было показано в работе [6], обратные значения максимального времени релаксации субветви, состоящей из $m = n - j + 1$ поколений, равны

$$\frac{1}{\tau_{max}^{sub}(m)} \approx \frac{2^{-m}}{\tau_0} \quad \text{при} \quad m > 2 \qquad (35)$$

$$\frac{1}{\tau_{max}^{sub}(2)} = (2 - \sqrt{3})/\tau_0 \quad \text{при} \quad m = 2 \qquad (36)$$

$$\frac{1}{\tau_{max}^{sub}(1)} = 1/\tau_0 \quad \text{при} \quad m = 1 \qquad (37)$$

Обратные времена релаксации (35)–(37) соответствуют значениям частот $\omega_1 = 1/\tau_1$, на которых $\varepsilon_j''(\omega)$ достигает максимума в области низких частот (рис. 8).

Таким образом, положение максимумов частотной зависимости фактора диэлектрических потерь в основном зависит от удаленности полярного сегмента от узлов краевого поколения $m = n - j + 1$ (т.е. от числа поколений выделенной субветви).

Когда полярный сегмент находится в последнем поколении (т.е. выделенная субветвь состоит из одного поколения ($m = 1$)), наблюдается один максимум (рис. 9). Значение частоты ω_{max}, при которой $\varepsilon_j''(\omega)$ максимальна, равно

$$\omega_{max} \approx 1.44/\tau_0 \qquad (38)$$

и не зависит от числа поколений в дендримере. Это вызвано тем, что разница между характерными временами τ_1 и τ_2 становится малой, максимум

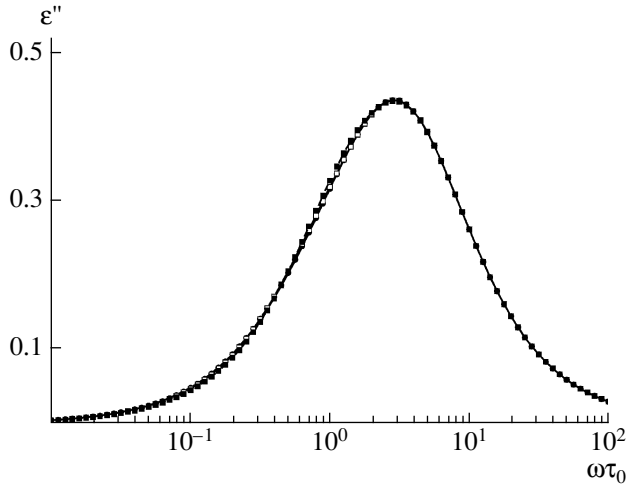


Рис. 10. Частотная зависимость фактора диэлектрических потерь дендримера с полярными группами во всех сегментах последнего поколения при n = 3, 4, 5 и 6.

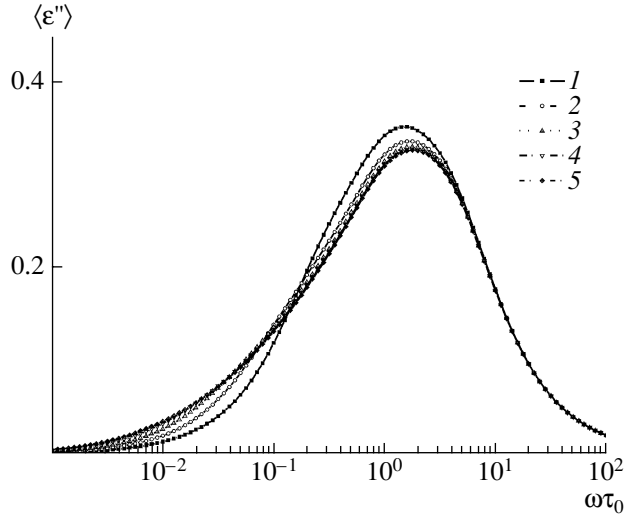


Рис. 11. Частотная зависимость фактора диэлектрических потерь дендримера со случайной ориентацией полярных групп при n = 2 (*1*), 3 (*2*), 4 (*3*), 5 (*4*) и 6 (*5*).

определяется наложением вкладов этих времен и выражается формулой

$$\omega_{max} \approx \left(\frac{g_1}{\tau_1} + \frac{g_2}{\tau_2}\right), \qquad (39)$$

где g_1 и g_2 – относительный вес каждого характерного времени релаксации. Из условия нормировки $g_1 + g_2 = 1$ и соотношений (32), (37)–(39) следует $g_1 \approx 0.78$, $g_2 \approx 0.22$.

В случае, когда все сегменты дендримера последнего поколения полярные с одинаковой ориентацией диполей в сегменте, в частотной зависимости фактора диэлектрических потерь также наблюдается один максимум (рис. 10, работа [10]), а частота, на которой достигается максимум, в ~2 раза больше, чем ω_{max} (выражение (39)). Различие положения максимумов вызвано тем, что при симметричном расположении полярных групп в дендримере (когда все краевые сегменты содержат полярные группы) нормальные моды с максимальным временем релаксации субветви τ_1 не возмущаются [10], и основной вклад дает характерное время релаксации внутреннего спектра τ_2 (т.е. в соотношении (39) $g_1 \approx 0$ и $g_2 \approx 1$).

При случайном распределении полярных сегментов дендримера на частотной зависимости фактора диэлектрических потерь наблюдается один широкий максимум (рис. 11). Как было показано в работах [20, 21], диэлектрические свойства макромолекулы для вязкоупругой модели при таком распределении полярных групп определяются суммой по временам релаксации всех нормальных мод с равным весом

$$\langle \varepsilon''(\omega) \rangle \sim \sum_l \frac{(\omega\tau_l)}{(\omega\tau_l)^2 + 1}$$

Поскольку общее число нормальных мод с временами релаксации внутреннего спектра и временем релаксации краевого сегмента велико (выражение (31)), для дендримерной макромолекулы положение максимума $\langle \varepsilon''(\omega) \rangle$ в основном определяется вкладами времени релаксации краевого сегмента τ_0 и временами релаксации внутреннего спектра, которые слабо зависят от числа поколений в дендримере n (рис. 11). С увеличением n происходит небольшой рост ширины максимума, что вызвано увеличением максимального времени релаксации дендримера (см. уравнение (4) при $l' = n$) при возрастании n. Однако вклад этого времени мал.

Диэлектрические свойства дендримера со случайным распределением полярных групп отличаются от диэлектрических свойств дендримера с одинаковой ориентацией всех полярных групп вдоль сегмента, содержащихся во всех сегментах (регулярное распределение полярных групп). При регулярном распределении полярных групп диэлектрические свойства дендримера определя-

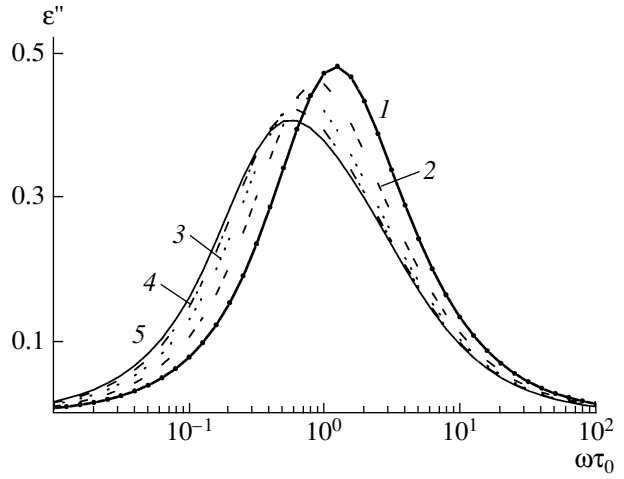


Рис. 12. Частотная зависимость фактора диэлектрических потерь дендримера, в котором все сегменты содержат полярную группу с одинаковой ориентацией (регулярное распределение), полученная авторами в работе [10], при n = = 3 (*1*), 4 (*2*), 5 (*3*), 6 (*4*) и 7 (*5*).

ются нормальными модами, в которых сегменты одного поколения движутся синфазно [10]. Этим нормальным модам соответствуют времена релаксации внутреннего спектра (формула (3)). Положение максимума ε''(ω) отвечает максимальному времени релаксации нормальных мод, которое увеличивается с ростом числа поколений в дендримере (рис. 12).

Сходные эффекты и времена релаксации проявляются в вещественной части диэлектрической проницаемости ε'(ω). В области частот, в которой у ε''(ω) проходит через максимум, у ε'(ω) имеется перегиб.

В частотной зависимости вещественной части диэлектрической проницаемости наблюдаются два перегиба (рис. 13). Наличие двух перегибов в вещественной части диэлектрической проницаемости $\varepsilon'_j(\omega)$ представляет собой следствие вкладов двух спектров дендримера: внутреннего спектра и пульсационного спектра [6]. На рис. 13а изображена частотная зависимость вещественной части диэлектрической проницаемости при различном числе поколений в дендримере. С возрастанием разницы между характерными временами (τ_1 и τ_2) с n ширина области между перегибами увеличивается. При уменьшении номера поколения полярного сегмента j (при n = const) ширина области между перегибами увеличивается (рис. 13б),

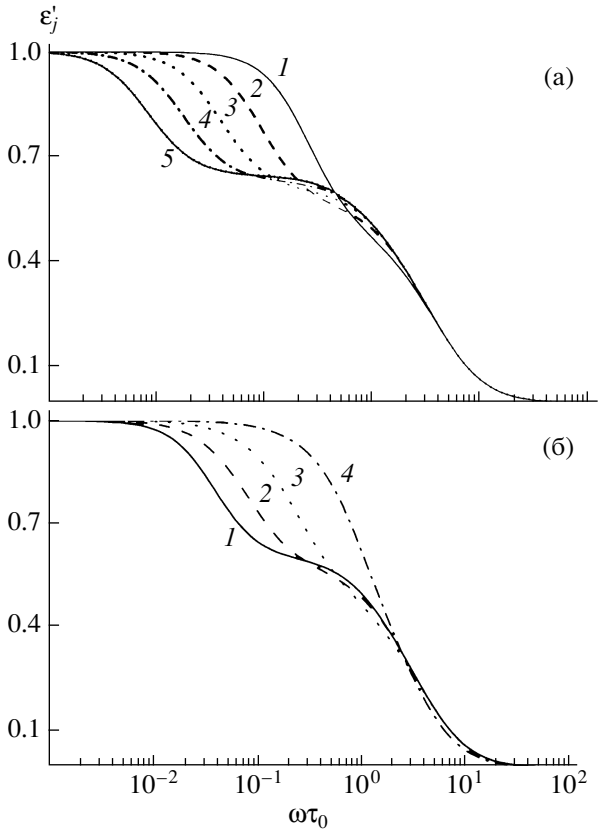


Рис. 13. Частотная зависимость вещественной части диэлектрической проницаемости с одним выделенным полярным сегментом при различном числе поколений n (j = const) (а) и номере поколения, в котором находится выделенный сегмент j (n = const) (б). а: j = 1, n = 2 (*1*), 3 (*2*), 4 (*3*), 5 (*4*) и 6 (*5*); б: n = 4, j = 1 (*1*), 2 (*2*), 3 (*3*) и 4 (*4*).

поскольку растет максимальное время релаксации выделенной субветви τ_1 (выражения (36), (37)), дающее основной вклад в области низких частот, как и $\varepsilon''_j(\omega)$, $\varepsilon'_j(\omega)$ определяется удаленностью выделенного сегмента от края, т.е. величиной субветви, которая начинается с данного сегмента $m = n - j + 1$.

Когда полярный сегмент находится в последнем поколении ($j = n$), в частотной зависимости $\varepsilon'_n(\omega)$ наблюдается только один перегиб, так как спад $\varepsilon'_n(\omega)$ определяется в основном вкладами времени релаксации краевого сегмента (37) и среднего времени релаксации внутреннего спектра (32), которые имеют близкие значения и не зависят от n (рис. 14).

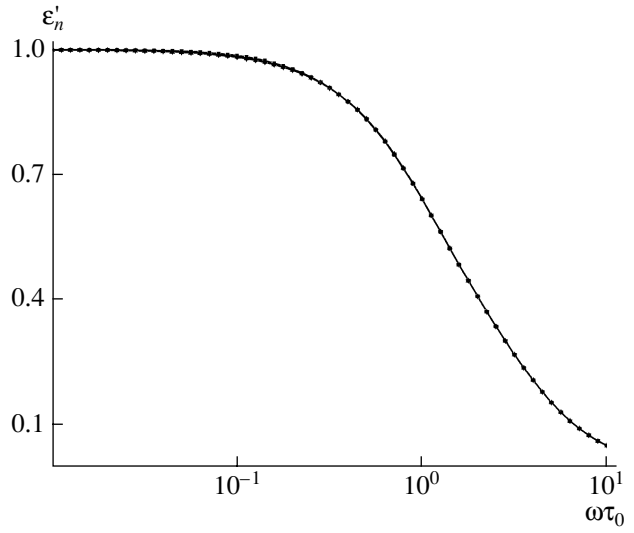


Рис. 14. Частотная зависимость вещественной части диэлектрической проницаемости с полярной группой в последнем поколении ($n = j$) при $n = 2, 3, 4, 5$ и 6.

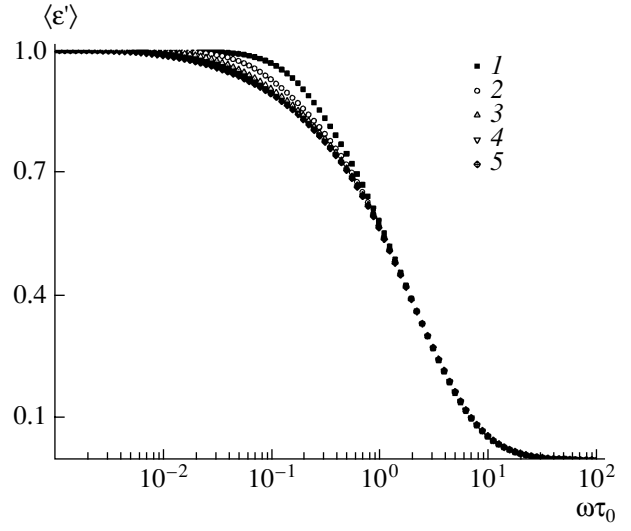


Рис. 15. Частотная зависимость вещественной части диэлектрической проницаемости дендримера со случайной ориентацией полярных групп при различном числе поколений $n = 2$ (*1*), 3 (*2*), 4 (*3*), 5 (*4*) и 6 (*5*).

На частотной зависимости диэлектрической проницаемости, усредненной по положению полярного сегмента $\langle\varepsilon'(\omega)\rangle$, также наблюдается один перегиб (рис. 15). Это обусловлено тем, что наибольший вклад в $\langle\varepsilon'(\omega)\rangle$, как и в $\langle\varepsilon''(\omega)\rangle$, дают времена релаксации краевых сегментов и времена релаксации внутреннего спектра, которые не зависят от n.

АВТОКОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ ДЕНДРИМЕРНОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

В настоящем разделе рассматриваются автокорреляционные функции средней проекции выделенного сегмента P_1^j и среднего квадрата выделенного сегмента P_2^j. Автокорреляционная функция P_1^j проявляется в диэлектрической релаксации, а автокорреляционная функция P_2^j наблюдается в различных экспериментальных методах (ЯМР, поляризованной люминесценции, двулучепреломлении и т.д.). Также устанавливается взаимосвязь между характерными временами релаксации P_1^j и P_2^j.

Автокорреляционная функция для средней проекции выделенного сегмента имеет вид

$$P_1^j(t) = \langle b_j(t)b_j(0)\rangle, \qquad (40)$$

где $b_j(t)$ – единичный вектор, направленный вдоль выделенного сегмента, находящегося в j-м поколении. Она выражается через релаксацию дипольного момента после выключения электрического поля (см., например, работу [16]):

$$P_1^j(t) = [M_j(t)]/[M_j(0)] \qquad (41)$$

Таким образом, релаксация дипольного момента сегмента после выключения поля (22) соответствует временно́й зависимости автокорреляционной функции $P_1^j(t)$. Функция P_1^j была детально исследована в предыдущих разделах.

Частотные и временны́е зависимости автокорреляционной функции P_1^j в основном определяются двумя характерными временами релаксации τ_1 и τ_2. Характерное время релаксации в области малых времен τ_2 практически не зависит от числа поколений n и положения выделенного сегмента в дендримере j. Поэтому в области малых времен (или больших частот) P_1^j не зависит от n и j (рис. 2, 3). Характерное время релаксации в области больших времен τ_1 растет как с увеличением числа поколений n, так и с уменьшением отсчитываемого от центра номера поколения j, в

котором находится выделенный сегмент, и определяется разностью $(n + 1 - j)$. Вследствие этого в области больших времен замедляется спад P_1^j с ростом разности $(n + 1 - j)$ (рис. 2, 3).

В работах [17, 18] автокорреляционная функция P_1^j для дендримера была рассчитана с помощью компьютерного моделирования методом броуновской динамики. Исследование временно́й зависимости автокорреляционной функции P_1^j в этих работах показало, что при увеличении числа поколений n (при одинаковом номере поколения выделенного элемента j) и при уменьшении номера поколения выделенного сегмента j (при постоянном числе поколений n) убывание P_1^j замедляется. Этот эффект качественно согласуется с результатами теории, построенной в настоящей работе (рис. 2 и 3), и связан с ростом характерного времени τ_2, соответствующего максимальному времени релаксации выделенной субветви.

Когда выделенный сегмент находится в последнем поколении $(n + 1 - j) = 1$, автокорреляционная функция P_1^n не зависит от числа поколений и определяется характерным временем релаксации $(1/\omega_{max})$ (рис. 5 и выражение (38)). В этом случае, как отмечалось выше, происходит наложение процессов, соответствующих временам τ_1 и τ_2, так что характерное время этого процесса описывается соотношением (39). Этот эффект подтверждается результатами компьютерного моделирования дендримерных систем методами броуновской динамики [17, 18] и молекулярной динамики [22], в которых исследовалась ориентационная подвижность краевых сегментов.

Автокорреляционная функция среднего квадрата проекции выделенного элемента имеет следующий вид:

$$P_2(t) = \frac{3}{2}\left(\langle (b_i(t)b_i(0))^2\rangle - \frac{1}{3}\right)$$

($b_i(t)$ – единичный вектор, направленный вдоль i-го сегмента).

Для линейных цепочек, состоящих из жестких палочек, было получено простое выражение, устанавливающее взаимосвязь между $P_1(t)$ и $P_2(t)$ [11–16]:

$$P_2(t) = (P_1(t))^3 \qquad (42)$$

В случае гауссовых субцепей коррелятор $P_2(t)$ для единичного вектора, который направлен вдоль сегмента, при малых временах $P_2 = (P_2)^3$ (т.е. выражение (42)), а для больших времен $P_2 = (P_2)^2$. При анализе локальных движений естественно использовать приближение (42).

Соотношение (42) для дендримерных систем было подтверждено численными методами расчета и компьютерным моделированием дендримерных систем в ряде работ [17, 18]. В экспериментальных работах обычно исследуются дендримеры, в которых цепочка, соединяющая узлы ветвления, короткая и моделируется жесткой палочкой. В работе [7] было также показано, что релаксационные свойства моделей дендримера, состоящих из жестких палочек и квазиупругих пружинок, совпадают при соответствующем выборе эффективной силовой константы K, приравнивающей равновесную среднеквадратичную длину квазиупругой пружинки к длине жесткой палочки. Поэтому исходя из формул (41) и (42), $P_2^j(t)$ можно представить в виде

$$P_2^j(t) = (M_j(t)/M_j(0))^3 \qquad (43)$$

Временна́я зависимость автокорреляционной функции $P_2^j(t)$, построенная на основе выражения (43), определяется двумя характерными временами (рис. 16). Меньшее характерное время не зависит от числа поколений n в дендримере и номера поколения выделенного сегмента, поэтому наклон $P_2^j(t)$ в области малых времен не меняется при изменении n и j. В области больших времен наклон $P_2^j(t)$ уменьшается как с ростом числа поколений n (j = const), так и с уменьшением номера выделенного сегмента j (n = const) и зависит от удаленности выделенного сегмента от края дендримера $(n + 1 - j)$.

Преобразование Фурье для временно́й зависимости автокорреляционной функции среднего квадрата проекции выделенного сегмента (43) дает частотную зависимость комплексной автокор-

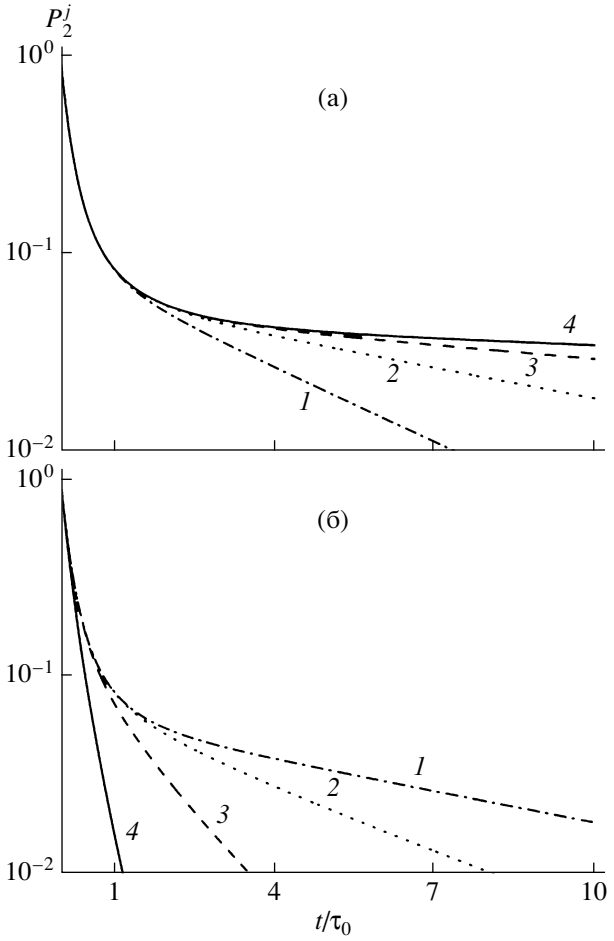


Рис. 16. Временна́я зависимость автокорреляционной функции $P_2^j(t)$ с одним выделенным сегментом при различном числе поколений n (j = = const) (а) и номере поколения, в котором находится выделенный сегмент j (n = const) (б). а: j = 1, n = 3 (*1*), 4 (*2*), 5 (*3*) и 6 (*4*); б: n = 4, j = 2 (*1*), 3 (*2*), 4 (*3*) и 5 (*4*).

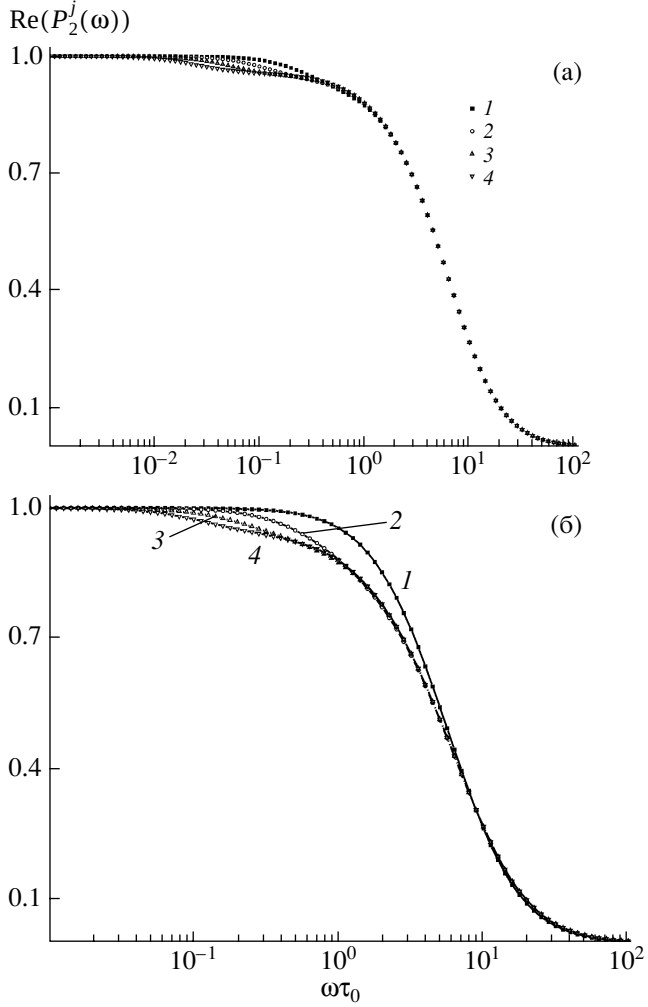


Рис. 17. Частотная зависимость вещественной части автокорреляционной функции $P_2^j(\omega)$ с одним выделенным сегментом при различном числе поколений n (j = const) (а) и номере поколения, в котором находится выделенный сегмент j (n = const) (б). а: j = 1, n = 3 (*1*), 4 (*2*), 5 (*3*) и 6 (*4*); б: n = 4, j = 2 (*1*), 3 (*2*), 4 (*3*) и 5 (*4*).

реляционной функции $P_2^j(\omega)$, которая может быть приведена к форме

$$P_2^j(\omega) = \sum_{l_1}\sum_{l_2}\sum_{l_3}\frac{(m_{l_1 j}/M(0))(m_{l_2 j}/M(0))(m_{l_2 j}/M(0))}{1 + i[(\tau_{l_1} + \tau_{l_2} + \tau_{l_3})\omega]}, \quad (44)$$

где $m_{lj}(0)/M(0)$ – вклад l-й нормальной моды в P_1^j с выделенным сегментом в j-м поколении. Аналогичная формула для частотной зависимости P_1^j имеет вид

$$P_1^j(\omega) = \sum_l \frac{m_{lj}/M(0)}{1 + i[\tau_l\omega]}$$

и соответствует выражению комплексной диэлектрической проницаемости (уравнение (25)) На рис. 17 и 18 изображены частотные зависимости вещественной и мнимой частей автокорреляционной функции $P_2^j(\omega)$ при разном числе поколений и значении номера поколения, в котором находится выделенный сегмент. В области низких частот спад вещественной части $P_2^j(\omega)$ замедляется, а возрастание мнимой увеличивается как с

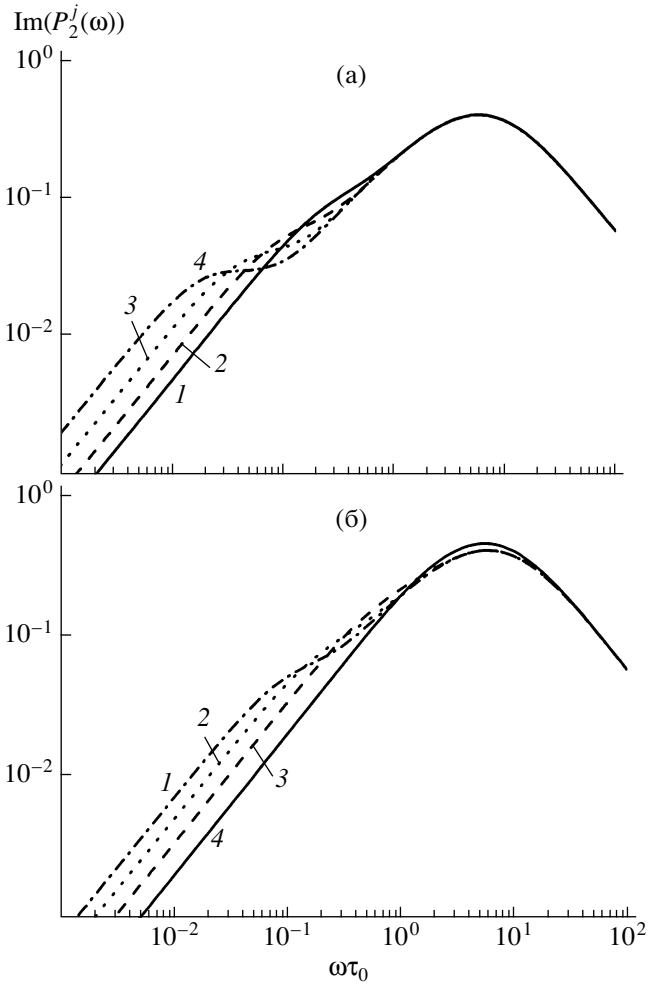


Рис. 18. Частотная зависимость мнимой части автокорреляционной функции $P_2^j(\omega)$ с одним выделенным сегментом при различном числе поколений n (j = const) (а) и номере поколения, в котором находится выделенный сегмент j (n = const) (б). а: j = 1, n = 3 (*1*), 4 (*2*), 5 (*3*), 6 (*4*); б: n = 4, j = 2 (*1*), 3 (*2*), 4 (*3*) и 5 (*4*).

ростом числа поколений n (j = const), так и с уменьшением номера поколения j (n = const), в котором находится выделенный сегмент. В области высоких частот величина $P_2^j(\omega)$ практически не зависит от n и j.

Связь между характерными временами релаксации P_1^j и P_2^j можно оценить, используя для P_1^j двухвременное приближение с характерными временами (32) и (34). Тогда $P_1^j(t)$ представляется в виде

$$\tilde{P}_1^j(t) = g_1\exp(-t/\tau_1) + g_2\exp(-t/\tau_2) \qquad (45)$$

Здесь τ_1 и τ_2 – характерные времена релаксации (34) и (32), определяющие автокорреляционную функцию P_1^j и зависящие от n и j; g_1 и g_2 – вклады, соответствующие характерным частотам, причем сумма вкладов (g_1 + g_2) равна единице. Используя соотношение (42) и выражение (45), для $P_2^j(t)$ получаем

$$\tilde{P}_2^j(t) = g_1^3\exp\left[-\frac{t}{(\tau_1/3)}\right] + 3g_1^2g_2\exp\left[-t\left(\frac{2}{\tau_1}+\frac{1}{\tau_2}\right)\right] + 3g_1g_2^2\exp\left[-t\left(\frac{1}{\tau_1}+\frac{2}{\tau_2}\right)\right] + g_2^3\exp\left[-\frac{t}{(\tau_2/3)}\right] \qquad (46)$$

Таким образом, для автокорреляционной функции P_2^j могут наблюдаться четыре характерных времени:

$$\frac{1}{\tau_1(P_2^j)} = \frac{3}{\tau_1(P_1^j)} \qquad (47)$$

$$\frac{1}{\tau_2(P_2^j)} = \frac{2}{\tau_1(P_1^j)} + \frac{1}{\tau_2(P_1^j)} \qquad (48)$$

$$\frac{1}{\tau_3(P_2^j)} = \frac{1}{\tau_1(P_1^j)} + \frac{2}{\tau_2(P_1^j)} \qquad (49)$$

$$\frac{1}{\tau_4(P_2^j)} = \frac{3}{\tau_2(P_1^j)}, \qquad (50)$$

которые являются комбинацией характерных времен (32) и (34) для P_1^j.

Было установлено, что при малых временах (больших частотах) наибольший вклад в автокорреляционную функцию P_2^j вносит характерное время $\tau_3(P_2^j)$, поэтому положение максимума $\omega_{max}(P_2^j)$ мнимой части частотной зависимости автокорреляционной функции квадрата проекции выделенного элемента $\mathrm{Im}(P_2^j)$ определяется этим характерным временем:

$$\omega_{max}(P_2^j) \approx \frac{1}{\tau_3(P_2^j)} \approx \frac{1}{\tau_1(P_1^j)} + \frac{2}{\tau_2(P_1^j)} \approx \approx \frac{2}{\tau_2(P_1^j)} \approx \frac{6}{\tau_0}, \quad (51)$$

где τ_0 – характерное время релаксации сегмента, $\tau_1(P_1^n)$ принимает значение (33) (см. выражение (33) и рис. 18).

В области низких частот P_2^j зависит от вклада характерного времени $\tau_1(P_2^j)$, которое, как и $\tau_1(P_1^j)$, увеличивается с ростом разности $(n - j)$. Поэтому в области низких частот P_2^j возрастает с разностью $(n - j)$ (рис. 16–18).

Когда выделенный сегмент находится в последнем поколении ($n = j$), наибольший вклад в P_2^j вносит характерное время $\tau_2(P_2^j)$ (48). Вследствие этого положение максимума в частотной зависимости $\mathrm{Im}(P_2^j)$ близко к значению

$$\omega_{max}(P_2^n) \approx \frac{1}{\tau_2(P_2^n)} \approx \frac{2}{\tau_1(P_1^n)} + \frac{1}{\tau_2(P_1^n)} \approx \frac{5}{\tau_0}, \quad (52)$$

где $\tau_1(P_1^n)$ и $\tau_2(P_1^n)$ имеют значения (37) и (33) соответственно.

Расчеты, проведенные в настоящей работе, для P_1 и P_2 показывают, что ориентационная подвижность краевых сегментов практически не зависит от числа поколений в дендримере n. Этот эффект качественно согласуется с результатами исследования ориентационной подвижности краевых сегментов карбосилановых дендримеров с n = 2–4, проведенных в работе [23].

Таким образом, в частотных и временны́х зависимостях автокорреляционных функций средней проекции и среднего квадрата проекции проявляются два характерных времени релаксации (или характерные частоты). В области малых времен (больших частот) автокорреляционные функции определяются временем релаксации $\tau_2(P_1^j)$, которое не зависит от числа поколений и положения выделенного сегмента и соответствует вкладу внутреннего спектра. В области больших времен (малых частот) автокорреляционные функции характеризуются временем пульсационного спектра $\tau_1(P_1^j)$. Время $\tau_1(P_1^j)$ отвечающее максимальному времени релаксации субцепи, которая начинается с выделенного сегмента и увеличивается с ростом числа поколений выделенной субцепи $(n + 1 - j)$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы ориентационные свойства отдельного сегмента в дендримерной макромолекуле при различном числе поколений и в зависимости от положения выделенного элемента, которые проявляются в ряде экспериментальных методов (диэлектрической релаксации, ЯМР, поляризованной люминесценции и других).

Ориентационные свойства отдельного сегмента в дендримере в основном определяются двумя характерными временами релаксации. Одно время релаксации соответствует вкладу внутреннего спектра, которое практически не зависит от числа поколений в дендримере и положения выделенного сегмента. Второе характерное время отвечает вкладу пульсационного спектра и равно максимальному времени пульсации выделенной субветви, которая начинается с выделенного сегмента. Когда выделенный сегмент находится в последнем поколении, ориентационные свойства определяются временем релаксации краевого сегмента и временами релаксации внутреннего спектра, которые практически не зависят от числа поколений в дендримере и мало отличаются от времени релаксации краевых сегментов. Ориентационные свойства при случайном распределении выделенных сегментов в дендримере слабо зависят от числа поколений в дендримере, так как в этом случае ориентационные свойства определяются временами релаксации краевых сегментов и внутреннего спектра дендримера.

Установлена взаимосвязь между характерными временами релаксации, проявляющимися в автокорреляционных функциях средней проекции сегмента и среднего квадрата отдельного сегмента, которые проявляются в ряде экспериментальных методов.

Наблюдается качественное согласие развитой теории с имеющимися экспериментальными данными и результатами компьютерного моделирования.

ПРИЛОЖЕНИЕ

А. Нумерация узлов дендримера. Позиционные векторы

Для узлов дендримера используется специальная нумерация, предложенная в работах [1, 5, 10]. Центральный узел принимается за нулевой. Узлы первого поколения дендримера при функциональности узлов $F = 3$ имеют номера с 1 по 3. Узлы второго поколения имеют номера с 4 по 9, причем узлы, соединенные с первым узлом, имеют наименьшие номера 4 и 5; узлы с номерами с 6 и 7 соединены со вторым узлом; узлы с номерами 8 и 9 соединены с третьим узлом. В общем случае узлы j-го поколения имеют номера с $(1 + 3[(2)^j - 1])$ по $3[(2)^{j+1} - 1]$ и нумеруются в таком же порядке, что и узлы второго поколения. Для определенности предполагается, что узлы в заданном поколении, обладающие зарядом, имеют минимальный номер. На рис. 1 показана нумерация узлов дендримера с полярной группой в первом поколении при $n = 2$ и $F = 3$. В этом случае заряженные узлы имеют номера 0 и 1.

Вводится понятие позиционного вектора, элементы которого составляют совокупность значений какой-либо величины (положение узла, заряд узла, смещение узла в конкретной нормальной моде) для всех узлов в дендримерной системе [5]. Например, позиционный вектор положения узлов дендримера $\mathbf{X}(t)$ при $n = 2$ и $F = 3$ имеет следующий вид:

$$\mathbf{X}(t) = ([x_0(t)], [x_1(t), x_2(t), x_3(t)], [x_4(t), x_5(t), x_6(t), x_7(t), x_8(t), x_9(t)]) \quad (А.1)$$

Здесь $x_i(t)$ – положение i-го узла в момент времени t, квадратными скобками разделяются узлы разных поколений (для примера см. работу [10]).

Б. Положение узлов в начальный момент времени

К моменту времени $t = 0$ в системе устанавливается равновесие, поэтому выполняется соотношение (12):

$$KA_{il}x_l(0) = E_0e_i, \quad (Б.1)$$

где $x_l(0)$ – смещение l-го узла в начальный момент времени, A_{il} – элементы матрицы связности (см. раздел "Методика расчета диэлектрических свойств дендримерных макромолекул"), e_i – заряд i-го узла, причем $e_i = 0$, кроме $e_{L^+(j)} = e_0$ и $e_{L^-(j-1)} = -e_0$ (здесь индексы $L^+(j)$ и $L^-(j)$ принимают значения $L^+(j) = 1 + 3[(2)^j - 1]$ и $L^-(j) = 1 + 3[(2)^{j-1} - 1]$). Поэтому позиционный вектор заряда узлов представляется в виде

$$e = e_0([0], [\ldots.], \ldots, [-1, 0, \ldots], [1, 0, \ldots, 0], \ldots, [0, \ldots, 0])$$

Для дендримера с $n = 2$ и $F = 3$ матрица связности $\mathbf{A}$ выглядит следующим образом:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 3 & -1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 3 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 3 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (Б.2)$$

и если полярный сегмент находится в первом поколении дендримера, то позиционный вектор зарядов узлов представляется так:

$$e = e_0([-1], [1, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0])$$

Из решения системы линейных уравнений (Б.1) методом Гаусса (см., например, работу [19]), совмещая положение центра масс дендримера с началом координат (т.е. $x_c = \sum_{i=0}^{N} x_i = 0$), находится положение узлов дендримера в начальный момент времени $x_l(0)$

$$x_k(0) = \frac{eE_0}{K}\left(1 - \frac{N_j}{N}\right), \quad x_i(0) = -\frac{eE_0}{K}\left(\frac{N_j}{N}\right), \quad (Б.3)$$

где индекс k принимает значения номеров узлов дендримера, принадлежащих к выделенной субветви, начинающейся с полярного сегмента; индекс i принимает значения номеров узлов, не принадлежащих к выделенной субветви; величина N_j равна числу узлов в выделенной субветви, состоящей из $(n + 1 - j)$-поколений; N – общее число узлов в дендримере; j – номер поколения, в котором

находится полярный сегмент. Например, для дендримера, состоящего из двух поколений, с полярным сегментом в первом поколении позиционный вектор положения узлов в начальный момент времени имеет вид

$$X(0) = \left(\frac{1}{10}\right)\frac{eE_0}{K}([-3], [7, -3, -3], [7, 7, -3, -3, -3, -3]) \quad (Б.4)$$

В. Получение ортогональных нормальных мод

Ортогональность нормальных мод определяется условием (18), которое соответствует равенству нулю скалярного произведения двух любых различных нормальных мод.

В работах [6, 10] были найдены времена релаксации и нормальные моды уравнения (16). Было показано, что все нормальные моды разбиваются на три группы.

Первая группа включает нормальные моды, в которых узлы одного поколения во всех ветвях движутся синфазно.

Вторая группа содержит нормальные моды, в которых центральный узел неподвижен вследствие определенного соотношения фаз движения между соединенными с ним ветвями. Узлы одного поколения, принадлежащие к одной ветви, не имеют сдвига фаз.

В третью группу входят нормальные моды, в которых неподвижным является не центральный, а выделенный узел при определенной разности фаз движения субветвей, примыкающих к неподвижному узлу (выделенные субветви) (рис. 4). Узлы одного поколения, принадлежащие к одной выделенной субветви, также движутся синфазно.

Сложность нахождения ортогональных мод дендримера заключается в том, что времена релаксации дендримера имеют большую степень вырождения. В настоящей работе представлен универсальный метод, позволяющий получить ортогональные моды для дендримера при любом числе поколений и при любой функциональности узлов.

Нормальные моды первой группы будут обозначаться $l_1 = 0 \ldots n$. Как было показано [5, 6, 9], первая группа имеет $(n + 1)$ нормальную моду. Все моды взаимно ортогональны, поскольку все моды имеют различные времена релаксации (т.е. нет вырождения времен релаксации). Поэтому ортогональные нормальные моды первой группы используются в форме, полученной в работах [5, 6, 9], без изменений

$$v_{il_1} = \tilde{v}_{il_1}, \quad (В.1)$$

где l_1 – номер нормальной моды, $\tilde{v}_{il_1}$ – i-й позиционный элемент нормальной моды, v_{il_1} – i-й позиционный элемент ортогональной нормальной моды, используемой в настоящей работе. В простейшем случае $n = 2$ и $F = 3$ нормальные моды первой группы имеют вид

$$\mathbf{V}_0(t) = C_0([1], [1, 1, 1], [1, 1, 1, 1, 1, 1])\exp(-t/\tau_0)$$

$$\mathbf{V}_1(t) = C_1([3], [1, 1, 1], [-1, -1, -1, -1, -1, -1])\exp(-t/\tau_1)$$

$$\mathbf{V}_2(t) = C_2([6], [-4, -4, -4], [1, 1, 1, 1, 1, 1])\exp(-t/\tau_2)$$

Здесь и далее C_l – нормировочная константа, определяемая из условия $(\mathbf{V}_l)^2 = 1$, τ_l – время релаксации нормальной моды.

Общее число различных времен релаксации во второй группе равно n, а каждое время релаксации имеет степень вырождения $(F - 1)$ (т.е. число нормальных мод с одинаковым временем релаксации равно $(F - 1)$). Всего нормальных мод в этой группе $(F - 1)n$, и они имеют номера $l_2 = (n + 1) \ldots Fn$ [6]. Для ортогонализации нормальных мод с одинаковыми временами релаксации во второй группе позиционный элемент нормальной моды v_{il_2}, характеризующий смещение i-го узла, представляется следующим образом:

$$v_{il_2} = L_{il_2}\tilde{v}_{il_2}, \quad (В.2)$$

где l_2 – номер нормальной моды, $\tilde{v}_{il_2}$ – позиционный элемент неортогональной нормальной моды, полученной в работах [5, 6], а множитель L_{il_2} может быть задан в форме

$$L_{il_2} = \sin\left(\frac{2\pi q_i p_{l_2}}{F+1}\right) + \cos\left(\frac{2\pi q_i p_{l_2}}{F+1}\right) \qquad \text{(B.3)}$$

и отвечает сдвигу фаз движения узлов, принадлежащих к различным ветвям, в нормальных модах с одинаковыми временами релаксации. Параметр q_i нумерует ветви и изменяется от единицы до F, причем $q_i = 1$ для всех узлов, принадлежащих к ветви, которая начинается с первого узла (первая ветвь); $q_i = 2$ – для всех узлов, принадлежащих к ветви, которая начинается со второго узла (вторая ветвь); $q_i = k$ – для всех узлов, принадлежащих к k-й ветви; $q_i = F$ – для всех узлов, принадлежащих к F-й ветви. Параметр p_{l_2} меняется от единицы до $(F - 1)$ и определяется степенью вырождения времен релаксации. Величины L_{il_2} обладает свойствами

$$\sum_{p_{l_2}=1}^{F-1} L_{il_2} = 0 \quad \text{при} \quad q_i = \text{const} \qquad \text{(B.4)}$$

$$\sum_{q_i=1}^{F} L_{il_2} = 0 \quad \text{при} \quad p_{l_2} = \text{const}, \qquad \text{(B.5')}$$

где сумма p_l ведется по каждому набору нормальных мод с одинаковыми временами релаксации. Соотношение (B.4) позволяет сделать нормальные моды во второй группе, обладающие одинаковым временем релаксации, ортогональными между собой. В случае $n = 2$ и $F = 3$ нормальные моды второй группы при использовании (B.2) представляются в следующем виде:

$$\mathbf{V}_3(t) = C_3([0], [L_{1,3}(1+\sqrt{3}), L_{2,3}(1+\sqrt{3}), L_{3,3}(1+\sqrt{3})], [L_{4,3}, L_{5,3}, L_{6,3}, L_{7,3}, L_{8,3}, L_{9,3}])\exp(t/\tau_3) \qquad \text{(B.5")}$$

$$\mathbf{V}_4(t) = C_4([0], [L_{1,4}(1+\sqrt{3}), L_{2,4}(1+\sqrt{3}), L_{3,4}(1+\sqrt{3})], [L_{4,4}, L_{5,4}, L_{6,4}, L_{7,4}, L_{8,4}, L_{9,4}])\exp(t/\tau_3) \qquad \text{(B.6)}$$

$$\mathbf{V}_5(t) = C_5([0], [L_{1,5}(\sqrt{3}-1), L_{2,5}(\sqrt{3}-1), L_{3,5}(\sqrt{3}-1)], [L_{4,5}, L_{5,5}, L_{6,5}, L_{7,5}, L_{8,5}, L_{9,5}])\exp(t/\tau_3) \qquad \text{(B.7)}$$

$$\mathbf{V}_6(t) = C_6([0], [L_{1,6}(\sqrt{3}-1), L_{2,6}(\sqrt{3}-1), L_{3,6}(\sqrt{3}-1)], [L_{4,6}, L_{5,6}, L_{6,6}, L_{7,6}, L_{8,6}, L_{9,6}])\exp(t/\tau_3) \qquad \text{(B.8)}$$

Вычисляя значения L_{il_2} из (B.3), нормальные моды (B.5), (B.6) можно привести к форме

$$\mathbf{V}_3(t) = C_3([0], [-1-\sqrt{3}, 0, 1+\sqrt{3}], [1, 1, 0, 0, -1, -1])\exp(t/\tau_3)$$

$$\mathbf{V}_4(t) = C_4([0], [0, -1-\sqrt{3}, 1+\sqrt{3}], [0, 0, 1, 1, -1, -1])\exp(t/\tau_3)$$

$$\mathbf{V}_5(t) = C_5([0], [\sqrt{3}-1, 0, 1-\sqrt{3}], [1, 1, 0, 0, -1, -1])\exp(t/\tau_4)$$

$$\mathbf{V}_6(t) = C_6([0], [0, \sqrt{3}-1, 1-\sqrt{3}], [0, 0, 1, 1, -1, -1])\exp(t/\tau_4)$$

Позиционные элементы нормальных мод первой группы v_{il_1}, соответствующие узлам одного поколения, имеют одинаковые значения, а позиционные элементы нормальных мод второй группы, принадлежащие к узлам одного поколения, различаются только множителем L_{il_2}. В силу изложенного и соотношения (B.5") скалярное произведение нормальных мод из первой и второй групп ($\mathbf{V}_{l_1}\mathbf{V}_{l_2}$) равно нулю.

Таким образом, выбранные нормальные моды первой и второй групп являются взаимно ортогональными (т.е. отвечают условию (18)).

Для третьей группы проводится аналогичная процедура ортогонализации нормальных мод. Позиционный элемент нормальной моды третьей группы v_{il_3} задается выражением

$$v_{il_3} = L'_{il_3}\tilde{v}_{il_3}, \qquad \text{(B.9)}$$

где l_3 – номер нормальной моды третьей группы, $\tilde{v}_{il_3}$ – позиционный элемент неортогональной нормальной моды, полученной в работах [5, 6]. Множитель L'_{il_3}, соответствующий аналогичным

условиям (В.4), (В.5), что и множитель L_{il_2}, может быть задан в форме

$$L'_{i,l_3} = \sin\left(\frac{2\pi q'_i p'_{l_3}}{F}\right) + \cos\left(\frac{2\pi q'_i p'_{l_3}}{F}\right) \qquad (B.10)$$

и в нормальных модах с одинаковыми временами релаксации задает сдвиг фаз движения узлов, принадлежащих к различным субветвям, начинающихся с одного выделенного неподвижного узла. Параметр q'_i нумерует субветви, которые исходят из одного выделенного узла, и принимает значения от единицы до $(F-1)$. Параметр p'_{l_3} меняется от единицы до $(F-2)$ и определяется степенью вырождения времен релаксации, отвечающих нормальным модам с одинаковым выделенным узлом. В случае $F = 3$, который рассматривается в настоящей работе, $p'_{l_3} = 1$, т.е. нет вырождения времен релаксации в нормальных модах с одинаковыми выделенными узлами. Параметр q'_i (при $F = 3$) равен единице или двум, поэтому множитель (В.10) принимает только значения $L'_{il_3} = \pm\frac{1}{2}$ и определяет сдвиг между субветвями, исходящими из одного неподвижного узла. В случае $n = 3$ и $F = 3$ нормальные моды третьей группы (В.9) имеют вид

$$\mathbf{V}_7(t) = C_7([0],[0,0,0],[1/2,-1/2,0,0,0,0])\exp(-t/\tau_5)$$

$$\mathbf{V}_8(t) = C_8([0],[0,0,0],[0,0,1/2,-1/2,0,0])\exp(-t/\tau_5)$$

$$\mathbf{V}_9(t) = C_9([0],[0,0,0],[0,0,0,0,1/2,-1/2])\exp(-t/\tau_5)$$

Нормальные моды третьей группы, соответствующие движениям при различных неподвижных узлах и одинаковых временах релаксации, ортогональны вследствие того, что в этих модах отличны от нуля компоненты, которые принадлежат к разным выделенным субветвям. Выбранные нормальные моды также ортогональны нормальным модам первой и второй групп вследствие свойства множителя L'_{il_3}

$$\sum_{q'_i=1}^{F-1} L'_{il_3} = 0 \quad \text{при} \quad p'_{l_3} = \text{const} \qquad (B.11)$$

Если выделенный неподвижный узел одной нормальной моды принадлежит к субветви, которая является выделенной в другой нормальной моде, то эти моды также ортогональны. В скалярном произведении двух мод отличны от нуля только слагаемые, соответствующие узлам, одновременно подвижным в обеих модах. Тогда отличные от нуля позиционные элементы той нормальной моды, у которой выделенный узел находится в поколении с меньшим номером, соответствующие узлам одного поколения, одинаковы. Поэтому сумма по ненулевым слагаемым скалярного произведения (которое определяет условие ортогональности (18)) нормальных мод содержит множитель (В.11), который равен нулю.

Описанный способ выбора нормальных мод позволяет получить ортогональный набор, отвечающий условию (18). Разработанный метод может быть использован для любого числа поколений и любой функциональности узлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Graessley W.W.* // Macromolecules. 1979. V. 13. № 2. P. 372.
2. *Kloczkowski A., Mark J.E., Frisch H.L.* // Macromolecules. 1990. V. 23. № 14. P. 3481.
3. *Gotlib Y., Golovachev G.* // J. Non-Crystalline Solids. 1994. V. 172–174. P. 850.
4. *Головачев Г.* Дис. … канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС РАН, 1998.
5. *Cai C., Chen Z.Y.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 17. P. 5104.
6. *Готлиб Ю.Я., Маркелов Д.А.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 12. С. 2205.
7. *Готлиб Ю.Я., Неелов А.И.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 10. С. 1668.
8. *Biswas P., Kant R., Blumen A.* // Macromol. Theory Simul. 2000. V. 9. № 1. P. 56.

9. *Gurtovenko A.A., Gotlib Yu.Ya., Blumen A.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 19. P. 7483.

10. *Готлиб Ю.Я., Маркелов Д.А.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 8. С. 1344.

11. *Хазанович Т.Н.* // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 1. С. 112.

12. *Ануфриева Е.В., Готлиб Ю.Я., Торчинский И.А.* // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 5. С. 1169.

13. *Gotlib Yu.Ya., Balabaev N.K., Darinski A.A., Neelov I.M.* // Macromolecules. 1980. V. 13. № 8. P. 602.

14. *Perico A.* // Accounts Chem. Res. 1989. V. 22. P. 336.

15. *Готлиб Ю.Я., Торчинский И.А., Шевелев В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 9. С. 1496.

16. *Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е.* Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.

17. *Люлин С.В., Люлин А.В., Даринский А.А.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 330.

18. *Lyulin S.V., Darinskii A.A., Lyulin A.V., Michels M.A.J.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 12. P. 4676.

19. *Гантмахер Ф.Р.* Теория матриц. М.: Наука, 1966.

20. *Gurtovenko A.A., Blumen A.* // Macromolecules. 2002. № 8. V. 35. P. 3288.

21. *Gurtovenko A.A., Blumen A.* // Adv. Polym. Sci. 2005. V. 182. P. 171.

22. *Karatasos K., Adolf D., Davies G.R.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. № 11. P. 5310.

23. *Stark B., Stuhn B., Frey H., Lach C., Lorenz K., Frick B.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 16. P. 5415.

Theory of Orientational Relaxation of Individual Specified Units in a Dendrimer

Yu. Ya. Gotlib[a] and D. A. Markelov[a, b]

[a] *Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

[b] *Faculty of Physics, St. Petersburg State University, Ul'yanovskaya ul. 1, Peterhof, St. Petersburg, 198504 Russia*

e-mail: yygotlib@imc.macro.ru

Abstract—The theory of orientational relaxation properties of certain individual segments in a dendrimer macromolecule depending on the generation number and the position of a given segment in the dendrimer was developed. The time dependence for the dipole moment after switching an electric field off and the frequency dependence of the permittivity for this segment were calculated, which are determined by the autocorrelation function P_1 of the average projection of the single element. The dielectric properties of the dendrimer at the random distribution of dipole moments (e.g., as a result of sorption of solvent polar groups on the macromolecule) are considered. The time and frequency dependences of the autocorrelation function P_2 for the mean squared projection of the single element that are detectable by means of some experimental techniques (NMR, luminescence, birefringence, etc.) were studied. The theory qualitatively agrees with both the computer simulation results on the autocorrelation function P_1 o for the dendrimer macromolecules and the available experimental data on the dependence of orientational mobility for the terminal segments of the number of generations.

Высокомолекулярные соединения
Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 10, с. 1859–1863

УДК 541.64

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ХИТОЗАНА С АКРИЛАМИДОМ

© 2007 г. А. Е. Мочалова*, Л. А. Смирнова*, С. Д. Зайцев*, Ю. Д. Семчиков*, И. И. Зайцева, Г. М. Павлов****

**Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

***Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока*
Санкт-Петербургского государственного университета
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

Поступила в редакцию 12.07.2006 г.
Принята в печать 04.06.2007 г.

Методами поступательной диффузии и вискозиметрии исследованы конформационные свойства макромолекул хитозана и его сополимеров с акриламидом в смешанном растворителе 0.33 M CH_3COOH + 0.3 M NaCl. Молекулы сополимеров в растворителе, подавляющем полиэлектролитные эффекты, имеют большую внутриклубковую плотность ($\rho_{ср}$ = 0.010 г/см^3) по сравнению с макромолекулами хитозана ($\rho_{ср}$ = 0.006 г/см^3), несмотря на то, что гидродинамический радиус R_h последнего в ~1.5 раза меньше.

В последние десятилетия хитозан (аминополисахарид 2-амино-2-дезокси-β-D-глюкан) является предметом интенсивных исследований, обусловленных его уникальными свойствами: высокой реакционной и сорбционной способностью, отсутствием токсичности, биосовместимостью, биодеградируемостью. Наличие реакционноспособных функциональных групп в макромолекуле хитозана обеспечивает возможность разнообразных химических модификаций, позволяет усиливать присущие ему свойства или придавать новые в соответствии с предъявляемыми требованиями. Поэтому уже сегодня хитозан и его производные нашли широкое применение в медицине, сельском хозяйстве, пищевой и текстильной промышленности [1–5]. Большой практический интерес к хитозану и его производным обусловливает необходимость систематического исследования их гидродинамических и молекулярных характеристик в растворах [6–9].

В настоящей работе методами поступательной диффузии и вискозиметрии исследованы конформационные свойства макромолекул хитозана и его привитых сополимеров с акриламидом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали хитозан (акционерное общество "Сонат", Москва), полученный из панцирей краба, с $M_\eta = 1.5 \times 10^5$ и степенью деацетилирования 82%. Образцы привитых сополимеров хитозана с акриламидом получали радикальной полимеризацией последнего в водно-уксуснокислых растворах полисахарида с использованием в качестве инициатора персульфата аммония, $[(NH_4)_2S_2O_8] = 1.4 \times 10^{-3}$ моль/л. Процесс проводили в среде аргона в течение 2.5 ч при 323 K. Вязкость реакционной смеси по ходу процесса измеряли с помощью прибора "Реотест-2" при скорости сдвига 145.8 с$^{-1}$. Были получены образцы

E-mail: semchikov@ichem.unn.runnet.ru (Смирнова Лариса Александровна).

Гидродинамические и молекулярные характеристики хитозана и его сополимеров с акриламидом

Образец, №	Состав мономерной смеси [акриламид] : [хитозан], моль/осново-моль	$D \times 10^7$, см^2/с	dn/dc, см^3/г	[η], см^3/г	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$	$R_h \times 10^8$, см	$\rho_{ср}$, г/см^3
1	Хитозан	1.15 ± 0.05	0.159	650	120	200	0.006
2	1	0.98 ± 0.03	0.142	400	320	230	0.010
3	2	0.77 ± 0.02	0.136	420	630	300	0.009
4	3	0.85 ± 0.01	0.157	380	520	270	0.011

привитых сополимеров с разной эффективностью (отношение количества мономера, вошедшего в привитой сополимер, к количеству заполимеризовавшегося мономера) и степенью прививки (отношение количества заполимеризовавшегося мономера акриламида к количеству хитозана), из которых экстракцией был удален гомополимер акриламида. Экстракцию проводили на аппарате Сокслета водой в течение 30 ч.

Гидродинамические измерения выполняли в смешанном растворителе: 0.33 M CH_3COOH + 0.3 M NaCl при 25°C, плотность растворителя ρ_0 = = 1.015 г/см^3, вязкость η_0 = 0.95 сП. Характеристическую вязкость [η] образцов определяли по стандартным методикам с использованием вискозиметра Оствальда (таблица). При приготовлении растворов первой стадией являлось полное растворение полимера в водном растворе 2%-ной CH_3COOH с последующим добавлением 0.3 M NaCl с целью полного подавления полиэлектролитного эффекта [10]. Средневязкостную молекулярную массу M_η хитозана и полиакриламида (**ПАА**) рассчитывали по формуле Марка–Куна–Хаувинка: [η] = KM^α, где для хитозана K = = 3.41×10^{-3}, α = 1.02 при 21°C [11], а для ПАА $K = 0.68 \times 10^{-3}$, α = 0.66 при 25°C в воде [12]. Гидролиз привитого сополимера хитозан–ПАА с целью выделения привитого ПАА проводили по методике [13].

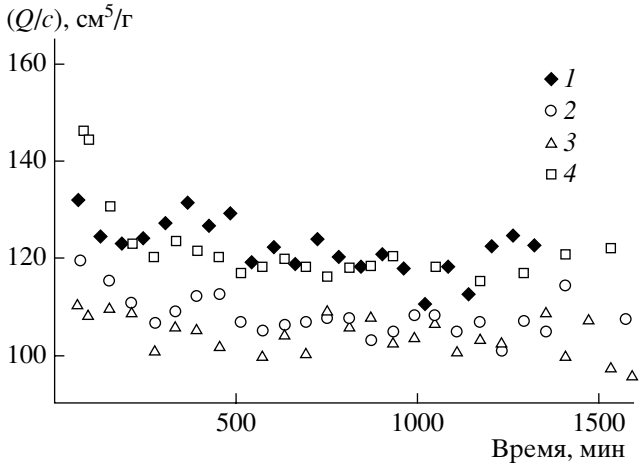


Рис. 1. Нормированные на концентрацию растворов зависимости площади под интерференционной кривой от времени диффузии. Номера точек соответствуют номерам образцов в таблице.

Коэффициенты диффузии измеряли с помощью диффузометра Цветкова, в котором используется интерферометрическая схема Лебедева. Коэффициент диффузии вычисляли методом максимальной ординаты и нулевого момента (площади) кривой. По экспериментальным значениям максимальной ординаты δ_m и площади под интерференционной кривой Q определяли значение интеграла вероятности Ψ и дисперсии диффузионной границы σ^2 (рис. 1).

Для монодисперсных двухкомпонентных систем (полимер–растворитель) площади под интерференционными кривыми прямо пропорциональны концентрации полимера. Существенное изменение площади наблюдали только в первые 1.5–2 ч, что, по-видимому, обусловлено выравниванием концентрации солей в растворе и растворителе. Изменения площади в дальнейшем процессе диффузии, связанном с выравниванием концентрации полимера, не наблюдали. Качественно это свидетельствует о достаточной монодисперсности образцов.

Коэффициент диффузии $D = (1/2)(\Delta\sigma^2/\Delta t)$ вычисляли по наклону экспериментальных зависи-

мостей σ^2 от времени t. Значения инкремента показателя преломления dn/dc рассчитывали по площади, ограниченной диффузионной кривой (рис. 2).

Характеристики оптической схемы: коэффициент увеличения $K_{ув} = 1.070$, величина двоения шпатов $a = 0.094$ см, расстояние между интерференционными полосами (постоянная оптического клина) $B = 0.149$ см. Использовали стеклянную кювету с длиной по ходу луча $l = 3$ см. Интерференционные картины фиксировали через определенные промежутки времени на фотопленке Микрат-200.

При оценке ММ образцов использовали концепцию гидродинамического инварианта A_0, применимую для макромолекул любой архитектуры и строения. ММ образцов определяли по значениям коэффициентов поступательной диффузии и характеристической вязкости следующим образом:

$$M_{D\eta} = A_0^3/[D]^3[\eta],$$

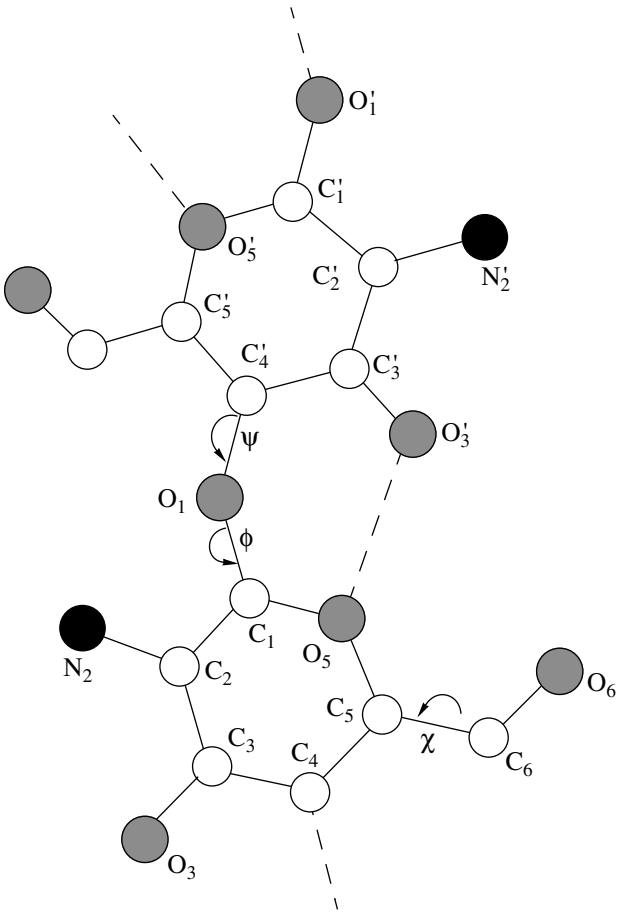
где характеристический коэффициент диффузии $[D] \equiv D_0\eta_0/T$, в качестве значения гидродинамического инварианта A_0 принимали величину 3.40×10^{-10} эрг/(град моль$^{1/3}$) [14]. Гидродинамический радиус R_h рассчитывали по формуле Стокса

$$R_h = kT/6\pi\eta_0 D_0$$

Среднюю плотность макромолекулярного клубка оценивали по выражению $\rho_{ср} = M_{D\eta}/N_A V$, где V – объем, занимаемый макромолекулой в растворе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано [11], что в растворах с большой ионной силой гидродинамическое поведение макромолекул хитозана может быть адекватно описано с помощью модели частично протекаемой червеобразной цепи и сходно с поведением других полисахаридов в органических растворителях. При этом молекулы хитозана характеризуются равновесной жесткостью цепи со значением сегмента Куна $A \approx 220 \pm 30$ Å, типичным для жесткоцепных полимеров. Ниже показана структура, соответствующая участку цепи хитозана, содержащего два глюкопиранозных кольца.



Углы ψ и ϕ определяют ориентацию пиранозных колец относительно друг друга, а угол χ

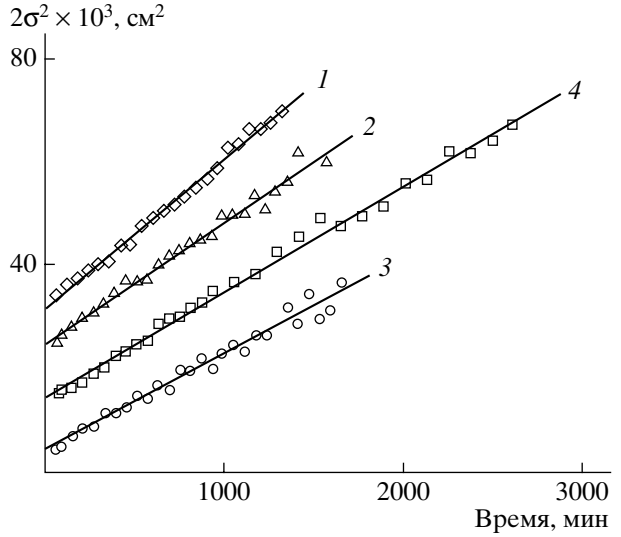


Рис. 2. Зависимость дисперсии диффузионной границы от времени диффузии. Номера прямых соответствуют номерам образцов в таблице.

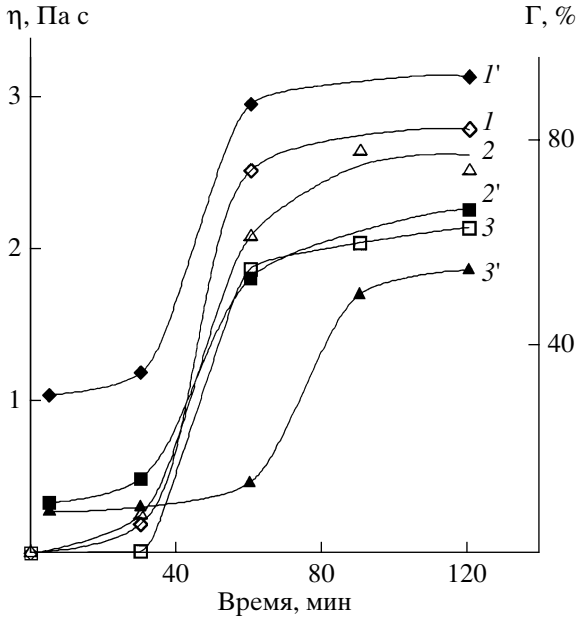
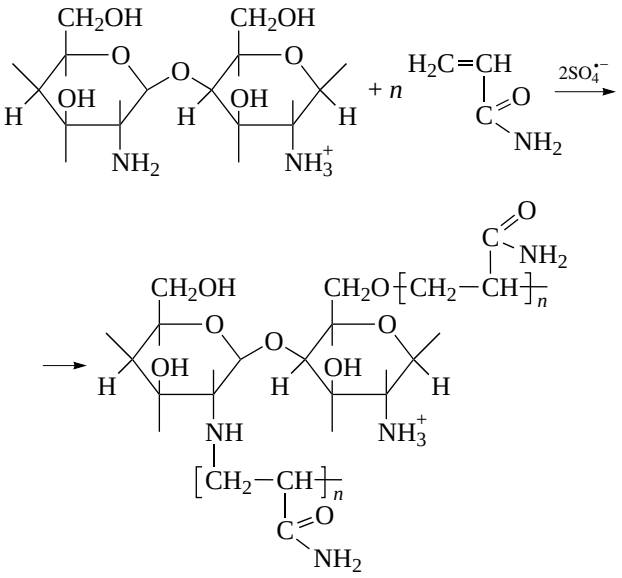


Рис. 3. Изменение глубины превращения Г (*1*–*3*) и динамической вязкости реакционной среды η (*1'*–*3'*) при полимеризации акриламида в растворах хитозана от времени. [Акриламид] : [хитозан] = 3 (*1*, *1'*) и 4.6 осново-моль (*2*, *2'*, *3*, *3'*), pH 5.5 (*1*, *1'*, *2*, *2'*) и 4.0 (*3*, *3'*), T = 323 K.

определяет ориентацию группы OH у C_6. Штриховые линии показывают внутримолекулярные водородные связи у O_3–O_5. Межмолекулярные водородные связи между атомами N_2 и O_6 соседних цепей не показаны.

В процессе привитой полимеризации акриламида на хитозан в 5–6 раз увеличивается вязкость реакционной среды, симбатно изменяется глубина превращения акриламида от времени (рис. 3). Несмотря на обработку реакционной смеси аргоном, наблюдается проявление индукционного периода на начальных участках кривых. Ранее было показано [15], что в выбранных условиях синтеза в отсутствие акриламида происходит частичная деструкция цепей хитозана. Увеличение вязкости реакционной среды обусловлено возрастанием ММ сополимера в результате роста боковых (привитых) цепей ПАА при постепенном исчерпании мономера по схеме



Согласно литературным данным [16], прививка ПАА идет по атомам N_2 и O_6 (см. структуру хитозана, приведенную выше). Расчетные данные по гидродинамическим и молекулярным характеристикам хитозана и его сополимеров с акриламидом представлены в таблице. Видно, что ММ сополимеров в несколько раз превосходят ММ исходного хитозана. Вместе с тем значения характеристической вязкости сополимеров существенно меньше, чем хитозана. Это связано с большей внутриклубковой плотностью сополимерных макромолекул. Величина средней плотности макромолекулы, рассчитываемая из гидродинамических данных, зависит от применяемой модели (гидродинамически эквивалентная сфера, клубок). При использованном способе определения ММ имеется единственная возможность определения $\rho_{ср} = C/[\eta]$, где C – безразмерный модельный параметр. В нашем случае для эквивалентной сферы C = 0.0397 (таблица), а для клубка C = 0.0115 (если [η] выражается в дл/г).

Для отделения привитых цепей ПАА проводили гидролиз хитозановой части сополимеров. В результате гидролиза образца 4 обнаружено, что привитые ветви ПАА имеют средневязкостную ММ порядка ~90×10^3. Это означает, что в среднем на макромолекулу хитозана прививается не менее четырех-пяти цепей ПАА. Средний гидродинамический радиус каждой из них превышает таковой для хитозана в ~1.5 раза, т.е. клубки привитых цепей существенно перекрываются между собой и хитозаном. Результатом является отмеченное выше увеличение внутриклубковой плот-

ности макромолекул привитого сополимера по сравнению с исходным хитозаном.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Suh J.K.F., Matthew H.W.T.* // Biomaterials. 2000. V. 21. № 24. P. 2589.
2. *Berger J., Reist M., Mayer J.M., Belt O., Gurny R.* // Eur. J. Pharamaceutics and Biopharmaceutics. 2004. V. 57. № 1. P. 35.
3. *Senel S., McClure S.J.* // Adv. Drug Delivery Reviews. 2004. V. 56. № 10. P. 1467.
4. *Verma A.J., Deshpande S.V., Kennedy J.K.* // Carbohydrate Polymers. 2004. V. 55. № 1. P. 77.
5. *Kurita K.* // Progr. in Polym. Sci. 2001. V. 26. № 9. P. 1921.
6. *Плиско Е.А., Нудьга Л.А., Данилов С.Н.* // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 8. С. 1470.
7. *Гамзазаде А.И., Скляр А.М., Павлова С. А., Рогожин С.В.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 3. С. 594.
8. *Нудьга Л.А., Плиско Е.А., Данилов С.Н.* // Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. № 11. С. 2555.
9. *Беркович Л.А., Тимофеева Г.И., Цюрупа М.Г., Даванков В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 8. С. 1834.
10. *Любина С.Я., Стрелина И.А., Нудьга Л.А., Плиско Е.А., Богатова И.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 7. С. 1467.
11. *Погодина Н.В., Павлов Г.М., Бушин С.В., Мельников А.Б., Лысенко Е.Б., Нудьга Л.А., Маршева В.Н., Марченко Г.Н., Цветков В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 232.
12. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1.
13. *Федосеева Е.Н., Смирнова Л.А., Сорокина М.А., Пастухов М.О.* // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 5. С. 857.
14. *Павлов Г.М., Селюнин С.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1727.
15. *Shih-Chang Hsu, Trong-Ming Don, Wen-Yen Chiu* // Polym. Degrad. Stab. 2002. V. 75. P. 73.
16. *Dergunov S.A., Nurkeeva Z.S., Nam I.K., Shaikhutdinov E.M.* Novel grafted copolymers based on chitosan // XVIII Turkish National Congress. Kars, Turkey, 2004. P. 1099.

Hydrodynamic and Molecular Characteristics of Graft Copolymers of Chitosan with Acrylamide

A. E. Mochalova[a], L. A. Smirnova[a], S. D. Zaitsev[a], Yu. D. Semchikov[a], I. I. Zaitseva[b], and G. M. Pavlov[b]

[a] *Lobachevskii State University, pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia*

[b] *Fock Institute of Physics, St. Petersburg State University, Ul'yanovskaya ul. 1, Petrodvorets, St. Petersburg, 198504 Russia*

e-mail: semchikov@ichem.unn.runnet.ru

Abstract—The conformational properties of macromolecules of chitosan and its copolymers with acrylamide in a mixed solvent 0.33 M CH_3COOH + 0.3 M NaCl have been investigated by means of translation diffusion and viscometry. The copolymer macromolecules in a solvent suppressing polyelectrolyte effects possess a higher intracoil density (ρ_{av} = 0.010 g/cm^3) compared to the chitosan macromolecules (ρ_{av} = 0.006 g/cm^3) even though the hydrodynamic radius R_h of chitosan is smaller by a factor of ~1.5.

Высокомолекулярные соединения
Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 11, с. 1893

ОТ РЕДКОЛЛЕГИИ И РЕДАКЦИИ

ПОЗДРАВЛЕНИЕ

Президиум Российской академии наук в 2007 году присудил российским ученым чл.-корр. РАН Ивану Александровичу Новакову и доктору хим. наук Борису Семеновичу Орлинсону премию им. С.В. Лебедева за серию работ, посвященную исследованиям в области адамантансодержащих полимеров.

Редколлегия и Редакция журнала сердечно поздравляют лауреатов и желают им дальнейших успехов в научной работе.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 11, с. 1894

ПЕРСОНАЛИИ

УДК 541.64:547.1'128:539.2

ЮРИЙ ДЕНИСОВИЧ СЕМЧИКОВ
(К 70-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)

9 ноября исполняется 70 лет заслуженному деятелю науки Российской Федерации, доктору химических наук, профессору, заведующему кафедрой высокомолекулярных соединений и коллоидной химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского Юрию Денисовичу Семчикову.

Юрий Денисович является одним из первых выпускников кафедры высокомолекулярных соединений, организованной в середине 50-х годов по инициативе и при содействии академика В.А. Каргина. Он прошел путь от аспиранта до заведующего кафедры, гармонично сочетая преподавательскую работу с научными исследованиями. Им получены принципиально новые результаты в радикальной сополимеризации: впервые установлена возможность изменения относительных активностей мономеров, определена роль термодинамического фактора, которая проявляется как зависимость состава сополимера от молекулярной массы для систем с положительной избыточной функцией Гиббса сомономеров. Исследования по сверхразветвленным полимерам и дендримерам способствовали формированию нового научного направления в полимерной науке.

Ю.Д. Семчиков внес большой вклад в создание учебной литературы по дисциплине “Высокомолекулярные соединения”. В 1988 г. в издательстве “Высшая школа” опубликовано “Введение в химию полимеров” (Семчиков Ю.Д., Жильцов С.Ф., Кашаева В.Н.). Эта книга завоевала большую популярность благодаря простоте и ясности изложения, что особенно важно для студентов “нехимических” вузов и факультетов. В 2003 г. издан и к настоящему времени переиздан учебник для университетов: Семчиков Ю.Д. “Высокомолекулярные соединения”, который получил положительную оценку у студентов и преподавателей. За время своей научно-педагогической деятельности Ю.Д. Семчиков подготовил 4 доктора и более 30 кандидатов химических наук. Он является членом совета РАН “Высокомолекулярные соединения”, членом экспертного совета ВАК, членом редколлегии журналов “Высокомолекулярные соединения” и “Жидкие кристаллы”.

Редколлегия и редакция журнала “Высокомолекулярные соединения”, коллеги и друзья Юрия Денисовича поздравляют его с юбилеем, желают здоровья и новых успехов в научной и педагогической деятельности на долгие годы.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 11, с. 1895–1904

СИНТЕЗ, ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+127):542.954: 547.581.2

ОДНОСТАДИЙНЫЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИИМИДОВ В РАСПЛАВЕ В БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЕ: КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ, МОДЕЛИРУЮЩИХ СТАДИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ И ЦИКЛИЗАЦИИ[1]

© 2007 г. А. А. Кузнецов, А. Ю. Цегельская, П. В. Бузин

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 12.02.2007 г.
Принята в печать 26.06.2007 г.

Изучена кинетика реакций ацилирования сильно различающихся по основности ароматических и алифатических диаминов фталевым ангидридом в среде ледяной уксусной кислоты в диапазоне 16–70°C, а также имидизации соответствующих *бис-о*-карбоксиамидов в уксусной кислоте при 140°C. Исследованные реакции являются модельными соответственно для стадии поликонденсации и стадии внутримолекулярной циклизации в процессе высокотемпературного каталитического синтеза полиимидов в расплаве в бензойной кислоте. Установлено, что стадия ацилирования аминогруппы в уксусной кислоте протекает как обратимая реакция, причем имеет место катализ кислой средой. Определены кинетические и термодинамические параметры указанных модельных реакций и влияние на них химического строения диаминов. На основании анализа экспериментальных данных для модельных реакций сделан вывод о том, что при образовании полиимидов в среде бензойной кислоты общая скорость процесса контролируется скоростью стадии внутримолекулярной циклизации. Поскольку реакция циклизации сравнительно малочувствительна к изменению структуры исходных диаминов, находит объяснение тот экспериментальный факт, что высокомолекулярные полиимиды в этих условиях могут быть получены со сравнимыми скоростями как из высокоосновных, так и из низкоосновных диаминов.

Известно, что скорость низкотемпературной (20°C) поликонденсации ароматических диаминов с диангидридами тетракарбоновых кислот в амидных растворителях сильно зависит от основности аминогрупп в молекуле диамина [1–3]. Так, в ряду мостиковых ароматических диаминов изменение значений pK_a аминогруппы от 5.5 до 2.5 при замене центрального заместителя –О– на $–SO_2–$ приводит к понижению константы скорости ацилирования более чем на 2.5 десятичных порядка [1]. Кроме того, в случае низкоосновных диаминов, например некоторых фторсодержащих ароматических диаминов, из-за обратимого характера поликонденсации и низких значений константы равновесия могут быть получены полиамидокислоты (**ПАК**) с низкой степенью полимеризации [4]. Поэтому двустадийный метод, включающий низкотемпературную поликонденсацию и термическую циклизацию, применяют главным образом для получения ПИ из умеренно основных ароматических диаминов, таких как 4,4'-диаминодифенилоксид, 4,4'-диаминодифенилметан и т.п.

В ряде работ для синтеза ПИ на основе низкоосновных диаминов применен метод "одностадийной" высокотемпературной полициклоконденсации в высококипящих растворителях при 150–210°C в условиях, когда одновременно с поликонденсацией протекает реакция циклизации ПАК и происходит удаление воды. Так, например, ПИ на основе 2,2'-*бис*-(трифторметил)бензидина с характеристической вязкостью до 4.9 дл/г синтезированы авторами работы [4] одностадийным методом в кипящем *м*-крезоле при 200°C. При получении ПИ в одну стадию в качестве ре-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32998).

E-mail: Kuznets@ispm.ru (Кузнецов Александр Алексеевич).

акционной среды применяют также нитробензол, хлорфенол, дихлорбензол при 150–210°C [5, 6]. Одностадийная высокотемпературная поликонденсация в *м*-крезоле успешно использована также для получения ПИ из алифатических диаминов [7]. Процесс синтеза ПИ в нитробензоле значительно ускоряется в присутствии небольших количеств бензойной кислоты (**БК**), которая является катализатором стадии поликонденсации [8].

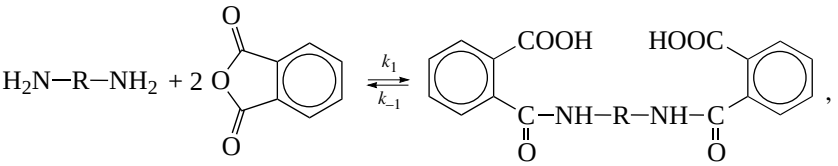
Удобной и нетоксичной каталитической средой для полициклоконденсации диаминов и диангидридов тетракарбоновых кислот является расплав 100%-ной БК при 140–150°C [9–11]. При этом полностью циклизованные высокомолекулярные ПИ с логарифмической вязкостью 0.4–1.0 дл/г были получены за 1.5 ч в гомогенном режиме как из высокоосновных алифатических, так и из умеренно основных (4,4'-диаминодифенилоксид) и низкоосновных (4,4'-диаминодифенилсульфон) диаминов. Это означает, что в данных условиях химическое строение и основность исходных диаминов сравнительно слабо влияют на общую скорость образования полимера, что принципиально отличает этот процесс от низкотемпературной поликонденсации диаминов и диангидридов в амидных растворителях.

Цель настоящей работы – получение кинетических данных, характеризующих константы скоростей отдельных стадий образования ПИ из алифатических и ароматических диаминов в расплаве БК, а также выяснение влияния взаимодействия диаминов с реакционной средой на кинетику поликонденсации.

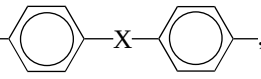
Для достижения указанной цели в работе исследована кинетика следующих двух реакций, моделирующих соответственно стадию поликонденсации (1) и циклизации промежуточно образующейся ПАК при синтезе в расплаве БК (2).

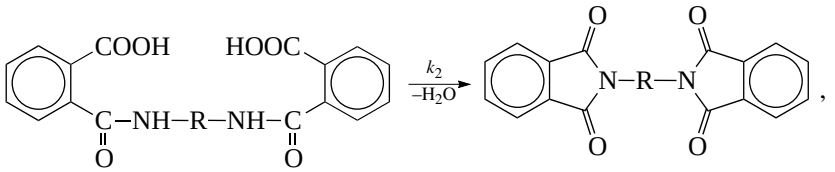
1. Ацилирование фталевым ангидридом (**ФА**) диаминов I–IV в растворе в ледяной уксусной кислоте (**AcOH**) (1).

2. Имидизация *бис-о*-карбоксифталамидов V, VI, VII – продуктов ацилирования диаминов I, III, IV в растворе в ледяной AcOH (2).



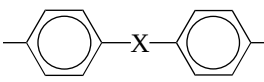
(1)

где R =  , X = O (I), CH_2 (II), SO_2 (III) или R = $–(CH_2)_6–$ (IV).



(2)

V, VI, VII **VIII, IX, X**

где R =  , X = –O– (4,4'-*бис*-(фталамидо)дифенилоксид (V) 4,4'-*бис*-(фталимидо)дифенилоксид (VIII)); X = $–SO_2–$ (4,4'-*бис*-(фталамидо)дифенилсульфон (VI) и 4,4'-*бис*-(фталимидо)дифенилсульфон (IX)); R = $–(CH_2)_6–$ (1,6-*бис*-(фталамидо)гексан (VII) и 1,6-*бис*-(фталимидо)гексан (X)).

Выбор ледяной AcOH в качестве среды для проведения модельных реакций связан с тем, что по ряду свойств она близка к БК. И та, и другая являются слабыми кислотами с показателями pK_a (в воде) 4.7 и 4.2 для AcOH и БК; и для той, и для другой характерна высокая каталитическая активность в реакции ацилирования аминов [8, 12]. В то же время в обычных условиях AcOH нахо-

дится в жидком состоянии, в отличие от БК. Это дает возможность изучать кинетику ацилирования при температуре ниже 100°C, когда она не осложнена реакцией имидизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,4-Диаминодифениловый эфир (I), технический продукт (Россия), очищали сублимацией в вакууме, $T_{пл}$ = 190°C.

1,4-Диаминодифенилметан (II), технический продукт (Россия), очищали перекристаллизацией из этилового спирта с последующей сублимацией в вакууме, $T_{пл}$ = 93°C.

1,4-Диаминодифенилсульфон (III), технический продукт (Россия), очищали перекристаллизацией из этилового спирта с последующей сублимацией в вакууме, $T_{пл}$ = 175°C.

1,6-Диаминогексан (IV), "Aldrich", перегоняли в вакууме, $T_{пл}$ = 44°C.

Фталевый ангидрид очищали сублимацией в вакууме, $T_{пл}$ = 131°C.

Ледяную уксусную кислоту (х.ч.) очищали вымораживанием, $T_{пл}$ = 16°C.

Бензойную кислоту (ч. д. а.) перекристаллизовывали из смеси этанол–вода и сушили в вакууме. $T_{пл}$ = 122°C.

Бис-о-карбоксиамиды V и VI получали взаимодействием диаминов I и III с ФА в ледяной AcOH. Растворы ФА и диамина (0.1 моль/л по аминогруппам) в AcOH сливали и перемешивали в течение 20 мин при 50°C. Избыток ФА составлял 100 мол. %. Выпавший *бис-о*-карбоксиамид отфильтровывали и промывали диэтиловым эфиром. Для получения *бис-о*-карбоксиамида VII к раствору ФА в диметилацетамиде приливали раствор диамина IV в ДМАА с концентрацией 0.2 моль/л, реакционную смесь перемешивали 1 ч при 20°C. Избыток ФА составлял 5 мол. %. Реакционную смесь выливали в воду. Осадок отфильтровывали, промывали ацетоном, сушили в вакууме.

4,4'-*Бис*-(фталамидо)дифенилоксид V.

Найдено, %:	C 68.95;	H 3.8;	N 5.85.
Для $C_{28}H_{20}N_2O_7$			
вычислено, %:	C 67.73;	H 4.07;	N 5.64.

ИК-спектр (CsI, $см^{-1}$): 3357, 1690–1620, 1238).

4,4'-*Бис*-(фталамидо)дифенилсульфон VI.

Найдено, %:	C 62.1;	H 3.5;	N 4.90.
Для $C_{28}H_{20}N_2O_8S$			
вычислено, %:	C 61.75;	H 3.71;	N 5.14.

ИК-спектр (CsI, $см^{-1}$): 3350, 1690–1620, 1150.

1,6-*Бис*-(фталамидо)гексан VII.

Найдено, %:	C 64.4;	H 4.9;	N 7.2.
Для $C_{22}H_{24}N_2O_6$			
вычислено, %:	C 64.03;	H 5.87;	N 6.83.

ИК-спектр (CsI, $см^{-1}$): 3303, 2931, 1729, 1600, 1253.

Бисимиды VIII, IX и X синтезировали из ФА и соответствующего диамина в расплаве БК при 140°C в течение 60 мин при перемешивании в среде аргона. Содержимое колбы охлаждали. Продукт отделяли от БК промывкой твердой реакционной смеси диэтиловым эфиром и перекристаллизовывали из хлороформа. Для VIII: $T_{пл}$ = 298°C; ИК-спектр (CsI, $см^{-1}$): 1780, 1714, 1500, 1238, 1370, 720. Для IX: $T_{пл}$ = 327°C; ИК-спектр (CsI, $см^{-1}$): 1780, 1714, 1500, 1160, 1370, 740. Для X: $T_{пл}$ = = 177°C; ИК-спектр (CsI, $см^{-1}$): 2931, 1776, 1725, 1396, 720.

За кинетикой модельной реакции (1) ацилирования диаминов I–IV фталевым ангидридом в среде ледяной AcOH следили по изменению текущей концентрации аминогрупп, которую определяли в ходе потенциометрического титрования реакционной смеси раствором хлорной кислоты (0.09 или 0.02 N) в ледяной AcOH по методике [13]. В кинетических экспериментах исходная концентрация ФА, а также концентрация аминогрупп в AcOH составляла от 30 до 5 ммоль/л в зависимости от реакционной способности диамина. Использовали автоматический титратор "Аквилон", модель ТА-02. Измерения проводили в диапазоне 16–70°C. Отдельные эксперименты выполняли в присутствии 20 об. % обезвоженного ТГФ (при 9°C). Реакцию осуществляли непосредственно в термостатируемой ячейке титратора, соединенной с водяным термостатом. К находящемуся в ячейке раствору диамина добавляли заранее термостатированный раствор ФА. Точность поддержания температуры составляла 0.2°C. Через определенное время после начала реакции проводили автоматическое титрование.

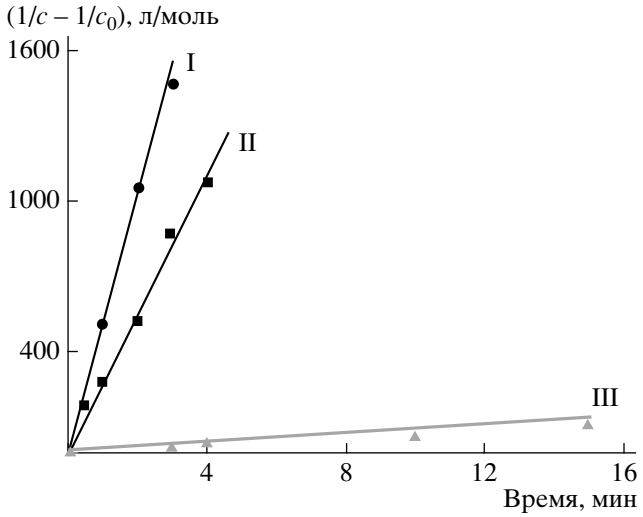


Рис. 1. Анаморфозы кинетических кривых ацилирования диаминов I–III фталевым ангидридом в среде ледяной AcOH при 22°C в координатах реакции второго порядка. Начальная концентрация аминогрупп 0.005 (I), 0.01 (II) и 0.03 моль/л (III).

Продолжительность титрования 5–30 с. Точность измерения концентрации аминогрупп на начальном участке реакции составляла ±10%. Чувствительность методики в статическом режиме 0.5 ммоль/л. Оценку равновесной концентрации аминогрупп проводили при начальных концентрациях аминогрупп 30–60 ммоль/л с 5%-ным мольным избытком ФА. За момент установления равновесия принимали время, после которого остаточная концентрация аминогрупп сохранялась постоянной во времени с точностью до погрешности определения. Избыток ФА учитывали при расчете константы равновесия.

Эксперименты по кинетике циклизации *бис-о*-карбоксифталамидов V, VI, VII проводили в запаянных ампулах в среде AcOH. Для выделения продуктов использовали метод лиофильной сушки. Ампулу диаметром 10 мм с реакционной смесью вскрывали, помещали в широкую вакуумную ампулу, замораживали, откачивали в вакууме. Нижнюю часть широкой вакуумной ампулы погружали в жидкий азот и оставляли на 4–5 ч. Оставшийся сухой остаток анализировали методом ИК-спектроскопии в таблетках с CsI. Использование такого подхода позволило избежать потерь анализируемых компонентов реакционной смеси. Расчет кинетических данных проводили, сравнивая интенсивность характеристических полос поглощения имидного цикла в ИК-спектрах исследуемых образцов и конечных продуктов – бисфталимидов VIII, IX и X в области 1370, 720 и 1774 $см^{-1}$. В качестве внутреннего стандарта использовали полосы 1500 $см^{-1}$ (валентные колебания C–C ароматического цикла), 1150 $см^{-1}$ (валентные колебания S=O во фрагменте SO_2) и 2935 $см^{-1}$ (валентные колебания C–H в группе CH_2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика ацилирования аминов в ледяной уксусной кислоте

На рис. 1 приведены кинетические данные для реакции ацилирования диаминов I–III фталевым ангидридом в ледяной AcOH, обработанные в координатах необратимой реакции второго порядка. Как видно, экспериментальные зависимости для диаминов I–III хорошо спрямляются в указанных координатах вплоть до конверсии 70%. Из тангенса угла наклона прямых определены значения констант скоростей ацилирования k_1 (табл. 1). Аналогичные кинетические эксперименты проведены при разной температуре в диапазоне 9–70°C. Для каждой температуры найдены значения констант скорости k_1. Из соответствующих аррениусовских зависимостей для каждого из диаминов I–III, приведенных на рис. 2, рассчитаны значения энергии активации ацилирования E_a (табл. 1).

Кинетические закономерности реакции ацилирования фталевым ангидридом алифатического диамина IV существенно отличаются от данных для диаминов ароматического ряда. Так, ско-

Таблица 1. Кинетические (22°C) и термодинамические параметры реакции ацилирования диаминов I–IV

Диамин	k_1, л/моль мин	K_p, л/моль	E_a, кДж/моль	$-\Delta H$, кДж/моль
I	490*	8670	34.4	44.0
II	175	5800	33.1	41.5
III	6.9	1130	28.0	40.6
IV	0.054**	95.6**	77.1	13.0

* Для сравнения: k_1 = 5.1 л/моль мин (0.085 л/моль с) для 4-аминодифенилоксида в ДМАА при 30°C [14].
** Эффективные значения, полученные экстраполяцией.

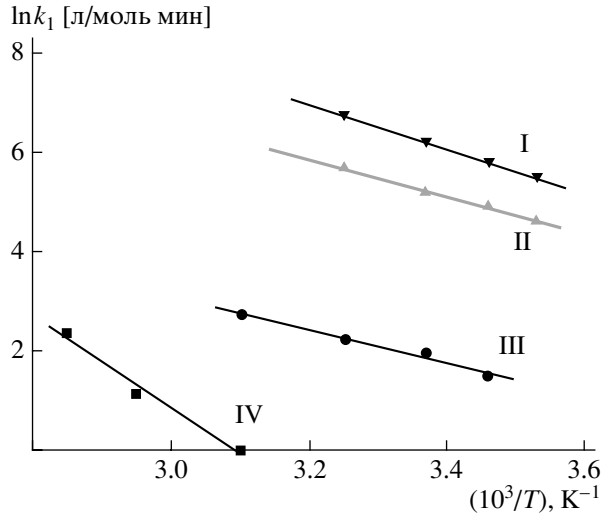


Рис. 2. Аррениусовские зависимости для реакции ацилирования диаминов I–IV.

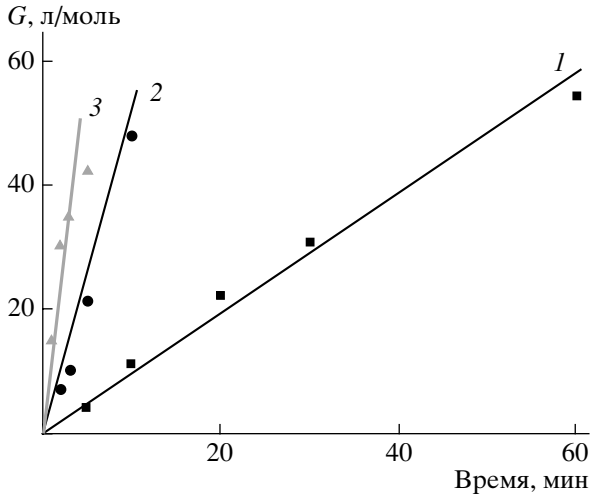


Рис. 3. Анаморфозы кинетических кривых ацилирования алифатического диамина IV фталевым ангидридом в среде ледяной AcOH при 50 (*1*), 66 (*2*) и 78°C (*3*) в координатах обратимой реакции второго порядка. Значения *G* рассчитаны по формуле (3).

рость ацилирования IV в среде AcOH при 22°C при сравнимых концентрациях в ~10000 раз меньше, чем для диамина I. Все последующие кинетические эксперименты с амином IV проводили при более высоких температурах (50–70°C), а значение k_1' при 22°C рассчитывали из соответствующей аррениусовской зависимости. Оказалось, что кинетические зависимости ацилирования диамина IV фталевым ангидридом при 50–70°C в координатах уравнения необратимой реакции второго порядка отклоняются от прямой уже на низких конверсиях и запределиваются на конверсии 45–55%. В связи с этим спрямление кривых проводили в координатах уравнения обратимой реакции второго порядка (рис. 3):

$$k_1' t = G = \frac{x_p}{a^2 - x_p^2} \ln \frac{x_p(a^2 - x x_p)}{a^2(x_p - x)}, \qquad (3)$$

где a – начальная концентрация аминогрупп, x – текущая концентрация аминогрупп, x_p – равновесная концентрация аминогрупп, k_1' – эффективная константа скорости, t – время.

Рассчитанные из тангенса угла зависимости $G = k_1' t$ для диамина IV значения константы k_1' приведены в табл. 1. Как видно, величины k_1 для диаминов I–III и k_1' для диамина IV при 22°C различаются на два–четыре десятичных порядка, что, по-видимому, связано со взаимодействием диамина IV со средой. Более подробное обсуждение этого факта проведено ниже.

При анализе данных табл. 1 также обращают на себя внимание необычно большие по абсолютной величине экспериментальные значения констант скорости ацилирования k_1 ароматических диаминов I–III в AcOH при 22°C. Они существенно выше известных из литературы значений для аналогичной реакции в других растворителях, например для реакции ацилирования 4-аминодифенилоксида фталевым ангидридом в ДМАА [14]. Следует отметить, что, согласно литературным данным, среди апротонных органических растворителей именно в амидных растворителях, как наиболее основных, наблюдали наибольшие значения констант скорости k_1. Это связано со специфическим взаимодействием образующейся амидокислоты с растворителем, что дает дополнительный вклад в изменение энтальпии и, опосредованно, в повышение k_1.

Так как ледяная AcOH имеет выраженный кислый характер, очевидно, что полученные высокие значения k_1 (табл. 1) для диаминов I–III должны иметь другое объяснение. Наиболее вероятным является катализ реакции ацилирования непосредственно кислой средой.

Способность слабых карбоновых кислот ускорять реакцию ацилирования ароматических аминов известна из литературы [8, 14–16]. Согласно работе [12], катализ слабыми карбоновыми кислотами реакции ацилирования аминов хлорангидридами и ангидридами карбоновых кислот осу-

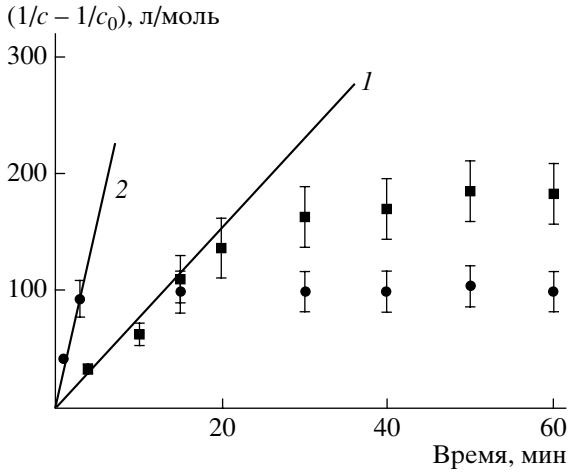


Рис. 4. Анаморфозы кинетических кривых ацилирования диамина III фталевым ангидридом в среде ледяной AcOH при 22 (*1*) и 50°C (*2*) в координатах реакции второго порядка. Начальная концентрация аминогрупп 0.03 моль/л.

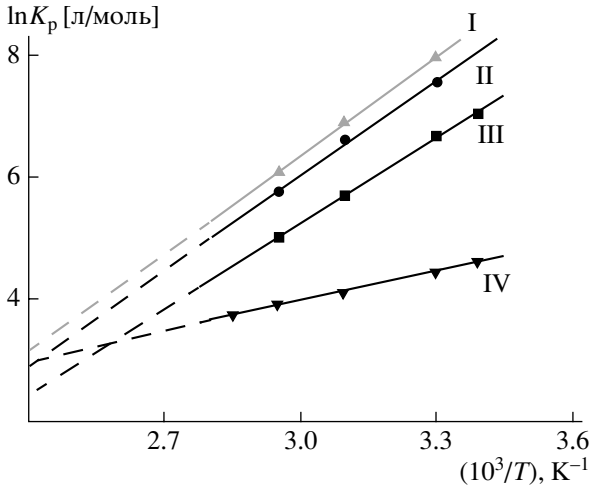


Рис. 5. Зависимость логарифма константы равновесия от обратной температуры для реакции ацилирования фталевым ангидридом диаминов I–IV.

ществляется по бифункциональному механизму на элементарной стадии переноса протона, которая является лимитирующей для реакции в целом.

При проведении кинетических экспериментов нами обнаружено, что в ходе реакции ацилирования диаминов I–III в среде AcOH после достижения определенной конверсии (для диамина III – 75%) наблюдается систематическое отклонение экспериментальных точек от прямой линии, соответствующей кинетике необратимой реакции второго порядка (рис. 4). При 50°C на анаморфозе кинетической кривой ацилирования диамина III отчетливо виден выход на предельную концентрацию аминогрупп. На основании этих результатов сделан вывод об обратимости реакции ацилирования в AcOH не только алифатических, но и ароматических диаминов, что согласуется с литературными данными, полученными в других растворителях [17, 18].

Для подтверждения такого вывода проводили эксперименты, в которых реакционную смесь, содержащую диамин I (концентрация аминогрупп 0.03 моль/л), ФА (0.03 моль/л), выдерживали в рабочей ячейке при 22°C в течение 30 мин, остаточные аминогруппы оттитровывали раствором $HClO_4$, раствор снова выдерживали 30 мин, после чего снова проводили титрование. Последовательность операций повторяли еще раз. Было установлено, что при выдерживании системы после титрования аминогруппы вновь регенерируются за счет распада амидокислоты. Эти данные подтверждают правильность вывода об обратимости реакции ацилирования диаминов в AcOH.

Значения константы равновесия ацилирования K_p определяли в серии специальных экспериментов по остаточной концентрации аминогрупп (см. Экспериментальную часть).

Установлено, что предельно достижимая в прямой реакции конверсия по аминогруппам уменьшается при повышении температуры (рис. 4), как и следовало ожидать для обратимой экзотермической реакции.

Определены значения констант равновесия реакции ацилирования диаминов I–IV при разной температуре. На рис. 5 приведены полученные зависимости логарифма константы равновесия от обратной температуры. Из этих зависимостей по уравнению Вант–Гоффа рассчитаны изменения энтальпии ΔH реакции ацилирования диаминов в среде AcOH (табл. 1).

Из значений констант скорости k_1 при разных температурах и соответствующих значений констант равновесия K_p найдены константы скорости обратной реакции k_{-1} – распада фталамидного фрагмента.

Как видно из табл. 1, для алифатического диамина IV все параметры реакции ацилирования существенно отличаются от соответствующих параметров для ароматических диаминов I–III. В частности, для диамина IV наблюдаются более низкие значения k_1' и $-\Delta H$ и более высокое значе-

Таблица 2. Параметры реакций ацилирования и циклизации в AcOH при 140°C

Диамин	k_1, л/моль мин	k_{-1}, мин$^{-1}$	K_p, л/моль	k_2, мин$^{-1}$
I	24200	960	25.2	0.8
II	8100	370	22.0	–
III	150	15.6	9.6	0.4
IV	430*	20*	21.4*	0.6

Примечание. Значения k_1, k_{-1}, K_p получены экстраполяцией к 140°C, k_2 – расчетом из экспериментально наблюдаемых значений констант скорости имидизации с учетом влияния реакции распада.
* Эффективные значения.

ние температурного коэффициента E_a (эффективной энергии активации), чем для диаминов I–III. Это указывает на принципиально различный характер взаимодействия алифатических (IV) и ароматических (I–III) диаминов со средой.

Химическое строение продуктов взаимодействия слабых карбоновых кислот с алифатическими и ароматическими диаминами изучали, анализируя ИК-спектры твердых бинарных систем диамин–БК, полученных расплавлением и последующим охлаждением смеси компонентов. В ИК-спектре твердой бинарной системы диамин IV–БК состава 1 : 2 (моли) обнаружены характерные полосы ионных продуктов бензоат-иона (1545 и 1368 см$^{-1}$) и алкиламмониевого иона (3154 см$^{-1}$). В то же время ИК-спектры твердых систем ароматический диамин–БК представляют собой сумму спектров исходных компонентов. Приведенные результаты указывают на то, что при взаимодействии со слабыми карбоновыми кислотами в данных условиях (в отсутствие растворителя) ионные продукты образуются только в случае алифатических, но не ароматических диаминов. Взаимодействие диамина IV с БК при температуре выше плавления смеси носит обратимый характер. Об этом свидетельствует тот факт, что в расплаве БК при 140°C весь загруженный в реактор алифатический диамин IV количественно реагирует с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот с образованием высокомолекулярного полиимида.

В табл. 2 приведены константы скорости и константы равновесия ацилирования при 140°C – в условиях, моделирующих условия синтеза полиимидов в расплаве БК. Они получены экстраполяцией температурных зависимостей констант k_1 (k_1') и K_p.

Кинетика циклизации бис-о-карбоксифталамидов

Нами исследована кинетика реакции циклизации *бис-о*-карбоксифталамидов V, VI, VII в среде AcOH – реакция (2).

Исходная концентрация соединений V, VI, VII в этих экспериментах составляла 0.08 моль/л по фталамидным фрагментам. Выбор исходной концентрации диктовался необходимостью быстрого растворения V, VI, VII в AcOH при 140°C. Поскольку в указанных условиях такие соединения частично распадаются на исходные компоненты, по значениям констант равновесия были рассчитаны их эффективные концентрации. Как оказалось, при достижении равновесия реакции ацилирования доля нераспавшегося исходного соединения не превышает 50%, и пренебречь реакцией распада нельзя. В связи с этим кинетические параметры реакции (2) определяли с учетом обратимости первой стадии (1). Расчет проводили путем численного решения соответствующей системы дифференциальных уравнений с помощью компьютерного математического пакета Maple 7. При расчетах использовали значения констант скорости прямой и обратной реакции ацилирования, варьируя значение константы скорости имидизации первого порядка. “Истинную” константу имидизации k_2 определяли по соответствующей ей расчетной кинетической кривой образования имида в координатах реакции первого порядка, дающую наилучшее совпадение с экспериментальными точками (рис. 6). На том же рисунке приведена расчетная зависимость конверсии циклизации во времени без учета обратимости ацилирования (рис. 6, прямая *7*). Как видно, обратимость стадии ацилирования приводит к заметному понижению скорости образования имидного фрагмента и к систематическому отклонению от линейной зависимости, ожидаемой для кинетики реакции первого порядка.

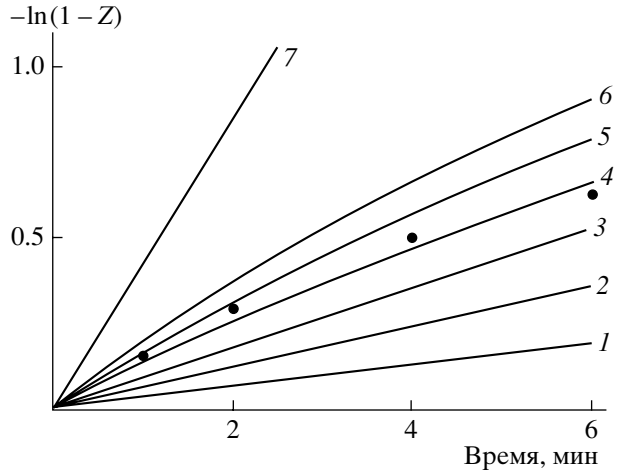


Рис. 6. Расчетные кривые циклизации бисфталамида VI в ледяной AcOH при 140°C в координатах реакции первого порядка с учетом обратимости реакции ацилирования при значениях k_2 = = 0.1 (*1*), 0.2 (*2*), 0.3 (*3*), 0.4 (*4*), 0.5 (*5*), 0.6 мин$^{-1}$ (*6*), а также без учета обратимости реакции ацилирования 0.4 мин$^{-1}$ (*7*). Точками отмечены экспериментальные значения. *Z* – степень превращения.

Причины слабого влияния химического строения и основности исходных диаминов на кинетику образования полиимидов в среде карбоновых кислот

Полученные экспериментальные данные по кинетике модельных реакций (табл. 1 и 2) в среде AcOH позволяют объяснить наблюдаемую в эксперименте очень слабо выраженную зависимость общей скорости образования полиимида в расплаве БК от химического строения и основности исходных диаминов.

Из данных табл. 1 следует, что значения констант скорости k_1 прямой реакции ацилирования при 22°C в среде AcOH в ряду ароматических диаминов I–III различаются в 70 раз. При повышении температуры до 140°C различие в константах реакции ацилирования диаминов I и III не только не уменьшается, но даже возрастает (табл. 2). Таким образом, если рассматривать только стадию ацилирования, сама по себе замена амидного растворителя на ледяную AcOH не приводит к выравниванию реакционной способности ароматических диаминов, различающихся значением pK_a на 3 единицы.

Кроме того, обнаруженный нами обратимый характер стадии ацилирования диаминов ФА в AcOH означает, что образование имидных звеньев должно описываться кинетической схемой реакции с предравновесием

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} C \xrightarrow{k_2} D + E,$$

где A – аминогруппа, B – ангидридный фрагмент, C – *о*-карбоксиамидный фрагмент, D – имидный фрагмент, E – вода. В соответствии с этой схемой в приближении условия стационарности для промежуточного продукта C скорость образования имидных фрагментов должна удовлетворять уравнению

$$\frac{d\mathrm{D}}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\mathrm{A}][\mathrm{B}]}{(k_{-1} + k_2)}$$

Если константа реакции распада *о*-карбоксиамидного фрагмента мала ($k_{-1} \ll k_2$), уравнение сводится к виду

$$\frac{d\mathrm{D}}{dt} = k_1 [\mathrm{A}][\mathrm{B}]$$

Согласно полученным экспериментальным данным, при проведении реакции циклизации в ледяной AcOH наблюдается соотношение $k_{-1} \gg k_2$. В этом случае общий второй порядок реакции по мономерам должен сохраниться, но роль параметра, характеризующего общую скорость процесса образования имидных фрагментов, будет играть произведение константы равновесия на константу скорости реакции имидизации:

$$\frac{d\mathrm{D}}{dt} = K_\mathrm{p} k_2 [\mathrm{A}][\mathrm{B}]$$

Согласно данным табл. 2, произведение $K_\mathrm{p}k_2$ для диаминов I и III различаются в 4–6 раз. С учетом точности эксперимента и принятых приближений это означает, что различие в общей скорости процесса полициклоконденсации в среде 100%-ной карбоновой кислоты при 140°C становится незначительным для высоко- и низкоосновных диаминов. Таким образом, обратимость стадии поликонденсации и низкая чувствительность лимитирующей стадии (имидизации) к химическому строению и основности являются причиной сравнительно слабого влияния на общую скорость образования полиимидов в расплаве бензойной кислоты.

Полученные в настоящей работе кинетические данные для модельных реакций позволяют следующим образом представить протекание

процесса образования полиимидов при высокотемпературной полициклоконденсации диаминов и диангидридов в расплаве БК при 140–150°C. Благодаря катализу средой и низким значениям констант равновесия, очень быстро после начала процесса (несколько минут) происходит образование олигомерной полиамидокислоты. Ее низкая степень полимеризации (p = 3–5) обусловлена константой равновесия (K_p = 10–25) стадии поликонденсации при выбранной температуре синтеза. Стадией, контролирующей общую скорость образования полиимидов в расплаве бензойной кислоты при 140–160°C, является имидизация промежуточно образующихся *бис-о*-карбоксиамидных фрагментов. Их расходование в ходе реакции имидизации сдвигает равновесие поликонденсации и постепенно приводит к полному расходованию исходных мономеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние химического строения диаминов I–IV на кинетику их реакции с фталевым ангидридом в ледяной уксусной кислоте; изучаемый процесс моделирует стадии поликонденсации и циклизации процесса высокотемпературного каталитического синтеза полиимидов в расплаве бензойной кислоты. При этом установлены следующие закономерности.

Модельная реакция ацилирования диаминов I–IV в ледяной AcOH протекает как обратимая реакция второго порядка, при этом наблюдается весьма сильно выраженная зависимость константы скорости и константы равновесия от химического строения и основности диамина. В области комнатной температуры для диаминов I–III константы равновесия весьма велики, и до конверсии 70% кинетические кривые могут быть описаны уравнением необратимой реакции второго порядка.

При ацилировании диаминов фталевым ангидридом в среде уксусной кислоты проявляется сильный катализ реакции средой, проходящий, по-видимому, по бифункциональному механизму.

В ряду ароматических диаминов I–III взаимодействие со слабыми карбоновыми кислотами – бензойной и AcOH при комнатной температуре незначительно. Оно не приводит к образованию ионных продуктов и не оказывает заметного влияния на эффективную реакционную способность аминогруппы.

Для алифатического диамина IV вследствие сильного специфического взаимодействия со средой – ледяной AcOH, константа равновесия ацилирования и эффективная константа скорости ацилирования в обычных условиях (22°C) существенно ниже, чем для ароматических диаминов. При повышении температуры, вследствие высокой эффективной энергии активации, константа скорости ацилирования диамина IV возрастает в большей степени, а константа равновесия понижается в меньшей степени, чем для ароматических диаминов I–III. При 140°C экстраполированные значения соответствующих констант для ароматических и алифатических диаминов становятся близки.

При описании кинетики имидизации *о*-карбоксиамидных фрагментов в среде ледяной AcOH при 140°C необходимо учитывать реакцию их распада. С учетом вклада этой реакции кинетика имидизации модельных соединений описывается уравнением необратимой реакции первого порядка.

“Истинные” константы скорости имидизации (первого порядка) *о*-карбоксиамидов, в среде AcOH, рассчитанные с учетом вклада реакции их распада, слабо изменяются в ряду ароматических диаминов разной основности. Они также близки по величине для ароматических и алифатических диаминов.

В условиях синтеза полиимидов в среде слабой карбоновой кислоты (в расплаве БК) при 140–160°C общая скорость процесса определяется константой скорости имидизации промежуточного *о*-карбоксиамида и константой равновесия поликонденсации. Так как для реакции имидизации *о*-карбоксиамидов характерна низкая чувствительность к химическому строению исходных диаминов, а константы равновесия поликонденсации в этих условиях сближаются по величине для диаминов различной структуры, общая скорость процесса образования полиимидов оказывается слабо зависящей от природы диамина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Калниньш К.К., Федорова Е.Ф., Новожилова И.В., Беленький Б.Г., Котон М.М.* // Докл. АН СССР. 1970. Т. 195. № 2. С. 364.
2. *Королев Б.А., Геращенко З.В., Выгодский Я.С.* // Реакционная способность органических соединений. 1971. Т. 8. № 3. С. 681.
3. *Бессонов М.И., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А.* Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
4. *Sasaki S., Nishi S.* // Polyimides: Fundamentals and Applications / Ed. by Ghosh Malay K., Mittal K.L. New York: Marcel Dekker, 1996. P. 71.
5. *Коршак В.В., Виноградова С.В., Выгодский Я.С., Павлова С.А., Бойко Л.В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. № 10. С. 2267.
6. *Виноградова С.В., Васнев В.А.* Поликонденсационные процессы и полимеры. М.: Наука, 2000.
7. *Виноградова С.В., Чурочкина Н.А., Выгодский Я.С., Жданова Г.В., Коршак В.В.* // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 5. С. 1146.
8. *Виноградова С.В., Выгодский Я.С., Чурочкина Н.А., Коршак В.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 2. С. 93.
9. *Kuznetsov A.A.* // High Performance Polymers. 2000. V. 12. № 3. P. 445.
10. *Kuznetsov A.A., Yablokova M.Yu., Buzin P.V., Tsegelskaya A.Yu., Kaminskii V.A.* // High Performance Polymers. 2004. V. 16. № 1. P. 89.
11. *Buzin P.V., Yablokova M.Yu., Smirnov A.V., Abramov I.G., Kuznetsov A.A.* // High Performance Polymers. 2004. V. 16. № 4. P. 505.
12. *Литвиненко Л.М., Олейник Н.М.* // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 5. С. 777.
13. *Крешков А.П., Быкова Л.Н., Казарян Н.А.* Кислотно-основное титрование в неводных растворах. М.: Химия, 1967.
14. *Соломин В.А., Кардаш И.Е., Снаговский Ю.С., Мессерле П.Е., Жубанов Б.А., Праведников А.Н.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 1. С. 139.
15. *Калниньш К.К.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 9. С. 1978.
16. *Калниньш К.К.* Электронное возбуждение в химии. СПб.: ИВС РАН, 1998.
17. *Ардашников А.Я., Кардаш И.Е., Праведников А.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 8. С. 1863.
18. *Виноградова С.В., Выгодский Я.С., Спирина Т.Н., Чудина Л.И., Коршак В.В.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 5. С. 1064.

One-Pot High-Temperature Synthesis of Polyimides in Molten Benzoic Acid: Kinetics of Reactions Modeling Stages of Polycondensation and Cyclization

A. A. Kuznetsov, A. Yu. Tsegel'skaya, and P. V. Buzin

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

e-mail: Kuznets@ispm.ru

Abstract—For aromatic and aliphatic diamines of significantly different basicities, the kinetics of acylation with phthalic anhydride in glacial acetic acid in the range 16–70°C and of imidization of corresponding bis(*o*-carboxyamides) in acetic acid at 140°C has been studied. The reactions under study model the stages of polycondensation and intermolecular cyclization, respectively, in the high-temperature catalytic synthesis of polyimides in molten benzoic acid. It has been established that the acylation of amino groups in acetic acid proceeds as a reversible reaction and is catalyzed by the acidic medium. The kinetic and thermodynamic parameters of the above-mentioned model reactions have been determined, and the effect of the chemical structure of diamines on these parameters has been assessed. On the basis of the experimental data obtained for the model reactions, it is inferred that in the synthesis of polyimides in benzoic acid, the overall rate of the process is determined by the rate of the intermolecular cyclization. A low sensitivity of the cyclization reaction to a change in the structure of the starting diamines explains why high-molecular-mass polyimides can be prepared at comparable rates under these conditions from both high- and low-basicity diamines.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 11, с. 1905–1914

УДК 541.64:547.313.2

СОЗДАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ЗАМЕЩЕННЫМ НОРБОРНЕНОМ

© 2007 г. И. Н. Мешкова*, В. Г. Гринев*, Е. В. Киселева*, Л. Н. Распопов, С. П. Кузнецов***, А. И. Удовенко***, А. Н. Щеголихин****, Т. А. Ладыгина*, Л. А. Новокшонова***

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук 119991 Москва, ул. Косыгина, 4*

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

****Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук 119991 Москва, Ленинский пр., 53*

*****Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук 119991 Москва, ул. Косыгина, 4*

Поступила в редакцию 19.12.2006 г .
Принята в печать 24.04.2007 г.

Синтезированы сополимеры этилена с 5-этилиден-2-норборненом, содержащие от 10 до 65 мол. % циклического сомономера, с применением трех *анса*-металлоценовых катализаторов – $Et[Ind]_2ZrCl_2$/метилалюмоксан, $Et[IndH_4]_2ZrCl_2$/метилалюмоксан, $Me_2Si[Ind]_2ZrCl_2$/метилалюмоксан. Путем сополимеризации этилена с циклическим мономером в структуру полимерной цепи введены боковые группы $>C=CH-CH_3$, способные участвовать в реакции озонолиза. Согласно данным ДСК, рентгенографических исследований, результатам изучения надмолекулярной структуры сополимеров методом рассеяния очень холодных нейтронов, по мере обогащения циклическим сомономером сополимер этилена с 5-этилиден-2-норборненом из аморфно-кристаллического полностью переходит в аморфное состояние. При этом увеличиваются плотность и оптическая прозрачность материала, повышается температура стеклования. Среди синтезированных сополимеров наиболее высокой T_c (83°C) обладает сополимер, полученный с катализатором $Et[Ind]_2ZrCl_2$/метилалюмоксан и содержащий 30 мол. % 5-этилиден-2-норборнена.

Крупнотоннажные полимерные материалы на основе полиолефинов, обладая комплексом ценных и практически важных свойств, не содержат в своей структуре полярные группы и поэтому отличаются низкими адгезионными и антистатическими характеристиками, что ограничивает области их применения. Для улучшения взаимодействия полиолефинов с другими материалами их модифицируют, создавая функционализированные блок- и графт-полиолефины. Полиолефины, в состав которых входят полярные сегменты, такие как ПММА, поливинилацетат или поликапролактоны [1], повышают адгезию полиолефинов к стеклу и металлам [2, 3]. Модифицированные полиолефины пригодны для введения красителей и получения пленок для печатания [4].

Создание функционализированных полиолефинов непосредственно в полимеризационном процессе и путем постполимеризационных превращений до последнего времени было связано со значительными трудностями. В присутствии традиционных катализаторов Циглера–Натта скорость сополимеризации олефинов с полярными мономерами невысока вследствие отравления активных центров полярными мономерами, а также из-за низкой скорости их вхождения в сополимерную цепь. Наиболее подходящими для

E-mail: lnov@chph.ras.ru (Мешкова Ирина Николаевна).

синтеза полиолефинов с полярными группами оказались цирконоценовые катализаторы. Сейчас в каталитической полимеризации олефинов существуют два пути получения функционализированных полиолефинов. Введение полярных групп в полиолефин осуществляется либо одностадийной сополимеризацией олефина с мономером, содержащим полярные группы [5–8], либо сополимеризацией олефина с мономерами, обладающими реакционными группами, которые способны участвовать в полимераналогичных превращениях, приводящих к функционализации полиолефинов [9].

Цель настоящей работы – введение в ПЭ функциональных связей C=C путем сополимеризации этилена с 5-этилиден-2-норборненом (**ЭН**) в присутствии *анса*-цирконоценовых катализаторов для создания новых полимерных материалов, сочетающих высокую температуру стеклования, оптическую прозрачность со способностью к постполимеризационным полимераналогичным превращениям.

С катализаторами на основе *анса*-цирконоценов $Et[Ind]_2ZrCl_2$, $Et[IndH_4]_2ZrCl_2$, $Me_2Si[Ind]_2ZrCl_2$ и метилалюмоксана (**МАО**) были синтезированы сополимеры этилен–ЭН различного состава с разным содержанием реакционноспособных двойных связей, исследованы их морфология, теплофизические, оптические свойства. Постполимеризационную модификацию сополимеров этилен–ЭН проводили путем озонирования входящих в их состав боковых групп $>C=CH–CH_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Компоненты катализатора $Et(Ind)_2ZrCl_2$, $Et(IndH_4)_2ZrCl_2$ и $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$ (“Aldrich Co”); МАО (“Aldrich Co”, 10%-ный раствор в толуоле) использовали без дополнительной очистки. Растворитель спектрально чистый толуол для дополнительной осушки кипятили над металлическим Na. Этилен был полимеризационной степени чистоты. 5-этилиден-2-норборнен (“Aldrich Co”, 99%, смесь эндо и экзо) перегоняли над Na в вакууме при комнатной температуре. Формирование каталитического комплекса, а затем полимеризацию и сополимеризацию олефинов осуществляли в стеклянном реакторе (0.5 л) с мешалкой и рубашкой для термостатирования.

Смешение МАО и цирконоцена в среде толуола проводили при комнатной температуре, затем вводили ЭН. Повысив температуру до заданной для сополимеризации, раствор катализатора в толуоле, содержащий ЭН, насыщали этиленом. Время насыщения системы этиленом не превышало 1.5 мин. В ходе процесса давление этилена, температуру и скорость перемешивания реакционной массы поддерживали постоянными. Изменение мольного отношения ЭН : этилен в сополимеризации определялось конверсией циклического сомономера.

Давление этилена варьировали от 0.2 до 0.5 атм, состав мономерной смеси (начальное мольное отношение ЭН : этилен в реакционной зоне) – от 2 до 10. Концентрацию цирконоцена меняли в пределах (2×10^{-5})–(11.5×10^{-5}) моль/л, мольное отношение Al : Zr = 1300–3000. Полимеризацию этилена и сополимеризацию этилена с ЭН проводили при 33 и 40°C. Концентрацию этилена в реакционной зоне определяли с учетом экспериментально найденных величин констант растворимости Генри этилена в толуоле ($k_Г = 0.9 \times 10^{-3} Q^{2990/RT}$ моль/л атм). Активность катализатора A и скорость вхождения этилена в сополимерную цепь $R_{соп}^{C_2H_4}$ характеризовали по расходу этилена во времени в кг ПЭ/моль Zr моль этилена ч. Содержание ЭН в образцах устанавливали расчетным путем, для чего были использованы данные по выходу сополимерного продукта и расходу этилена на сополимеризацию, а также методом озонирования боковых двойных связей сополимеров этилен–ЭН [10]. Метод озонирования основан на способности ненасыщенных соединений с высокой скоростью (константа озонирования 10^5 л/моль с) по месту двойной связи присоединять озон (одну молекулу озона на одну двойную связь). Измерения выполняли на приборе АДС-5. Раствор исследуемого сополимера в органическом растворителе (четыреххлористом углероде или *о*-дихлорбензоле) с концентрацией 1.5–2.5 г сополимера/л вводили в реактор, через который пропускали озоно-кислородную смесь с контролируемой концентрацией озона (1×10^{-6} моль/л). Реакцию озонолиза проводили при 0°C. Количество поглощенного озона было пропорционально содержанию двойных связей в сополимере.

Озонирование мелкодисперсных порошков сополимеров осуществляли в “кипящем слое” при

комнатной температуре. Чтобы избежать деструкции полимерных продуктов, концентрация озона в озоно-кислородной смеси не превышала 1×10^{-6} моль/л.

Молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимерных продуктов определяли вискозиметрическим методом в декалине при 135°C и методом ГПХ ("Waters 150 C") в *о*-дихлорбензоле при 140°C.

ИК-спектры сополимеров были сняты на приборе "Perkin-Elmer FTIR-1720". Величину энтальпии фазовых переходов, температуру плавления и температуру стеклования сополимеров измеряли на дифференциальном сканирующем калориметре "Perkin-Elmer DSC-7", проводя сканирование со скоростью 10 K/мин в интервале 20–150°C.

Рентгенографические исследования прессованных из расплава образцов сополимеров этилен–ЭН осуществляли на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН-2 с излучением CuK_α в диапазоне 5°–30°. Степень кристалличности образцов χ устанавливали по общепринятой методике Германса и Вайндингера [11], откорректированной, согласно работе [12]. Размеры кристаллитов ПЭ L находили из полуширины рефлексов [200] и [110] и рассчитывали по формуле Шерера [13]. В качестве эталона сравнения принимали линию [200] графита, имеющую рефлекс под углом $2\theta = 26.70°$, близким к углам рефлексов исследуемых сополимеров.

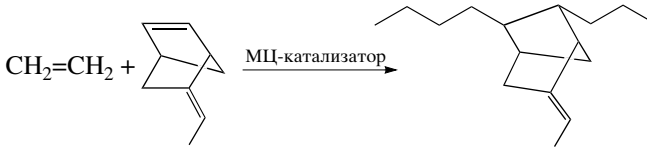
Для исследования морфологии сополимеров этилен–ЭН применяли также метод рассеяния очень холодных нейтронов. Измерения проводили на времяпролетном спектрометре при комнатной температуре с использованием разработанных в Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН оригинальных методик для изучения структур различного уровня [14–16]. Образцы сополимеров представляли собой пластины толщиной 0.3 мм с измеряемой площадью 2.5×3.5 см^2.

Плотность синтезированных гомо- и сополимеров этилена и ЭН определяли флотационным методом по ГОСТ 15139 (ASTM D1505). Рабочая жидкость – смесь этанол–вода.

Пропускание света в ближней УФ- и видимой области спектра исследовали на приборе "Specol UV-VIS" (спектральное разрешение 2 нм). Образцы сополимеров и ПЭ для определения плотности, исследований методом очень холодных нейтронов и измерения оптических свойств готовили также методом горячего прессования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сополимеризация ЭН с этиленом катализируется анса-цирконоценовыми системами, $Et[Ind]_2ZrCl_2$/МАО, $Et[IndH_4]_2ZrCl_2$/МАО и $Me_2Si[Ind]_2ZrCl_2$/МАО (табл. 1). В сополимеризации этилена и ЭН, как и при использовании в качестве циклического сомономера 5-винил-2-норборнена [9, 17], имеет место региоселективное внедрение эндоциклической двойной связи. Этилиденовая двойная связь ЭН остается при этом незатронутой.



ИК-спектры сополимеров этилен–ЭН содержат полосы поглощения 3038, 1687 и 808 см$^{-1}$, которые являются характеристичными для этилиденовой ненасыщенности [18, 19]. Полоса поглощения 712 см$^{-1}$, обусловленная эндоциклической двойной связью ЭН, в спектрах отсутствует.

Определение составов сополимеров этилен–ЭН расчетным путем и озонированием этилиденовых двойных связей дало близкие значения содержания в них 5-этилиден-2-норборнена и ненасыщенных групп C=C (табл. 2). Это означало, что в присутствии *анса*-цирконоценовых систем образуются сополимеры этилен–ЭН, в которых каждое звено циклического сомономера содержит в своей структуре боковые ненасыщенные группы.

Из трех исследованных *анса*-цирконоценовых катализаторов наиболее активным в полимеризации этилена и сополимеризации этилена с ЭН является катализатор на основе $Et(Ind)_2ZrCl_2$. При его использовании выше расход этилена в гомо- и сополимеризации с ЭН (табл. 1) и выше скорость вхождения этилена в полимерную цепь при сополимеризации с ЭН (рис. 1).

Содержание ЭН в синтезированных сополимерах этилен–ЭН составляло 10–65 мол. %. С помощью данных по составу сополимеров этилен–ЭН, полученных в условиях, когда конверсия циклического сомономера не превышала 25 мол. %, ме-

Таблица 1. Влияние природы *анса*-цирконоценового катализатора и условий гомо- и сополимеризации этилена с ЭН на активность катализатора и состав сополимеров

Опыт, №	Катализатор	Мольное отношение ЭН : этилен	[Zr], ммоль/л	Мольное отношение Al : Zr	$T_{пол}$, °C	Время, мин	Выход, г	Конверсия ЭН, %	A*	[ЭН] в сополимере, мол. %
1	$Et[Ind]_2ZrCl_2$/MAO	–	0.065	3150	33	60	0.60	–	15000	0
2	$Et[Ind]_2ZrCl_2$/MAO	2.0	0.026	2550	40	60	4.60	100.0	14600	5.3
3	$Et[Ind]_2ZrCl_2$/MAO	8.6	0.106	1875	40	85	5.64	100.0	2800	28.0
4	$Et[Ind]_2ZrCl_2$/MAO	7.7	0.035	2510	40	160	1.29	24.0	1645	30.5
5	$Et[Ind]_2ZrCl_2$/MAO	22.5	0.115	1850	40	180	0.98	8.5	1000	43.0
6	$Et[Ind]_2ZrCl_2$/MAO	–	3.6	120	40	300	0.25	3.5	–	100.0
7	$Et[IndH_4]_2ZrCl_2$/MAO	–	0.023	4160	40	90	2.00	–	10400	0
8	$Et[IndH_4]_2ZrCl_2$/MAO	11.8	0.060	1800	40	190	1.89	24.0	1170	62
9	$Et[IndH_4]_2ZrCl_2$/MAO	–	0.112	2660	42	450	0.04	–	–	100.0
10	$Me_2Si[Ind]_2ZrCl_2$/MAO	–	0.132	1370	40	65	4.2	–	5800	0
11	$Me_2Si[Ind]_2ZrCl_2$/MAO	2.2	0.084	2230	40	50	2.9	100.0	4870	9.4
12	$Me_2Si[Ind]_2ZrCl_2$/MAO	4.4	0.087	2030	40	100	4.7	100.0	1900	20.0
13	$Me_2Si[Ind]_2ZrCl_2$/MAO	6.5	0.083	2010	40	290	3.0	37.0	1000	31.0
14	$Me_2Si[Ind]_2ZrCl_2$/MAO	10.4	0.020	2800	40	170	0.4	23.8	800	37.0

Примечание. В опыте 1 концентрация этилена 0.024 моль/л, в опытах 7 и 10 – 0.058 моль/л, в опытах 6 и 9 концентрация ЭН составляет 0.99 и 0.47 моль/л соответственно.
* Активность катализатора, расход этилена в гомо- и сополимеризации с ЭН, кг ПЭ/моль Zr моль C_2H_4 ч; объем толуола 80 мл.

тодом Файнемана–Росса были оценены величины констант сополимеризации ЭН с этиленом. При использовании $Et[Ind]_2ZrCl_2$/MAO величины r_1 = = 10.5, r_2 = 0.004, а в случае $Me_2Si[Ind]_2ZrCl_2$/MAO – r_1 = 8.7, r_2 = 0.007. Согласно полученным константам сополимеризации ЭН с этиленом, вхождение ЭН в сополимерную цепь в присутствии использованных *анса*-цирконоценовых катализаторов происходит труднее, чем незамещенного норборнена. Величины r_1 выше, а r_2 соответственно ниже известных из литературы констант сополимеризации этилена с норборненом [20–23]. В отличие от сополимеризации этилена с незамещенным норборненом [24] стерический объем и гибкость мостика в лиганде *анса*-цирконоценового катализатора не сильно влияют на способность ЭН внедряться в сополимерную цепь. С увеличением концентрации ЭН в реакционной зоне (повышением мольного отношения ЭН : этилен) образуются сополимеры, более обогащенные циклическим мономером, ММ (характеристическая вязкость) сополимеров , как показывают данные, приведенные в табл. 3, снижается.

Таблица 2. Содержание ЭН и двойных связей в сополимерах этилен–ЭН

Опыт, №	[ЭН], моль/г	[C=C], моль/г
12	0.0042	0.0044
4	0.0057	0.0050
13	0.0063	0.0055
8	0.0069	0.0067

Одним из важнейших параметров, определяющих свойства гомо- и сополимеров, является плотность, которая зависит от состава и способа получения полимерного продукта (содержания сомономера, каталитической системы). На рис. 2 приведены результаты измерения плотности образцов ПЭ и сополимеров этилен–ЭН, синтезированных с катализаторами $Et[Ind]_2ZrCl_2$/MAO, $Et[IndH_4]_2ZrCl_2$/MAO и$Me_2Si[Ind]_2ZrCl_2$/MAO. При использовании указанных катализаторов был получен ПЭ с одинаковой плотностью, равной 950 ± 5 кг/м^3. Плотность сополимеров этилен–ЭН зависела от содержания в них циклического сомо-

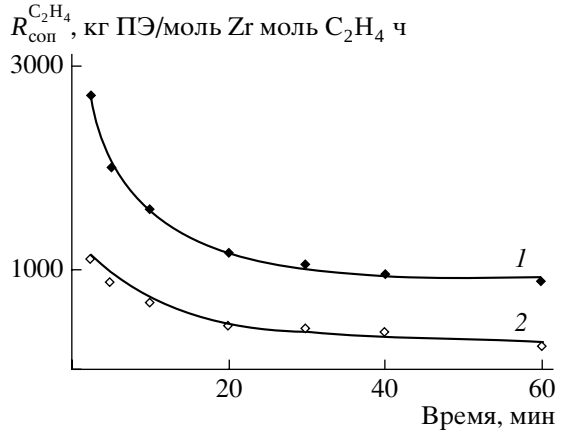


Рис. 1. Изменение скорости вхождения этилена в полимерную цепь во времени при сополимеризации с ЭН в присутствии катализаторов $Et[Ind]_2ZrCl_2$/МАО (*1*) и $Me_2Si[Ind]_2ZrCl_2$/МАО (*2*). Условия полимеризации: T = 40°C, $[C_2H_4]$ = = 0.057 моль/л, [ЭН] : $[C_2H_4]$ = 7.7 (*1*) и 6.5 (*2*), [Zr] = 0.035 (*1*) и 0.083 ммоль/л (*2*), мольное отношение Al : Zr = 2510 (*1*) и 2010 (*2*).

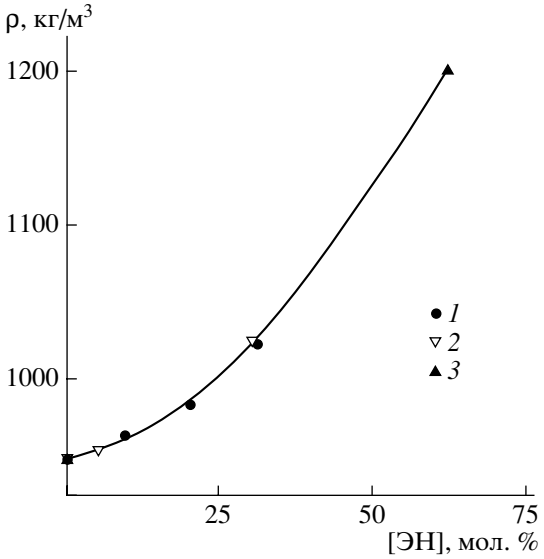


Рис. 2. Зависимость плотности сополимеров этилен–ЭН, полученных с катализаторами $Et[Ind]_2ZrCl_2$/МАО (*1*), $Me_2Si[Ind]_2ZrCl_2$/МАО (*2*) и $Et[IndH_4]_2ZrCl_2$/МАО (*3*), от содержания в них ЭН.

номера и росла по мере обогащения сополимеров ЭН.

Дифракционные кривые смесевых композиций ПЭ с гомополимером ЭН и сополимеров этилена с ЭН представлены на рис. 3 и 4. Картина рассеяния композиций изменяется пропорционально массовым долям ингредиентов (ПЭ и ПЭН). На дифракционных кривых сополимеров этилен–ЭН пики ПЭ обнаруживаются в сополимерах, содержащих более 0.13 мас. долей этилена (рис. 4, кривые *3* и *4*). В отличие от смесевых композиций с изменением состава сополимеров на их дифрактограммах происходит смещение максимумов аморфного гало в сторону меньших углов рассеяния. У частично кристаллического сополимера с 0.51 мас. долями ЭН положение максимума аморфного гало при 2θ = 18.9°, у аморфного сополимера, содержащего 0.87 мас. долей ЭН, максимум наблюдается при 17.4°. На дифрактограмме ПЭН (рис. 4, кривая *1*), как и в случае незамещенного полинорборнена, аморфное гало имеет два максимума при 16.3° и около 22°.

Для изучения надмолекулярной структуры сополимеров был применен также метод рассеяния очень холодных нейтронов с энергией (2×10^{-7})–(5×10^{-4}) эВ и длиной волны 1–100 нм [14–16]. Они

Таблица 3. Влияние содержания ЭН на характеристическую вязкость сополимеров этилен–ЭН, полученных с $Et[Ind]_2ZrCl_2$/МАО катализатором*

Мольное отношение ЭН : этилен	[Zr], ммоль/л	Мольное отношение Al : Zr	$T_{пол}$, °C	[ЭН] в сополимере, мол. %	[η], дл/г
–	0.065	3150	33	0	2.3**
8.6	0.106	1850	40	28.6	0.25
16	0.143	1480	40	30.5	0.18
22.6	0.115	1840	40	43.0	0.15

* Концентрация этилена в гомополимеризации 0.024 моль/л, в опытах по сополимеризации – 0.0575 моль/л.
** По данным ГПХ, полиэтилен имеет M_w = 258500 и M_n = 84000.

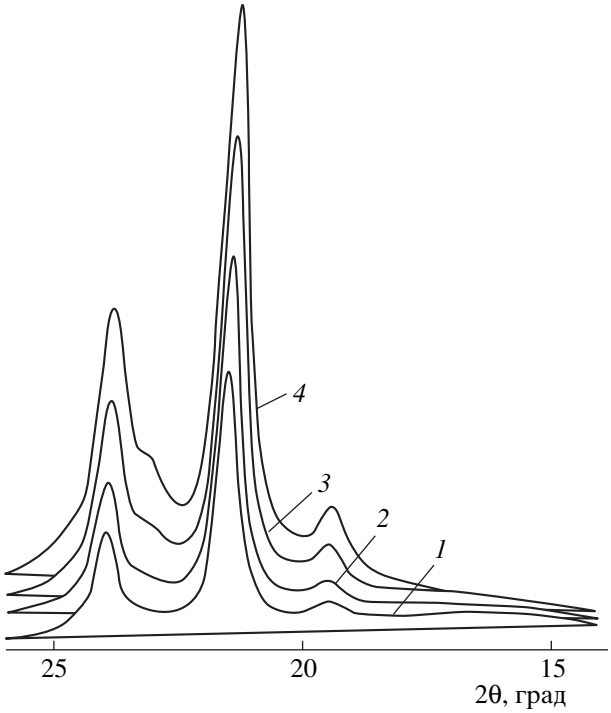


Рис. 3. Дифракционные кривые смесевых композиций ПЭ с ПЭН. Интенсивность рассеяния нормирована (10^4 имп/с). Массовая доля ПЭН в композиции 0.47 (*1*), 0.31 (*2*), 0.21(*3*) и 0 (ПЭ) (*4*).

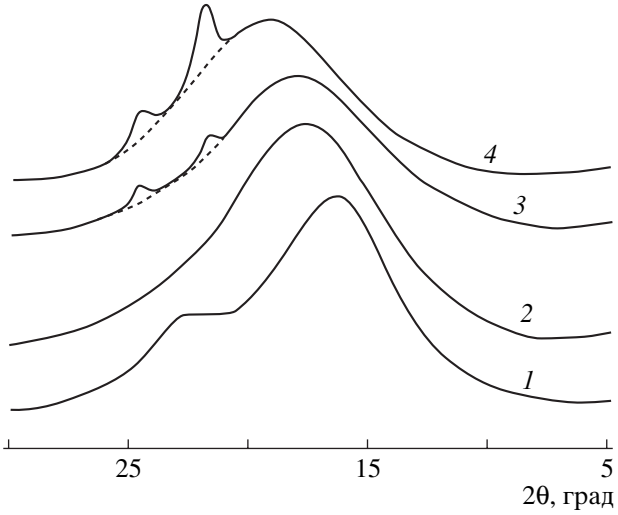


Рис. 4. Дифракционные кривые гомополимера ЭН (*1*) и сополимеров этилена с ЭН (*2–4*). Интенсивность рассеяния нормирована (10^4 имп/с). Массовая доля ЭН в сополимере 1 (ПЭН) (*1*), 0.87 (*2*), 0.66 (*3*) и 0.51 (*4*).

эффективно рассеиваются элементами надмолекулярной структуры с характерными размерами порядка длины волны нейтрона. Метод очень холодных нейтронов позволяет определять такие параметры, как средний размер l и долю φ рассеивающих объектов среды. В табл. 4 сопоставлены результаты исследования надмолекулярной структуры сополимеров этилен–ЭН с помощью рентгена и метода очень холодных нейтронов. Как видно, с увеличением содержания ЭН в аморфно-кристаллических сополимерах этилен–ЭН заметно снижается содержание кристаллической фазы и уменьшается размер кристаллитов, сополимер постепенно полностью переходит в аморфное состояние. Необходимо отметить, что

Таблица 4. Результаты исследования надмолекулярной структуры и оптической прозрачности ПЭ и сополимеров этилен–ЭН

Опыт, №	Катализатор	[ЭН] в сополимере, мол. %	Рентгеновский метод		Метод очень холодных нейтронов		$П^*_{макс}$ (750 нм), %
			χ	$(L_{200} + L_{110})/2$, нм	φ	l, нм	
1	$Et[Ind]_2ZrCl_2$ + МАО	0 (ПЭ)	0.77	12.0	н.о	н.о	56.0
2	$Et[Ind]_2ZrCl_2$ + МАО	5.3	0.47	8.5	0.5	13.0	н.о
4	$Et[Ind]_2ZrCl_2$ + МАО	30.5	Аморфный	0	0.1	10.0	77.2
7	$Et[IndH_4]_2ZrCl_2$ + МАО	0 (ПЭ)	0.64	24.0	н.о	н.о	36.0
8	$Et[IndH_4]_2ZrCl_2$ +МАО	62.0	Аморфный	0	Прозрачный	0	н.о
11	$Me_2Si[Ind]_2ZrCl_2$ + МАО	9.4	0.31	8.0	0.3	12.0	н.о
12	$Me_2Si[Ind]_2ZrCl_2$ + МАО	20.0	Аморфный	0	0.20	8.7	73.5
13	$Me_2Si[Ind]_2ZrCl_2$ + МАО	31.0	Аморфный	0	Прозрачный	0	84.7

Примечание. н.о – не определяли.
* Пропускание подставки 89.9%.

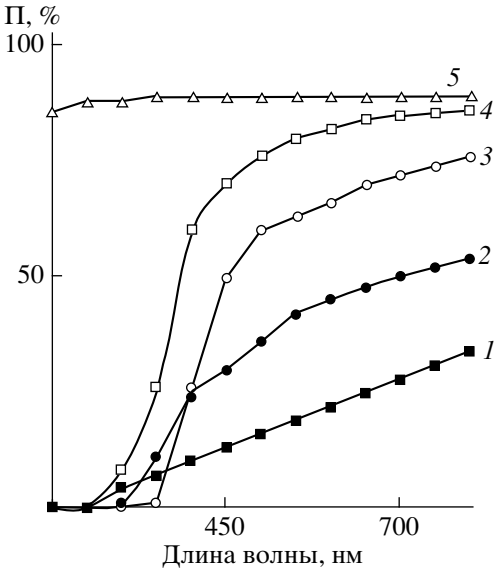


Рис. 5. Пропускание света П в зависимости от длины волны для сополимеров этилен–ЭН с содержанием ЭН 0 (ПЭ) (*1*), 5.3 (*2*), 20 (*3*) и 50 мол. % (*4*). *5* – пропускание подложки.

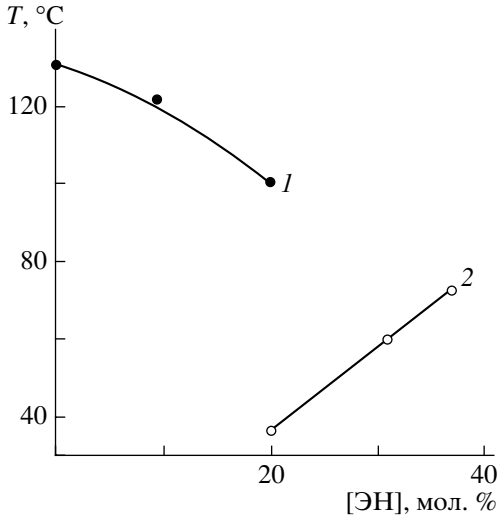


Рис. 6. Зависимость $T_{пл}$ (*1*) и T_c (*2*) сополимеров этилен–ЭН от содержания в них ЭН, полученных на катализаторе $Me_2Si[Ind]_2ZrCl_2$/МАО.

между данными, полученными при изучении надмолекулярной структуры сополимеров с помощью рентгенографии и методом очень холодных нейтронов, наблюдаются некоторые расхождения. Средние размеры надмолекулярных образований, определяемые с помощью метода очень холодных нейтронов, выше, чем размеры, установленные рентгенографически (табл. 4, образцы 2 и 11). Согласно рентгеновским данным, в образцах 4 и 12 кристаллическая фаза отсутствует, тогда как при использовании метода очень холодных нейтронов в них наблюдаются неоднородности среднего диаметра 10 и 8.7 нм. Обьемная доля таких неоднородностей составляет 0.1 и 0.2 соответственно. Возможно, это связано с тем, что в отличие от рентгена методом очень холодных нейтронов помимо строго упорядоченных кристаллических структур определяются и близкие к аморфным дефектные структуры.

Присутствие таких структур в сополимерах этилен–ЭН проявляется также в пониженной прозрачности образцов 4 и 12 по сравнению с образцом 13, который является полностью аморфным и по рентгену, и по методу очень холодных нейтронов. Оптические свойства сополимеров были исследованы путем измерения пропускания излучения в ближней УФ- и видимой областях света, в диапазоне длины волн λ = 200–750 нм. Данные по прозрачности ПЭ и сополимеров этилен–ЭН сополимеров представлены в табл. 4 и на рис. 5. Пропускание света растет с увеличением концентрации ЭН в сополимере (рис. 5). В образцах, содержащих до 20 мол. % ЭН, формируются области прозрачности в ближней УФ- и видимой областях спектра, при дальнейшем увеличении количества ЭН в составе сополимера образцы становятся практически прозрачными (П > 50% при $\lambda > 350$ нм).

Состав сополимеров определяет и их теплофизические характеристики. На рис. 6 и в табл. 5 представлены результаты исследования образцов ПЭ, сополимеров этилен–ЭН и ПЭН методом ДСК. Согласно данным, полученным методом ДСК, как и по рентгену, и по методу очень холодных нейтронов, с повышением содержания ЭН в аморфно-кристаллических сополимерах этилен–ЭН уменьшается содержание кристаллической фазы. При этом наблюдается снижение температуры плавления кристаллической фазы сополимера, и он постепенно переходит в аморфное состояние. Температура стеклования ПЭ находится в области отрицательных температур. С введением в полиэтиленовую цепь 5-этилиден-2-норборнена температура стеклования заметно повышается. Среди синтезированных сополимеров наиболее высокой T_c (83°C) обладал сополимер, полученный с катализатором $Et[Ind]_2ZrCl_2$/метил-

Таблица 5. Результаты исследования ПЭ, сополимеров этилен–ЭН и ПЭН методом ДСК*

Опыт, №	Катализатор	[ЭН] в сополимере, мол. %	ΔH, Дж/г	Кристалличность**	$T_{пл}$, °C	T_c, °C
1	$Et[Ind]_2ZrCl_2$/МАО	0 (ПЭ)	174.42	0.59	133.2	Ниже 0°C
2	$Et[Ind]_2ZrCl_2$/МАО	5.3	92.56	0.33	124.7	Ниже 0°C
3	$Et[Ind]_2ZrCl_2$/МАО	28.0	–	Аморфный		81.2
4	$Et[Ind]_2ZrCl_2$/МАО	30.5	–	Аморфный		83.1
6	$Et[Ind]_2ZrCl_2$/МАО	100.0 (ПЭН)	–	Аморфный		57.6
7	$Et[IndH_4]_2ZrCl_2$/МАО	0 (ПЭ)		0.66	136.4	Ниже 0°C
8	$Et[IndH_4]_2ZrCl_2$/МАО	62	–	Аморфный		69.0
9	$Et[IndH_4]_2ZrCl_2$/МАО	100 (ПЭН)	–	Аморфный		65.2
10	$Me_2Si[Ind]_2ZrCl_2$/МАО	0 (ПЭ)	175.85	0.60	131.0	Ниже 0°C
11	$Me_2Si[Ind]_2ZrCl_2$/МАО	9.4	78.76	0.27	121.6	Ниже 0°C
12	$Me_2Si[Ind]_2ZrCl_2$/МАО	20.0	11.3	0.03	100.2	36.5
13	$Me_2Si[Ind]_2ZrCl_2$/МАО	31.0	–	Аморфный		60.0
14	$Me_2Si[Ind]_2ZrCl_2$/МАО	37.0	–	Аморфный		72.6

* Данные по второму плавлению.
** Рассчитана с учетом ΔH монокристалла ПЭ, равной 294 Дж/г.

алюмоксан и содержащий 30 мол. % 5-этилиден-2-норборнена.

Комплекс ценных оптических и теплофизических свойств сополимеров этилен–ЭН существенно дополняет наличие в их структуре боковых двойных связей, которые, как отмечалось выше, способны участвовать в реакции озонолиза. Максимальное содержание групп $>C=CH–CH_3$ в синтезированных сополимерах составляет 6.7×10^{-3} моль/г (для сравнения: в гомополимере 5-этилиден-2-норборнена содержится 8.3×10^{-3} моль/г групп $>C=CH–CH_3$, в ПЭ с M_n около 10^5–(5×10^{-5}) моль/г концевых групп C=C).

Озонирование сополимеров этилен–ЭН – один из путей модифицирования ПЭ полярными группами. Константы скорости реакции взаимодействия озона с двойными связями на несколько порядков превышают константы скорости реакций O_3 с другими группами [10]. Озониды, как и другие вещества, относящиеся к классу пероксидных соединений, разрушаются при хранении и нагревании. Основными продуктами распада являются альдегиды и кислоты [25].

Помимо серии полос поглощения при 1700–1725, 1740 и 1750 $см^{-1}$, которые, очевидно, принадлежат колебаниям карбоксильной, альдегидной и кетонной группировок, на ИК-спектрах озонированого сополимера имеется довольно сильное поглощение при 1825 $см^{-1}$, которое можно приписать пероксидам насыщенных кислот (–CO–O–O–CO–) [26]. Еще одна характерная для озонированного материала полоса, проявляющаяся в интервале 1040–1150 $см^{-1}$, скорее всего, принадлежит валентному колебанию >C–O–. Однако здесь же (1150–1070 $см^{-1}$) обычно лежит полоса поглощения простой эфирной связи группировки >C–O–C< [26], возможность образования которой нельзя исключить при озонировании таких сополимеров. Результаты более подробного изучения молекулярной структуры полученных сополимеров и продуктов их озонирования методом ИК-спектроскопии будут опубликованы позднее.

Таким образом, в результате проведенного исследования показано, что функционализация ПЭ введением в структуру полиэтиленовой цепи реакционноспособных боковых этилиденовых связей путем сополимеризации этилена с циклическим мономером ЭН возможна. В работе впер-

вые для нахождения состава сополимеров этилена с замещенным норборненом использован метод озонолиза двойных связей ЭН, не участвовавших в сополимеризации, а для изучения надмолекулярной структуры сополимеров этилен–ЭН и оценки их прозрачности помимо рентгенографического анализа был применен метод рассеяния очень холодных нейтронов. Установлено, что сополимеры этилена с 5-этилиден-2-норборненом (как и сополимеры этилена с незамещенным норборненом [27]) сочетают высокую плотность, повышенную температуру стеклования и прозрачность. Главными факторами, определяющими свойства полученных сополимерных продуктов, являются строение используемого металлоценового катализатора и содержание в сополимере циклического сомономера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schellekens M.A.J., Klumperman B.* // Rev. Macromol. Chem. Phys. C. 2000. V. 40. № 2–3. P. 167.
2. *Kaminsky W., Arrowsmith D., Winklebach H.R.* // Polym. Bull. 1996. V. 36. № 5. P. 577.
3. *Lu B., Chung T.C.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 17. P. 5943.
4. *Multhaupt R., Duschek T., Rieger B.* // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. V. 48/49. P. 317.
5. *Sujith S., Dae June Joe, Sung Jae Na, Young-Whan Park, Cheol Ho Choi, Bun Yeoul Lee* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 24. P. 10027.
6. *Diamanti S.J., Khanna V., Hotta A., Yamakawa D., Shimizu F., Kramer E.J., Fredrickson G.H., Bazan G.C.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 34. P. 10529.
7. *Aaltonen P., Lofgren B.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 15. P. 5353.
8. *Wang T.Y., Lin Ch.H., Jiang G.J.* // Polym. Prepr. 1996. V. 37. № 1. P. 641.
9. *Marathe S., Sivaram S.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 5. P. 1083.
10. *Лисицын Д.М., Позняк Т.И., Разумовский С.Д.* // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 4. С. 1049.
11. *Hermans P.H., Weidinger A.* // Makromol. Chem. 1961. B. 50. S. 98.
12. *Raspopov L.N., Belov G.P.* // Acta Polymerica. 1990. B. 41. № 4. S. 215.
13. *Мартынов М.А., Вылегжанина К.А.* // Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972. С. 96.
14. *Антонов А.В., Исаков А.И., Мешков И.В., Перекрестенко А.Д., Шелагин А.В.* // Физика твердого тела. 1984. Т. 26. № 2. С. 1585.
15. *Гринев В.Г., Кузнецов С.П., Мешков И.В., Оптов В.А., Перекрестенко А.Д. , Распопов Л.Н., Шелагин А.В.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2 . С. 179.
16. *Исаков А.И., Кузнецов С.П., Мешкова И.Н., Перекрестенко А.Д., Распопов Л.Н., Сапошников Н.П.* // Исследование надмолекулярной структуры изотактического полипропилена методом очень холодных нейтронов. Препринт. М.: Физический институт РАН, 1996.
17. *Sarazin Y., Fink G., Hauschild K., Bochmann M.* // 2 Blue Sky Conference on Catalytic Olefin Polymerization, Sorento. 2005. P. 76.
18. *Kaminsky W., Miri M.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1985. V. 23. № 8. P. 2151.
19. *Цыбина В.А., Коробова Л.М., Лифшиц И.А., Новикова Н.Н., Нельсон К.В.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1972. Т. 17. № 6. С. 1048.
20. *Kaminsky W., Noll A.* // Polym. Bull. 1993. V. 31. № 2. P. 175.
21. *Kaminsky W.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1998. № 9. P. 1413.
22. *Tritto I., Boggioni L., Jansen J.C., Thorshaug K., Sacchi M.C., Ferro D.R.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 3. P. 616.
23. *Ruchatz D., Fink G.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 15. P. 4681.
24. *Kaminsky W., Engehausen R., Korf I.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995. V. 34. № 20. P. 2273.
25. *Разумовский С.Д., Юрьев Ю.Н.* // Журн. орган. химии. 1967. Т. 3. № 2 С. 251.
26. *Colthup N.B., Daly L.H.* // Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. Boston: Acad. Press, 1990. P. 547.
27. *Land H.-T., Niedernberg D.* // Kunstoffe. 1995. B. 85. № 8. S. 1048.

Creation of Polymer Materials Based on Ethylene Copolymers with Substituted Norbornene

I. N. Meshkova[a], V. G. Grinev[a], E. V. Kiseleva[a], L. N. Paspopov[b], S. P. Kuznetsov[c], A. I. Udovenko[c], A. N. Shchegolikhin[d], T. A. Ladygina[a], and L. A. Novokshonova[a]

[a] Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

[b] Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

[c] Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 53, Moscow, 119991 Russia

[d] Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

e-mail: Inov@center.chph.ras.ru

Abstract—The copolymers of ethylene with 5-ethylidene-2-norbornene containing 10–65% of the cyclic comonomer have been prepared with the use of three *ansa*-metallocene catalysts, namely, $Et[Ind]_2ZrCl_2$–methylaluminoxane, $Et[IndH_4]_2ZrCl_2$–methylaluminoxane, and $Me_2Si[Ind]_2ZrCl_2$–methylaluminoxane. Side groups $>C=CH–CH_3$ capable of participation in the ozonolysis reaction have been incorporated into polymer chains via the copolymerization of ethylene with the cyclic comonomer. As evidenced by DSC, and X-ray diffraction, and very cold neutron-scattering measurements of the supramolecular structure of the copolymers, the enrichment of the copolymer with the cyclic comonomer causes transformation of the ethylene–5-ethylidene-2-norbornene copolymer from the semicrystalline to amorphous state. This effect is accompanied by increase in the density and optical transparency of the material and a rise in its glass transition temperature. Among the copolymers under study, the highest T_g (83°C) is exhibited by the copolymer synthesized with the $Et[Ind]_2ZrCl_2$–methylaluminoxane catalyst and containing 30 mol % 5-ethylidene-2-norbornene.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 11, с. 1915–1926

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.64:547.1'128:539.2

САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ ЦИКЛОЛИНЕЙНЫЕ МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАСИЛОКСАНОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ С РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМИ ВИНИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ[1]

© 2007 г. Н. Н. Макарова*, Я. В. Зубавичус*, П. В. Петровский*, А. И. Бузин, А. В. Казначеев*, Т. В. Власова***

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

***Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук 117393 Москва, Профсоюзная ул., 70*

Поступила в редакцию 30.11.2006 г.
Принята в печать 12.03.2007 г.

Гетерофункциональной поликонденсацией *транс*, *цис*-2,8-дигидроксиметил(винил)циклогексасилоксанов с 2,8-дихлорметил(винил)циклогексасилоксанами синтезированы атактические циклолинейные кремнийорганические полимеры с винильными заместителями в фрагментах $RSiO_{1.5}$ и R_2SiO или в двух одновременно в звене полимера. Строение полимеров доказано методами спектроскопии ЯМР ^1H, ЯМР ^{29}Si, ИК, ММ и элементного анализа. Методами ДСК, рентгенографии, поляризационной оптической микроскопии изучено фазовое поведение этих сополимеров в блоке. Установлено, что они способны существовать в мезоморфном состоянии в интервале температур –100…+200°C. Данные рентгенографии указывают на изменения межслоевого расстояния и типа упаковки циклолинейных полиметилвинилсилоксанов с увеличением содержания винильных заместителей в звене полимера. Исследована способность циклолинейных метилвинилсилоксановых полимеров к растеканию на межфазной поверхности вода–воздух и формированию моно- и полислоев. Повышение содержания винильных заместителей в звене полимера до двух или четырех сохраняет способность полимеров к образованию мультислоев. При введении винильных заместителей в фрагменты $RSiO_{1.5}$ и R_2SiO звеньев полимера образуются монослои.

В наших предыдущих исследованиях обнаружена способность циклолинейных полиорганосилоксанов (**ЦЛ ПОС**) формировать одно- и двухмерные мезоморфные структуры в блочном состоянии и изучено влияние различных макромолекулярных характеристик на эту способность [1, 2]. Одними из основных факторов, влияющих на образование одно- и двумерных структур, являются размер силоксанового цикла и химическая структура соединительного мостика между циклами, а также природа заместителей у атома кремния [1–3]. Существенно, что в проведенных исследованиях была также открыта способность мезоморфных ЦЛ ПОС растекаться на межфазной границе вода–воздух и формировать монослои (пленки Ленгмюра), которые при боковом сжатии трансформировались в полислои [4, 5]. Было также установлено, что способность к образованию мультислоев связана с природой органических заместителей, и показано, что этильные заместители препятствуют образованию полислоев [6]. Суммируя перечисленные выше данные, можно предположить, что введение реакционноспособных заместителей в звено ЦЛ ПОС, вероятно, приведет к сохранению некоторых свойств, характерных для этого класса органосилоксановых полимеров, и использовать циклолинейную органосилоксановую цепь в качестве основной (матрицы) для гребнеобразных полимеров, в частности для жидкокристаллических ЦЛ ПОС, поскольку известно, что линейные полиметилсилоксаны широко используются в ка-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32627) и Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН "Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений".

E-mail: nmakar @ ineos.ac.ru (Макарова Наталия Николаевна).

честве основной цепи для получения гребнеобразных ЖК-полимеров [7, 8].

Цель настоящей работы – синтез метилциклосилоксанов с реакционноспособными группами и получение на их основе циклолинейных полиметилсилоксанов, которые предполагается использовать в качестве матриц для циклолинейных ЖК-полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{29}Si регистрировали на спектрометре "Bruker AMX-400" при 20°C в $CDCl_3$ + CCl_4 и $(CD_3)_2CO$ в случае мономеров и C_6D_6 – для полимеров, ИК-спектры записывали на спектрометре "Specord M-82" в таблетках с KBr. Температуру и энтальпию фазовых переходов полимеров определяли методом ДСК на приборе "Perkin-Elmer DSC-7", скорость нагревания 20 К/мин.

Средние ММ, ММР получены методом ГПХ на приборе "Waters", состоящем из насоса M601, УВ-ВИД детектора M-484 с длиной волны $\lambda = 260$ нм и рефрактометрического детектора M-410 для двух колонок U-Styragel Linear и системы обработки данных Millenium. Растворитель ТГФ, скорость потока 1 мл/мин, температура 30°C.

Рентгенодифракционные измерения выполняли на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3: излучение CuK_α (λ = 1.5418 Å), режим генератора 36 кВ × 20 мА, графитовый монохроматор на вторичном пучке. Съемку проводили в геометрии Брегга–Брентано в непрерывном режиме со скоростью сканирования 1 К/мин, шаг по углу составлял 0.1 град. Перед дифракционными измерениями образцы термостатировали 20 мин, температуру контролировали в пределах ±1°C.

Фазовое состояние образцов определяли методом оптической поляризационной микроскопии с помощью микроскопа "Axiolab Pol" ("Zeiss"), нагревательный столик с системой управления ("Linkam").

Для получения мономолекулярных пленок применяли растворы полимеров в хлороформе (фирма "Merck", чистота 99%) концентрация 1 мг/мл. Изотермы поверхностного давления (π-*A*-изотермы) снимали на установке NT-MDT LB5 для исследования монослоев и пленок Ленгмюра–Блодже. Поверхностное давление измеряли методом Вильгемьми на фильтровальной бумаге. Раствор на поверхность субфазы наносили при помощи микрошприца объемом 50 мкл. До начала опыта поверхность с монослоем вещества выдерживали в течение 10 мин для полного испарения растворителя и установления равновесия в системе. Размер рабочей поверхности между двумя подвижными барьерами 3×10^{-2} м^2. Возможная ошибка измерения поверхностного давления составляла 10^{-4} н/м.

1,3-Дигидрокси-1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилоксан получали по методике [9], $T_{пл}$ = 98–100°C.

*Синтез 1,3-дихлор-1,3-диметил-1,3-дивинилдисилоксана (**I**)*

Соединение I получали по методике [10], $T_{кип}$ = = 70–71°C при 35 мм рт. ст. В спектре ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$ + CCl_4) присутствуют сигналы (δ_H, м.д.) 0.57, 0.58 (с, 6H, $C\underline{H}_3(CH_2{=}CH)SiO$) для двух диастереомеров (мезо-, рацемата); 5.95–6.20 (м, 6H, $CH_3(C\underline{H}_2{=}C\underline{H})Si$), спектр ЯМР ^{29}Si ($\delta_{Si}$, м.д): –7.74, –7.77 (2с, 2Si).

*Синтез 1,3-дигидрокси-1,3-диметил-1,3-дивинилдисилоксана (**II**)*

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, магнитной мешалкой, капельной воронкой, помещали 3.60 г (0.20 моля) воды, 18.60 г (0.20 моля) анилина в 125 мл диэтилового эфира и при –5°C при перемешивании из капельной воронки добавляли 22.70 г (0.10 моля) соединения I в 100 мл диэтилового эфира в течение 1 ч. В спектре ЯМР ^{1}H $(CD_3)_2CO$ присутствуют сигналы (δ_H, м.д.) 0.12 (с, 6H, $C\underline{H}_3CH{=}CH_2SiO$), 5.80–6.09 (м, 6H, $CH_3(C\underline{H}{=}C\underline{H}_2)Si$), 3.25, 5.40 (от двух диастереомеров: мезо- и рацемата) (уш.с. 2H O$\underline{H}$). Спектр ЯМР ^{29}Si сигналы (δ_{Si}, м.д.) –27.27, –27.29 (2с, 2Si) двух диастереомеров. ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 762, 795 (CH_3), 1084 (SiO), 1260 ($SiCH_3$), 1407 ($SiCH_2{=}CH$), 1599 ($CH_2{=}CH$), 2913, 2965 (CH_3), 3030, 3055 ($SiCH_2{=}CH$), 3200–3600 (SiOH).

Соединение 1,1,7,7-тетрахлор-1,7-дивинил-3,3,5,5-тетраметилтетрасилоксан (**III**) синтезировали по методике [11], $T_{кип}$ = 166–168°C/30 мм рт. ст.

*Синтез 1,1,7,7-тетрахлор-1,3,5,7-тетраметил-3,5-дивинилтетрасилоксана (**IV**)*

В четырехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, магнитной мешалкой, капельной воронкой, термометром, помещали раствор 59.78 г (0.40 моля) CH_3SiCl_3 в 170 мл абсолютного диэтилового эфира. При перемешивании и температуре –5…–7°C из капельной воронки добавляли 18.80 г (0.098 моля) соединения II и 18.60 г (0.20 моля) анилина в 200 мл диэтилового эфира в течение 2 ч. Через двое суток образовавшийся осадок $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ отфильтровывали в токе аргона, диэтиловый эфир и непрореагировавший CH_3SiCl_3 отгоняли. При разгонке продуктов реакции получили 25.2 г (66.3%) соединения IV с $T_{кип}$ = 111–113°C/3 мм рт. ст. В спектре ЯМР ^1H ($CDCl_3$ + CCl_4) присутствовали сигналы (δ_H, м.д.) 0.310, 0.314 (2с, 6H, $C\underline{H}_3(CH_2{=}CH)SiO$), 0.80 (с, 6H, CH_3SiCl_2), 5.86–6.10 (м, 6H, $CH_3(C\underline{H}_2{=}C\underline{H})Si$), спектр ЯМР ^{29}Si (δ_{Si}, м.д.): –18.86 (м, $CH_3(CH_2{=}CH)Si$), –30.85 (с, CH_3SiCl_2).

*Синтез 1,1,7,7-тетрахлор-3,5-диметил-1,3,5,7-тетравинилтетрасилоксана (**V**)*

Соединение V получали по методике, аналогичной методике для соединения IV. К раствору 64.40 г (0.40 моля) $CH_2{=}CHSiCl_3$ в 100 мл абсолютного диэтилового эфира добавляли 18.8 г (0.098 моля) соединения II в 200 мл диэтилового эфира и 18.60 г (0.20 моля) анилина. При разгонке продуктов реакции получили 30.4 г (66.4%) соединения V с $T_{кип}$ = 73–77°C/6 × 10^{-2} мм рт. ст. В спектре ЯМР ^1H ($CDCl_3$ + CCl_4) наблюдали сигналы (δ_H, м.д.) 0.31, 0.32 (2с, 6H, $C\underline{H}_3(CH_2{=}CH)SiO$), 5.86–6.20 (м, 6H, $CH_3(C\underline{H}{=}C\underline{H}_2)Si$ и 6H $C\underline{H}_2{=}C\underline{H}SiCl_2$). Найденное соотношение $\mathbf{H}_{C\underline{H}_2=C\underline{H}}$: : $\mathbf{H}_{C\underline{H}_3}$ = 1 : 0.45, вычисленное соотношение $H_{C\underline{H}_2=C\underline{H}} : H_{C\underline{H}_3}$ = 1 : 0.5, спектр ЯМР ^{29}Si (δ_{Si}, м.д): –30.48 (с, $CH_3(CH_2{=}CH)Si$), –33.68 (с, $CH_2{=}CH\,SiCl_2$). ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 773, 822 (CH_3), 1070 (SiO), 1262 ($SiCH_3$), 1406 ($SiCH_2{=}CH$), 1600 ($CH_2{=}CH$), 2921, 2955 (CH_3), 3026, 3058 ($SiCH_2{=}CH$).

Найдено, %: C 27.10; H 4.04; Si 25.79; C1 31.70.
Для $C_{10}H_{18}Si_4O_3Cl_4$
вычислено, %: C 27.27; H 4.12; Si 25.51; C1 32.20.

Соединение 2,8-дихлор-2,8-дивинил-4,4,6,6,10,10,12,12-октаметилциклогексасилоксан(**VI**) получали по методике [11], $T_{кип}$ = 97–98°C/1 мм рт. ст.

*Синтез 2,8-дихлор-2,4,6,8,10,12-гексаметил-4,6,10,12-тетравинилциклогексасилоксана (**VII**)*

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и Ч-образной насадкой с термометром и капельной воронкой, вводили 50 мл сухого диэтилового эфира. Из двух капельных воронок одновременно прикапывали раствор 25.2 г (0.0656 моля) соединения IV в 100 мл диэтилового эфира и 12.60 г (0.0656 моля) соединения II, 12.18 г (0.131 моля) анилина в 170 мл диэтилового эфира при 0…–3°C в течение 1.5 ч. Через двое суток осадок $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ отфильтровывали, эфир отгоняли. При разгонке продуктов реакции получили 9.0 г (27.3%) соединения VII с $T_{кип}$ = 100–103°C/1 × 10^{-2} мм рт. ст. В спектре ЯМР ^1H соединения VII ($CDCl_3$ + CCl_4) присутствовали сигналы (δ_H, м.д.) 0.21–0.29 (м, 12H, $C\underline{H}_3(CH_2{=}CH)SiO$), 0.42–0.46 (м, 6H, CH_3SiCl_2), 5.79–6.06 (м, 12H, $CH_3(C\underline{H}_2{=}C\underline{H})Si$). Спектр ЯМР ^{29}Si (δ_{Si}, м.д.): –32.78…–33.29 (м, $CH_3(CH_2{=}CH)Si$), –43.38… –45.60 (м, CH_3SiCl). ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 762, 791 (CH_3), 1079 (SiO), 1266 ($SiCH_3$), 1413 ($SiCH_2{=}CH$), 1594 ($CH_2{=}CH$), 2913, 2964 (CH_3), 3026, 3060 ($SiCH_2{=}CH$).

Найдено, %: C 31.40; H 5.74; Si 31.90; C1 12.81.
Для $C_{14}H_{30}Si_6O_6Cl_2$
вычислено, %: C 31.50; H 5.66; Si 31.57; C1 13.28.

*Синтез 2,8-дихлор-4,6,10,12-тетраметил-2,4,6,8,10,12-гексавинил-циклогексасилоксана (**VIII**)*

Это соединение получали по методике, аналогичной методике для соединения VII. Одновременно прикапывали раствор 30.2 г (0.069 моля) соединения V в 130 мл диэтилового эфира, из другой капельной воронки 12.73 г (0.066 моля) соединения II и 12.27 г (0.132 моля) анилина в 130 мл диэтилового эфира. При разгонке продуктов реакции на ректификационной колонке получили 11.0 г (32.8%) соединения VIII с $T_{кип}$ = 135–137°C/2 мм рт. ст. В спектре ЯМР ^1H соединения VIII ($CDCl_3$ + CCl_4) присутствуют сигналы (δ_H, м.д.) 0.18–0.31 (м, 12H, $C\underline{H}_3(CH_2{=}CH)SiO$); 5.79–

6.11 (м, 18H, $CH_3(C\underline{H}_2{=}C\underline{H})Si$). Спектр ЯМР ^{29}Si (δ_{Si}, м.д): –32.36…–32.75 (м, $CH_3(CH_2{=}CH)Si$), –60.09 (уш.с. $CH_2{=}CHSiCl$). ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 772, 822 (CH_3), 1070 (SiOSi), 1262 ($SiCH_3$), 1406 ($SiCH_2{=}CH$), 1600 ($CH_2{=}CH$), 2921, 2955 (CH_3), 3028, 3058 ($CH_2{=}CHSi$).

Найдено, %:	C 34.60;	H 5.57;	Si 30.60; Cl 12.40.
Для $C_{16}H_{30}Si_6O_6Cl_2$			
вычислено, %:	C 34.45;	H 5.42;	Si 30.21; Cl 12.71.

*Синтез 2,8-дигидрокси-2,8-винил-4,4,6,6,10,10,12,12-октаметилциклогексасилоксана (**IX**)*

Соединение синтезировали по ранее опубликованной методике [11]; выделен *транс*-изомер с $T_{пл}$ = 78–80°C. Спектр ЯМР ^1H (δ_H, м.д.): 0.10, 0.13 (2с, 24 H, $(C\underline{H}_3)_2SiO$), 5.59 (с, 2H, $\underline{H}OSi$), 5.88–6.02 (мультиплет, 6H, $C\underline{H}_2{=}C\underline{H}Si(OH)$).

*2,8-Дигидрокси-2,4,6,8,10,12-гексаметил-4,6,10,12-тетравинилциклогексасилоксана (**X**)*

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, магнитной мешалкой, капельной воронкой, помещали 0.07 г (4×10^{-3} моля) воды, 0.37 г (4×10^{-3} моля) анилина в 6 мл диэтилового эфира и при 0°C при перемешивании из капельной воронки добавили 1.01 г (1×10^{-3} моля) соединения VII в 5 мл сухого диэтилового эфира в течение 10 мин. Осадок $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ отфильтровывали, эфирный раствор промывали водой, эфир отгоняли. Продукты реакции вакуумировали до постоянной массы при 1 мм рт. ст. Получили 0.90 г (95.7%) соединения X. В спектре ЯМР ^1H $(CD_3)_2CO$ присутствуют сигналы (δ_H, м.д.) 0.25–0.31 (м, 12H, $C\underline{H}_3(CH_2{=}CH)SiO$), 0.34–0.39 (м, 6H, CH_3SiOH), 5.97–6.31 (м, 12H, $CH_3(C\underline{H}_2{=}C\underline{H})Si$, 4.71, 5.70 (уш. 2с, 2H, $CH_3Si(OH)$). Спектр ЯМР ^{29}Si (δ_{Si}, м.д.): –35.13…–35.74 (м, $CH_3(CH{=}CH_2)Si$), –56.87…–57.47 (м, $CH_3Si(OH)$). ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 762, 791 (CH_3), 1079 (SiO), 1266 ($SiCH_3$), 1413 ($SiCH_2{=}CH$), 1594 ($CH_2{=}CH$), 2913, 2964 (CH_3), 3026, 3060 ($SiCH_2{=}CH$), 3150–3600 (SiOH).

Найдено, %:	C 33.65;	H 6.54;	Si 34.36.
Для $C_{14}H_{32}Si_6O_8$			
вычислено, %:	C 33.84;	H 6.48;	Si 33.92.

*Синтез 2,8-дигидрокси-4,6,10,12-тетраметил-2,4,6,8,10,12-гексавинилциклогексасилоксана (**XI**)*

Это соединение получали по методике, аналогичной методике для соединения X. В колбу помещали 0.15 г (8.2×10^{-3} моля) H_2O, 0.76 г (8.2×10^{-3} моля) анилина в 5 мл эфира и добавляли 2.3 г (4.1×10^{-3} моля) соединения VIII в 5 мл сухого диэтилового эфира. При разгонке продуктов реакции получили 1.7 г (74.7%) соединения XI с $T_{кип}$ = 130–134°C/2×10^{-2} мм рт. ст.). В спектре ЯМР ^1H $(CD_3)_2CO$ соединения XI присутствовали сигналы (δ_H, м.д.) 0.18–0.26 (м, 12H, $C\underline{H}_3(CH_2{=}CH)SiO$), 5.80–6.15 (м, 12H, $CH_3(C\underline{H}_2{=}C\underline{H})Si$ и 6H, $C\underline{H}_2{=}C\underline{H}(OH)Si$), 4.55, 5.75 (2 уш. с, 2H, $CH_2{=}CHSi(O\underline{H})$). Спектр ЯМР ^{29}Si (δ_{Si}, м.д): –34.5…–35.2 (м, $CH_3(CH{=}CH_2)SiO$), –71.3…–72.1 (м, $CH_2{=}CHSi(OH)$. ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 762, 791 (CH_3), 1084 (SiO), 1264 ($SiCH_3$), 1407 ($SiCH_2{=}CH$), 1598 ($CH_2{=}CH$), 2913, 2955 (CH_3), 3026, 3056 ($SiCH_2{=}CH$).

Найдено, %:	C 36.65;	H 6.04;	Si 32.70.
Для $C_{16}H_{32}Si_6O_8$			
вычислено, %:	C 36.89;	H 6.19;	Si 32.35.

*Синтез поли[окси-(2,8-дивинил-4,4,6,6,10,10,12,12-октаметилциклогексасилоксан-2,8-диил)]а (**XII**)*

В трехгорлую колбу, предварительно заполненную аргоном, помещали 0.55 г (1.0×10^{-3} моля) соединения VI в 0.5 мл сухого эфира. К раствору соединения VI из капельной воронки добавляли раствор 0.51 г (1.0×10^{-3} моля) соединения IX, 0.17 г (2.2×10^{-3} моля) C_5H_5N в 0.5 мл сухого эфира в течение 30 мин при 20°C. Реакционную массу перемешивали 6 ч, затем эфир отгоняли, растворяли в 1.5 мл толуола, отфильтровывали от осадка, промывали многократно водой, толуол отогоняли. Получили 1.1 г продукта, который растворяли в 1.3 мл бензола, и переосаждением из бензольно-метанольного раствора получили 0.90 г (91.8%) полимера XII – бесцветного, не текучего при 20°C с [η] = 0.16 дл/г, $M_w = 52.8 \times 10^3$, $M_n = 24.5 \times 10^3$, $M_w/M_n = 2.15$. ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 808, 849 ($SiMe_2$), 967 (Si–Me), 1034, 1102 (SiOSi), 1266 (Si–Me), 1408 ($Si{-}CH{=}CH_2$), 1600 ($CH_2{=}CH$), 2908, 2966 (CH_3), 3030, 3066 ($CH{=}CH_2$). Спектр ЯМР ^1H (δ_H, м.д.): 0.23 и 0.30, оба *транс-транс*, 0.24 и 0.29, *транс-цис*-сочетание (4 с, 24H, $(C\underline{H}_3)_2SiO$), 5.99–6.11 (м, 6H, $C\underline{H}_2{=}C\underline{H}Si$). Спектр ЯМР ^{29}Si (δ_{Si}, м.д.):

$-21.16_{транс\text{-}цис}$, $-21.21_{транс\text{-}транс}$ (оба с, $(CH_3)_2SiO$), $-81.94_{цис\text{-}транс}$, $-81.95_{транс\text{-}транс}$, $-81.96_{транс\text{-}цис}$ (3с, $CH_2{=}CHSiO_{3/2}$).

Найдено, %:	C 31.58;	H 6.58;	Si 34.74.
Для $C_{12}H_{30}O_7Si_6$ вычислено, %:	C 31.68;	H 6.64;	Si 35.05.

*Синтез поли[окси-(2,4,6,8,10,12-гексаметил-4,6,10,12-тетравинилциклогексасилоксан-2,8-диил)]а (**XIII**)*

В четырехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, дозатором, обратным холодильником и двумя кранами (предварительно вакуумировали и заполняли сухим аргоном, затем нагревали при 100°C в вакууме 20 мин и снова заполняли аргоном), помещали 0.312 г (5.8×10^{-4} моля) соединения VII в 0.8 мл абсолютного диэтилового эфира. При перемешивании в токе аргона порциями добавляли 0.289 г (5.8×10^{-4} моля) соединения X в течение 3 мин, 0.095 г (1.2×10^{-3} моля) пиридина в 0.4 мл абсолютного диэтилового эфира. После введения реагентов смесь перемешивали 3 ч и продолжали перемешивание при 50–55°C. Реакционную смесь растворяли в 1 мл бензола, осадок $C_5H_5N \cdot HCl$ отфильтровывали, бензольный раствор промывали водой и высушивали Na_2SO_4. К бензольному раствору добавляли 2 мл сухого CH_3OH, выпавший белый осадок промывали CH_3OH. Полимер высушивали при 1 мм рт. ст. до постоянной массы; получили 0.44 г (78.3%) полимера XIII с $[\eta] = 0.07$ дл/г, $M_w = 13.2 \times 10^3$, $M_n = 6.3 \times 10^3$, $M_w/M_n = 2.09$, температура изотропизации $T_и = 190$°C. В спектре ЯМР ^1H ($CCl_4 + C_6D_6$) присутствовали сигналы (δ_H, м.д.) 0.28 (уш. с, 12H, $C\underline{H}_3(CH_2{=}CH)SiO$), 0.33 (уш. с. 6H, $C\underline{H}_3SiO_{1.5}$), 5.85–6.20 (м, 12H, $CH_3(C\underline{H}_2{=}C\underline{H})SiO$). Спектр ЯМР ^{29}Si (δ_{Si}, м.д.): –35.20…–35.80 (м, $CH_3(CH{=}CH_2)Si$), –66.90…–67.70 (м, $CH_3SiO_{3/2}$). ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 791 (CH_3), 1085 (SiO), 1266 ($SiCH_3$), 1413 ($SiCH_2{=}CH$), 1594 ($CH_2{=}CH$), 2913, 2970 (CH_3), 3023, 3055 ($SiCH_2{=}CH$).

Найдено, %:	C 35.40;	H 6.35;	Si 35.70.
Для $C_{14}H_{30}Si_6O_7$ вычислено, %:	C 35.11;	H 6.31;	Si 35.19.

*Синтез поли[окси-(4,6,10,12-тетраметил-2,4,6,8,10,12-гексавинилциклогексасилоксан-2,8)диил]а (**XIV**)*

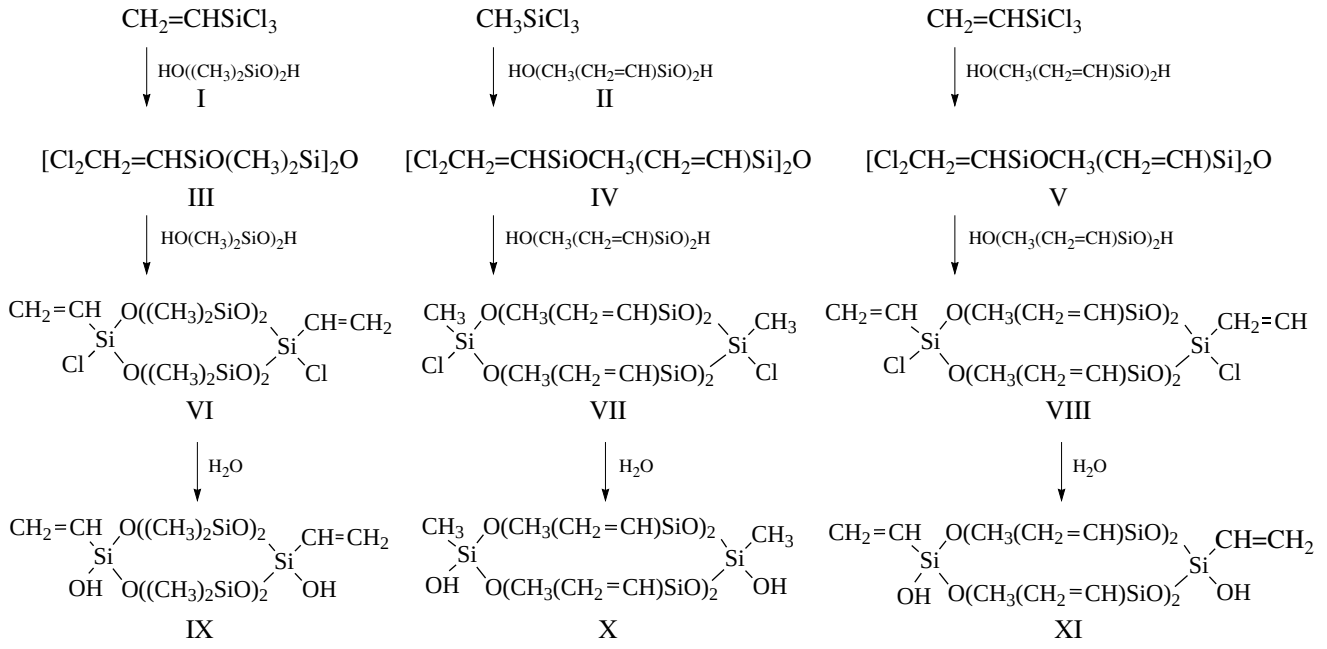
Полимер получали по методике, аналогичной синтезу XII. В колбу помещали 0.59 г (9.8×10^{-4} моля) соединения VIII в 0.5 мл абсолютного эфира, добавляли 0.52 г (1.0×10^{-3} моля) соединения XI и 0.16 г (2.0×10^{-3} моля) пиридина в 0.4 мл абсолютного диэтилового эфира в течение 10 мин. Реакционную смесь перемешивали 10 ч при 65–67°C. В реакционную смесь добавляли 2.0 мл бензола, отфильтровывали от осадка, промывали водой, высушивали Na_2SO_4. При добавлении 4 мл абсолютного метилового спирта выпадал белый осадок, который промывали 3 мл метилового спирта. После вакуумирования при 50°C/1 мм рт. ст. до постоянной массы получили 0.79 г (75.9%) полимера XIV с $[\eta] = 0.11$ дл/г, $M_w = 25.5 \times 10^3$, $T_и = 150$°C, температурой течения $T_{теч} > 200$°C.

В спектре ЯМР ^1H C_6D_6 присутствовали сигналы (δ_H, м.д.) 0.44–0.57 (м, 12H, $C\underline{H}_3(CH_2{=}CH)SiO$), 5.98–6.37 (м, 18H, $CH_3(C\underline{H}_2{=}C\underline{H})Si$). Спектр ЯМР ^{29}Si (δ_{Si}, м.д.): –31.95…–32.19 (м, $CH_3(CH_2{=}CH)Si$), –77.95…–78.24 (м, $CH_2{=}CHSiO_{3/2}$). ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 742, 781 (CH_3), 1040–1082 (SiOSi), 1260 ($SiCH_3$), 1407 ($SiCH_2{=}CH$), 1598 ($CH_2{=}CH$), 2913, 2957 (CH_3), 3018, 3056 ($SiCH_2{=}CH$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и молекулярная структура полимеров

Реакциями ступенчатой конденсации винилтрихлорсилана с 1,3-дигидрокси-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном синтезирован 2,8-дихлорметил(винил)циклогексасилоксан (VI) по ранее опубликованной методике [11]. Конденсацией метилтрихлорсилана или винилтрихлорсилана с 1,3-дигидрокси-1,3-метил-1,3-дивинилдисилоксаном получены 2,8-дихлоргексаметил(тетравинил)- и 2,8-дихлортетраметил(гексавинил)циклогексасилоксаны (VII, VIII).



Соединения VI–VIII идентифицированы на основании данных ЯМР ^{1}H, ЯМР ^{29}Si, ИК-спектроскопии и масс-спектров. В спектрах ЯМР ^{1}H соединений VI–VIII наблюдается мультиплетность сигналов для протонов алкильных заместителей в сильном поле. В спектре соединения VI присутствуют дублеты при 0.14, 0.21 для *цис*-изомера и при 0.16, 0.19 м.д. для *транс*-изомера, относящиеся к двум метильным группам в фрагменте $(CH_3)_2SiO$. В отличие от соединения VI в спектре ЯМР ^{1}H соединения VII присутствуют две группы сигналов от протонов метильных групп в фрагментах $CH_3(CH_2{=}CH)SiO$ и $CH_3(Cl)SiO$ при 0.21–0.29 и 0.42–0.46 м.д. соответственно. Ранее одним из авторов было обнаружено, что в спектрах ЯМР ^{1}H в области 0.42–0.43 м.д. для дихлорметилциклотетра(пента, гекса)силоксанов имеется два синглета для *транс*- и *цис*-изомеров [12]. В спектре ЯМР ^{1}H соединения VII в области 0.42–0.46 м.д. наблюдается четыре основных группы сигналов в виде дублетов, которые, по-видимому, следует отнести к восьми изомерам (рис. 1). Таким образом, из двенадцати возможных пространственных изомеров соединения VII образуется восемь основных изомеров с приблизительно равным соотношением *цис*-, *транс*-изомеров относительно связи Si–Cl. Около 10% суммарно содержится еще в смеси двух изомеров. В спектре ЯМР ^{1}H соединения VIII для протонов метильных групп в фрагменте $CH_3(CH_2{=}CH)SiO$ в области

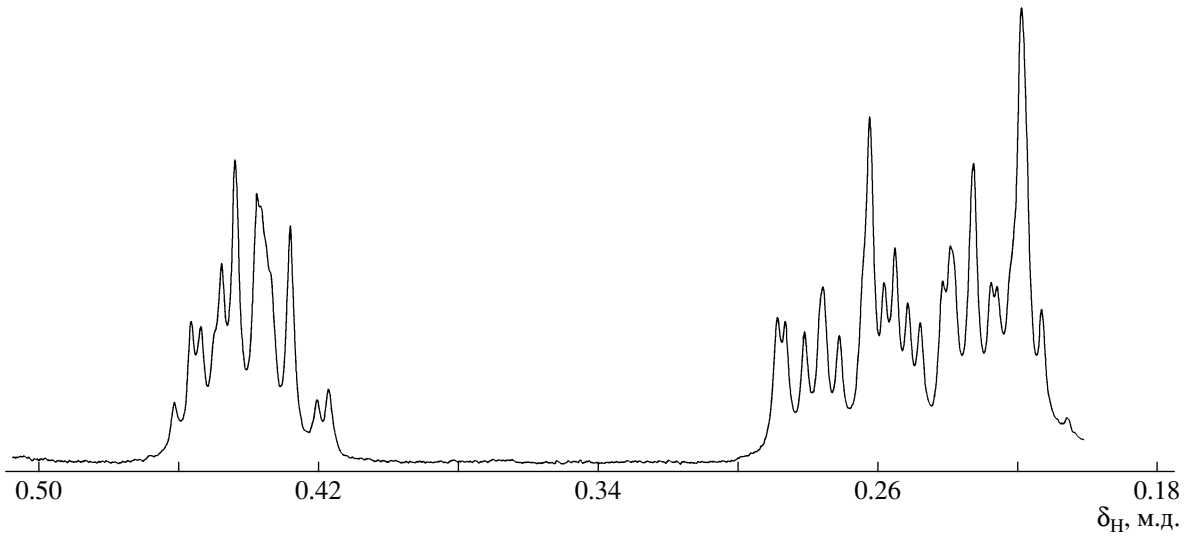


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{1}H соединения VII.

0.20–0.29 м.д. присутствует мильтиплет, и выполнить отнесение сигналов метильных протонов сложно. Кроме того, в соединениях VI–VIII наблюдается мультиплет для протонов винильных групп в области δ_H = 5.97–6.15 м.д. от фрагментов CH_2=CH(Cl)SiO и $CH_3(CH_2$=CH)SiO в циклогексасилоксане.

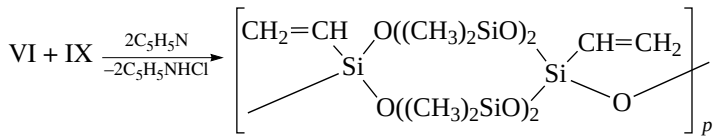
В спектре ЯМР ^{29}Si для соединения VI характерны два сигнала при δ_{Si} = 18.41, –18.49 м.д. для *транс*-, *цис*-изомеров от групп $(CH_3)_2$SiO и –60.72, –60.78 м.д. для *транс*-, *цис*-изомеров от групп CH_2=CH(Cl)SiO. В отличие от соединения VI в спектре ЯМР ^{29}Si соединений VII, VIII присутствует мультиплет для групп $CH_3(CH_2$=CH)SiO при –32.36…–33.22 м.д., уширенный синглет при –60.72…–60.78 м.д. для групп CH_2=CH(Cl)SiO и мультиплет при –45.28… –45.60 м.д. для группировок CH_3(Cl)SiO.

При гидролизе 2,8-дихлорметил(винил)циклогексасилоксанов получены соответствующие дигидроксипроизводные (соединения IX–XI) представляющие смесь *цис*-, *транс*-изомеров. Из смеси *цис*-, *транс*-изомеров соединения IX выделен *транс*-изомер. Соединения IX–XI идентифицированы на основании данных ЯМР ^{1}H, ЯМР ^{29}Si, ИК-спектров и элементного анализа.

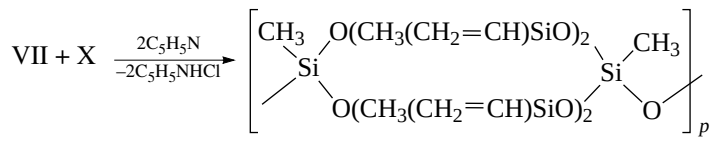
В спектре ЯМР ^{1}H соединения X в области 0.25–0.31 и 0.34–0.39 м.д. наблюдаются мультиплеты для метильных протонов группировок CH_3(OH)SiO и $CH_3(CH_2$=CH)SiO соответственно. В области 5.97–6.31 м.д. присутствует мультиплет для винильных протонов и уширенные синглеты при 4.71 и 5.70 м.д. для протона групп OH *цис*-, *транс*-изомеров соответственно. Отнесение хим. сдвигов сделано на основании набора инкрементов, соответствующих удаленности и ориентации заместителей относительно группы CH_3 для синтезированных ранее дигидроксиметилциклотетра(пента, гекса)силоксанов [12]. Найденное соотношение интенсивностей для соединения X H_{OH} : : $H_{CH_3(CH_2CH)}$: $H_{CH_3(OH)}$: $H_{(CH_2CH)}$ = 1.0 : 6.7 : 3.2 : 6.3, вычисленное H_{OH} : $H_{CH_3(CH_2CH)}$: $H_{CH_3(OH)}$: $H_{(CH_2CH)}$ = = 1.0 : 6.0 : 3.0 : 6.0. В спектре ЯМР ^{1}H соединения XI в области 4.55 и 5.75 м.д. присутствуют уширенные синглеты для протона групп OH *транс*-, *цис*-изомеров соответственно. Найденное соотношение интенсивностей H_{CH_3} : H_{OH} = 6.5 : 1.0, вычисленное H_{CH_3} : H_{OH} = 5.5 : 1.0. Уменьшение интенсивности сигналов для групп OH связано с образованием 3.5.9.11-тетраметил-1.3.5.7.9.11-гексавинилбицикло[5.5.1.]гексасилоксана вследствие трансаннулярного взаимодействия реакционноспособных групп в положениях 2,8.

В спектре ЯМР ^{29}Si для *транс*-изомера соединения IX наблюдаются синглеты при –21.30 и –71.92 м.д. для групп $(CH_3)_2$SiO) и CH_2=CHSi(HO)O соответственно. В отличие от соединения IX, являющегося *транс*-изомером, в спектре ЯМР ^{29}Si соединения XI, представляющего собой смесь пространственных изомеров, имеются мультиплеты при δ_{Si} = –34.50…–35.20 м.д. и –71.30…–72.10 м.д. для групп $CH_3(CH_2$=CH)SiO и CH_2=CHSi(OH)O.

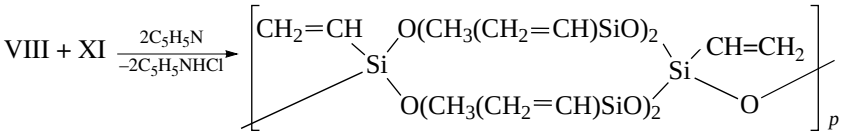
Гетерофункциональной поликонденсацией соединений VI–VIII и IX–XI в растворе при 60–65°C в присутствии акцепторов HCl получены циклолинейные полимеры XII–XIV.



XII



XIII



XIV

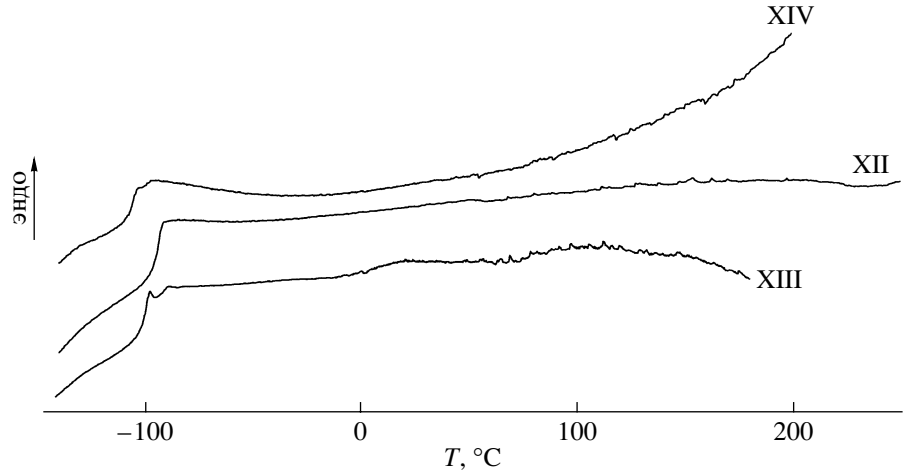


Рис. 2. Кривые ДСК полимеров XII–XIV. Скорость нагревания 20 К/мин.

Синтезированные циклолинейные полимеры XII–XIV представляют собой вязкие соединения или белые порошки, растворимые в ароматических углеводородах, $HCCl_3$, CCl_4 и не растворимые в спиртах и алканах.

Молекулярная структура полимеров XII–XIV подтверждена методами ЯМР ^{1}H, ЯМР ^{29}Si, ИК-спектроскопии. В спектре ЯМР ^{1}H полимеров XII –XIV присутствуют две группы сигналов в области 0.25–0.30 м.д. (XII, XIII) или 0.44–0.58 м.д. (полимер XIV) и 5.97–6.38 м.д. для протонов метильных и винильных групп соответственно. В спектре ЯМР ^{1}H полимера XII в области метильных протонов имеется четыре синглета: 0.23, 0.24, 0.28, 0.30 м.д. Поскольку в реакции гетерофункциональной поликонденсации использовали *транс*-изомер соединения IX, в спектре наблюдается увеличение интенсивности двух сигналов при 0.23 и 0.30 м.д., отвечающих за *транс-транс*-сочленение звеньев в полимерной цепи. Таким образом, полимер XII является стереорегулярным с преимущественным сочетанием *транс-транс*-последовательностей. В спектре ЯМР ^{1}H полимера XIII присутствуют два уширенных синглета при 0.28, 0.33 м.д. с соотношением интенсивностей 1 : 2. На основании соотношения интенсивностей протонов метильных групп сигнал в более сильном поле относится к фрагментам $CH_3SiO_{3/2}$, а в более слабом – к фрагментам $CH_3(CH_2{=}CH)SiO$. В зависимости от используемого дейтерорастворителя изменяется положение сигналов при сохранении их интегральных интенсивностей. В отличие от спектров ЯМР ^{1}H полимеров XII, XIII в спектре XIV в области 0.44–0.57 м.д. наблюдается мультиплет. В спектрах ЯМР ^{1}H полимеров XII–XIV присутствует мультиплет при 5.75–6.08 м.д. для протонов винильных групп.

В спектре ЯМР ^{29}Si XII имеются сигналы при –21.16 м.д. (*транс-цис*), –21.21 м.д. (*транс-транс*) для групп $(CH_3)_2SiO$ и –81.95 м.д. (*транс-транс*), –81.94 (*цис-транс*), –81.97 м.д. (*транс-цис*) последовательностей групп $CH_2{=}CHSiO_{3/2}$. В отличие от спектра ЯМР ^{29}Si полимера XII в спектре ЯМР ^{29}Si полимеров XIII и XIV наблюдаются мультиплеты в двух областях при –35.20…–35.80 (XIII) и –31.95…–32.19 м.д. (XIV) для групп $CH_3(CH_2{=}CH)SiO$, а также при –66.90…–67.70 м.д. для группировок $CH_3SiO_{3/2}$ в полимере XIII и –77.95…–78.24 м.д. для группировок $CH_2{=}CHSiO_{3/2}$ в полимере XIV.

Фазовое поведение циклолинейных полимеров XII–XIV

Сравнительное изучение фазового поведения циклолинейных полимеров XII–XIV проводили методами ДСК, поляризационной оптической микроскопии, рентгенофазового анализа. При нагревании полимеров XII–XIV от –100 до +200°C на кривых ДСК наблюдается один переход в области –91.0°C для полимера XII и –101, –104°C для полимеров XIII, XIV соответственно, отвечающие стеклованию. Как видно на рис. 2, кроме перехода в области –91.0 и –101.0°C имеется два широких нечетких эндотермических перехода с максимумом при 74.0°C с энтальпией фазового

перехода 1.4 Дж/г для полимера XII и 120.0°C с 0.5 Дж/г для полимера XIII.

Методом поляризационной оптической микроскопии установлено, что при 20°C полимеры XII–XIV находятся в мезоморфном состоянии от –100 до +250°C. Диапазон существования мезоморфного состояния полимеров XII–XIV мало отличается от интервала существования мезоморфного состояния циклолинейного полиметилсилоксана с аналогичным звеном цепи [1].

Результаты дифракционных измерений для полимеров XII–XIV при 20°C приведены на рис. 3. Вид дифрактограмм достаточно типичен для мезоморфных систем. Дифрактограммы могут быть представлены как суперпозиция четырех дифракционных особенностей, обозначенных цифрами *1–4* на рис. 3: узкого дифракционного пика *1* при 2θ = 9.88°–10.43°, двух уширенных пиков *2* и *3* при 2θ = 10.48°–10.97° и 21.89°–22.09° и широкого аморфного гало *4* на 21°–22° (близкого по форме и положению к аморфному гало, наблюдаемому в дифрактограмме аморфного SiO_2). С увеличением содержания винильных групп в звене полимера в ряду образцов XII–XIV наблюдается ряд изменений дифракционной картины. Во-первых, пик *1* смещается в сторону меньших углов рассеяния, что соответствует большим межплоскостным расстояниям (таблица). Во-вторых, существенно повышается относительная интенсивность пиков *2* и *3*. На основе анализа наших собственных и литературных данных [3] узкий дифракционный пик *1* может быть надежно отнесен к проявлению межцепочечного упорядочения в 1*D* мезоморфной упаковке макромолекул. Найденное для полимера XII межплоскостное расстояние (*d* = 8.48 Å) находится в интервале характерных значений для родственных циклолинейных гомополимеров и сополимеров с циклогексасилоксановым звеном полимерной цепи [1, 3]. Рост

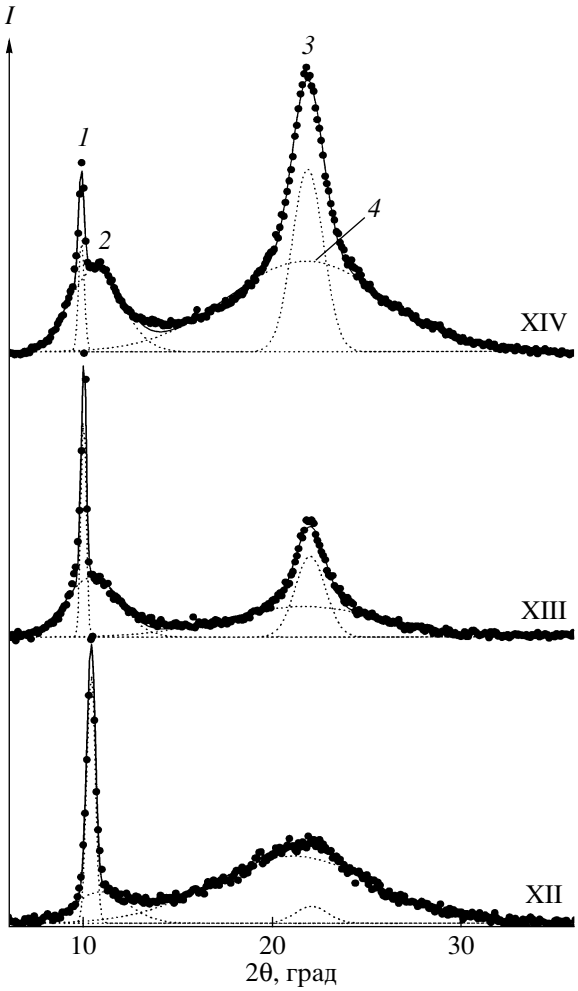


Рис. 3. Дифрактограммы полимеров XII–XIV при 20°C.

межплоскостного расстояния при переходе к XIII и далее к XIV до *d* = 8.95 Å связан с увеличением стерического объема боковых заместителей вследствие увеличения содержания винильных групп в звене полимера. Размер области когерентного рассеяния, соответствующий этому межцепочечному упорядочению, оцененный по

Параметры пиков *1–4* в дифрактограммах циклолинейных полимеров XII–XIV

Полимер	2θ, град	*d*, Å	Δθ, град	$I^{\Sigma}_{отн}$, %	2θ, град	*d*, Å	Δθ, град	$I^{\Sigma}_{отн}$, %	2θ, град	*d*, Å	Δθ, град	$I^{\Sigma}_{отн}$, %	2θ, град	*d*, Å	Δθ, град	$I^{\Sigma}_{отн}$, %
	пик *1*				пик *2*				пик *3*				пик *4*			
XII	10.43	8.48	0.51	17	10.97	8.07	3.36	11	22.09	4.02	2.0	4	21.08	4.21	9.9	68
XIII	10.02	8.83	0.31	13	10.48	8.44	3.31	27	22.02	4.04	1.89	21	21.64	4.11	9.63	38
XIV	9.88	8.95	0.36	4	10.61	8.34	3.32	18	21.89	4.06	1.94	24	21.79	4.08	9.79	55

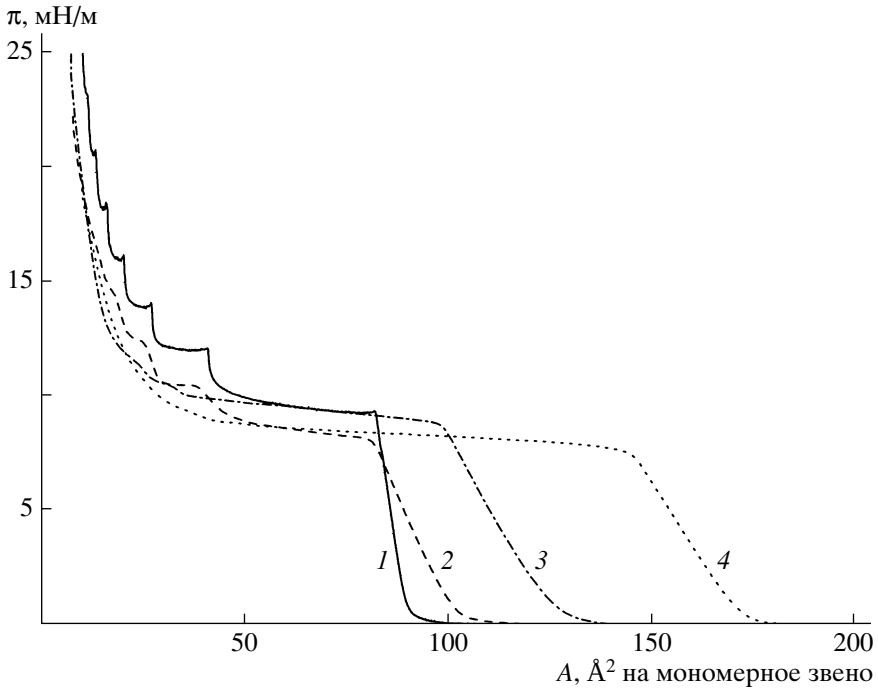


Рис. 4. Изотермы поверхностного давления на поверхности водной субфазы при 22°C для полимеров XV (*1*), XII (*2*), XIII (*3*) и XIV (*4*).

уширению дифракционного пика, составляет более 250 Å.

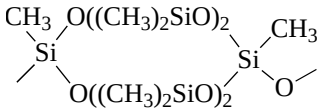
Причины резкого возрастания относительной интенсивности пиков *2* и *3* (для образца XIV пик *3* становится доминирующим) не до конца понятны. Судя по значениям межплоскостных расстояний (таблица), эти пики могут относиться к одной системе дифракционных плоскостей с межплоскостным расстоянием ~8.1 Å, отвечая первому и второму порядку отражений. Можно предполагать, что возникновение и повышение интенсивности этих дифракционных пиков указывает на появление упорядоченности в направлении, перпендикулярном упаковке полимерных цепочек, т.е. на образование слоев. Отклонение положения пика *2* от ожидаемого (d_3/2) и большая полуширина пика *2* по сравнению с пиком *3* связаны с невысокой степенью упорядоченности в этом направлении. Оценка области когерентного рассеяния по полуширине рефлекса *3* составляет ~50 Å. Возможно, возникновению этой вторичной упорядоченности способствует увеличение доли винильных групп, которые могут участвовать в слабых межмолекулярных взаимодействиях за счет перекрывания π-систем соседних полимерных цепочек, которые однако существенно сильнее ван-дер-ваальсовых связей, образуемых метильными группами.

Кроме того, относительный рост пиков *2* и *3* можно рассматривать как параллельное уменьшение интенсивности узкого рефлекса *1*. Это уменьшение может быть вызвано конформационной неоднородностью главной метил(винил)циклогексасилоксановой цепи из-за сосуществования в ней 10–12 геометрических изомеров замещения.

Такие различия на дифрактограммах могут быть связаны и с изменением типа упаковки полимерных цепей, а именно, с переходом от упаковки слоевого типа к колончатой.

Ранее сообщалось, что циклолинейные полимеры последнего типа проявляют характерные особенности поведения в виде ленгмюровских пленок на межфазной границе вода–воздух, а также появлением зависимости между типом упаковки, интервалом мезоморфного состояния и образованием полислоев [4]. В связи с этим изучено поведение циклолинейных полимеров XII–XIV на межфазной границе вода–воздух. На рис. 4 представлены π–*A*-изотермы полимеров XII–XIV при комнатной температуре на поверхности водной

субфазы. Для сравнения приведена изотерма поли[окси-(2,4,4,6,6,8,10,10,12,12-декаметилциклогексасилоксан-2,8-диил]а.



XV

Как видно все полимеры растекаются на поверхности воды с образованием монослоя. Изотермы поверхностного давления полимеров XII и XIII (рис. 4, кривые *2* и *3*) имеют ступенчатый характер, что связано с последовательным образованием полислоев при боковом сжатии монослоя (подобно полимеру XV). Отношение площадей начала плато к площади плотного монослоя соответствует увеличению толщины слоя с каждой новой ступенью на один монослой. Однако с повышением содержания винильных групп в мономерном звене уменьшается число наблюдаемых полислоев, при этом значения поверхностного давления первого плато, отвечающего переходу от монослоя к бислою, для указанных полимеров близки. В отличие от изотерм поверхностного давления полимеров XII и XIII, на π–*A*-изотерме полимера XIV (рис. 4, кривая *4*) образование полислоев не наблюдается. Этот экспериментальный факт, а также значительное увеличение площади плотного монослоя у образца XIV по сравнению с другими полимерами являются дополнительным подтверждением различия в типах упаковки циклолинейных полимеров в зависимости от содержания винильных групп в звене, присутствия их только в фрагментах $RSiO_{1.5}$ и R_2SiO или при одновременном введении их во все фрагменты звена. Дальнейшие детальные рентгеноструктурные исследования ориентированных образцов полимеров позволят дать более однозначную интерпретацию типа упаковок циклолинейных полимеров XII–XIV в блоке.

Синтезированные циклолинейные полиметилсилоксаны с реакционноспособными винильными группами предполагается использовать в качестве матриц для получения гребнеобразных ЖК-полимеров, и в зависимости от типа упаковки полимеров в мезоморфном состоянии (структуры звена циклосилоксана, количества мезогенных групп) можно ожидать разных типов упаковок и интервала существования ЖК-состояния этих полимеров.

Авторы выражают благодарность С.Н. Чвалуну и Ю.Л. Словохотову за полезные советы, сделанные при обсуждении результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Макарова Н.Н., Годовский Ю.К., Лаврухин Б.Д.* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 375.

2. *Makarova N.N., Godovsky Yu.K.* // Progr. Polym. Sci. 1999. V. 22. P. 1001.

3. *Godovsky Yu.K., Makarova N.N., Matukhina E.V.* // Silicons and Silicone Modified Materials: ACS Symp. Ser. 729. Washington, D.C.: Am. Chem. Soc. 2000. Ch. 6. P. 98.

4. *Белоусов С.И., Бузин С.И., Годовский Ю.К.* // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 10. С. 1687.

5. *Зауттер Э., Белоусов С.И., Пеххольд В., Макарова Н.Н., Годовский Ю.К.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 1. С. 49.

6. *Белоусов С.И., Sautter E., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Pechhold W.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 10. С. 1722.

7. Жидкокристаллические полимеры с боковыми мезогенными группами / Под ред. Макардл К. М.: Мир, 1992. С. 143.

8. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А., Шибаева В.П. М.: Химия, 1988. Гл. 6. С. 190.

9. *Harris G.J.* // J. Chem. Soc. 1961. V. 12. P. 5978.

10. *Patnode W., Wilcock D.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1946. V. 68. P. 358.

11. *Макарова Н.Н., Петрова И.М., Власова Т.В., Петровский П.В.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2006. № 7. С. 932.

12. *Лаврухин Б.Д., Макарова Н.Н., Жданов А.А.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1986. № 3. С. 559.

Self-Organizing Cyclolinear Methylcyclohexasiloxane Polymers Carrying Reactive Vinyl Groups

N. N. Makarova[a], Ya. V. Zubavichus[a], P. V. Petrovskii[a], A. I. Buzin[b], A. V. Kaznacheev[a], and T. V. Vlasova[a]

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

[b] *Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia*

e-mail: nmakar@ineos.ac.ru

Abstract—Atactic cyclolinear organosilicon polymers containing vinyl substituents in $RSiO_{1.5}$ or R_2SiO or both moieties have been synthesized through the heterofunctional polycondensation of *trans,cis*-2,8-dihydroxymethylvinyl)cyclohexasiloxanes with 2,8-dichloromethyl(vinyl)cyclohexasiloxanes. The structure of the polymers has been studied by ^1H and ^{29}Si NMR and IR spectroscopy, molecular mass measurements, and elemental analysis. The phase behavior of these copolymers in the block has been examined by DSC, X-ray diffraction, and polarization optical microscopy. It was been shown that the copolymer can exist in the mesomorphic state in the temperature range from −100 to +200°C. The X-ray data indicate changes in the interlayer spacing and the type of packing of cyclolinear poly(methylvinylsiloxanes) with an increase in the content of vinyl substituents in the repeating units of the polymer. The ability of cyclolinear poly(methylvinylsiloxanes) to spread over the water–air interface and to form mono- and multilayers has been investigated. As the content of vinyl substituents in the polymer unit is increased to two or four, the ability of polymers to form multilayers is preserved. The incorporation of vinyl substituents into $RSiO_{1.5}$ or R_2SiO moieties of polymer units is accompanied by the formation of monolayers.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 11, с. 1927–1945

УДК 541.64:539.3

ВОЗВРАТ ОСТАТОЧНОЙ ДЕФОРМАЦИИ, МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И МЕХАНИЗМ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ТВЕРДЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОПОЛИЭФИРОВ *n*-ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА[1]

© 2007 г. С. Н. Руднев*, О. Б. Саламатина*, С. В. Котомин, В. В. Жиженков***, Е. А. Егоров***, Э. Ф. Олейник***

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук 119991 Москва, ул. Косыгина, 4*

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

****Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук 194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26*

Поступила в редакцию 26.12.2006 г.
Принята в печать 17.04.2007 г.

Изучены процессы термостимулированного возврата запасенной образцом при деформировании внутренней энергии и остаточной деформации $\varepsilon_{ост}$ в слабо ориентированных ЖК-сополиэфирах *n*-гидроксибензойной кислоты и ПЭТФ с мольным соотношением компонентов 80 : 20 и 60 : 40, а также в изотропном ПЭТФ (аморфном и кристаллическом). Все материалы деформировали одноосным сжатием при комнатной температуре. Показано, что $\varepsilon_{ост}$ накапливается во всех сосуществующих фазах материалов: стеклообразной, кристаллической и промежуточной, содержащей, по-видимому, дефектные кристаллы малых размеров. Избыточная энергия деформирования запасается и в стеклообразной фазе со встроенным в ее структуру ЖК-порядком и, возможно, в кристаллитах сополиэфиров. Основными деформационными процессами в стеклообразной компоненте являются зарождение и накопление мелкомасштабных сдвиговых трансформаций, точно так же, как и в изученных ранее нежидкокристаллических стеклообразных полимерах. Следовательно, повышенная жесткость цепей в их ЖК-упорядочение качественно не влияют на механизм пластической деформации полимерных стекол. Однако ЖК-структура приводит к понижению напряжения текучести σ_y, модулей сжатия и сдвига сополиэфиров, т.е. уменьшает сопротивление материалов пластическому деформированию. В процесс их деформирования при комнатной температуре с ростом деформации полимера последовательно вовлекаются различные формы броуновских цепных движений, начиная с вращения фрагментов *n*-гидроксибензойной кислоты. Соответственно в термостимулированном возврате $\varepsilon_{ост}$ в стеклообразной фазе сополиэфиров появляются пики мелкомасштабных движений ароматических фрагментов цепей, чего не наблюдается в ПЭТФ и других алифатических полимерных стеклах. Интенсивность этих пиков зависит от накопленной образцом величины $\varepsilon_{ост}$. Даже небольшие деформации образцов (≈5–40%) необратимо уничтожают исходную ориентацию в сополиэфирах. Для объяснения этого эффекта предложена картина доменной разориентации их структуры.

ВВЕДЕНИЕ

Термотропные ЖК-сополиэфиры (**СПЭФ**) на основе *n*-гидроксибензойной кислоты (**ГБК**) и ПЭТФ разных составов были получены в 70-х годах прошлого века [1, 2] с целью создания нового поколения инженерных пластиков [3–5]. Звенья ГБК придают цепям этих сополимеров повышенную жесткость и вместе с ней склонность к образованию ЖК-состояния, а также высокую способность к ориентации и самоориентации. В различных лабораториях мира, в том числе и России, были получены и исследованы сополимеры ГБК–

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32481 и 06-03-32609) и Отделения химии и наук о материалах РАН (Программа фундаментальных исследований № 3).

E-mail: efoleinik@center.chph.ras.ru (Олейник Эдуард Федорович).

ПЭТФ различных составов [6, 7], обладающие набором привлекательных термических, механических и оптических свойств [8].

Опубликован ряд работ, посвященных изучению структуры, молекулярной подвижности и свойств ароматических ЖК-СПЭФ на основе ПЭТФ [1–5, 9–17]. Академические исследования, как правило, направлены на решение общих проблем структуры и молекулярной подвижности мезофазных систем, на установление связи гибкости, ориентации и ассоциации цепей с макроскопическими свойствами материалов. В проведенных исследованиях было обнаружено множество особенностей структурного и ориентационного поведения ЖК-сополиэфиров, неизвестных для гибкоцепных полимеров. Необычные структура и свойства макромолекулярных ЖК-структур вызвали широкий интерес мирового научного сообщества, и эти вопросы обсуждались на специальной дискуссии Фарадеевского общества в 1985 году, посвященной ЖК-состоянию полимеров [18], которая внесла много нового в представления об особенностях строения мезофаз, состоящих из цепных молекул.

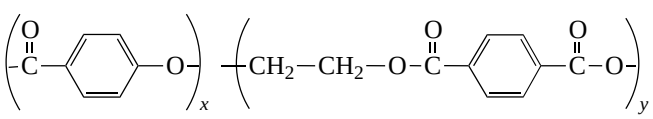
Однако многие вопросы структуры и динамики ЖК-СПЭФ до сих пор остаются непонятыми. Это справедливо, в частности, и для системы ГБК–ПЭТФ. Сложная многофазная структура ароматических СПЭФ [1–3, 5, 6, 13, 16, 17] существенно зависит от термической, механической и реологической предыстории, что запутывает картину. В частности, далеко не ясны основные черты деформационного пластического поведения этих объектов, что не допустимо для материалов инженерного назначения.

Большинство СПЭФ демонстрируют высокий уровень механических свойств, однако это относится к ориентированным материалам при испытаниях на одноосное растяжение вдоль оси ориентации. При сжатии СПЭФ проявляют сравнительно низкую сопротивляемость механическим нагрузкам. Сегодня существуют лишь несколько работ [19–22], в которых рассматривается механизм пластической деформации одного из ЖК-СПЭФ, а именно сополимера ГБК и 2,6-гидроксинафтойной кислоты (**ГНК**) (Вектра^{TM}). Для этого полимера в неориентированном состоянии обнаружено, что как модули сжатия и сдвига, так и предел текучести при комнатной температуре имеют пониженные значения, по сравнению с такими стеклообразными полимерами, как ПС и ПММА. Для большинства других СПЭФ такие данные отсутствуют. До сих пор остается непонятой роль ЖК-состояния в деформации твердых некристаллических СПЭФ, влияние жесткости цепей на их пластичность. Неизвестно, какие виды и как цепные движения участвуют в переносе массы при пластическом течении этих материалов. На некоторые из этих вопросов мы хотели ответить в настоящей работе. Ее цель – понять и описать характер молекулярных движений в цепях полиэфиров на основе ГБК–ПЭТФ, ответственных за возврат накопленной твердым полимером остаточной деформации $\varepsilon_{ост}$. Кроме того, мы хотели получить дополнительную к имеющейся [4, 9, 11–13, 17] информацию об особенностях молекулярной подвижности в деформированных ЖК-СПЭФ и на основе этих данных дать общие представления о механизме пластичности стеклообразных полимеров с встроенным в стекло мезофазным упорядочением.

Поскольку фрагменты цепей ПЭТФ являются неотъемлемой химической составляющей исследуемых СПЭФ, мы изучали также возврат остаточной деформации в кристаллическом и аморфном ПЭТФ. Сравнение молекулярной подвижности в двух классах полимеров: гибкоцепном ПЭТФ и полужесткоцепных СПЭФ, может способствовать выявлению структурных и динамических отличий в неупругом механическом поведении сравниваемых систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследованы два термотропных ЖК-СПЭФ на основе ГБК и ПЭТФ с мольным соотношением компонент 80 : 20 и 60 : 40. Первый сополиэфир представляет собой промышленный материал Rodrun LC-500 фирмы “Unitika LTD” (Япония), второй – под названием Стрелец (марка СКБ-1 в соответствии с ТУ-1595-16-387-91) получен на опытном заводе Института химических волокон и композитов (Санкт-Петербург). Химическое строение Родрана и Стрельца описывается формулой



Образцы исследуемых материалов получали от производителей в виде гранул и использовали без дополнительной химической обработки.

Плотность Родрана 1410 кг/м^3, коэффициент линейного теплового расширения $<10^{-5}$ град$^{-1}$, температура потери формы $T_{HD} > 190$°C. Считается [1, 2, 6], что макромолекулы Родрана имеют в основном статистический характер, особенно по мономеру ГБК, и не содержат гомополимеров поли-ГБК и ПЭТФ. Для Родрана характерна (согласно РСА) менее упорядоченная по сравнению с другими ароматическими ЖК-СПЭФ структура [6], что также связывают со статистическим характером распределения звеньев в цепи. Плотность Стрельца 1370 кг/м^3, коэффициент линейного теплового расширения не выше 10^{-5} град$^{-1}$.

В работе исследованы также промышленные аморфный и частично кристаллический ПЭТФ (а-ПЭТФ и к-ПЭТФ соответственно). Молекулярная масса аморфного полимера составляла $\sim 4 \times 10^4$. Степень кристалличности, по данным ДСК, для а-ПЭТФ не превышала 10–12%, а для к-ПЭТФ достигала 50% [23, 24].

Для измерений механических свойств образцы Родрана и Стрельца изготавливали двумя способами.

1. Нематический расплав СПЭФ экструдировали при T = 300–350°C через канал диаметром 2 и длиной 80 мм со скоростью ~5 мм/с; после охлаждения твердые экструдаты разрезали на цилиндры длиной 3 мм для дальнейших измерений.

2. Расплавом СПЭФ при T = 300–350°C заполняли стеклянные трубки с внутренним диаметром 8 и длиной 50–90 мм с последующим естественным их охлаждением до комнатной температуры; после удаления стеклянных трубок из полученных заготовок вытачивали цилиндры (d = 4 мм и h = 6 мм).

В первом случае, видимо, при течении расплавов через тонкий капилляр в образцах возникала ориентация цепей, наблюдаемая на рентгенограммах (измерения выполнены Е.М. Антиповым) и в ПМР-спектрах (см. далее). Однако эта ориентация гораздо меньше, чем в волокнах СПЭФ [13–15]. Ориентация цепей в толстых цилиндрах или отсутствовала совсем, или была незначительной. Ось ориентации цепей всегда параллельна оси цилиндров. Степень кристалличности в обоих типах образцов оказалась практически одинаковой и по данным РСА не превышала 10–12%, что типично для ароматических СПЭФ [14, 15]. Некристаллическая фаза обоих СПЭФ при $T_{комн}$ находится в стеклообразном состоянии со встроенным в него мезофазным ЖК-порядком.

Родран и Стрелец в диапазоне температур 20–260°C существуют в ЖК-состоянии. Структура твердой некристаллической фазы исследованных СПЭФ скорее смектическая (апериодический смектик [13]), хотя некоторые авторы относят ее к нематической [2, 4, 5]. Возможно также сосуществование смектической и нематической фаз.

Деформирование и измерение механических характеристик образцов проводили на испытательной машине MiniMat 2000 (“Rheometric Scientific”) в режиме одноосного сжатия при скорости нагружения 0.04 мин$^{-1}$ и $T_{деф} = T_{комн} = 23 \pm 1$°C.

Размеры деформированного образца фиксировали через ~60 с после его полной разгрузки. Более длительной выдержки старались избегать для минимизации постэффекта самопроизвольного возврата (релаксации) остаточной деформации при $T_{комн}$ [25, 26].

Изменение размеров деформированных образцов (возврат $\varepsilon_{ост}$) при нагревании с постоянной скоростью (dT/dt = 10 град/мин) регистрировали с точностью 1% на термомеханическом анализаторе TMA-943 (“DuPont Instruments”). Зависимость скорости возврата от температуры ($d\varepsilon_{ост}/dT = f(T)$) будем называть в дальнейшем кривой термостимулированного возврата (**ТСВ**). Эффективная частота метода $\approx 10^{-3}$ Гц [27, 28].

Теплоемкость C_p исходных и деформированных образцов в интервале температур 20–250°C измеряли на дифференциальном сканирующем микрокалориметре DSC-910 (“DuPont Instruments”) при скорости нагревания dT/dt = 20 град/мин.

Спектры ПМР регистрировали на спектрометре, изготовленном в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН; рабочая частота 30 МГц. Запись спектров проводили в виде первой производной сигнала поглощения по магнитному полю. Такой метод регистрации позволяет хорошо выявлять тонкие детали формы спектра. Диапазон рабочих температур –180…+350°C.

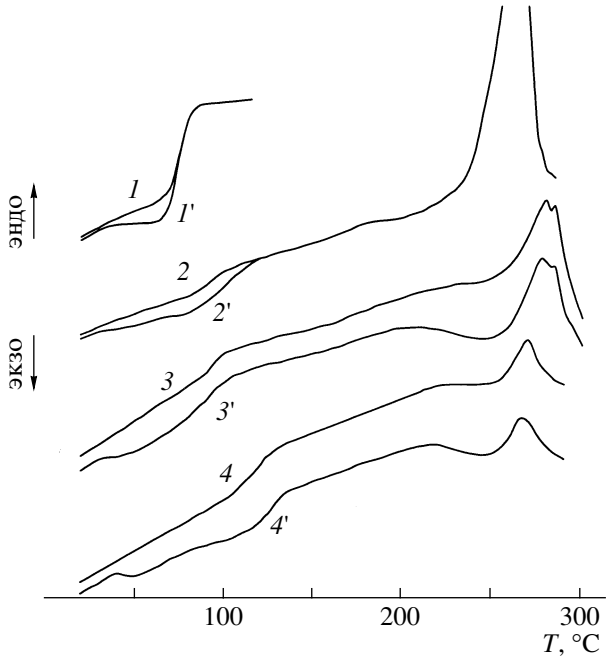


Рис. 1. ДСК-термограммы исходных (*1*–*4*) и деформированных образцов (*1'*–*4'*): *1*, *1'* – а-ПЭТФ; *2*, *2'* – к-ПЭТФ; *3*, *3'* – Родран; *4*, *4'* – Стрелец. $\varepsilon_{ост} \approx 40\%$, скорость нагревания 20 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 приведены ДСК-термограммы для всех исследованных в работе исходных и деформированных образцов. На термограммах пластически деформированных (т.е. содержащих $\varepsilon_{ост}$ после разгрузки) образцов (кривые *1'*–*4'*) отчетливо видны экзотермические "ямы" теплоемкости, типичные для всех стеклообразных полимеров независимо от их химического строения [25, 26, 29]. Площадь "ямы" соответствует количеству избыточной энергии $\Delta U_{ост}$, запасенной деформированным, затем разгруженным образцом и выделяющейся потом при его нагревании. Вместе с отжигом $\Delta U_{ост}$ из образцов "уходит" также часть накопленной остаточной деформации [25, 26].

На рис. 2 приведены кривые ТСВ при различных величинах $\varepsilon_{ост}$ для исследованных в работе материалов. Во всех случаях возврат $\varepsilon_{ост}$ идет в широкой температурной области: от $T_{комн}$ до температуры размягчения $T_{размягч}$ образцов (T_c для стеклообразной фазы и $T_{пл}$ для кристаллитов). Так, ТСВ для а-ПЭТФ завершается при $T \approx 90$–100°C (верхняя температурная граница интервала расстекловывания ПЭТФ), а для трех других – при 250–270°C, когда начинают плавиться самые совершенные кристаллиты исследуемых СПЭФ. К сожалению, при достижении $T_{размягч}$ образцы начинают течь под собственным весом, теряют форму, и измерение ТСВ в рамках используемого нами метода становится невозможным.

Не затрагивая пока природы структурных перестроек, ответственных за возникновение различных компонент деформации в СПЭФ, рассмотрим формально принятые в статье определения и соотношения полной деформации, накопленной образцом при нагружении $\varepsilon_{деф}$, оставшейся в образце после его разгрузки $\varepsilon_{ост}$ и деформации, выделившейся при последующем нагревании образца.

Характерной особенностью всех деформированных ароматических СПЭФ и к-ПЭТФ является неполный возврат $\varepsilon_{ост}$ (т.е. неполное восстановление первоначальных размеров) при их нагревании до $T_{размягч}$. Часть $\varepsilon_{ост}$, количество которой не удается напрямую измерить из-за течения образца при $T \geq T_{размягч}$, мы будем называть в дальнейшем необратимой остаточной деформацией $\varepsilon_{ост}^{но}$. Таким образом, общее количество остаточной деформации $\varepsilon_{ост} = \varepsilon_{ост}^{обр} + \varepsilon_{ост}^{но}$, где $\varepsilon_{ост}^{обр}$ – часть $\varepsilon_{ост}$, восстанавливающаяся при нагревании образца до $T \leq T_{размягч}$. Количество полной и остаточной деформаций связаны соотношением $\varepsilon_{деф} = \varepsilon_{ост} + \varepsilon_x$. Для изученных в работе материалов $\varepsilon_x \approx 8$–9%. Эта деформация включает в себя возвращающуюся практически мгновенно при разгрузке образца линейно-упругую (гуковскую) часть $\varepsilon_{деф}$, а также часть неупругой (нелинейно-упругой, запаздывающе-упругой [30, 31]) компоненты, которая уходит из образца при температуре разгрузки $T_{разгр}$ (в нашем случае $T_{разгр} = T_{комн}$) в первые десятки секунд [25, 26].

Из рис. 2 видно, что форма кривых ТСВ существенно меняется с ростом $\varepsilon_{ост}$. На них появляются пики, обусловленные размораживанием различных броуновских движений цепей СПЭФ, которые поочередно "включаются" в термостимулированный возврат деформации. Измерение площадей под кривыми ТСВ в различных температурных интервалах позволяет проследить за кинетикой накопления физически различных компонент $\varepsilon_{ост}$ по мере возрастания последней. Для анализа кривых ТСВ мы разделили их на три

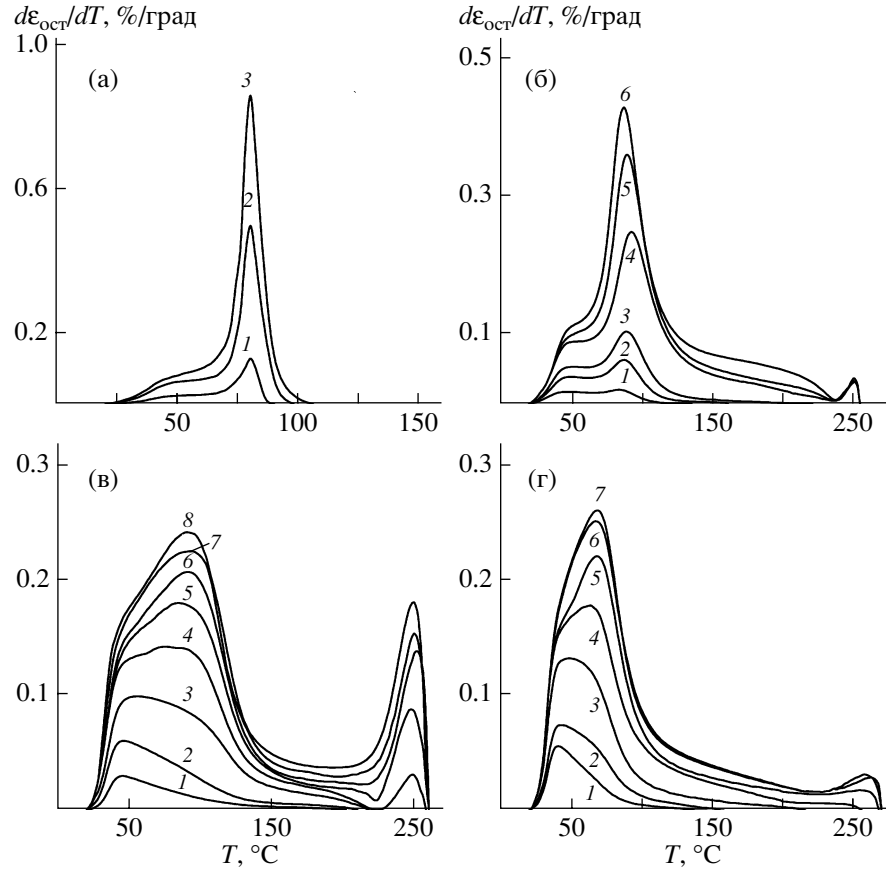


Рис. 2. Кривые термостимулированного возврата $\varepsilon_{ост}$ для исследованных образцов: а – а-ПЭТФ, деформированный до $\varepsilon_{ост}$ = 1.5 (*1*), 9.0 (*2*) и 15.0% (*3*); б – к-ПЭТФ, деформированный до $\varepsilon_{ост}$ = 1.2 (*1*), 3.9 (*2*), 7.5 (*3*), 20.3 (*4*), 31.0 (*5*) и 40.2% (*6*); в – Стрелец, деформированный до $\varepsilon_{ост}$ = 2.5 (*1*), 8.0 (*2*), 16.1 (*3*), 21.9 (*4*), 34.7 (*5*), 40.1 (*6*), 49.7 (*7*) и 52.0% (*8*); г – Родран, деформированный до $\varepsilon_{ост}$ = 2.7 (*1*), 5.9 (*2*), 10.9 (*3*), 24.4 (*4*), 35.5 (*5*), 45.0 (*6*) и 50.8% (*7*). $T_{деф} = T_{комн}$, $\acute{\varepsilon}$ = 0.04 мин$^{-1}$, скорость нагревания 10 град/мин.

интервала: 20–140, 140–235 и 235–260°C. Общая $\varepsilon_{ост}^{обр}$ связана с деформацией, восстанавливающейся в указанных температурных интервалах, соотношением $\varepsilon_{ост}^{обр} = \varepsilon_{ост}^{(20–140)} + \varepsilon_{ост}^{(140–235)} + \varepsilon_{ост}^{(235–260)}$. Результаты анализа приведены на рис. 3. Там же показаны и кривые для деформации $\varepsilon_{ост}^{но}$, необратимой в интервале 20–260°C.

На рис. 4 приведены спектры ПМР для недеформированных образцов всех изученных полимеров. Спектры экструдатов и толстых образцов (см. Экспериментальную часть) отличаются мало и свидетельствуют об ориентации цепей в Родране и Стрельце в направлении оси симметрии Z (ось цилиндра): при $T_{комн}$ и изменении угла θ между осью Z и направлением магнитного поля спектры изменяются (рис. 4а, 4б). Лучшее разрешение дублетного строения спектра при $\theta = 0°$ означает, что цепи СПЭФ ориентированы преимущественно вдоль оси Z. Ориентация цепей в недеформированном ПЭТФ отсутствует.

Измерения при повышенных температурах (рис. 4в) показали, что характерные для твердой фазы широкие спектры сохраняются в Родране и Стрельце по крайней мере до 150°C. Широкие, но состоящие из нескольких узких хорошо разрешенных компонент спектры наблюдаются при $T \geq 250$°C (рис. 4в). Это означает, что полимер переходит в состояние ЖК-расплава и приобретает свойства ориентированной жидкости. Цепи в расплаве совершают крупномасштабные изгибные движения, оставаясь параллельными друг другу, по крайней мере, в пределах доменов, даже при разориентации последних [32]. Эти движения не являются истинно сегментальными. Чтобы под-

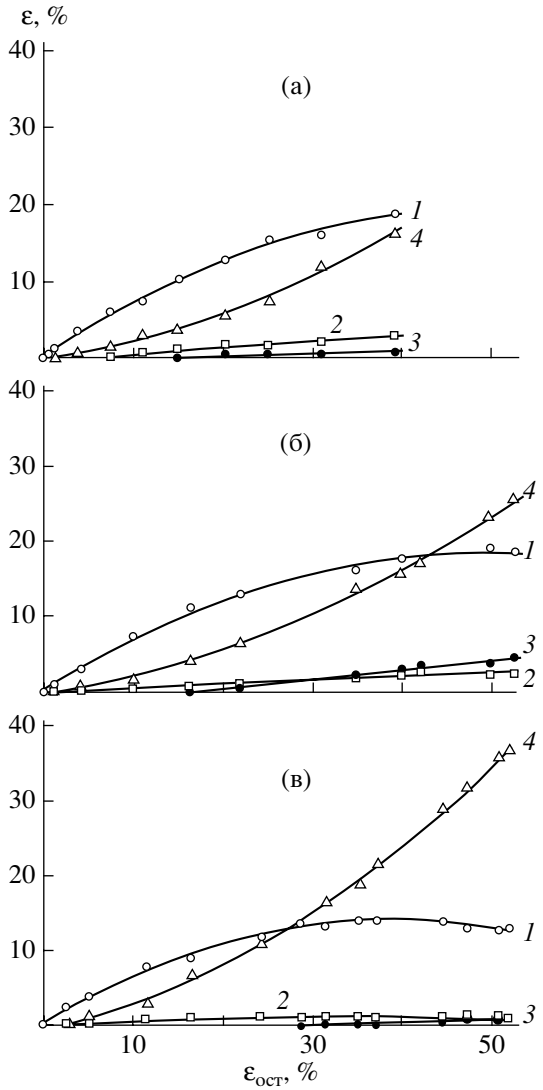


Рис. 3. Накопление различных компонент остаточной деформации при росте общей величины $\varepsilon_{ост}$ для к-ПЭТФ (а), Стрельца (б) и Родрана (в): *1* – $\varepsilon_{ост}^{(20–140)}$, *2* – $\varepsilon_{ост}^{(140–235)}$, *3* – $\varepsilon_{ост}^{(235–260)}$ и *4* – $\varepsilon_{ост}^{но}$.

черкнуть их специфику, было предложено пользоваться термином "квазисегментальные" движения. При таких движениях сохраняется взаимная параллельность цепей, спектр ПМР остается широким, как у твердого тела, а жидкостная "тонкая структура" проявляется потому, что фрагменты макромолекул имеют значительную свободу движений по сравнению с твердым состоянием. С точки зрения механического поведения СПЭФ состояние ЖК-расплава можно рассматривать как аналогичное расстеклованному, т.е. каучукоподобному состоянию гибкоцепных полимеров [33, 34].

Деформация нарушает исходную ориентацию цепей в образцах. На рис. 5 приведены спектры при комнатной температуре для исходных и деформированных образцов Родрана и Стрельца. Родран сжимали при $T_{комн}$ вдоль оси симметрии *Z* цилиндров до разных значений $\varepsilon_{ост}$. Цилиндрическая симметрия образца при этом сохранялась. С ростом $\varepsilon_{ост}$ уменьшается степень ориентации цепей, о чем свидетельствует ухудшение расщепления дублетного строения спектра (спектры *1–4*). При $\varepsilon_{ост}$ = 33% спектры при $\theta = 0°$ и 90° практически совпадают (спектры *4* и *5*), т.е. анизотропное строение Родрана не проявляется: образец становится макроскопически изотропным. Этот важный результат показывает, что даже умеренные макроскопические деформации образца (35–40%) уничтожают ориентацию цепей.

Сжатие стержней и экструдатов с боков (перпендикулярно оси *Z*) также ведет к перестройкам в ориентации цепей, но при этом осевая симметрия образца и ориентация в нем нарушаются в двух измерениях, что отражается на форме спектров ПМР. На рис. 5б представлены спектры стержней Стрельца при комнатной температуре. Видно, что форма спектра зависит от угла между направлением сжатия и напрвлением магнитного поля, чего не наблюдается при регистрации спектров цилиндрически симметричного по ориентации цепей образца.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Запасание энергии при деформации и ее термостимулированный возврат (ДСК)

Приведенные на рис. 1 термограммы дают важную информацию о поведении исследуемых объектов. На кривых ДСК исходных (недеформированных) образцов отчетливо видны температурные переходы, известные из литературы. Так в а-ПЭТФ при T_c около 75°C виден переход стеклования, который смещается к 90°C в к-ПЭТФ. Такое повышение T_c в к-ПЭТФ связано с заторможенностью движений цепей аморфной фазы полимера вблизи границ кристаллитов [35]. Для Родрана при температуре около 90°C отчетливо виден эндотермический скачок теплоемкости, в Стрельце он находится при температуре около 110–120°C. Эти переходы в литературе принято считать стеклованием [5, 9–18].

Рис. 4. Спектры ПМР для Стрельца (*а*), Родрана (*б*, *в*) и ПЭТФ (*г*) при разных температурах и различных углах θ между осью ориентации *Z* и направлением магнитного поля $\mathbf{H}_0$. *а*, *б*: θ = 0° (*1*), 90° (*2*) и 54.7° – "магический угол" (*3*), $T = T_{комн}$; *в*: θ = 0°, *T* = 150 (*1*), 250 (*2*) и 300°C (*3*); *г* – *1* – а-ПЭТФ, *2* – к-ПЭТФ, θ = 0°, $T = T_{комн}$.

Однако такая интерпретация вызывает вопросы. Измерения температуры потери формы [6] прямо указывают на твердое состояние Родрана вплоть до 190°C. Полученные нами спектры ПМР для Родрана и Стрельца (рис. 4) также свидетельствуют об этом. Линейчатое строение спектра недвусмысленно указывает на то, что образцы переходят в состояние ЖК-расплава при $T \geq 250$°C. Трудно себе представить, что гораздо более жесткие молекулы ароматических СПЭФ имеют переходы стеклования, близкие к таковым в ПЭТФ. Как же понять тогда роль ГБК в обоих сополимерах, которую вводят для увеличения жесткости цепей ПЭТФ? Ведь именно фрагменты ГБК способствуют появлению ЖК-состояния в ароматических СПЭФ. Увеличение жесткости цепей должно вести к повышению T_c. Так, согласно работе [17] в Родране, где доля ГБК самая высокая, T_c достигает 230°C (ДСК), т.е. она гораздо выше, чем часто приводимые в литературе для этих сополимеров значения $T_c \approx 70$–100°C [11–13]. Как совместить эти противоречивые результаты?

Это можно сделать, если принять, что аморфная компонента исследуемых материалов не однофазна, а хотя бы двухфазна. Предположим, что сосуществующие в стеклообразной компоненте СПЭФ фазы имеют разные T_c, одна – низкую, а другая – высокую. Фаза с высокой T_c так распределена в материале, что удерживает его в макроскопически твердом состоянии по крайней мере до $T \approx 170$–190°C.

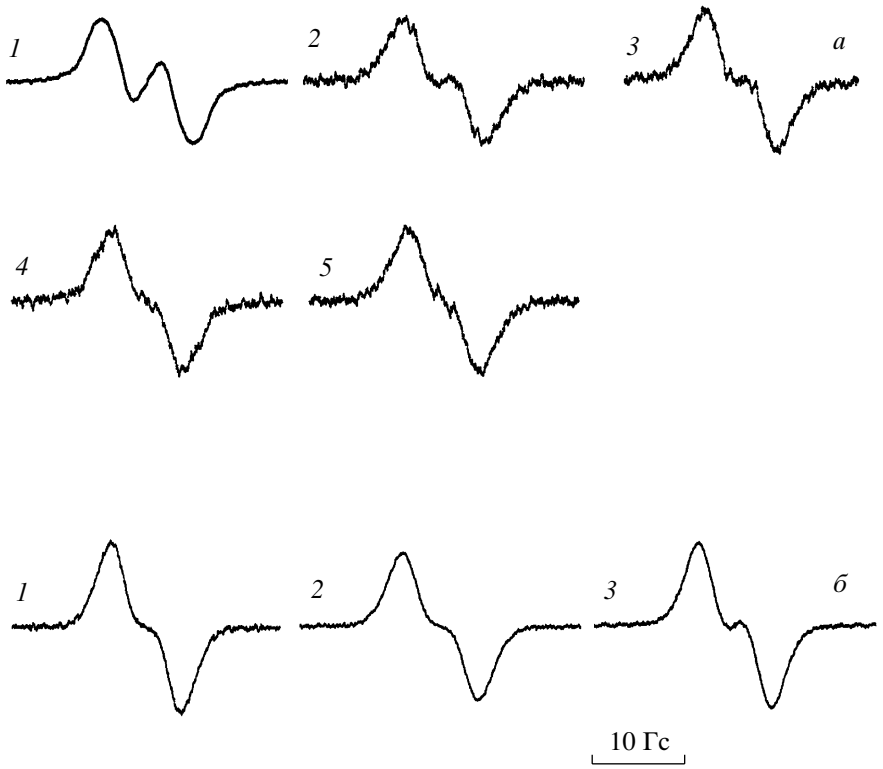


Рис. 5. Спектры ПМР при $T_{комн}$ для деформированных стержней Родрана (*а*) и Стрельца (*б*). *а*: θ = 0° (*1–4*) и 90° (*5*); *1* – исходный образец, *2–5* – образцы, сжатые вдоль оси *Z* до $\varepsilon_{ост}$ = 20 (*2*), 27 (*3*) и 33% (*4*, *5*); *б*: θ = 0°; *1* – исходный образец, *2*, *3* – образец, сжатый с боков на 50% в направлении перпендикулярно $\mathbf{H}_0$ (*2*) и параллельно $\mathbf{H}_0$ (*3*).

В ряде работ было обнаружено два перехода стеклования в сополиэфире ГБК–ПЭТФ типа Стрельца [1, 9, 10, 12, 13, 36], что, по мнению авторов, прямо указывает на двухфазность некристаллической части материала. Кроме того, в работе [9] обнаружено, что релаксация в этом СПЭФ вблизи 80°C не имеет характерного для стеклования гистерезиса теплоемкости, что также может свидетельствовать об отличной от стеклования природе перехода. Вторая, высокая T_c для этого СПЭФ, находится около 150°C (**ДСК**) [17] или даже при 170–190°C [10, 12, 17], однако в других работах [11] и по нашим данным ДСК двух переходов стеклования не видно, хотя интервалы стеклования очень широкие [11]. Причины такого различия в результатах, полученных разными авторами, пока не ясны. Возможно, они связаны с тепловой предысторией исследуемых образцов или с их немного различными составами.

Одна из сосуществующих в некристаллической компоненте исследуемых СПЭФ фаз, как полагают авторы [1, 10, 17], обогащена ГБК, а другая – ПЭТФ. Считается [36], что фаза, обогащенная ГБК, непрерывна и существует в материале в виде доменов с размерами ≈1 мкм. Сдвиговый модуль этой фазы $G' \approx 10$ МПа при T = 160–180°C [10]. Возможно также сосуществование нематической и апериодической смектической мезофаз [13]. Твердофазное поведение материала ниже 200°C найдено и для Вектры [33, 34]. Из всех приведенных данных следует, что представления о двухфазном характере стеклообразной компоненты изучаемых ЖК-СПЭФ не беспочвенны. Однако убедительные доказательства существования таких фаз, данные об их структуре и физических свойствах пока недостаточны.

Уместно отметить, что представления о гораздо более высокой действительной T_c в некоторых ЖК-СПЭФ по сравнению с T_c, обнаруживаемой с помощью ДСК, динамических механических [11] и диэлектрических измерений [12, 17], выдвинуты в работах [33, 34]. По мнению авторов, кооперативность конформационных движений в цепях СПЭФ ответственна за высокотемпературный

сдвиг T_c. Лишь при высоких температурах в спектре появляется "тонкая структура" (рис. 4в), свидетельствующая о жидкостном характере молекулярной подвижности [37]. Именно в такой жидкостной структуре в ЖК-состоянии СПЭФ появляются цепные движения кооперативно-конформационного типа, которые и отвечают за релаксационный процесс стеклования. Только при высокой температуре цепи СПЭФ способны к рептациям [38], так как в них разморожены конформационные движения, качественно подобные движениям в гибкоцепных полимерах в каучукоподобном состоянии. При температурах ниже 220°C (при частоте измерений 30 МГц) рептации не происходят, т.е. материал начинает твердеть, переходя в стекло. Кстати, в работе [12] показано, что для СПЭФ Вектра ограниченная молекулярная подвижность сохраняется вплоть до плавления кристаллитов, т.е. до $T \approx 270$–290°C.

В связи со сказанным можно предположить, что наблюдаемые в Родране и Стрельце при 90–120°C эндотермические скачки теплоемкости и максимумы механических и диэлектрических потерь обусловлены вращениями ароматических фрагментов цепей с их ближайшим по цепи окружением. Вполне возможно, что такие молекулярные движения тоже кооперативны, что и объясняет высокий уровень потерь и значительные скачки теплоемкости в этих релаксационных переходах.

Рассмотрим теперь термограммы деформированных полимеров, также показанные на рис. 1 (кривые *1'–4'*). Их главным отличием от термограмм недеформированных образцов являются экзотермические "ямы" в области температур 20–130°C. Эти "ямы" отражают в первую очередь изменения в структуре деформированной стеклообразной фазы СПЭФ, поскольку они очень похожи на "ямы" в обычных, нежидкокристаллических полимерных стеклах [23–26]. Выше было отмечено, что "ямы" на кривых C_p связаны с выделением запасенной избыточной энергии $\Delta U_{ост}$ при прогревании пластически деформированного материала. В кристаллических металлах эта запасаемая при пластической деформации энергия получила название "the stored energy of cold work" [39].

Все изученные полиэфиры, кроме а-ПЭТФ, демонстрируют плавление при T = 260–275°C. На термограммах деформированных образцов Родрана и Стрельца перед пиками плавления также видны экзотермические "ямы", которые отсутствуют в исходном материале (будем называть их в дальнейшем "ямы вблизи плавления"). Такие "ямы", возможно, связаны с энергией деформации $\Delta U^{к}_{ост}$, запасенной в деформированных кристаллитах материала. Вообще говоря, существуют две возможные причины возникновения экзотермических "ям вблизи плавления". Это – докристаллизация аморфизованного деформацией материала или выделение запасенной при деформации кристаллов энергии $\Delta U^{к}_{ост}$. Кристаллы изучаемых СПЭФ вовлекаются в деформацию и значит могут запасать деформационную энергию при нагружении, как это происходит в поликристаллических металлах [39]. Следует подчеркнуть, что если "ямы вблизи плавления" на кривых ДСК деформированных СПЭФ связаны с запасенной $\Delta U^{к}_{ост}$, то такое явление наблюдается для полимеров впервые. Интересно, что деформационную "яму вблизи плавления" нам не удалось обнаружить в к-ПЭТФ, несмотря на предпринятые специальные усилия. Возможно, это обусловлено малым количеством деформации, накапливаемой кристаллитами ПЭТФ (см. Термостимулированный возврат $\varepsilon_{ост}$).

Характерной особенностью наблюдаемых низкотемпературных "ям" на термограммах ДСК является их исчезновение при прогревании образцов выше 90–130°C. Из анализа деформационной картины в нежидкокристаллических полимерных стеклах известно [25, 26], что возникающие при их нагружении мелкомасштабные деформационные превращения, так называемые сдвиговые трансформации (**СТ**) по терминологии [25, 40, 41], могут существовать только в твердом теле и полностью исчезают (релаксируют) при его размягчении [25, 26, 42]. В аморфном и частично кристаллическом ПЭТФ это наблюдается на верхней границе интервала стеклования, а в ЖК-СПЭФ – при температуре ≈100°C в Родране и при ≈125°C в Стрельце (рис. 1).

Учитывая высказанные выше предположения о двух T_c в ЖК-СПЭФ, можно думать, что размораживание мелкомасштабных твердотельных молекулярных движений, по-видимому, терефталатных [17] фрагментов цепи с ближайшим окру-

жением, сопутствует и, возможно, способствует полной релаксации накопленных в полимере СТ и запасенной деформационной энергии. Другими словами, ближайшее окружение всех без исключения СТ размягчается в интервале температур 100–125°C, т.е. в области размягчения аморфной фазы с низкой T_c. Эксперимент показывает, что стеклообразная фаза с высокой T_c, если она существует, оказывается не затронутой деформацией, поскольку в ней не накапливается избыточная энергия $\Delta U_{ост}^{ст}$.

На основании картины выделения $\Delta U_{ост}^{ст}$ (деформационной энергии, запасенной в стеклообразной фазе) в ЖК-СПЭФ можно сделать следующие важные выводы.

1. Все изученные в настоящей работе полимеры запасают избыточную энергию при пластической деформации. Об этом свидетельствуют также выполненные нами прямые измерения запасаемой энергии $\Delta U_{деф}^{ст}$ (деформационная калориметрия) при деформации ПЭТФ и ЖК-СПЭФ [22–24].

2. Запасание $\Delta U_{деф}^{ст}$ происходит в основном в аморфной фазе полимера. Форма низкотемпературных "ям" и их площадь для изученных образцов аналогичны "ямам", возникающим в алифатических стеклообразных полимерах [25, 26, 42].

3. В Родране и Стрельце низкотемпературные "ямы" начинаются при $T_{комн}$ и завершаются вблизи верхней границы самого высокотемпературного перехода в стеклообразной фазе. Другими словами, деформация и сопутствующее ей повышение внутренней энергии образца слабо влияют на температурное положение релаксационных движений цепей в стекле, т.е. на их энергии активации.

4. Поскольку низкотемпературное деформационное тепловыделение в ЖК-СПЭФ проявляет в рамках метода ДСК черты, характерные для всех стеклообразных полимеров, вероятно, механизмы пластической деформации стеклообразных полимеров с ЖК-порядком и без него качественно подобны.

Некоторая особенность в "структуре" низкотемпературной "ямы" теплоемкости наблюдается для Стрельца (рис. 1, кривая *4'*): "яма" как бы двухкомпонентная. Возможно, такой ее вид связан с двухфазным характером стекла этого полимера, и уровни запасенной энергии $\Delta U_{ост}^{ст}$ в разных фазах количественно отличаются. Однако качественно выделение $\Delta U_{ост}^{ст}$ в Стрельце, Родране, Вектре [22] и алифатических полимерных стеклах протекает одинаково.

Термостимулированный возврат $\varepsilon_{ост}$

Вместе с термостимулированным выделением запасенной деформированным полимером энергии $\Delta U_{ост}$ из него уходит и часть накопленной остаточной деформации; размер деформированного образца при нагревании стремится к исходному. Кривые ТСВ для ПЭТФ, Родрана и Стрельца приведены на рис. 2. В СПЭФ и ПЭТФ возврат начинается с $T_{комн} = T_{деф}$, что типично для всех полимеров вообще [23–26], и завершается в области $T_{размягч}$ (T_c или $T_{пл}$). Для удобства рассмотрения кривые возврата $\varepsilon_{ост}$, как уже было сказано выше, мы разделили на три участка: ТСВ-1 (20–140°C), ТСВ-2 (140–235°C) и ТСВ-3 (235–260°C). Такое разделение позволяет рассмотреть по отдельности разные по физической природе процессы возврата $\varepsilon_{ост}$.

ТСВ-1 (20–140°C). В случае ПЭТФ процесс ТСВ-1 двустадиен и состоит из низкотемпературного (ниже T_c) и высокотемпературного (в области T_c) возврата (ранее эти пики в стеклообразных полимерах получили название НТВ^{ст} и ВТВ^{ст} соответственно). Такой возврат характерен для всех алифатических стеклообразных полимеров [25, 26, 42]. Весь возврат $\varepsilon_{ост}$ ниже T_c может быть связан, очевидно, только с мелкомасштабной подвижностью в стекле. В а-ПЭТФ широкий пик НТВ^{ст} (рис. 2а) однороден, в нем не проявляются индивидуальные движения отдельных фрагментов цепей. При $T > 55$–60°C в а-ПЭТФ начинается процесс расстекловывания (ВТВ^{ст}), максимум которого приходится на $T_c \approx 80$°C.

Термостимулированный возврат в аморфной фазе к-ПЭТФ (рис. 2б) практически ничем не отличается от такого процесса в а-ПЭТФ; некоторая часть $\varepsilon_{ост}$ возвращается ниже T_c (НТВ^{ст}), но большая часть возвращается в области T_c. На рис. 6 приведены кривые ТСВ для ПЭТФ с разными степенями кристалличности K [24]. Отчетливо

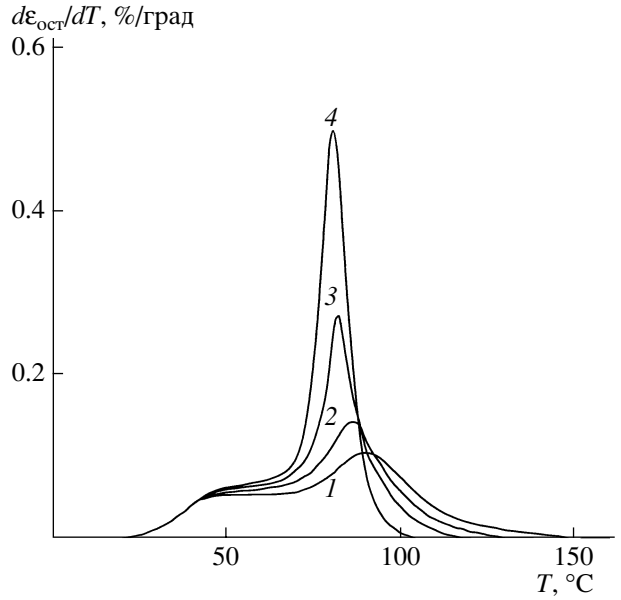


Рис. 6. Кривые термостимулированного возврата $\varepsilon_{ост}$ для образцов ПЭТФ со степенью кристалличности K = 50 (*1*), 45 (*2*), 35 (*3*) и 10% (*4*). $\varepsilon_{ост} \approx$ $\approx$ 8%, $T_{деф} = T_{комн}$, $\dot{\varepsilon} = 0.04$ мин$^{-1}$, скорость нагревания 10 град/мин.

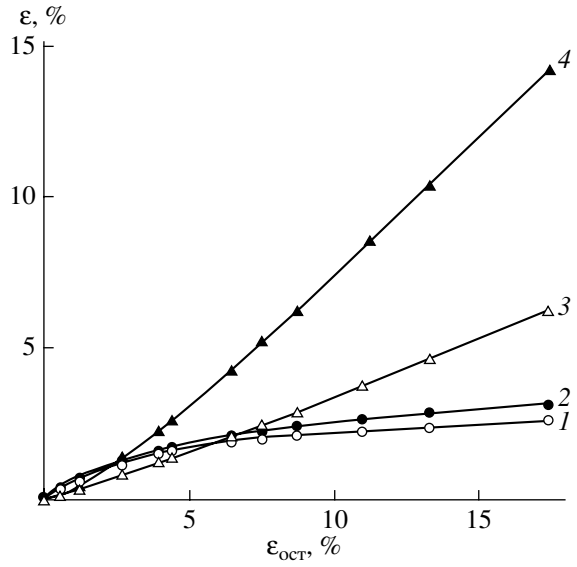


Рис. 7. Зависимости компонент остаточной деформации $\varepsilon_{НТВ}$ (*1*, *2*) и $\varepsilon_{ВТВ}$ (*3*, *4*) от общей остаточной деформации для кристаллического (*1*, *3*) и аморфного ПЭТФ (*2*, *4*).

видно, что с ростом K пик ВТВ^{ст} уменьшается и уширяется в сторону высоких температур. Максимум пика также сдвигается к высоким температурам, что вполне понятно, поскольку с ростом K систематически возрастает доля менее подвижной, более жесткой аморфной фазы, находящейся в контакте с кристаллитами. Зависимости $\varepsilon_{НТВ}$ и $\varepsilon_{ВТВ}$ от общей величины $\varepsilon_{ост}$ для обоих ПЭТФ показаны на рис. 7, из которого видно, что $\varepsilon_{НТВ}$ (кривые *1*, *2*) практически перестает расти при $\varepsilon_{ост} > 7$–10%. Такое запределивание связано с выходом концентрации СТ, количество которых и определяет интенсивность пика НТВ^{ст}, на стационарный уровень [25, 42]. В то же время $\varepsilon_{ВТВ}$ продолжает расти с увеличением $\varepsilon_{ост}$ (кривые *3*, *4*); пик ВТВ^{ст} при этом не меняет формы, в нем не наблюдается тонкая структура, т.е. не проявляются движения отдельных ароматических и (или) алифатических фрагментов цепи.

Другими словами, процесс ВТВ^{ст} в а-ПЭТФ и аморфной фазе к-ПЭТФ при T_c имеет все черты, типичные для расстекловывания гибкоцепных полимеров, т.е. происходит за счет кооперативных конформационных движений достаточно длинных сегментов цепей. Единственное отличие заключается в несколько повышенной $T_{макс}$ пика ВТВ^{ст} для к-ПЭТФ, что естественно определяется его более высокой по сравнению с а-ПЭТФ температурой T_c. Однако эта особенность никак не влияет на механизм термостимулированного отжига СТ из деформированного стекла. Таким образом, характер процессов накопления остаточной деформации при нагружении и механизмы ее термостимулированного возврата в аморфной фазе к-ПЭТФ и в а-ПЭТФ качественно не различаются. к-ПЭТФ по характеру накопления деформации отличается от ПЭ [43]. Деформацию аморфной фазы ПЭ существенно стесняют кристаллиты. Этого мы не видим в к-ПЭТФ, что, возможно, связано со стеклообразностью его аморфной фазы при $T_{комн}$ и другой по сравнению с ПЭ морфологией.

Иная картина наблюдается в Родране и Стрельце (рис. 2в, 2г). Процесс возврата $\varepsilon_{ост}$ и выделения запасенной $\Delta U_{ост}^{ст}$ (рис. 1) в этих СПЭФ также начинается при $T_{комн} = T_{деф}$, т.е. с отжига СТ, накопленных стеклообразной фазой СПЭФ при нагружении. Однако на этом подобие процессов возврата $\varepsilon_{ост}$ в жидкокристаллических и алифатических стеклах заканчивается. В СПЭФ пик ТСВ-1 имеет сложную структуру из трех или четырех компонент, чего никогда не видно в обычных нежидкокристаллических стеклообразных

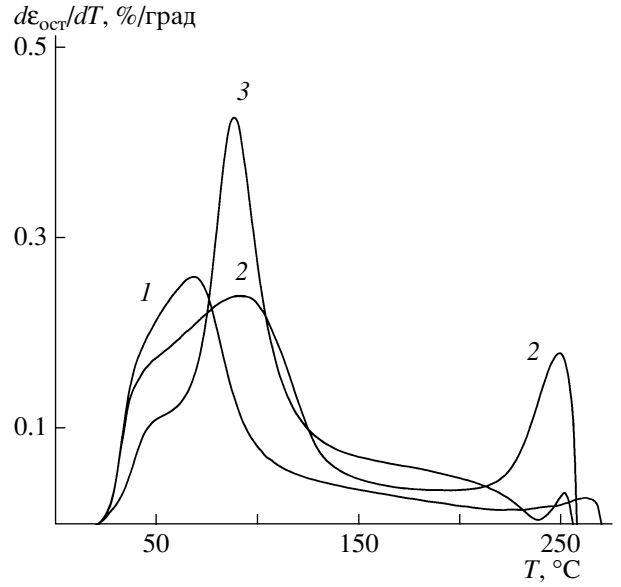


Рис. 8. Кривые термостимулированного возврата $\varepsilon_{ост}$ для образцов Родрана (*1*), Стрельца (*2*) и к-ПЭТФ (*3*), деформированных до $\varepsilon_{ост} \approx 51.0$ (*1*, *2*) и 40.0% (*3*). $T_{деф} = T_{комн}$, $\dot{\varepsilon} = 0.04$ мин$^{-1}$, скорость нагревания 10 град/мин.

полимерах. Вслед за пиком отжига СТ (с максимумом при 40–50°C) в Стрельце появляются пики в интервалах 55–65, 70–75, 90–95 и 105–120°C, в Родране – при 55–65, 70–75 и 90°C. Картина очень похожа на спектры диэлектрических и механических потерь в этой области температур для недеформированных сополимеров ГБК–ПЭТФ [9–13, 17, 19] и свидетельствует о том, что все возможные в области 20–140°C движения в цепях СПЭФ размораживаются одинаково в деформированном и недеформированном образцах.

Такое поведение характерно для СПЭФ в условиях нагревания деформированного образца. При $T_{комн}$ только образование новых СТ в стеклообразном материале может активировать некоторую дополнительную подвижность ароматических фрагментов цепей СПЭФ. Но это трудно заметить, поскольку концентрация СТ при $\varepsilon_{деф} = 40$–50% слишком мала для такой активации. Другими словами, ТСВ-1 в стеклообразных полимерах, и в СПЭФ в том числе, характеризует отжиг запасенных в материале СТ, на который накладываются релаксационные твердотельные броуновские движения цепных фрагментов. Кривые ТСВ представляют собой сумму двух кривых, как результат отжига СТ и размораживания цепных броуновских движений, и похоже, что эти два разных процесса слабо влияют друг на друга.

Из рис. 2в, 2г видно, что интенсивность пиков молекулярной подвижности в области ТСВ-1 зависит от накопленной образцом остаточной деформации. При малых $\varepsilon_{ост}$ в обоих СПЭФ возврат идет вместе с появлением самого низкотемпературного пика ($T_{макс} \approx 45$–50°C). Затем по мере увеличения $\varepsilon_{ост}$ на кривых ТСВ появляются более высокотемпературные пики. Это значит, что при накоплении $\varepsilon_{ост}$ пластическому процессу сопутствуют все более сложные типы движения цепей.

Характер появления пиков, обусловленных цепными движениями, при регистрации кривых термостимулированного возврата СПЭФ, а именно увеличение их интенсивности с ростом $\varepsilon_{ост}$, отличается от стандартной картины молекулярной подвижности, наблюдаемой в СПЭФ методами диэлектрических и механических потерь. При измерениях потерь все пики имеют интенсивность, заданную предысторией образца. Их интенсивности остаются постоянными в ходе измерений. Деформация – это тоже предыстория образца. Однако деформационная предыстория заметно влияет на характер движений, видимых потом на кривых ТСВ при отжиге $\varepsilon_{ост}$. В случае деформирования СПЭФ ниже T_c при малых деформациях активируются самые легкие цепные движения, и только возрастание $\varepsilon_{деф}$ и $\varepsilon_{ост}$ “включает” более кинетически трудные движения цепей. Конечно, такая ситуация обусловлена отличием структуры деформированных и исходных стекол, однако механизм поочередного “включения” движений разного вида остается пока неясным. Такое поведение необычно для нежидкокристаллических полимерных стекол и поэтому интересно. Уместно отметить, что в изучаемых СПЭФ существуют еще β-движения более мелкого масштаба, но они при $T_{деф} = T_{комн}$ полностью разморожены [11–15, 17, 19] и, следовательно, не могут отвечать за накопление остаточной деформации.

Теперь остановимся на молекулярной природе наблюдаемых движений. Сравнение кривых ТСВ для Родрана, Стрельца и к-ПЭТФ (рис. 8) показывает, что во всех полимерах возврат начинается вблизи $T_{комн}$ с отжига СТ, но в отличие от к-ПЭТФ процессы ТСВ в Родране и Стрельце уже при $T \approx 50$°C начинают размораживать дополнительные виды движений. Что это за движения?

Исходя из соотношения компонент в цепях СПЭФ, можно предположить, что пики, составляющие ТСВ-1 в диапазоне температур 50–75°C, связаны с подвижностью фрагментов ГБК в сополимере (80% в Родране и 60% в Стрельце, интенсивность в Родране выше, чем в Стрельце). Это согласуется и с литературными данными [10–17]. Пики ТСВ с $T_{макс} \geq 90$°C, по-видимому, связаны с размораживанием сегментальной подвижности фрагментов цепей ПЭТФ, доля которых в цепях СПЭФ убывает в ряду к-ПЭТФ–Стрелец–Родран (от 100 до 40 и 20%), что качественно коррелирует с падением интенсивности обсуждаемых пиков ТСВ-1. В Родране в отличие от Стрельца эти пики выделить трудно, несмотря на то, что в нем доля ПЭТФ довольно большая. Почему это так? Возможно, в цепях Стрельца присутствуют длинные блоки ПЭТФ и может быть некоторое количество гомо-ПЭТФ, чего, по мнению разработчиков [6], нет в Родране. Из кривых ТСВ видно, что измерения термостимулированного возврата дают более богатую картину молекулярной подвижности, чем классические динамический механический и диэлектрический методы. Однако сегодня эту картину интерпретировать более детально пока еще рано. Тем не менее полученные результаты несомненно показывают, что в деформационный процесс при нагружении твердых образцов СПЭФ сначала включаются фрагменты ГБК, а затем уже и ПЭТФ.

Если T_c у Родрана и Стрельца низкие (90 и 115°C соответственно), как часто принимается в литературе [11], то следует думать, что в районе 100°C в стеклообразной фазе обоих СПЭФ идет процесс ВТВ^{ст}, аналогичный возврату, наблюдаемому в ПЭТФ вблизи его T_c. ЖК-стекло или одна из его фаз размягчаются при T_c достаточно сильно, что и приводит к релаксации всех накопленных в стекле СТ. Именно так это происходит во всех алифатических нежидкокристаллических стеклообразных полимерах, и в частности в а-ПЭТФ. Однако если принять, что переходы при $T = 90$ и 115°C в исследуемых ЖК-СПЭФ не являются истинным стеклованием (или являются стеклованием низкотемпературной стеклообразной компоненты материала, как это предложено [9, 10, 17]), то весь возврат $\varepsilon_{ост}$ ниже 120–130°C связан исключительно с мелкомасштабной твердотельной подвижностью в СПЭФ. И тогда движения в этой температурной области нельзя отнести к сегментальным α-движениям.

В рамках такой точки зрения исчезновение низкотемпературной "ямы" теплоемкости для ЖК-СПЭФ при $T \approx 100$–130°C (рис. 1) происходит только за счет мелкомасштабной подвижности. Эта неизвестная ранее особенность ЖК-полиэфиров отличает выделение $\Delta U_{ост}^{ст}$ и возврат $\varepsilon_{ост}$ в них от нежидкокристаллических стекол. Имеющиеся экспериментальные результаты не позволяют, к сожалению, пока предложить более детальную картину процессов ТСВ-1 в СПЭФ.

ТСВ-3 (235–260°C). В к-ПЭТФ, Родране и Стрельце заметная доля $\varepsilon_{ост}$ возвращается в области $T_{пл}$. Такой возврат указывает на участие кристаллов в пластической деформации материала. Кристаллическая часть материала должна деформироваться легко [43].

Три из исследуемых в настоящей работе полимера содержат кристаллиты, хотя степень кристалличности ЖК-СПЭФ невысокая. Однако оказалось, что количество накопленной в кристаллитах деформации не коррелирует со степенью кристалличности образцов. Так, к-ПЭТФ имеет самую высокую степень кристалличности (50%), а накопленная в его кристаллитах деформация (площадь под кривыми ТСВ в области $T_{пл}$) наименьшая. Больше деформации накапливается в кристаллах Родрана, а самое большое ее количество – в кристаллах Стрельца (рис. 2б–2г, 3б–3г). Разное поведение кристаллитов рассматриваемых полимеров связано, по-видимому, с их различной склонностью к кристаллографическому скольжению, поскольку именно скольжение является основным механизмом их пластичности [43].

В ПЭ кристаллиты включаются в деформацию материала при достижении образцом зуба текучести ε_y. До этого момента деформация материала идет лишь в мягкой каучукоподобной аморфной фазе [43]. Интересно выяснить, при каких деформациях образца начинает развиваться пластичность в кристаллах к-ПЭТФ и СПЭФ, аморфная фаза которых стеклообразна и по жесткости приближается к кристаллам.

Из рис. 2б и 3а видно, что обратимая остаточная деформация $\varepsilon_{ост}^{(235–260)}$ появляется в кристалли-

тах ПЭТФ не с самого начала нагружения материала. При малых $\varepsilon_{деф}$ образцов в пластичность включается только аморфная фаза; возврат ТСВ-3, т.е. возврат деформации, накопленной в кристаллах, отсутствует (рис. 2б, кривые *1–3*). Только при достижении материалом общей $\varepsilon_{ост} \approx 15$–18% появляется обратимая остаточная деформация в кристаллитах, что подтверждает появление пика ТСВ-3 (рис. 2б, кривые *4–6*). Иначе говоря, к-ПЭТФ ведет себя в этом смысле не так, как ПЭ.

Для обоих ЖК-СПЭФ картина следующая: остаточная деформация накапливается сначала только в стеклообразной фазе, а включение кристаллитов в пластичность становится заметным лишь при $\varepsilon_{ост} \approx 17$–20% для Стрельца и ≈27–30% для Родрана (рис. 3б, 3в). Таким образом, кристаллиты включаются в деформацию СПЭФ заметно позже макроскопического предела текучести ε_y. Такие различия между поведением ПЭ, к-ПЭТФ и ЖК-СПЭФ связаны, вероятно, с природой аморфной компоненты этих материалов при $T_{комн}$ – каучукоподобной в ПЭ и стеклообразной в к-ПЭТФ и СПЭФ.

Процессы ТСВ-3 отражают только обратимую компоненту пластической деформации в кристаллитах. Однако в кристаллитах существует еще и $\varepsilon_{ост}^{но}$, которая является истинной пластической деформацией, потому что не может быть восстановлена в температурных пределах существования твердого тела. Обе компоненты $\varepsilon_{ост}$ кристаллитов связаны с дислокационной пластичностью. За появление $\varepsilon_{ост}^{но}$ отвечают дислокации, вышедшие на поверхность кристаллитов после скольжения. Образующиеся при этом поверхностные ступеньки остаются в твердом теле до момента полного плавления кристаллитов. Такая же ситуация имеет место в кристаллических металлах, где истинно пластическая деформация сохраняется в кристалле на все время его существования [30, 39, 44]. За обратимую компоненту $\varepsilon_{ост}^{(235–260)}$ кристаллитов СПЭФ, т.е. за ТСВ-3, отвечают дислокации, которые не могут выйти на поверхность кристаллитов в силу остановки их скольжения структурными дефектами или лесом дислокаций.

Рассматривая высокотемпературное поведение (255–310°C) СПЭФ типа Стрелец с точки зрения сосуществования двух фаз в стекле, обогащенных ГБК и ПЭТФ, авторы работ [10–13] считают, что в этом материале существуют кристаллиты, подобные ПЭТФ. Их плавление завершается при 250–270°C (поляризационная микроскопия). Присутствие таких кристаллитов возможно связано с неслучайным распределением последовательностей ПЭТФ в цепях Стрельца и композиционной неоднородностью в фазе (доменах), обогащенной ПЭТФ. Необычное поведение модуля G' (положительный температурный коэффициент) в области 250–290°C авторы связывают также с двухфазным характером системы. Интересно, что такой аномальный температурный ход G' не наблюдается в Родране. Это позволяет предположить, что высокотемпературная (с высокой T_c) стеклообразная фаза может существовать в рассматриваемых СПЭФ и значит нести часть общей $\varepsilon_{ост}$ образца. Однако вопрос о существовании более чем одной фазы в стеклообразных СПЭФ остается дискуссионным.

ТСВ-2 (140–235°C). Возврат $\varepsilon_{ост}$ в промежуточной температурной области 140–235°C существует и в к-ПЭТФ, и в обоих СПЭФ. В к-ПЭТФ он, по-видимому, связан с несовершенными, мелкими и дефектными кристаллитами. Более сложная ситуация – в Родране и Стрельце, где ТСВ-2 может быть обусловлен как дефектами в кристаллитах, так и с высокотемпературной стеклообразной фазой, если аморфная компонента обоих СПЭФ двухфазна. Возможность существования дефектных кристаллитов и даже различных по симметрии кристаллитов ниже $T_{пл}$ в СПЭФ обсуждается в работах [13–15]. Однако о характере пластических деформаций в таких структурах, их склонности к пластичности сейчас ничего не известно. Поэтому обсуждать эти вопросы, так же как и природу возврата накопленной в них деформации, еще не пришло время.

В заключение можно пока лишь сказать, что заметная доля общей деформации к-ПЭТФ и обоих СПЭФ связана с какими-то структурами, которые “плавятся” или размягчаются в широкой температурной области 140–235°C. Накоплением деформации в таких структурах при механическом нагружении исследуемых материалов нельзя пренебрегать.

Кинетика накопления различных компонент $\varepsilon_{ост}$

На рис. 3 показаны кривые накопления различных компонент остаточной деформации для к-ПЭТФ и обоих ЖК-СПЭФ в функции общей $\varepsilon_{ост}$. Как было отмечено выше, $\varepsilon_{ост} = \varepsilon_{ост}^{обр} + \varepsilon_{ост}^{но}$. В к-ПЭТФ обе компоненты $\varepsilon_{ост}$ растут почти параллельно и достигают при $\varepsilon_{ост} \approx 40\%$ значений $\varepsilon_{ост}^{обр} \approx 23\%$ и $\varepsilon_{ост}^{но} \approx 17\%$. Компонента $\varepsilon_{ост}^{но}$ в аморфно-кристаллическом полимере начинает накапливаться с самого начала его деформирования и связана как с кристаллической, так и с аморфной фазой полимеров. В кристаллитах она обусловлена истинно пластической деформацией решеток, а в аморфной фазе – возникает при проскальзывании цепей, т.е. смещении центров тяжести некоторых клубков (или их больших фрагментов) относительно друг друга. Такая картина является общей и справедлива для любых твердых полимеров. В обоих ЖК-СПЭФ величина $\varepsilon_{ост}^{но}$ сильно растет с увеличением общей $\varepsilon_{ост}$ (а значит и $\varepsilon_{деф}$) образца и достигает 24% в Стрельце и 36% в Родране при общей $\varepsilon_{ост} \approx 50\%$. По-видимому, $\varepsilon_{ост}^{но}$ в СПЭФ сначала накапливается в аморфной фазе и лишь затем на более поздних стадиях нагружения – в кристаллитах.

Значительная доля общей деформации всех исследованных объектов приходится на компоненту $\varepsilon_{ост}^{(20–140)}$, связанную с ТСВ-1 (рис. 3, кривые *1*). Эта деформация запасается главным образом в стеклообразной фазе полимеров. Для обоих СПЭФ ее зависимость от $\varepsilon_{ост}$ выходит на предел, что указывает на переход деформации стеклообразного материала в стационарный режим, точно так же, как во всех полимерных стеклах. Стационарность ([СТ] = const) связана с ускорением гибели СТ при нагружении образца [25, 26, 42]. В обоих СПЭФ вклад этой компоненты в общую остаточную деформацию наибольший вплоть до $\varepsilon_{ост} = 28–30\%$ в Родране и 40–42% в Стрельце. Ситуация точно такая же, как в обычных стеклообразных полимерах [25, 26, 42]. Все эти экспериментальные результаты приводят к трем важным заключениям.

1. Появление компоненты деформации $\varepsilon_{ост}^{(20–140)}$ в стеклообразной фазе (фазах) ЖК-СПЭФ на ранних стадиях нагружения образцов физически обусловлено зарождением СТ и является основным процессом, контролирующим всю кинетику пластичности ЖК-стекла.

2. Механизм деформации стеклообразной фазы в исследуемых ЖК-СПЭФ не отличается от деформации нежидкокристаллических полимерных стекол и связан в основном с зарождением и развитием (переход в стационарность) СТ в стекле. Таким образом, ЖК-структура качественно не оказывает заметного влияния на деформацию стеклообразной фазы с ЖК-порядком. Однако учитывая данные по термодинамике деформации СПЭФ [22], следует отметить, что зарождение СТ-структур в ЖК-стеклах происходит легче, чем в нежидкокристаллических. Именно это приводит к пониженным значениям σ_y и модулей сжатия и сдвига изотропных ЖК-стекол, т.е. к их повышенной склонности к пластичности.

3. Важный вопрос в пластичности полимерных стекол – роль жесткости цепей. В модели вынужденной высокоэластичности [45, 46] она является ключевым параметром, определяющим склонность стеклообразного полимера к неупругой деформации. В рамках этой модели именно жесткость цепей должна контролировать кинетику пластичности стеклообразного полимера в целом; такие цепи должны труднее распутываться, разворачиваться при действии внешней силы. Однако результаты работ по термодинамике деформации стекол, построенных из макромолекул различной жесткости, и настоящая работа показывают, что это не так. Цепи СПЭФ гораздо более жесткие, чем цепи обычных стеклообразных полимеров, но материал, построенный из таких цепей, деформируется легче [22]. Это значит, что жесткость цепей не контролирует кинетику деформации, и показывает, что модель вынужденной высокоэластичности неадекватна.

Низкотемпературная деформация и ориентация цепей в СПЭФ

Оба исследуемых СПЭФ имеют некоторую ориентацию цепей, которая появляется при течении расплава СПЭФ в момент заполнения стеклянных трубок в процессе приготовления исходных образцов. Интересным является вопрос о влиянии деформации на состояние ориентации цепей в этих системах. На рис. 5 приведены спек-

тры ПМР для образцов Родрана и Стрельца (стержни) с разной величиной $\varepsilon_{ост}$. Деформирование проводили в двух направлениях, перпендикулярно и параллельно оси ориентации Z цилиндрических образцов.

Из рис. 5 видно, что степень ориентации цепей СПЭФ уменьшается с ростом деформации образца, и при достижении $\varepsilon_{ост}$ = 33% ($\varepsilon_{деф}$ = 42%) она уже не видна, т.е. образец становится макроскопически изотропным. Главный результат этих измерений следующий: исходная ориентация образцов СПЭФ стирается пластической деформацией даже при не очень большой $\varepsilon_{деф}$. Важно, что исходная ориентация цепей стирается при нагружении полимера, направленном параллельно и перпендикулярно оси ориентации образца.

Разориентация образцов в твердом состоянии небольшими деформациями $\varepsilon_{деф}$, которые обычно не приводят к заметной ориентации цепей в полимерах, скорее всего есть проявление специфических структурных особенностей ориентационного поведения ЖК-СПЭФ. Небольшие деформации конечно не способны переориентировать цепи и их протяженные фрагменты. Как известно, для этого степень удлинения должна составлять сотню процентов и более. По-видимому, переориентация цепей в изучаемых СПЭФ идет через повороты доменов, в которых цепи уже ориентированы достаточно сильно. В изотропном образце домены ориентированы равномерно во всех направлениях. В ориентированном образце увеличена доля доменов с цепями, параллельными макроскопической оси ориентации. Пластическая деформация СПЭФ параллельно оси образца (т.е. перпендикулярно оси исходной ориентации цепей) ведет к уменьшению доли доменов с цепями, ориентированными параллельно оси исходной ориентации. Поскольку число таких доменов в исходном образце было невелико, очень скоро, при незначительных деформациях, доли доменов с параллельной и перпендикулярной ориентациями цепей выравниваются. Образец становиться макроскопически изотропным, что и видно при измерениях методом ПМР (рис. 5).

Особенно интересная ситуация возникает при деформировании исходных образцов перпендикулярно оси первичной ориентации. Если бы ориентирование в твердой стеклообразной фазе проходило за счет поворотов протяженных цепных сегментов, то при перпендикулярном направлении силы (деформации) ориентация должна была бы возрастать по сравнению с исходной. Однако этого не происходит. При $\varepsilon_{деф}$ = 50% материал разориентируется и опять становится макроскопически изотропным (рис. 5). Такое поведение мы можем объяснить только в рамках доменной модели. Доли доменов с параллельной и перпендикулярной ориентациями цепей тоже выравниваются при пластической деформации боковым сдавливанием образцов. Иначе говоря, конечная картина похожа на случай деформации образца в направлении, параллельном оси исходной ориентации. Доменный механизм макроскопической разориентации цепей ЖК-СПЭФ справедлив, по-видимому, для твердофазного процесса, в нашем случае при $T_{комн}$. В то же время он может быть другим при получении высокоориентированных волокон СПЭФ. Там процесс ориентации может происходить на уровне цепей, поскольку он ведется при высоких температурах в жидкоподобной структуре полимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение возврата накопленной одноосным сжатием остаточной деформации в ароматических ЖК-СПЭФ и сравнение этих процессов с поведением аморфного и кристаллического ПЭТФ, деформированных в тех же условиях, позволяет сделать несколько важных выводов.

1. Неупругая деформация в стеклообразной фазе ЖК-СПЭФ протекает качественно по тем же механизмам, которые существуют в любых полимерных стеклах. Неупругий процесс начинается с зарождения СТ, определяющих кинетику и термодинамику пластического поведения материала в дальнейшем, во всяком случае до величин $\varepsilon_{деф} \approx$ 50–60%.

2. Жидкокристаллический и ароматический характер строения цепей в стекле СПЭФ приводит к ряду особенностей пластичности в них, отличающих поведение СПЭФ от поведения обычных полимерных стекол. Во-первых, в стеклообразной ЖК-структуре СТ рождаются легче, что приводит к облегчению пластичности этих материалов. Уровень внешних напряжений, при которых развивается пластическое течение твердых СПЭФ, заметно ниже, чем у нежидкокристаллических полимерных стекол. Во-вторых, размора-

живание локальной подвижности ароматических фрагментов ЖК-стекла заметно влияет на вид кривых ТСВ. На них появляются сравнимые по интенсивности пики, связанные с сегментальными, а также более низкотемпературными броуновскими движениями цепей. Это отличает возврат $\varepsilon_{ост}$ в СПЭФ от ТСВ в обычных стеклообразных полимерах [25], например в ПЭТФ, где доминирующими являются сегментальные движения, ответственные за расстекловывание материала в интервале T_c.

3. Нет никаких указаний на заметный вклад повышенной жесткости цепей СПЭФ в кинетику пластической деформации этих материалов и ее возврат. Более того, повышенная жесткость и ароматический характер цепей СПЭФ, ЖК-строение материала понижают сопротивляемость стеклообразного полимера пластическим деформациям. Возможно, это связано с особенностями крупномасштабных сегментальных движений в цепях СПЭФ. Такие движения не способны вовлекаться в деформацию при низких температурах, а это в свою очередь позволяет включаться в процесс мелкомасштабным молекулярным движениям цепей (повороты ароматических фрагментов в данном случае), что и определяет специфику механического поведения ЖК-СПЭФ.

4. Заметная доля общей $\varepsilon_{ост}$ в ЖК-СПЭФ запасается в неупругой (запаздывающе-упругой [31] или anelastic [47]) и пластической компонентах деформации. Запаздывающе-упругая компонента, накопленная в стекле, возвращается в области температур 20–140°C, а связанная с кристаллитами – при 140–240°C и $T_{пл}$. Истинно пластическая, необратимая компонента остается в материале при $T \le T_{пл}$.

5. Низкотемпературная разориентация цепей в ЖК-СПЭФ при не слишком высоких степенях ориентации идет, по-видимому, по доменному механизму, а не за счет поворотов протяженных сегментов отдельных цепей.

6. Деформация к-ПЭТФ происходит следующим образом: аморфная фаза деформируется при $T_{комн}$ так же, как и в а-ПЭТФ. Кроме того, в деформацию включаются кристаллиты.

7. Пластическая деформация кристаллитов и в к-ПЭТФ и в ЖК-СПЭФ начинается только после того, как пройдет заметная деформация в аморфной фазе материала. Такое запаздывание в развитии пластичности кристаллов достигает величин $\varepsilon_{деф}$ = 17–20% в к-ПЭТФ и 25–29% – в Стрельце и Родране. Эти значения заметно превышают деформации ε_y в макроскопическом зубе текучести материалов.

8. Обнаружена новая неизвестная ранее компонента $\varepsilon_{ост}$ в к-ПЭТФ и исследованных СПЭФ. Ее возврат наблюдается в интервале между самым высокотемпературным движением β-типа (90–130°C в СПЭФ) и $T_{пл}$. Мы отнесли такую деформацию к пластичности сильно дефектных кристаллов. Однако необходимы дальнейшие исследования этого явления.

Авторы благодарят фирму “Unitika LTD” (Япония), Институт химических волокон и композитов (Санкт-Петербург) за предоставление гранул СПЭФ, Е.М. Антипова за измерения рентгенограмм и обсуждение структурных особенностей СПЭФ, В.Г. Куличихина за полезное и доброжелательное обсуждение химических особенностей СПЭФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jackson W.J., jr., Kuhfuss H.F.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1976. V. 14. № 8. P. 2043.
2. *Jackson W.J., jr.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1989. V. 169. P. 23.
3. *Economy J.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1989. V. 169. P. 1.
4. *Economy J., Goranov K.* // Adv. Polym. Sci. 1994. V. 117. P. 221.
5. *Muir M.C., Porter R.C.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1989. V. 169. P. 83.
6. *Suenaga J.I., Okada T.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1989. V. 169. P. 97.
7. *Юльчибаев Б.А., Перфилов А.Н., Стрелец Б.Х., Куличихин В.Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 1. С. 166.
8. *Yamamoto F., Shuto Y.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1989. V. 169. P. 109.
9. *Menczel J., Wunderlich B.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1980. V. 18. № 6. P. 1433.
10. *Sun T., Lin Y.G., Winter H.H., Porter R.S.* // Polymer. 1989. V. 30. № 7. P. 1257.
11. *Годовский Ю.К., Волегова И.А.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 3. С. 419.

12. *Древаль В.Е., Лущейкин Г.А., Куличихин В.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 12. С. 1958.

13. *Антипов Е.М., Левченко А.А., Волегова И.А., Разумовская И.В.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 8. С. 1322.

14. *Antipov E.M., Artamonova S.D., Volegova I.A., Godovsky Yu.K., Stamm M., Fischer E.W.* // Liquid-Crystalline Polymer Systems/Ed. by Isayev A.I., Kyu T., Cheng S.Z.D. Washington, DC: Am. Chem. Soc., 1996. Ch. 17. P. 259.

15. *Antipov E.M., Volegova I.A., Godovsky Yu.K., Stamm M., Fischer E.W.* // J. Macromol. Sci., Phys. 1996. V. 35. № 5. P. 591.

16. *Америк Ю.Б., Кренцель Б.А.* Химия жидких кристаллов и мезофазных полимерных систем. М.: Наука, 1981.

17. *Gedde U.W., Buerger D., Boyd R.H.* // Macromolecules. 1987. V. 20. № 5. P. 988.

18. Faraday Discussions of the Chemical Society/Polymer Liquid Crystals. 1985. № 79.

19. *Green D.I., Davies G.R., Ward I.M., Alhaj-Mohammed M.H., Abdul-Jawad S.* // Polym. Adv. Technol. 1990. V. 1. № 1. P. 41.

20. *Troughton M.J., Davies G.R., Ward I.M.* // Polymer. 1989. V. 30. № 1. P. 58.

21. *Salahshoor-Kordestani S., Hanna S., Windle A.N.* // Polymer. 2000. V. 41. № 21. P. 6619.

22. *Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Парамзина Т.В., Кравченко М.А., Шантарович В.П., Олейник Э.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 11. С. 1815.

23. *Шейко С.С.* Дис. … канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1990.

24. *Шейко С.С., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Олейник Э.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. №. 9. С. 1844.

25. *Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шеногин С.В.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.

26. *Oleinik E.* // High Performance Polymers/Ed. by Baer E., Moet S. Munshen: Hanser Verlag, 1990. P. 60.

27. *Green D.I., Orchard G.A.J., Davies G.R., Ward I.M.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1990. V. 28. № 12. P. 2225.

28. *Monpagens J.C., Chatain D.G., Lacabanne C., Gautier P.G.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1977. V. 15. № 5. P. 767.

29. *Берштейн В.А., Егоров В.М.* Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.

30. *Новик А., Берри Б.* Релаксационные явления в кристаллах. М.: Атомиздат, 1975.

31. *Работнов Ю.Н.* Механика деформируемого твердого тела. М.: Наука, 1988.

32. *Егоров Е.А., Жиженков В.В., Горшкова И.А., Савицкий А.В.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 8. С. 1312.

33. *Егоров Е.А., Жиженков В.В.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 7. С. 1119.

34. *Egorov E.A., Zhizhenkov V.V., Gorshkova I.A., Savitsky A.V.* // Polymer. 1999. V. 40. № 13. P. 3891.

35. *Vigier G., Tatibouet J.* // Polymer. 1993. V. 34. № 20. P. 4257.

36. *Meesiri W., Menszel J., Gaur U., Wunderlich B.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1982. V. 20. № 4. P. 719.

37. *Wunderlich B., Grebowich J.* // Adv. Polym. Sci. 1984. V. 60/61. P. 1.

38. *Егоров Е.А., Жиженков В.В.* // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 11. С. 1965.

39. *Bever M.B., Holt D.L., Titchener A.L.* // Prog. Mater. Sci. 1973. V. 17. № 1. P. 5.

40. *Argon A.S., Kuo H.Y.* // Mater. Sci. Eng. 1979. V. 39. № 1. P. 101.

41. *Argon A.S., Shi L.T.* // Phyl. Mag. A. 1982. V. 46. № 2. P. 275.

42. *Oleinik E.F., Rudnev S.N., Salamatina O.B., Shenogin S.V., Kotelyanskii M.I., Paramzina T.V., Nazarenko S.I.* // e-Polymers. 2006. № 029.

43. *Олейник Э.Ф.* // Высокомолек. соед. С. 2003. Т. 45. № 12. С. 2137.

44. *Фридель Ж.* Дислокации. М.: Мир, 1967.

45. *Каргин В.А., Слонимский Г.Л.* Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Химия, 1967.

46. *Kargin V.A., Slonimsky G.L.* Encyclopedia of Polymer Science and Technology. New York: Wiley, 1968.

47. *Perez J.* Physics and Mechanics of Amorphous Polymers. Rotterdam; Brookfield: A.A. Balkema, 1998.

Recovery of Plastic Deformation, Molecular Mobility, and Mechanism of Plastic Deformation of Solid Aromatic Copolyesters of *p*-Hydroxybenzoic Acid with Poly(ethylene terephthalate)

S. N. Rudnev[a], O. B. Salamatina[a], S. V. Kotomin[b], V. V. Zhizhenkov[c], E. A. Egorov[c], and E. F. Oleinik[a]

[a] *Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

[b] *Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

[c] *Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia*

e-mail: efoleinik@center.chph.ras.ru)

Abstract—The processes of thermally stimulated recovery of internal energy stored by a specimen during deformation and of residual strain ε_{res} in weakly oriented liquid-crystalline 80 : 20 and 60 : 40 (by mole) copolyesters of *p*-hydroxybenzoic acid with PET, as well as in isotropic (amorphous and crystalline) PET, were studied. All the materials were deformed via uniaxial compression at room temperature. It was shown that ε_{res} is built up in all phases that coexist in the materials, the glassy, crystalline, and intermediate phases, of which the last presumably contains imperfect crystals of a small size. Excess energy of strain is also stored in the glassy phase with a built-in LC order and, probably, in copolyester crystallites. The main deformation processes in the glassy component are the generation and buildup of small-scale shear transformations in exactly the same manner as in the earlier studied glassy polymers that do not form an LC structure. Consequently, enhanced rigidity of chains and their LC structure have no qualitative effect on the mechanism of plastic deformation of polymer glasses. However, the LC structure leads to a decrease in the yield stress σ_y and the compression and shear moduli of the copolyesters, i.e., reduces the resistance of the materials toward plastic deformation. With an increase in strain, various forms of Brownian motion of chains, beginning from the rotation of *p*-hydroxybenzoic acid fragments, become successively involved in the process of their deformation at room temperature. Correspondingly, the thermally stimulated recovery of ε_{res} exhibits peaks of small-scale motions of aromatic chain fragments in the glassy phase of copolyesters, a phenomenon that is not observed in PET and other aliphatic polymer glasses. The intensity of these peaks depends on the value of ε_{res} built up by the specimen. Even small strains (≈5–40%) in the specimens irreversibly destroy the initial orientation in copolyesters. To explain this effect, the concept of domain disorientation of their structure is proposed.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 11, с. 1946–1958

СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

УДК 541.64:539(2+3)

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕСТРОЕК, ОТВЕТСТВЕННЫХ ЗА ТЕРМОСТИМУЛИРУЕМУЮ УСАДКУ АМОРФНОГО ПОЛИКАРБОНАТА, ДЕФОРМИРОВАННОГО В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ[1]

© 2007 г. А. Л. Волынский, Т. Е. Гроховская, А. И. Кулебякина, А. В. Большакова, Н. Ф. Бакеев

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

Поступила в редакцию 01.11.2006 г.
Принята в печать 08.05.2007 г.

С помощью прямой микроскопической методики проведена визуализация структурных перестроек, сопровождающих термостимулируемую усадку аморфного ПК, деформированного в условиях одноосного растяжения (выше и ниже температуры стеклования), а также подвергнутого при комнатной температуре прокатке и крейзингу в жидкой среде. Полученные данные свидетельствуют о том, что характер выявляемых структурных перестроек, сопровождающих термостимулируемую усадку ориентированного аморфного полимера, решающим образом зависит как от температурного интервала, в котором проводят его деформацию, так и от вида этой деформации. Показано, что в случае полимера, деформированного выше температуры стеклования, его последующая термостимулируемая усадка однородна и происходит путем диффузии полимерных цепей во всем объеме полимера одновременно. Если полимер был деформирован ниже температуры стеклования, его последующая термостимулируемая усадка неоднородна по объему и осуществляется за счет перемещения достаточно протяженных блоков полимера, которые перемежаются зонами неупруго деформированного полимера (полосами сдвига или крейзами).

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что неупругая деформация стеклообразных полимеров приводит к взаимной ориентации макромолекул. Указанные изменения наблюдаются во всех случаях независимо от вида нагружения (растяжение, сжатие, сдвиг, прокатка) и температурного интервала, в котором деформируют полимер (выше или ниже T_c). При отжиге ориентированных полимеров выше их температуры стеклования происходит обратный процесс – восстановление геометрических размеров, приводящее к полной разориентации полимера. Можно предположить, что, несмотря на формальное сходство процессов термостимулированного восстановления деформированных аморфных полимеров (полное восстановление исходных геометрических размеров и взаимная разориентация макромолекул), путь такого восстановления должен зависеть от вида неупругой деформации.

Однако прямые данные, позвляющие охарактеризовать структурные перестройки, сопровождающие переход полимера в исходное состояние в процессе его отжига, в настоящее время отсутствуют. Вообще термостимулируемую усадку ориентированного аморфного полимера контролировать и исследовать достаточно непросто, поскольку, во-первых, при отжиге на полимер не действует внешняя сила, которую можно было бы измерить. Во-вторых, неоднородность структуры аморфных полимеров носит не фазовый, а флуктуационный, неравновесный характер [1–4], что создает значительные экспериментальные трудности при установлении механизма структурных перестроек в аморфных полимерах. Причины этих трудностей кроются в невозможности использования хорошо разработанных структурных методов исследования, основанных на фазовом контрасте изучаемых объектов (рентге-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32538) и Гранта "Государственной поддержки ведущих научных школ" (НШ-4897.2006.3).

E-mail: volynskii@mail.ru (Волынский Александр Львович).

нофазовый анализ, электронография). В то же время очевидно, что большие деформации аморфных полимеров сопровождаются существенными процессами массопереноса. Указанный массоперенос, несмотря на его исключительно важное значение для понимания механизма деформации полимера в целом, практически не изучен и не охарактеризован.

В недавних работах была обоснована новая универсальная микроскопическая методика выявления структурных особенностей деформации твердых полимеров [5–8]. Последовательность операций для "приготовления" образцов, пригодных для использования такой методики, достаточно проста и состоит в следующем. Перед растяжением полимера или перед его усадкой на поверхность наносят тонкое (10–15 нм) металлическое покрытие. В результате последующей деформации полимера-подложки нанесенное покрытие претерпевает структурные перестройки, обусловленные процессами, протекающими в полимере. Указанные перестройки содержат информацию о механизме деформации полимера-подложки и о распределении в нем напряжений, ответственных, в частности, за процесс его усадки. Важно отметить, что разработанная методика [5–8] впервые позволяет охарактеризовать (визуализировать) процесс такого массопереноса при термостимулируемой усадке деформированного различными способами аморфного полимера с помощью прямого микроскопического исследования.

Цель настоящей работы – использование прямой микроскопической методики для визуализации структурных перестроек, ответственных за термостимулируемую усадку аморфного ПК, деформированного различными способами.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали промышленные неориентированные пленки аморфного ПК ($M_w = 8 \times 10^4$) толщиной 250 мкм. Образцы с размерами рабочей части 6×22 мм деформировали при комнатной температуре и при 160°C до необходимой степени растяжения с помощью динамометра "Инстрон 1122". Прокатку образцов ПК осуществляли при комнатной температуре с помощью ручных вальцев. Образцы ПК растягивали на 17% при комнатной температуре в ААС (этаноле). Крейзованные образцы ПК помещали в узкий зазор между двумя стеклами и отжигали в термостатируемой ячейке до необходимой температуры. Изменение линейных размеров определяли с помощью катетометра КМ-6 с ошибкой не выше 0.03%. Часть образцов препарировали по методике [5–8]. Все образцы исследовали в сканирующем электронном микроскопе "Hitachi S-520". Для термомеханических исследований использовали термоанализатор "Mettler TA 4000", который позволяет получать высокоточную температурную зависимость изменения толщины пленки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Аморфный полимер деформировали в различных условиях. Часть образцов растягивали на 50% при 160°C, что на 15° выше его температуры стеклования (145°C). После растяжения образец охлаждали до комнатной температуры с фиксированными размерами, извлекали из зажимов растягивающего устройства. Образцы ПК деформировали также при комнатной температуре с образованием шейки. Кроме того, при комнатной температуре ПК подвергали прокатке таким образом, что его длина увеличивалась на 40%. И наконец, пленки ПК подвергали крейзингу в жидкой среде (этаноле).

Во всех случаях отжиг деформированных образцов выше их температуры стеклования (155°C) приводит к полному восстановлению размеров и структуры полимера. Очевидно, что механизм деформации полимера во всех перечисленных случаях различен. Естественно предположить, что процессы усадки деформированных полимеров в процессе отжига также будут различны. С целью получения информации о механизме усадки деформированного ПК на полученные образцы перед их отжигом наносили тонкое (10 нм) металлическое покрытие.

Рассмотрим последовательно прямые микроскопические данные, позволяющие визуализировать структурные перестройки при термостимулируемом восстановлении размеров ПК, деформированного всеми перечисленными выше способами. На рис. 1 представлены электронные микрофотографии образца ПК, деформированного выше температуры стеклования и отожженного после нанесения на его поверхность тонкого металлического покрытия. Хорошо видно, что усадка полимера сопровождается по крайней мере двумя видами поверхностного структурообразования. Во-первых, происходит множественная достаточно регулярная фрагментация нанесенного покрытия и, во-вторых, возникает волнистый периодический микрорельеф. Появление регулярного микрорельефа связано со сжатием покрытия в результате усадки полимера. Одновре-

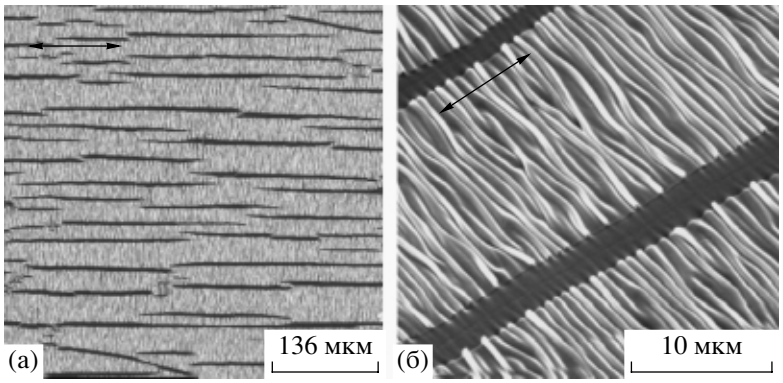


Рис. 1. Сканирующие электронные микрофотографии поверхности образца ПК, деформированного на 50% при температуре 160°C. Образец был охлажден до комнатной температуры с фиксированными размерами, после чего на его поверхность наносили тонкое (10 нм) платиновое покрытие и отжигали при 155°C. Здесь и на рис. 2 и 3 стрелкой указано направление деформации.

менно с уменьшением длины отжигаемого образца наблюдается его расширение в направлении, нормальном оси растяжения. Именно это напряжение приводит к разрушению покрытия и возникновению в нем системы прямолинейных трещин. Более подробно механизм указанных явлений рассмотрен в работах [9–12].

Поскольку в качестве полимера-подложки ПК используется впервые, важно рассмотреть некоторые его особенности. Первое, что следует отметить – это достаточно высокая регулярность возникающего микрорельефа. Действительно, трещины в покрытии распространяются прямолинейно и расположены регулярно. Волнистый микрорельеф также имеет выраженный регулярный характер (рис. 1б). Его период составляет около 1 мкм, и он неизменен по всей поверхности образца. Эти особенности микрорельефа свидетельствуют о высокой однородности поля внутренних напряжений, ответственного за термостимулируемую усадку полимера.

Рассмотрим структурные перестройки, сопровождающие усадку стеклообразного ПК, ориентированного при комнатной температуре путем возникновения и развития шейки. На рис. 2а представлена электронная микрофотография образца ПК, деформированного при комнатной температуре (участок материала, перешедшего в шейку), с нанесенным на него тонким слоем (10 нм) платины после его отжига ниже температуры стеклования (при 130°C). При небольших увеличениях хорошо видны по меньшей мере три вида морфологических форм поверхностного микрорельефа. Во-первых, это складки, ориентированные нормально к направлению оси растяжения (и усадки) полимера; во-вторых, прямолинейные трещины в покрытии, появляющиеся вследствие расширения ориентированного полимера в направлении, нормальном оси растяжения. Обе отмеченные морфологические формы характерны и для усадки ПК, деформированного выше его T_c. И наконец, на поверхности полимера наблюдаются длинные прямолинейные линии, пересекающие всю поверхность полимера и друг друга под различными углами. Эти линии являются полосами сдвига, которые возникают в стеклообразном полимере на ранних стадиях его деформации. Они визуализируются при усадке полимера с покрытием [7]. Полосы сдвига не образуются при отжиге ПК, деформированного выше температуры стеклования (ср. рис. 1 и 2).

Важно отметить, что характер рельефа, возникающего при отжиге полимера, ориентированного ниже его температуры стеклования, имеет существенные отличия от соответствующей картины для полимера, ориентированного выше температуры стеклования. При больших увеличениях хорошо видно (рис. 2б), что складки поверхностного рельефа имеют различную ширину и, видимо, высоту. Часть складок ориентирована строго нормально оси растяжения полимера. Эти складки расположены на различных расстояниях друг от друга (от 1 до 40–50 мкм). Между указанными складками на поверхности полимера возникает существенно более частый рельеф, складки которого находятся на расстоянии 0.5–1 мкм друг от друга. Они не простираются на большие расстояния и расположены под некоторым небольшим углом по отношению к длинным складкам. Важно отметить, что регулярность в расположении складок и трещин в покрытии в рассматриваемом случае существенно ниже, чем у полимера, деформированного выше температуры стекло-

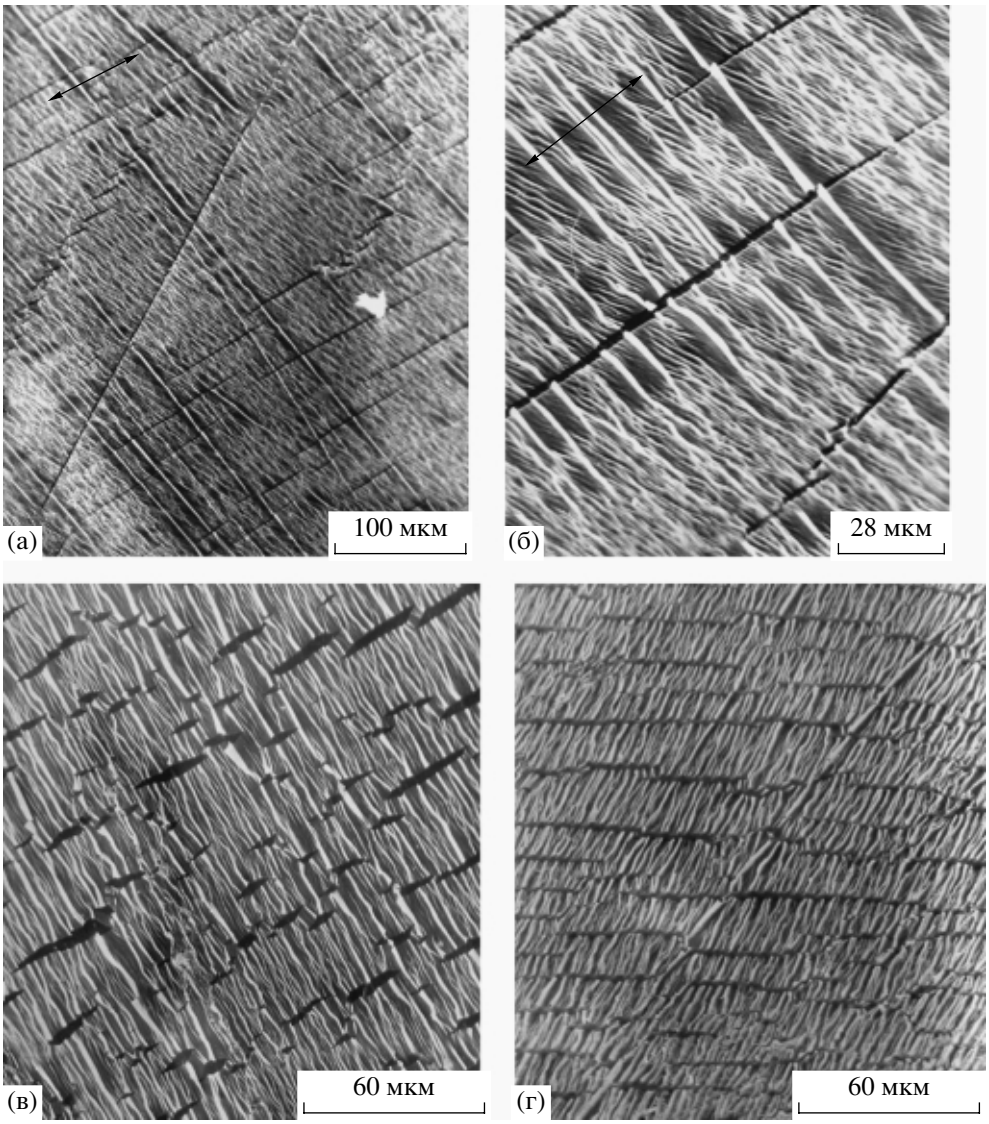


Рис. 2. Сканирующие электронные микрофотографии образца ПК, деформированного при комнатной температуре с образованием шейки, на поверхность которого наносили тонкое (10 нм) платиновое покрытие и отжигали после этого при 130 (а, б), 140 (в) и 155°C (г).

вания. Причины наблюдаемых различий морфологических форм, возникающих при усадке аморфного полимера с покрытием, деформированного выше и ниже его T_c, были рассмотрены ранее [4–8].

Отжиг полимера вблизи температуры стеклования (140°C) сопровождается дальнейшей усадкой (рис. 2в). Однако данное обстоятельство картину поверхностного структурообразования значительно не меняет. По-прежнему наблюдаются нерегулярно расположенные складки различной высоты и трещины в покрытии. Можно отметить, что на этой стадии усадки начинается отслаивание покрытия от поверхности полимера.

Отжиг полимера выше его температуры стеклования (155°C), сопровождающийся полным восстановлением размеров, приводит к еще большему отслаиванию покрытия от подложки и практически полному нарушению регулярности картины поверхностного структурообразования (рис. 2г). В целом можно заключить, что поле напряжений, запасаемых полимером при его деформировании ниже температуры стеклования, существенно более неоднородно, чем при соответствующем процессе, протекающем выше температуры стеклования. Это означает, что процесс холодного деформирования полимера всегда весьма неоднороден и происходит не на мо-

лекулярном уровне в отличие от того, что происходит выше температуры стеклования (рис. 1), а сопровождается перемещением больших фрагментов материала. Очевидно, что и молекулярная ориентация в таком материале также неоднородна и изменяется от одной точки в объеме полимера к другой.

Рассмотрим, к каким последствиям приводит отжиг ПК, подвергнутого предварительной прокатке при комнатной температуре. Деформация стеклообразных полимеров путем их прокатки и, в частности для ПК, имеет ряд особенностей, отличных от деформирования тех же полимеров в других условиях [13, 14]. Процесс усадки (восстановления исходных размеров) при отжиге стеклообразных полимеров, подвергнутых прокатке ниже температуры стеклования, изучен мало, особенно со структурной точки зрения. Известно, что, как и при других видах неупругого деформирования стеклообразных полимеров, прокатанные образцы восстанавливают свои размеры при отжиге. Это естественно, поскольку в результате неупругого деформирования полимера в любых условиях изменяется его конформационный набор, который полимер "стремится" восстановить, как только в нем возникает достаточная молекулярная подвижность. Тем не менее, очевидно, что каждый вид неупругого деформирования полимера сопровождается характерными структурными перестройками, которые необходимо выявлять для создания общей картины деформации стеклообразных полимеров.

В результате прокатки образцов ПК на поверхности полимера наблюдаются некие неровности, ориентированные вдоль направления прокатки (рис. 3а). Указанный рельеф возникает, очевидно, из-за неровностей, имеющихся на поверхности металлических валков, которые "отпечатываются" на первоначально гладкой поверхности пленки ПК.

При малых увеличениях не удается заметить каких-либо структурных изменений в поверхностном слое полимера, подвергнутого отжигу при 100°C (рис. 3б). На поверхности полимера виден тот же рельеф, что и на образце, не подвергнутом отжигу (ср. рис. 3а и 3б). Однако при большем увеличении (рис. 3в) удается выявить по крайней мере две особенности поверхностного структурообразования на поверхности полимера с металлическим покрытием в результате его отжига при 100°C: регулярный волнистый микрорельеф, ориентированный нормально оси прокатки полимера, и прямолинейные полосы, пересекающие полимер под углом к оси прокатки и идентифицированные в работах [4–8] как полосы сдвига. Период микрорельефа, возникающего на этой стадии отжига прокатанного образца, весьма мал и составляет ~0.4 мкм.

Как видно, образец ПК, подвергнутый прокатке при комнатной температуре, демонстрирует способность к неким молекулярным перестройкам почти на 50°C ниже его температуры стеклования.

Увеличение температуры отжига до 110°C значительно изменяет картину поверхностного структурообразования, хотя и эта температура значительно удалена от температуры стеклования полимера. Как следует из рис. 3г, уже при относительно малых увеличениях удается зарегистрировать большое количество полос сдвига, распространяющихся прямолинейно по поверхности полимера с покрытием под углом к оси прокатки. При больших увеличениях (рис. 3д) отчетливо выявляется регулярный волнистый рельеф в нанесенном покрытии, демонстрирующий усадку полимера в направлении оси прокатки. Этот рельеф выражен гораздо сильнее, чем при отжиге того же образца при 100°C (ср. рис. 3в и 3д).

Повышение температуры отжига до 120°C приводит к дальнейшему совершенствованию складчатого рельефа, ориентированного нормально оси прокатки (рис. 3е). Складки такого рельефа становятся достаточно длинными и совершенными, хотя и имеют некоторую "извилистость". В то же время среди регулярных складок указанного рельефа возникают складки несколько большей высоты и имеющие поэтому более светлую окраску (рис. 3ж). Подробное микроскопическое исследование позволяет также выявить и новые элементы в поверхностном микрорельефе. Хорошо видно, что при температуре отжига 120°C на поверхности ПК возникают немногочисленные складки, ориентированные нормально оси "первичных" складок, т.е. вдоль направления оси прокатки (рис. 3з).

Отжиг при 130°C "прокатанного" при комнатной температуре ПК с нанесенным покрытием приводит к реализации в его поверхности микрорельефа с двумя взаимоперпендикулярными структурами (рис. 3и). Такой рельеф представляет собой систему регулярно расположенных складок, ориентированных, как и ранее, нормально оси прокатки. Часть таких складок имеет существенно большую высоту: они возвышаются над остальным рельефом в виде белых полос, ориентированных нормально к направлению прокатки.

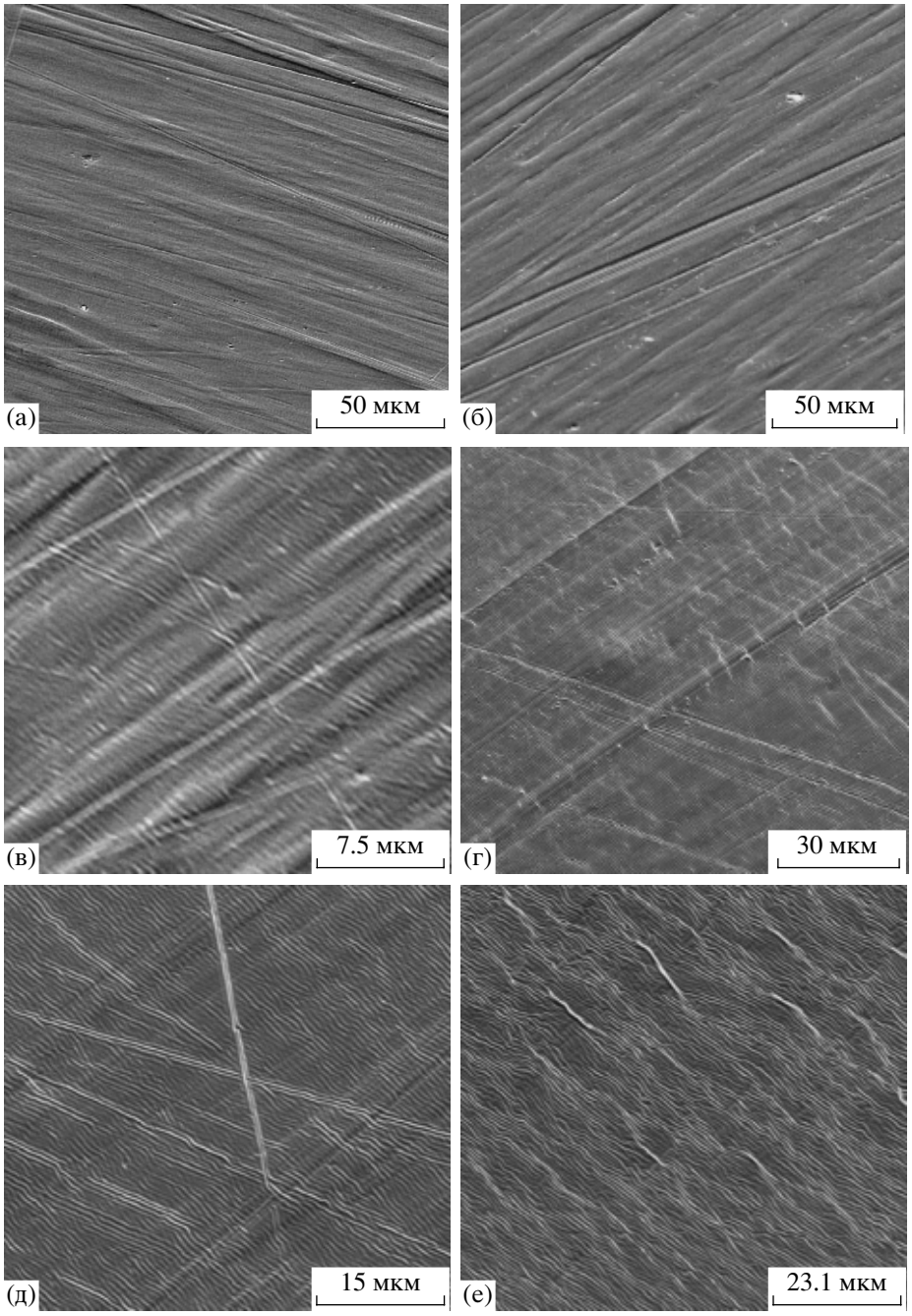


Рис. 3. Сканирующие электронные микрофотографии образца ПК, деформированного при комнатной температуре путем прокатки (а), и того же образца с тонким (10 нм) платиновым покрытием после отжига при 100 (б, в), 110 (г, д), 120 (е, ж, з), 130 (и), 140 (к, л) и 155°С (м, н).

Вместе с тем для рельефа, представленного на рис. 3и, характерна также хорошо выраженная система большого количества складок, ориентированных нормально к направлению оси "первичных" складок, т.е. вдоль направления оси прокатки.

Увеличение температуры отжига до 140°С сопровождается "расслаиванием" общей картины рельефообразования на хорошо обособленные области с различно ориентированными асимметричными структурами (рис. 3к). При небольших увеличениях хорошо видны высокие складки, ориентированные нормально к направлению прокатки (протяженные светлые полосы на рис. 3к). Эти складки окружены темными областями, структуру которых рассмотрим чуть ниже. Остальная поверхность полимера покрыта складчатой структурой более мелкого масштаба. При

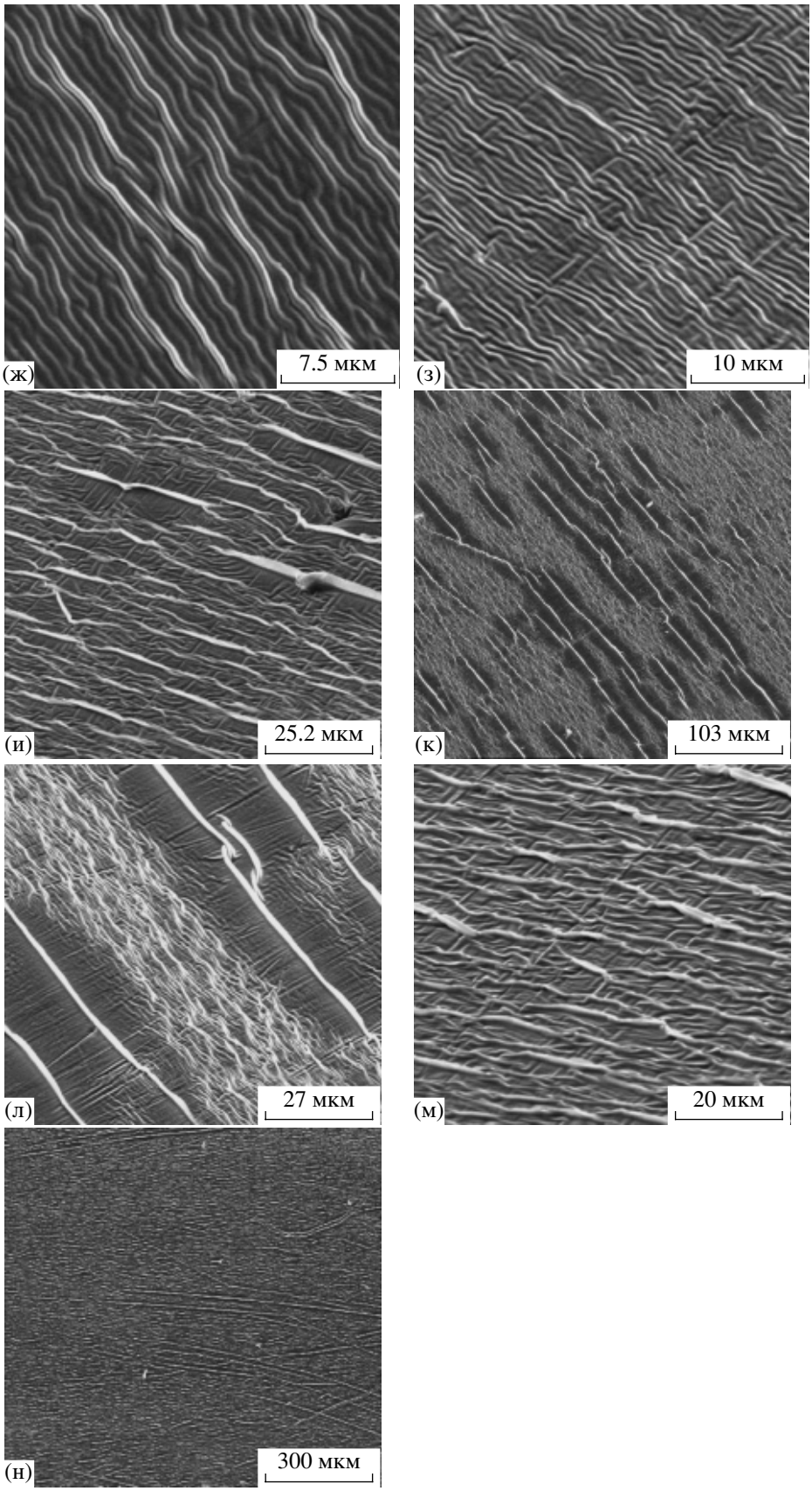


Рис. 3. Окончание.

больших увеличениях удается подробно рассмотреть указанную структуру (рис. 3л). Регулярно расположенные складки, ориентированные нормально к направлению прокатки, имеют извилистую конфигурацию и небольшую длину. Они расположены в промежутках между большими (высокими) и достаточно протяженными складками почти прямолинейной формы. В то же время всю поверхность полимера пронизывают практически прямолинейные складки, ориентированные вдоль направления оси прокатки. Эти складки пересекают, пронизывают все другие элементы поверхностного рельефа.

Отметим, что все представленное выше разнообразие морфологических форм возникает в ПК при его отжиге ниже температуры стеклования, т.е. в "пределах" стеклообразного состояния полимера, что свидетельствует о реализации неких крупномасштабных видов молекулярного движения в данном температурном диапазоне. Релаксация указанных видов молекулярного движения при отжиге приводит к сложной эволюции внутренних напряжений, что отчетливо выявляется с помощью использованной методики препарирования образцов для микроскопических исследований.

Наконец, отжиг "прокатанного" при комнатной температуре ПК с нанесенным покрытием выше температуры стеклования (155°C) способствует реализации на поверхности однородного микрорельефа с двумя взаимоперпендикулярными структурами, занимающего всю площадь поверхности полимера (рис. 3м). Необходимо отметить, что при этой температуре отжига полимер полностью восстанавливает свои исходные размеры. Кроме структуры, представленной на рис. 3м, при малых увеличениях видно, что многочисленные полосы сдвига, заложенные в структуру полимера при его прокатке, также отчетливо сохраняют свою индивидуальность в рельефе поверхности, который выявляется с помощью нанесенного покрытия (рис. 3н).

Из приведенных данных следует, что отжиг ПК, "прокатанного" при комнатной температуре, сопровождается сложными, многоступенчатыми структурными перестройками. Напомним, что в случае одноосного растяжения, рассмотренного выше, в направлении, нормальном к оси растяжения, размеры полимера уменьшаются (поперечная контракция). Указанное обстоятельство приводит к растрескиванию покрытия, поскольку при усадке в процессе отжига ориентированный полимер не только уменьшает свою длину, но и увеличивает свои размеры в направлении, нормальном к оси растяжения (усадки). Именно такое расширение образца оказывается ответственным за множественное растрескивание покрытия. Одной из особенностей деформирования полимера путем его прокатки является увеличение размеров деформируемого образца как в длину (направление прокатки), так и в ширину. Вследствие этого при последующем отжиге полимера происходит только уменьшение размеров как в длину, так и в ширину. Поскольку увеличения размеров полимера при отжиге ни в одном из направлений не происходит, покрытие не разрушается и трещин в нем в процессе термостимулируемой усадки не наблюдается.

Примененная методика позволяет визуализировать структурные перестройки, сопровождающие усадку полимера, деформированного в условиях прокатки. Первое, что следует отметить – это высокий уровень неоднородности обратимой деформации ПК. Микроскопические данные, представленные на рис. 3, позволяют выявить ряд неизвестных ранее особенностей структурно-механического поведения ПК, деформированного его прокаткой при комнатной температуре. Во-первых, практически вся неупругая деформации ПК релаксирует ниже температуры стеклования полимера. Во-вторых, такого рода релаксация отчетливо подразделяется на две составляющие. Сначала проявляется релаксация деформации, совпадающей по направлению с осью прокатки. Релаксация этой составляющей деформации начинается примерно со 100°C. После достижения температуры отжига 130°C появляется вторая составляющая деформации. Ее направление нормально направлению первой составляющей и направлению прокатки. Дальнейший отжиг сопровождается релаксацией обеих составляющих, о чем свидетельствует возникновение в покрытии двух взаимноперпендикулярных морфологических форм микрорельефа. Полученные данные не дают ответа на вопрос, почему при прокатке реализуются только две взаимоперпендикулярные составляющие неупругой деформации, одна из которых совпадает с направлением прокатки. Этот результат не очевиден, поскольку в процессе прокатки полимерная пленка свободна по всему ее периметру и нет никаких препятствий для ее ориентации в любом направлении. Тем не менее, такой результат следует из прямых микроскопических данных и поэтому не вызывает сомнений.

Крейзинг полимеров в жидких средах также сопровождается молекулярной ориентацией полимера. Данный вид неупругой деформации име-

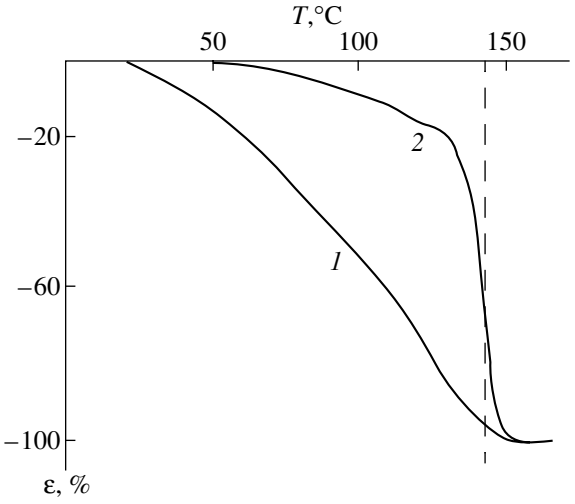


Рис. 4. Температурная зависимость восстановления размеров образцов ПК, деформированных в условиях одноосного растяжения в жидкой среде по механизму крейзинга (*1*) и на воздухе с образованием шейки (*2*). Штриховая линия соответствует температуре стеклования ПК.

ет важные особенности, отличающие его от других видов деформации. Дело в том, что в этом случае деформация осуществляется путем возникновения и развития микроскопических зон, содержащих ориентированный, фибриллизованный материал (крейзы). В результате деформированный полимер имеет неоднородную структуру, в которой крейзы перемежаются с фрагментами недеформированного блочного полимера. Тем не менее, при отжиге, как и во всех рассмотренных выше случаях, происходит полное восстановление исходной структуры полимера. Охарактеризовать данный процесс с помощью зависимости толщины деформированного полимера от температуры невозможно, так как крейзованный образец содержит фрагменты недеформированного полимера. По этой причине были получены зависимости длины деформированных образцов от температуры.

На рис. 4 представлена такая зависимость для ПК, деформированного в ААС по механизму классического крейзинга (кривая *1*). Для сравнения здесь же представлена термомеханическая кривая образца ПК, деформированного на воздухе с образованием шейки (кривая *2*). Как и следовало ожидать, полимер, ориентированный на воздухе, полностью восстанавливает свои размеры в области температуры стеклования, отмеченной на рисунке штриховой линией. Наблюдается также некоторая усадка (~15%) при отжиге ниже температуры стеклования. Механизм этого низкотемпературного вклада в термостимулируемую усадку стеклообразного полимера рассмотрен в ряде исследований [15–17].

В то же время усадка крейзованного ПК начинается практически от комнатной температуры, и при достижении T_c происходит полное залечивание крейзов и восстановление исходной структуры полимера [18]. Очевидно, что термостимулируемая усадка крейзованного ПК обусловлена процессами, происходящими в крейзах. Данные рис. 5 прямо свидетельствуют о справедливости этого утверждения. Здесь представлена полученная с помощью светового микроскопа зависимость расстояния между краями индивидуального крейза (кривая *1*) и размеров фрагмента недеформированного материала, расположенного между крейзами, от температуры (кривая *2*). Хорошо видно, что края крейза начинают сближаться задолго до температуры стеклования ПК, отмеченной на рис. 5 штриховой линией. В то же время размеры фрагмента недеформированного материала между крейзами даже несколько увеличиваются с ростом температуры вследствие теплового расширения. Важно отметить, что аналогичная низкотемпературная усадка наблюдается и для других стеклообразных полимеров, подвергнутых крейзингу в жидких средах [19].

Необычные термомеханические свойства крейзованных аморфных полимеров можно легко объяснить снижением температуры стеклования в высокодисперсном ориентированном материале крейзов, в полном соответствии с экспериментальными данными, полученными в последнее десятилетие [20, 21]. В этих работах было показано, что в тонких пленках и тонких поверхностных слоях (десятки, сотни нанометров) блочных полимеров имеет место повышенное по сравнению с блоком крупномасштабное молекулярное движение. Более того, некоторые авторы [22, 23] полагают, что все стеклообразные полимеры при комнатной температуре покрыты тончайшим слоем “расстеклованного” каучукоподобного материала.

Итак, низкотемпературная усадка крейзованных стеклообразных полимеров (и ПК в том числе) обусловлена энтропийным сокращением фибрилл, соединяющих края крейзов, при достижении их локальной температуры стеклования. Однако многие детали этого процесса остаются неясными. Полностью установлено положение о том, что при отжиге крейзованных образцов ПК края крейзов постепенно сближаются, и при достижении T_c происходит их полное залечивание, в

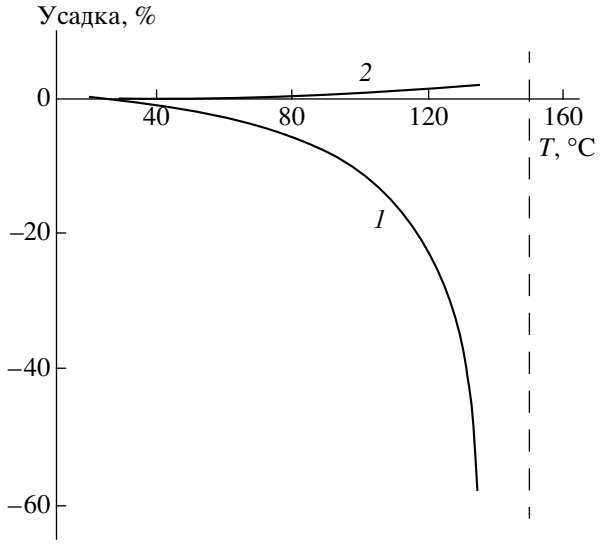


Рис. 5. Температурная зависимость относительного изменения линейных размеров крейзов (*1*) и неориентированных участков между ними (*2*) в направлении оси вытяжки для образцов ПК, растянутых в ААС. Штриховая линия соответствует температуре стеклования ПК.

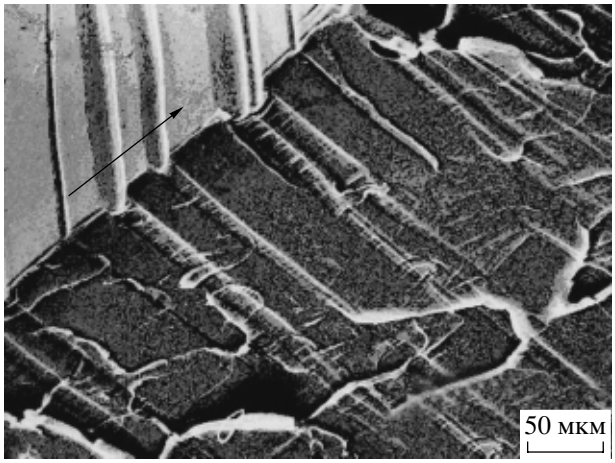


Рис. 6. Сканирующая электронная микрофотография образца ПК, деформированного при комнатной температуре в ААС на 15%. Здесь и на рис. 7 и 8 стрелкой указано направление растяжения.

результате чего полимер приобретает исходные структуру и свойства. Попытаемся использовать разработанную ранее [4–8] методику препарирования образцов для прямого микроскопического исследования с целью получения дополнительной информации о механизме структурных перестроек, сопровождающих отжиг крейзованного ПК.

Электронная микрофотография крейзованного ПК приведена на рис. 6. Хорошо видно, что в таком полимере крейзы пересекают все поперечное сечение полимера. Поверхность крейзов, а также блоков неориентированного полимера имеет гладкий рельеф. Для выявления (визуализации) структурных перестроек, происходящих при отжиге крейзованного ПК, на его поверхность наносили тонкое (10 нм) покрытие и затем отжигали ниже (70°C) и выше T_c (155°C). После этого образцы подвергали хрупкому разрушению при температуре жидкого азота и исследовали в электронном микроскопе.

На рис. 7а представлена микрофотография крейзованного образца ПК, отожженного при 70°C. При этой температуре отжига на поверхности полимера сохраняется углубление, характерное для структуры крейза, из которого была удалена ААС. Низкотемпературный скол имеет гладкий рельеф. Тем не менее, удается наблюдать фибриллярно-пористую структуру крейза, простирающуюся в объем полимера. Структурные перестройки, сопровождающие усадку полимера при отжиге, отчетливо выявляются при исследовании поверхности, изолирующей внутреннюю структуру крейза от окружающего пространства (рис. 7б). Поверхность имеет складчатый рельеф, ориентированный вдоль оси крейза. Указанные складки возникают при сближении краев крейза при отжиге. Расположение складок неоднородно по поверхности, что свидетельствует о неоднородном характере усадки материала крейза.

Еще ярче эффективность использованной методики препарирования образцов проявляется при исследовании крейзованных образцов ПК, отожженных выше температуры стеклования (155°C). Как было отмечено выше, при данной температуре отжига происходит полное залечивание структуры крейзов. Однако нанесенное покрытие позволяет обнаружить места, в которых были локализованы крейзы до отжига (рис. 7в). Здесь покрытие принимает ярко выраженный складчатый рельеф. В то же время со стороны скола виден гладкий рельеф полимера без каких-либо следов крейза. Это не означает, что в объеме полимера не происходит залечивание крейзов, выявляемое на поверхности образца с помощью предварительно нанесенного покрытия.

Если несколько изменить процедуру “приготовления” образцов, процессы, происходящие в объеме полимера, также удается визуализировать. На рис. 8а приведена микрофотография образца, имеющего температурно-силовую предыс-

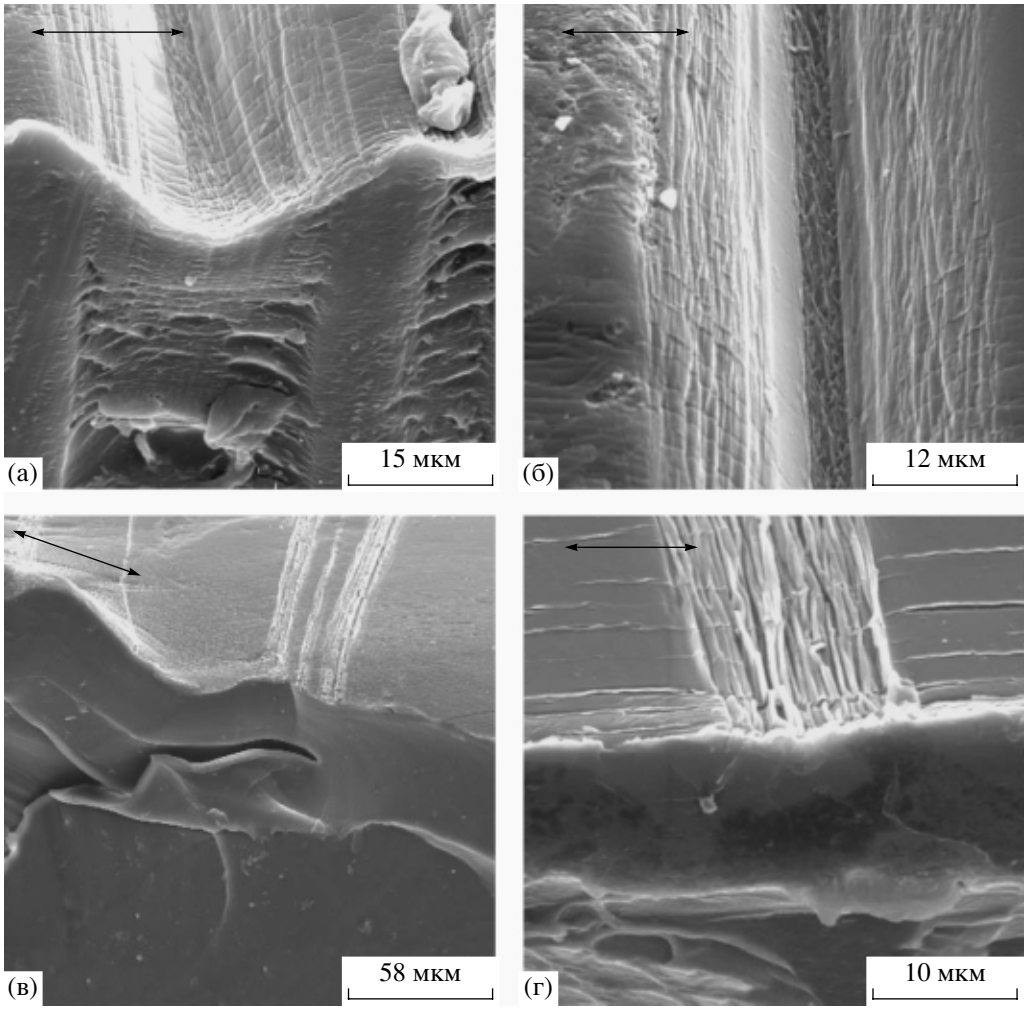


Рис. 7. Сканирующие электронные микрофотографии образца ПК, деформированного при комнатной температуре в ААС на 17% и отожженного после этого при 70 (а, б) и 155°С (в, г).

торию, полностью аналогичную образцу, представленному на рис. 7а. Различие состоит в следующем. Крейзованный образец ПК сначала подвергали низкотемпературному разрушению, а уже после этого на него наносили тонкое металлическое покрытие и отжигали в том же режиме, что и образец, изображенный на рис. 7а. Хорошо видно, что в результате такой обработки складчатый рельеф возникает не только на поверхности образца, отожженного при 70°С, но и на его сколе, пересекающем все поперечное сечение. Это свидетельствует о том, что процесс усадки материала крейза ПК осуществляется во всем его объеме, а не только в поверхностном слое крейзов. Более того, на сколе наблюдаются регулярно расположенные складки, которые характеризуют тонкие особенности термостимулируемой низкотемпературной усадки материала крейза.

Образцы крейзованного ПК, отожженные выше его температуры стеклования (155°С), также содержат зоны складчатого рельефа не только на поверхности образца, но и в его объеме (рис. 8б). Эти данные позволяют визуализировать расположение крейзов на поверхности и в объеме ПК, несмотря на их полное залечивание в результате отжига. При большем увеличении видно, что смыкание берегов крейзов (рис. 7г) приводит к очень плотной упаковке складок в покрытии.

Преимущество использованной методики состоит в следующем. При неупругом деформировании полимера изменяется площадь его поверхности. Растяжение, прокатка и крейзинг полимера сопровождаются увеличением площади поверхности. Обратный процесс – усадка ориентированного полимера вызывает уменьшение площади поверхности. Очевидно, что изменение площади поверхности обусловлено транспортом

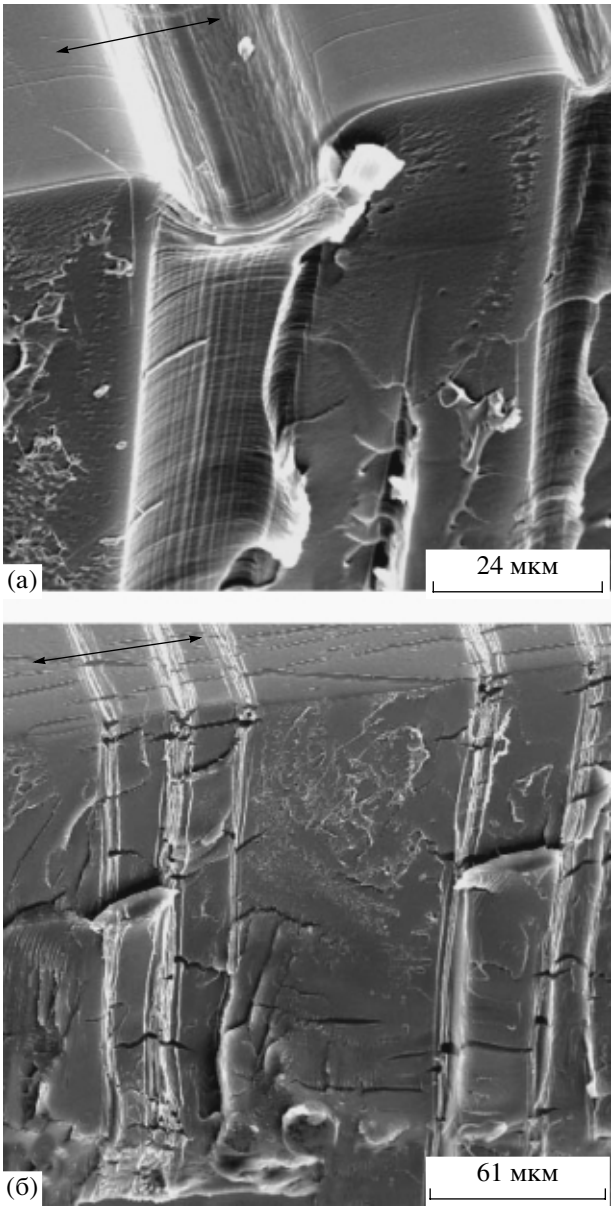


Рис. 8. Сканирующие электронные микрофотографии образца ПК, деформированного при комнатной температуре в ААС на 17% и отожженного после этого при 70 (а) и 155°С (б). Тонкое металлическое покрытие наносили на образцы после получения скола.

материала из объема полимера или в его объем. Как следует из представленных данных (рис. 6, 7), при усадке полимера транспорт осуществляется путем его диффузии в объем таким образом, что поверхность полимера остается гладкой на всех этапах. В связи с этим не удается при прямом микроскопическом исследовании определить места локализации, в которых осуществляется транспорт материала в объем и из объема полимера. Нанесение покрытия позволяет визуализировать указанные места и направление действующих в таких случаях напряжений. Это, очевидно, связано с тем, что нанесенный металл несовместим с полимером и не может "последовать" за ним в объем.

Представленные данные демонстрируют высокую эффективность методики препарирования аморфного полимера для выявления структурных особенностей его деформации в прямых микроскопических исследованиях. Полученные результаты свидетельствуют о том, что характер выявляемых структурных перестроек, сопровождающих термостимулируемую усадку ориентированного аморфного полимера, решающим образом зависит как от температурного интервала, в котором проводят его деформацию, так и от вида этой деформации. В частности, показано, что в случае полимера, деформированного выше температуры стеклования, его последующая термостимулируемая усадка однородна и происходит путем диффузии полимерных цепей во всем объеме полимера одновременно. Если полимер был деформирован ниже температуры стеклования, его последующая термостимулируемая усадка неоднородна по объему и осуществляется за счет перемещения достаточно протяженных блоков полимера, которые перемежаются зонами неупруго деформированного полимера (полосами сдвига или крейзами).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Petrie S.E.B.* // J. Macromol. Sci., Phys. 1976. V. 12. № 2. P. 225.

2. *Tant M.R., Wilkes G.L.* // Polym. Eng Sci. 1981. V. 21. № 14. P. 874.

3. *Nanzai Y., Miwa A., Zi Cui S.* // JSME Int. J. A. 1999. V. 42. № 4. P. 479.

4. *Nanzai Y., Miwa A., Zi Cui S.* // Polym. J. 2000. V. 32. № 1. P. 51.

5. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф.* // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 5. С. 644.

6. *Волынский А.Л., Кечекьян А.С., Гроховская Т.Е., Люлевич В.В. , Баженов С.Л., Озерин А.Н. , Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 615.

7. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 449.

8. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Люлевич В.В., Ярышева Л.М., Большакова А.В., Кечекьян А.С., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 247.

9. *Волынский А.Л.,Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф.* // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 1998. Т. 42. № 3. С. 57.

10. *Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Bakeev N.F.* // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. P. 547.

11. *Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Ozerin A.N., Bakeev N.F.* // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 72. P. 1267.

12. *Bazhenov S.L., Volynskii A.L., Alexandrov V.M., Bakeev N.F.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2002. V. 40. P. 10.

13. *Broutman L.J., Krishnacumar S.M.* // Polym. Eng. Sci. 1974. V. 14. P. 249.

14. *Xie L., Gidley D.W., Hristov H.A., Yee A.F.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1995. V. 33. P. 77.

15. Structural and Mechanical Behavior of Glassy Polymers / Ed. by Arzhakov M.S., Arzhakov S.A., Zaikov G.E. New York: Nova Sci. Publ., 1997.

16. *Олейник Э.Ф. , Саламатина О.Б. , Руднев С.Н. , Шеногин С.В.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.

17. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. С. 2005. Т. 47. № 7. С. 1332.

18. *Le Grand D.G.* // J. Appl. Polym. Sci. 1972. V. 16. P. 1367.

19. *Гроховская Т.Е.* Дис. … канд хим. наук. М.: МГУ, 1977.

20. *Forrest J.A., Dalnoki-Veress K.* // Adv. Colloid and Interface Sci. 2001. V. 94. P. 167.

21. *Forrest J.A.* // Eur. Phys. J. E. 2002.V. 8. P. 261.

22. *Kajiyama T., Tanaka K., Satomi N., Takahara A.* // Sci. Technol. Adv. Mater. 2000. V. 1. P. 31.

23. *Boiko Y.M., Prudhomme R.E.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 19. P. 6620.

Visualization of Structural Rearrangements Responsible for Temperature-Induced Shrinkage of Amorphous Polycarbonate after its Deformation at Different Conditions

A. L. Volynskii, T. E. Grokhovskaya, A. I. Kulebyakina, A. V. Bol'shakova, and N. F. Bakeev

Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

e-mail: volynskii@mail.ru

Abstract—Structural rearrangements during the temperature-induced shrinkage of amorphous polycarbonate after its tensile drawing below and above the glass transition temperature, rolling at room temperature, and solvent crazing have been studied with the use of the direct microscopic procedure. This evidence demonstrates that the character of structural rearrangements during the temperature-induced shrinkage of the oriented amorphous polymer is primarily controlled by the temperature and mode of deformation. In the case of the polymer sample stretched above the glass transition temperature, the subsequent temperature-induced shrinkage is shown to be homogeneous and proceeds via the simultaneous diffusion of polymer chains within the whole volume of the polymer sample. When polymer deformation is carried out at temperatures below the glass transition temperature, the subsequent temperature-induced shrinkage within the volume of the polymer sample is inhomogeneous and proceeds via the movement of rather large polymer blocks that are separated by the regions of inelastically deformed polymer (shear bands or crazes).

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 11, с. 1959–1968

УДК 541.64:539.3:547.458.82

НОВОЕ О САМОПРОИЗВОЛЬНОМ УДЛИНЕНИИ АЦЕТАТНЫХ ВОЛОКОН[1]

© 2007 г. А. Б. Шиповская*, Г. Н. Тимофеева**

**Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского*
410012 Саратов, Астраханская ул., 83

***Научно-исследовательский институт естественных наук*
Саратовского государственного университета
410012 Саратов, Астраханская ул., 83

Поступила в редакцию 01.11.2006 г.
Принята в печать 04.07.2007 г.

Исследована способность ацетатных волокон к спонтанному изменению линейных размеров в парах широко применяемых в научных исследованиях и технологической практике апротонных, амфипротонных и протонных растворителей. В паровой фазе растворителей, образующих лиотропную ЖК-фазу с производными целлюлозы, обнаружен эффект самопроизвольного удлинения волокон. Этим эффектом обладают как ди-, так и триацетатные нити, величина удлинения которых может составлять ~120–180%. В отдельных системах наблюдается обратный процесс – спонтанное сокращение удлинившегося в парах образца. Для оценки обнаруженных эффектов в качестве системы сравнения рассматривается широко исследованная система ацетат целлюлозы–нитрометан. Предлагается рассматривать явление спонтанного деформирования в качестве теста на способность системы эфир целлюлозы–растворитель к ЖК-упорядочению.

Открытый в 60-х годах XX века эффект самопроизвольного удлинения ацетатцеллюлозных волокон и пленок был в какой-то мере небольшой сенсацией. Впервые это явление было описано в работе [1], на которую в дальнейшем ссылался Flory в качестве экспериментального подтверждения своих теоретических постулатов об образовании нематической фазы в системе полужесткоцепных макромолекул [2].

Этот процесс весьма интересен и заключается в том, что в результате частичного набухания полимера в жидкой среде, а именно в водном растворе фенола, волокна и пленки из ацетатов целлюлозы претерпевают необратимое спонтанное увеличение линейных размеров вплоть до 150–200% [1, 3, 4].

Известен также факт самопроизвольного удлинения изделий из уксуснокислых эфиров и других производных целлюлозы, но уже без воздействия активной жидкости, а в процессе линейного нагревания системы [5–7]. Однако величины удлинения при термообработке невелики и не превышают 10–15%.

Анизотропное изменение формы материала при нагревании достигается в области температур расстекловывания за счет ориентационных процессов. Что касается обработки в жидкой среде, то во всех случаях [1, 3, 4] спонтанное удлинение – результат фазового перехода системы в ЖК-состояние.

Изучению процесса спонтанного удлинения ацетатов целлюлозы в водном растворе фенола уделено достаточное число публикаций. Исследованы надмолекулярный порядок, молекулярная ориентация, энергетика, некоторые реологические параметры этого процесса и т.д. [3, 4]. В итоге формирование ЖК-состояния было убедительно доказано. Однако структурные особенности, кроме спонтанного упорядочения макроцепей, так и не были выяснены.

В течение длительного времени факт самопроизвольного удлинения ацетатов целлюлозы под влиянием водно-фенольной среды оставался

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-33049а).

E-mail: ShipovskayaAB@chem.sgu.ru (Шиповская Анна Борисовна).

единственным. Такая ситуация сохранялась до конца 90-х годов, пока не была обнаружена новая система ацетат целлюлозы–нитрометан, в которой самопроизвольное удлинение волокон и пленок протекало не только непосредственно в среде растворителя, но и в его парах [8]. Познать это явление в жидкой среде не представлялось возможным, поскольку конкурирующие процессы ориентации и растворения полимера протекали одновременно. Изучению данного эффекта в парах нитрометана была посвящена целая серия работ [9–13], позволившая обнаружить ряд необычных явлений и закономерностей.

Так, полностью подтверждена концепция Flory [2], согласно которой самопроизвольное удлинение полимерных тел на основе эфиров целлюлозы можно трактовать как прямое подтверждение формирования ЖК-порядка. Например, для системы ацетат целлюлозы–нитрометан характерно не только образование лиотропной мезофазы в растворах [14], но и инициирование ориентационных процессов в полимерной матрице под влиянием паров растворителя [10, 12, 15]. При этом полимер может иметь разные морфологические формы: структурные перестройки протекают как в готовых волокнах и пленках, так и в воздушно-сухом образце и, что особенно важно, уже под влиянием малых доз поглощенных паров (не более 6–7 мас. %) [10, 12].

Интересен также тот факт, что формование волокон и пленок из ЖК-растворов ацетата целлюлозы в нитрометане позволяет повысить только прочностные показатели, а паровая обработка готового изделия или используемого для приготовления прядильных растворов насыпного полимера – как прочность, так и эластичность [15, 16]. Воздействие паров нитрометана на структуру эфира целлюлозы сопровождается увеличением числа и интенсивности рефлексов на дифрактограммах [16], снижением угла разориентации [8], наведением устойчивой во времени оптической анизотропии [9], коренной трансформацией реологических свойств с реализацией типичных для лиотропных ЖК-растворов реограмм вязкости [14] и т.д.

При исследовании самопроизвольного удлинения ацетатов целлюлозы в парах нитрометана было обнаружено новое, противоположное ему явление. Волокно после достижения максимального удлинения в тех же условиях, т.е. в этой же паровой среде, сокращалось в длине, принимая начальные линейные размеры [8, 12].

Необычно то, что изменения в структуре полимера как при удлинении исходного, так и при сокращении удлинившегося образца происходят и на надмолекулярном, и на конформационном уровне. Последнее выражается в варьировании в широких пределах величин удельного оптического вращения вплоть до инверсии знака, в изменении направления вращения холестерической спирали с право- на левостороннее и наоборот [9–12].

Было установлено, что пары некоторых растворителей оказывают активное влияние на структуру не только искусственных, но и синтетических волокон. Например, выдерживание поликапроамидного волокна в парах ДМФА, ДМАА, ДМСО, этилового спирта, его смесей с нитрометаном сопровождается как самопроизвольным удлинением (~115–120%) анизодиаметрического образца, так и коренной перестройкой структуры полимера [17]. Известно, что свежесформованное (нерастянутое) из расплава поликапроамидное волокно имеет нестабильную β-кристаллическую (псевдогексагональную) структуру. И только в процессе термовытягивания при кратности вытяжки K, равной трем и более, устанавливается преимущественно устойчивая α-форма. В условиях кратковременной паровой обработки, например парами этилового спирта, свежесформованное волокно самоудлиняется, приобретая при этом α-стабильную (с моноклинной ячейкой) кристаллическую модификацию. При долгом хранении (более года) такое волокно не изменяет своих линейных размеров, в то время как у необработанных парами нитей усадка достигает 15–20%.

Описанные эффекты нашли практическое применение. Так, с их помощью были получены высокопрочные тонкие ацетатные нити (подобные вискозным волокнам) [16], специфические высокоселективные ацетатцеллюлозные пленки и мембраны [18], фильтры с высокой адсорбционной способностью и т.д. [19].

С целью развития работ в этом направлении представляется целесообразным оценить способность ацетатов целлюлозы к самопроизвольному удлинению в парах и других растворителей, ак-

Таблица 1. Физико-химические характеристики растворителей

Растворитель	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	Диэлектрическая проницаемость ε	Дипольный момент μ, Д	Параметр Гильдебранда δ, МПа$^{0.5}$
Ацетон	–95.35	56.24	20.7	2.85	20.2
Ацетонитрил	–45.72	81.60	37.4	3.94	24.3
H_2O	0.00	100.00	78.5	1.80	47.9
ДМАА	–20.00	165.50	37.8	3.79	22.7
ДМСО	18.50	189.00	48.9	3.96	24.5
ДМФА	–61.00	153.00	37.6	3.86	24.8
Метиленхлорид	–96.70	40.1	8.9	1.62	20.2
Нитрометан	–28.50	101.20	38.6	3.54	25.6
ТГФ	–108.50	65.70	7.4	1.7	18.6
ТФУК	–15.40	72.40	8.2	2.28	–
УК	16.75	118.10	6.2	1.7	20.7
УА	–73.10	139.90	21.1	2.69	22.4
Фурфурол	–36.50	161.70	41.7	3.6	20.5
Формамид	2.55	210.50	111.5	3.22	39.3

тивно применяемых в научных изысканиях и в экспериментальной практике.

В настоящем сообщении представлены результаты изучения спонтанного удлинения ацетатных волокон в парах ряда апротонных, амфипротонных и протонных растворителей, некоторые из которых являются мезофазогенными, т.е. образующими лиотропную ЖК-фазу с производными целлюлозного ряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили промышленные ацетатные нити, сформованные сухим способом в Открытом акционерном обществе "Химволокно" (г. Энгельс) из диацетата целлюлозы (**ДАЦ**) и триацетата целлюлозы (**ТАЦ**) с содержанием связанной уксусной кислоты 54.5 и 62.1%. Величина M_η диацетата и триацетата целлюлозы равна 8.0×10^4 и 7.2×10^4 соответственно.

Физико-механические характеристики диацетатных и триацетатных нитей следующие: линейная плотность 6.7 и 11 текс, прочность 9.8–10.0 и 10.0–10.5 гС/текс, разрывная прочность 8.8 и 10.3 сН/текс, относительное удлинение при разрыве 24.8–25.4 и 26.2–27.5% соответственно.

Отправной точкой выбора растворителей была их принадлежность к классу апротонных диполярных растворителей, каким является нитрометан [20], и к классу мезофазогенных растворителей, в которых целлюлоза и ее производные образуют лиотропную ЖК-фазу [21, 22]. Сорбатами служили нитрометан, ДМФА, ДМСО, ДМАА, амфипротонная ледяная уксусная (**УК**) и сильная трифторуксусная (**ТФУК**) кислоты. Применяли также широко используемые в технологической практике для растворения сложных эфиров целлюлозы апротонные диполярные растворители – уксусный ангидрид (**УА**), ацетон, метиленхлорид и ацетонитрил. Для сравнения использовали апротонные неполярные растворители – ТГФ и его производное фурфурол, а также протонные (осадители для ацетатов целлюлозы) – формамид и дистиллированную воду. Физико-химические характеристики растворителей приведены в табл. 1. Все жидкости имели квалификацию ч.д.а.

Для оценки процесса спонтанного удлинения нить в свободно натянутом состоянии закрепляли горизонтально в стеклянном сосуде объемом $V = 50$ мл и диаметром $d = 35$ мм, заполненном на 1/5 часть объема сорбционной средой. Начальное расстояние между нитью и поверхностью жидкости составляло ~4 см. Началом опыта считали момент герметического закрытия сосуда крышкой. Эксперимент проводили при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении. Такой способ позволяет визуально наблюдать и оценивать самопроизвольное удлинение, а также

обратный процесс – возврат волокна к исходным размерам, если он имеет место. Величину провисания нити отсчитывали с помощью миллиметровой шкалы, закрепленной на задней стенке сосуда. Измерения в одинаковых условиях проводили не менее 10 раз, для расчетов брали среднеарифметическое значение провисания в одни и те же моменты времени. Длину образца рассчитывали по калибровочным графикам, построенным согласно модели свободного провисания нити (алгоритм расчета описан в работе [12]). Результирующую величину самопроизвольного удлинения–сокращения L выражали с учетом первоначальной длины, принятой за 100%. Максимальные величины удлинения исходного волокна и сокращения удлинившегося волокна обозначали через $L_{СУ\ макс}$ и $L_{СС\ макс}$, а времена достижения этих величин – $t_{СУ\ макс}$ и $t_{СС\ макс}$ соответственно. Способность набухшего волокна после извлечения из паровой среды к дальнейшему принудительному деформированию оценивали визуально и обозначали через D.

В процессе самопроизвольной деформации определяли степень сорбции $C_с$ волокном паров растворителя весовым методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде чем перейти к изложению результатов проведенных экспериментов, еще раз кратко остановимся на явлении самопроизвольного удлинения ацетатных волокон в парах нитрометана, которое было многократно воспроизведено (рис. 1, кривая *1*), и укажем его характерные особенности.

Во-первых, самоудлинением обладают диацетатные волокна, полученные как мокрым, так и сухим способом формования [8]. Наибольшая величина удлинения составляет 130–160% и соответствует температурному интервалу 15–30°C. На триацетатные волокна пары́ нитрометана влияют избирательно. При сухом способе формования ТАЦ-волокно удлиняется незначительно, а при мокром – на 120–140%. Во-вторых, наряду с самоудлинением существует не описанный до сих пор в литературе обратный эффект – спонтанное сокращение в тех же условиях (т.е. в парах нитрометана) удлинившейся нити вплоть до принятия образцом начальных линейных размеров. Максимальное удлинение нити реализуется в течение 3.0–4.5 мин, а весь процесс – в течение 5–8 мин.

Поскольку наиболее интенсивно спонтанное циклическое деформирование волокон в парах нитрометана протекает в условиях комнатных и близких к ним температур, все эксперименты для других сорбатов выполняли в тех же термодинамических условиях.

В результате проведенных исследований установлено, что самопроизвольное удлинение ацетатных волокон, подобное таковому в паровой среде нитрометана, наблюдается в парах лишь некоторых растворителей. Изменение самопроизвольного удлинения L в зависимости от времени обработки волокон парами сорбатов для бóльшей части изученных систем представлено на рис. 1 и 2. Величины $L_{СУ\ макс}$ для всех использованных в экспериментах сорбционных сред приведены в табл. 2.

Существенное изменение линейных размеров (>120%) было зафиксировано для диацетатных волокон в парах ДМФА, ДМСО, ТФУК, УА и для триацетатных волокон в парах ДМСО (рис. 1, кривые *2–5*, табл. 2). Меньшая величина самоудлинения (до 110–120%) реализуется для систем ТАЦ–пары́ ДМФА и ДАЦ–пары́ ДМАА, ТГФ (рис. 1, кривая *6*; рис. 2, кривые *1* и *2*; табл. 2). И хотя разброс значений L достаточно широк, удлинение четко фиксируется и в этих случаях.

В парах УК, фурфурола, метиленхлорида, ацетонитрила и ацетона удлинение волокон незначительное (рис. 1, кривая *7*; рис. 2, кривые *3* и *4*; табл. 2). В парах формамида и воды никаких изменений с ацетатной нитью не происходит (табл. 2).

При набухании волокон в парах ДМФА, ДМСО, УК, а в отдельных редких случаях и УА наблюдается самопроизвольное сокращение удлинившегося образца (рис. 1). Величины $L_{СС\ макс}$ приведены в табл. 2. Данное обстоятельство весьма существенно, поскольку в течение последних десятилетий эффект, обратный спонтанному удлинению, наблюдался только для системы ацетатная нить–пары́ нитрометана [8, 12].

Образцы, претерпевшие деформирование в парах ДМФА, ДМСО, ДМАА, УК, УА, ТФУК, ТГФ и фурфурола, после извлечения из паровой среды способны к дополнительному принудительному вытягиванию (табл. 2).

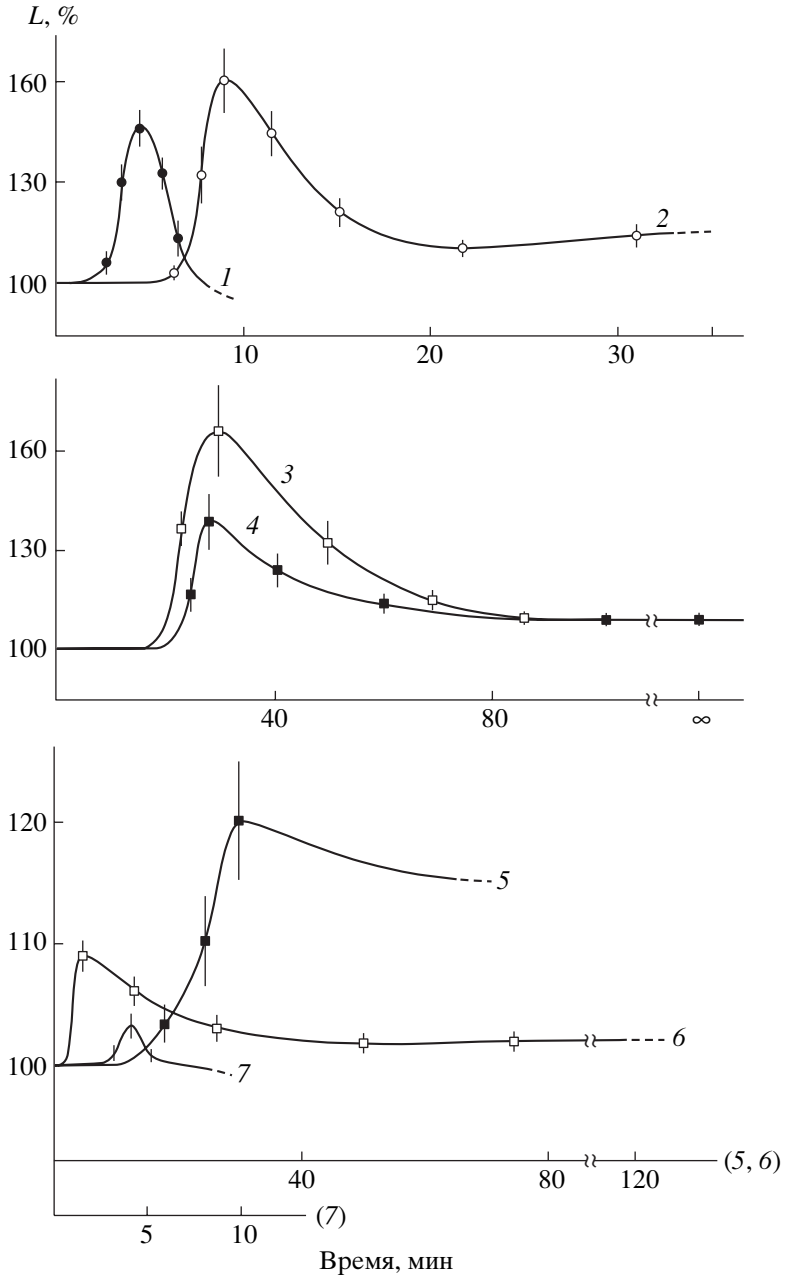


Рис. 1. Кинетика самопроизвольного удлинения диацетатных волокон в парах нитрометана (*1*), ДМФА (*2*), ДМСО (*3*), уксусного ангидрида (*5*), уксусной кислоты (*7*) и триацетатных волокон в парах ДМСО (*4*), ДМФА (*6*). Здесь и на рис. 2 пунктиром показан момент разрыва волокна, $T = 23 \pm 2°C$.

Все исследуемые системы полимер–пары растворителя независимо от величины изменения линейных размеров анизодиаметрического образца в парах сорбционных сред были разделены на три группы. К первой группе отнесли системы ацетата целлюлозы с парами ДМФА, ДМСО, УА, УК, для которых характерен как прямой, так и обратный процесс; ко второй – системы полимера с парами ТФУК, ДМАА, ТГФ и фурфурола, для которых фиксируется только удлинение. Системы, где деформирования нити либо не происходит (ДАЦ–формамид, ДАЦ–H_2O), либо удлинение мало и образец после набухания в парах становится хрупким, были отнесены в третью группу. Сорбционные среды третьей группы – метиленхлорид, ацетонитрил, ацетон, формамид и вода.

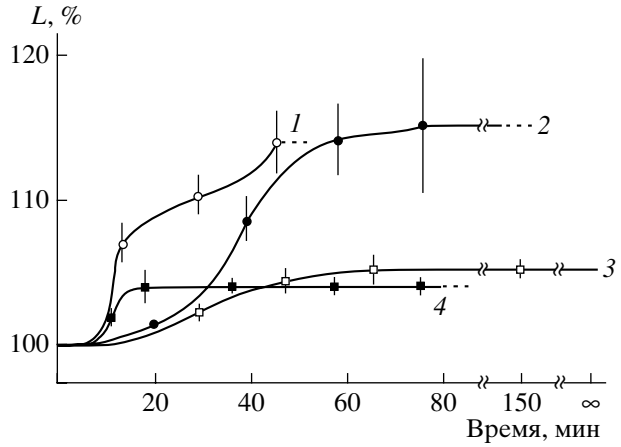


Рис. 2. Кинетика самопроизвольного удлинения диацетатных волокон в парах ДМАА (*1*), ТГФ (*2*), фурфурола (*3*) и ацетонитрила (*4*).

Рассмотрим подробнее поведение ацетатных нитей в парах растворителей первой группы. Наибольшие величины удлинения ДАЦ-волокна в парах ДМФА и ДМСО приблизительно равны и составляют 150–180% (рис. 1, кривые *2* и *3*; табл. 2). По сравнению с удлинением в паровóй среде нитрометана (кривая *1*) удлинение в парах ДМФА и ДМСО больше по абсолютной величине и протекает за более продолжительный временной интервал (табл. 2). Например, для системы ДАЦ–пары́ нитрометана время достижения максимальной величины удлинения при комнатной температуре составляет 4–4.5 мин, для системы ДАЦ–пары́ ДМФА прямой процесс длится 8–10 мин, а для ДАЦ–пары́ ДМСО $t_{СУ\ макс}$ = 25–35 мин.

Процесс спонтанного удлинения диацетатных нитей в парах ДМФА и ДМСО, как и в парах нитрометана, обратим. Волокно, находясь в парах ДМФА и(или) ДМСО, после достижения максимального удлинения также начинает сокращаться по длине. Как отмечалось в работах [8, 12], традиционное понятие “усадка” для описания обратного процесса неприемлемо, поскольку началом изменения линейных размеров служит длина не исходного, а спонтанно удлиненного образца. Кроме того, сокращение удлинившегося волокна не является результатом воздействия температуры либо релаксационной реакцией на деформа-

Таблица 2. Параметры спонтанного изменения линейных размеров ацетатных волокон в парáх растворителей ($T = 23 \pm 2$°C)

Сорбционная среда	$L_{СУ\ макс}$, %	$t_{СУ\ макс}$, мин	$L_{СС\ макс}$, %	$t_{СС\ макс}$, мин	*D*
			ДАЦ		
Нитрометан	140–150	4–4.5	140–150	3.0–3.5	Тянется
ДМФА	150–170	8–10	140–160	20–25	»
ДМСО	150–180	25–35	140–170	50–60	»
УК	102–104	4–4.5	102–104	3–3.5	»
УА	115–125	20–40	105 (в отдельных случаях)	35–40	»
ТФУК	155–160	0.5–0.6	–	–	»
ТГФ	110–120	60–80	–	–	»
ДМАА	112–116	45–50	–	–	»
Фурфурол	104–106	50–80	–	–	»
Метиленхлорид	104–106	40–50	–	–	Без изменений
Ацетонитрил	103–105	15–20	–	–	Нить хрупкая
Ацетон	101–102	9–10	–	–	То же
Формамид	–	–	–	–	
H_2O	–	–	–	–	
			ТАЦ		
ДМФА	108–110	4–5	106–108	30–35	Тянется
ДМСО	130–145	25–30	120–135	30–45	»
Метиленхлорид	101–102	50–60	–	–	Без изменений

Примечание. Для систем, в которых наблюдаются прямой и обратный процессы деформирования волокна, *D* характеризует образец после стадии сокращения, а для систем, в которых реализуется только прямой процесс, – образец после стадии удлинения.

ционное вытягивание, когда возникающие в полимере силы направлены против движения. Как удлинение, так и обратный процесс происходят самопроизвольно, в экспериментально короткий срок (полный цикл в парах ДМФА протекает в течение 30–35 мин, а в парах ДМСО – 75–95 мин) и, что самое важное, при одних и тех же условиях: температуре, давлении, в замкнутом пространстве в присутствии паров сорбата.

Однако в отличие от циклического деформирования диацетатных нитей в парах нитрометана, когда регистрируемые эффекты (удлинение и сокращение) практически одинаковы как по величине, так и по времени (рис. 1, кривая *1*), процесс сокращения образца в парах ДМФА и(или) ДМСО более длителен, чем удлинение (кривые *2* и *3*). Кроме того, волокно не достигает начальных линейных размеров (что отчетливо видно из рис. 1 и сравнения величин $L_{\text{СУ макс}}$ и $L_{\text{СС макс}}$ в табл. 2) и остается чуть провисшим. Кроме того, набухающий в парах ДМФА образец претерпевает небольшое вторичное удлинение, а затем разрывается (кривая *2*, разрыв волокна отмечен пунктиром). В парах ДМСО также наблюдали повторное удлинение сократившегося волокна и его последующий разрыв, но при $T = 30$°C. В условиях комнатной температуры нить после циклов удлинение–сокращение остается в провисшем состоянии в паровóй среде этого сорбата длительное время. Волокно сохраняет приобретенные (как на этапе удлинения, так и при сокращении в парах ДМФА и(или) ДМСО) размеры и при извлечении из паровóй среды.

Волокна после удлинения в парах ДМФА и(или) ДМСО становятся тоньше и ровнее. Удлинившийся образец можно дополнительно вытянуть еще на 220–250%.

Самоудлинением под влиянием паров ДМФА и ДМСО обладают и триацетатные волокна (рис. 1, кривые *4* и *6*), но максимальные величины удлинения у них ниже, чем у диацетатных (табл. 2). Как и для волокон ДАЦ, процесс частично обратим, прямой процесс протекает в более короткий временной интервал, чем обратный. После набухания в парах ДМФА в течение ~120 мин ТАЦ-нить разрывается (кривая *6*, пунктир). В парах ДМСО образец ТАЦ (как и ДАЦ), претерпевший циклы удлинение–частичное сокращение, остается в провисшем состоянии и сохраняет размеры более 90 суток.

Эффект циклического деформирования сформованных сухим способом волокон ТАЦ вообще не был известен в литературе. Было зафиксировано только спонтанное удлинение полученных мокрым способом ТАЦ-нитей в парах нитрометана ($L_{\text{СУ макс}} = 120$–140%) [8] и под действием высоких температур ($L_{\text{СУ макс}} = 110$–115%, с учетом исходной длины) [5].

При изучении процесса сорбции ацетатами целлюлозы паров ДМФА и ДМСО было обнаружено, что кривые набухания, как и для системы ацетат целлюлозы–пары́ нитрометана [12, 15], не подчиняются закону Фика и являются аномальными (в основном экстремальными, реже псевдонормальными). Согласно работе [23], такой характер сорбции свидетельствует о коренных структурных изменениях полимерной матрицы. Эти системы отличаются и количеством поглощенных паров. Например, на первом этапе сорбции паров нитрометана, предшествующем самоудлинению, нить сорбирует ~6–8 мас. % парóв (рис. 3б) [12]. В случае ДМСО перед началом удлинения волокно поглощает ~65–75 мас. % парóв (рис. 3а). В процессе спонтанного удлинения в парах нитрометана набухший образец теряет ~1–2 мас. % поглощенных парóв, а в парах ДМСО – ~50 мас. %. Визуально обнаружено, что синерезис растворителя при обработке в парах ДМСО выражается в накапливании на поверхности волокна равномерно распределенных мелких капель.

Величины удлинения волокон в парах остальных сорбатов первой группы, а именно УА и УК, невелики (табл. 2). В паровой среде УА обратный процесс реализуется лишь в отдельных случаях и заканчивается самопроизвольным разрывом образца (рис. 1, кривая *5*). Под влиянием паров УК, как и нитрометана, изменение линейных размеров обратимо (кривая *7*).

Что касается второй группы исследуемых систем ацетат целлюлозы–пары́ растворителя, то их отличают небольшие величины $L_{\text{СУ макс}}$ (за исключением ТФУК) и необратимость эффекта самоудлинения (рис. 2, кривые *1*–*3*; табл. 2). Волокно после удлинения в парах ТФУК, ДМАА и ТГФ разрывается. Извлеченные из паровой среды удлинившиеся образцы, как и образцы, модифи-

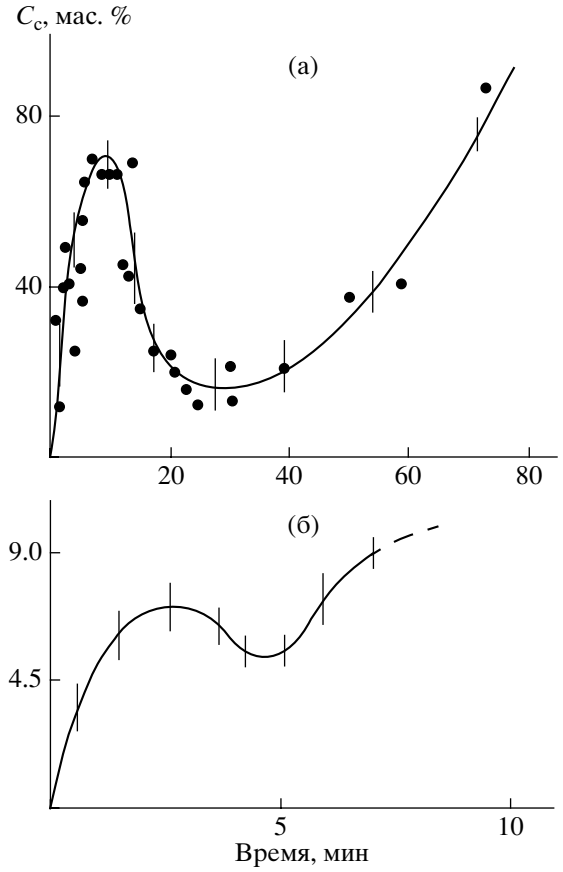


Рис. 3. Кинетика сорбции триацетатным волокном паров ДМСО (а) и диацетатным волокном паров нитрометана [12] (б) в процессе самопроизвольного деформирования. $T = 23 \pm 2$°C.

цированные в парах растворителей первой группы, в режиме принудительного деформирования вытягиваются.

Перечислим еще раз растворители, в паровой среде которых регистрируется значительное самопроизвольное удлинение ацетатных волокон. Это нитрометан, ДМСО, ДМФА и ТФУК, причем в парах ДМСО и ДМФА (как и нитрометана) процесс обратим. Величины $L_{\text{СУ макс}}$ для этих сорбатов составляют ~120–180%. Такой масштаб самоудлинения указывает на то, что он связан не с локальными переходами типа *гош-транс*, имеющими место при обычной кристаллизации полимеров, а с разворачиванием макромолекул как целого и их ориентационным упорядочением [4].

Как уже упоминалось, мы детально исследовали спонтанное деформирование ацетатов целлюлозы в парах нитрометана на структурном и конформационном уровнях и показали, что прямой процесс действительно связан с постепенным исчерпанием неупорядоченной фазы, удлинением и разворачиванием макроцепей [12, 15, 16]. Обратный процесс сопровождается конформационными перестройками макромолекул уже в анизотропной фазе [12].

О способности уксуснокислых эфиров целлюлозы к формированию ЖК-состояния в других средах, в парах которых зафиксировано значительное самоудлинение, известно следующее. Ацетаты целлюлозы образуют ЖК-фазу в ТФУК [24, 25]. Анизотропное состояние реализуется и в ДМСО [26]. Нами установлено, что ориентационные процессы в полимерной матрице можно инициировать и воздействием паров этих растворителей [27]. Работ на предмет образования мезофазы в системе ацетат целлюлозы–ДМФА в литературе не обнаружено.

Итак, принимая во внимание сказанное выше, наши предыдущие публикации и работы других авторов по исследованию ЖК-состояния производных целлюлозы, мы предлагаем рассматривать явление самопроизвольного удлинения полимера в парах специфических сред в качестве теста на способность системы полимер–растворитель к ЖК-упорядочению.

Дополнительно отметим, что существенную роль в реализации ЖК-фазы эфиров целлюлозы играют природа применяемого растворителя и характер его взаимодействия с функциональными группами полимера. На примере системы ацетат целлюлозы–нитрометан показано, что специфическая сольватация нитрометаном гидроксильных групп [28, 29] приводит к избирательному разрыву межмолекулярных контактов при сохранении внутримолекулярных [10, 12]. Именно такой вариант является оптимальным при реализации ЖК-состояния целлюлозы и ее производных, поскольку при сохранении внутримолекулярных Н-связей макромолекулы характеризуются повышенной жесткостью [22]. Такие условия в свою очередь способствуют и “конформационной подстройке” цепей, что проявляется в развитии двух разных по направленности циклов деформации – удлинения и сокращения [12]. Если предположить, что данные представления справедливы и для других систем ацетат целлюлозы–пары растворителя, для которых констатируется процесс спонтанного цикли-

ческого деформирования, то последний можно рассматривать и как указание на селективность взаимодействия растворителя с функциональными группами полимера. Возможным подтверждением такого постулата может служить отмеченная в работе [29] способность ДМФА (как и нитрометана) к избирательной сольватации групп ОН в ацетатах целлюлозы.

Конечно, для исчерпывающего объяснения обнаруженных эффектов спонтанного удлинения и сокращения ацетатцеллюлозных материалов в парах активных сред необходимы дополнительные исследования структурных отличий исходных и модифицированных образцов, изучение влияния условий проведения процесса (температуры, приложения внешней нагрузки и т.д.) на параметры самодеформирования и т.п. Кроме того, нужно учитывать особенности взаимодействия полимера и растворителя, их физико-химическое строение, полярность, энергетику, функциональность и другие.

Полезными также могут быть исследования способности уксуснокислых эфиров целлюлозы к самоудлинению в парах смесей мезофазогенных растворителей с водой. Ранее было показано, что при использовании в качестве сорбата смеси нитрометана с водой при содержании нитрометана не более 10% эффект спонтанного удлинения ацетатных нитей не только сохраняется, но и достигает еще больших величин – 190–210% [15]. Возможно, что разбавление водой мезофазогенных растворителей, в парах которых величина удлинения невелика, создаст более благоприятные условия для увеличения сегментальной подвижности цепей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Majury T.G., Wellard H.J.* // Int. Symp. on Macromol. Chem. Abstr. Roma: Milano–Torino, 1954. P. 354.
2. *Flory P.J.* // Proc. Roy. Soc. A. 1956. V. 234. № 1. P. 60, 73.
3. *Бельникевич Н.Г., Болотникова Л.С., Эдилян Э.С., Бресткин Ю.В., Френкель С.Я.* // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 7. С. 485.
4. *Бельникевич Н.Г., Бресткин Ю.В., Волосатов В.Н., Френкель С.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 119.
5. *Фоменко Б.А., Перепечкин Л.П., Васильев Б.В., Наймарк Н.И.* // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 9. С. 1971.
6. *Фридман О.А., Наймарк Н.И., Малинин Л.Н., Владимиров Ю.И.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 512.
7. *Калашник А.Т., Папков С.П.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 22. № 6. С. 2302.
8. *Тимофеева Г.Н., Толкунова Е.В.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 869.
9. *Тимофеева Г.Н., Федусенко И.В., Лашек Н.А., Шиповская А.Б.* // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 6. С. 1093.
10. *Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 7. С. 1237.
11. *Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 1. С. 101.
12. *Шиповская А. Б., Шмаков С.Л., Тимофеева Г.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 5. С. 801.
13. *Азизов Ш.А., Садыкова Л.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 6. С. 429.
14. *Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н.* // Структура и динамика молекулярных систем. Казань: Изд-во Казанского гос. ун-та, 2003. Вып. X. Ч. 2. С. 222.
15. *Тимофеева Г.Н., Проценко Н.В., Федусенко И.В.* // Хим. волокна. 1989. № 2. С. 13.
16. *Тимофеева Г.Н., Свешникова Е.С., Шиповская А.Б.* // Междунар. конф. “Композит-2004”. Сб. статей. Саратов: Изд-во Саратовского гос. техн. ун-та, 2004. С. 336.
17. *Тимофеева Г.Н., Проценко Н.В., Линник В.А., Кошелев А.В., Тимофеева М.Г.* А.с. 1348397 СССР // Б.И. 1987. № 40.
18. *Шиповская А.Б., Евсеева Н.В., Тимофеева Г.Н.* // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 9. С. 1553.
19. *Тимофеева Г.Н., Шиповская А.Б.* Пат. 2223971 Россия // Б.И. 2004. № 5.
20. *Reichardt Ch.* Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. Weinheim: VCH, 1988.
21. *Aharoni S.M.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1980. V. 56. № 7. P. 237.
22. *Куличихин В.Г., Голова Л.К.* // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.

23. *Малкин А.Я., Чалых Е.А.* Диффузия и вязкость полимеров. М.: Химия, 1979.

24. *Юнусов Б.Ю., Ханчич О.А., Шаблыгин М.В., Никитина О.А., Серков А.Т.* // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 4. С. 292.

25. *Meeten G.H., Navard P.* // Polymer. 1983. V. 24. № 7. P. 815.

26. *Шиповская А.Б., Солонина Н.А., Казмичева О.Ф., Тимофеева Г.Н.* // Структура и динамика молекулярных систем. Йошкар-Ола: Изд-во Марийского гос. техн. ун-та, 2005. Вып. XII. Ч. 2. С. 355.

27. *Шиповская А.Б., Микульский Г.Ф., Тимофеева Г.Н.* // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. № 1. С. 152.

28. *Moor W.R., Schuttlewort J.* // J. Polym. Sci. B. 1964. V. 132. № 1. P. 89.

29. *Buntjakov A.S., Averyanova V.M.* // J. Polym. Sci. C. 1972. № 38. P. 109.

New Information Concerning Spontaneous Elongation of Acetate Fibers

A. B. Shipovskaya[a] and G. N. Timofeeva[b]

[a] Chernyshevsky Saratov State University, ul. Astrakhanskaya 83, Saratov, 410012 Russia

[b] Research Institute of Chemistry, Chernyshevsky Saratov State University, Astrakhanskaya ul. 83, Saratov, 410012 Russia

e-mail: ShipovskayaAB@chem.sgu.ru

Abstract—The ability of acetate fibers to experience spontaneous changes in their linear dimensions under the action of vapors of aprotic, amphiprotic, and protic solvents, which are widely used in scientific studies and engineering practice, has been investigated. In the vapor phase of solvents that are able to produce the lyotropic LC phase in cellulose derivatives, the phenomenon of spontaneous elongation of fibers has been discovered. This phenomenon has been observed for both cellulose diacetate and triacetate yarns, and their elongation can achieve ~120–180%. In some systems, one can observe the reverse process that represents a spontaneous contraction of the sample after its self-elongation in solvent vapor. To study the above phenomena, a well-known system based on cellulose acetate and nitromethane is considered to be a reference system. The phenomenon of spontaneous elongation is proposed for use as a test for estimating the ability of the (cellulose ether)–solvent system to experience LC ordering.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 11, с. 1969–1978

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕР-ЭЛАСТОМЕРНЫХ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ РЕЗИНОВУЮ КРОШКУ[1]

© 2007 г. О. В. Дементиенко*, О. П. Кузнецова, А. П. Тихонов*, Э. В. Прут****

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*
125047 Москва, Миусская пл., 9
***Институт химической физики им. Н.Н. Семенова*
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 22.11.2006 г.
Принята в печать 03.07.2007 г.

Исследовано влияние динамической вулканизации на содержание золь-фракции, плотность сшивки, показатель текучести расплава и механические свойства тройных (изотактический полипропилен–каучук–резиновая крошка) и двойных (каучук–резиновая крошка) смесей. В качестве каучуковой составляющей использовали два типа тройных этиленпропилендиеновых эластомеров: не наполненный и наполненный парафиновым маслом при синтезе эластомер. Вулканизацию смесей проводили в присутствии сероускорительной системы. Показано, что наилучшими механическими и реологическими характеристиками обладают смеси с резиновой крошкой с размером частиц менее 0.1 мм. Введение резиновой крошки в термопластичные эластомеры, содержащие не наполненный маслом этиленпропилендиеновый эластомер, при определенном соотношении компонентов приводит к росту показателя текучести расплава независимо от дисперсности резиновой крошки и от того, проводилась или не проводилась вулканизация каучуковой компоненты.

Проблема утилизации полимерных отходов чрезвычайно актуальна. Отходы полимерных материалов являются огромным и весьма мало изученным в настоящее время сырьевым ресурсом для промышленности. Самые крупнотоннажные полимерные отходы – это отработанные изделия из термопластов, среди которых основную долю составляют полиолефины (ПЭНП, ПЭВП, ПП и другие) и изношенные автомобильные шины. Переработка изношенных изделий дает возможность выделить и вторично использовать ценные полимерные материалы.

Одно из перспективных направлений использования отходов полиолефинов и каучуков – разработка на их основе смесей, среди которых наибольший интерес представляет класс смесевых термопластичных эластомеров (**ТПЭ**). Материалы данного класса имеют резиноподобные свойства при комнатной температуре, а перерабатываются при повышенных температурах как термопласты. Их свойства значительно улучшаются при получении методом динамической вулканизации, при котором вулканизация каучуковой составляющей происходит при смешении компонентов [1]. Это позволяет получать ТПЭ с определенным комплексом свойств, обусловленных однородным распределением частиц каучуковой фазы размером в несколько микрон в непрерывной матрице термопласта.

Как с точки зрения утилизации резиновых отходов, позволяющих использовать ценные свойства эластомеров, так и с точки зрения изучения нового класса смесевых ТПЭ интерес представляет частичная замена исходного каучука резиновой крошкой (**РК**). Имеются немногочисленные публикации по получению ТПЭ с использованием вторичных полимерных продуктов и исследованию некоторых их свойств [2–4]. Однако данные по изменению механических свойств бикомпонентной каучуковой составляющей при вулканизации отсутствуют.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-08-01295-а).

E-mail: evprut@center.chph.ras.ru (Прут Эдуард Вениаминович).

В связи с этим в настоящей работе изучено влияние динамической вулканизации на свойства тройных (изотактический ПП–тройной этиленпропилендиеновый эластомер (СКЭПТ)–РК) и двойных (СКЭПТ–РК) смесей. При этом варьировали дисперсность РК и природу СКЭПТ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие промышленные полимеры и каучуки.

Изотактический ПП марки 210230-16 (Россия) с $M_n = 7.7 \times 10^4$ и $M_w = 3.4 \times 10^5$, плотностью $\rho = 0.907$ г/см^3, степенью кристалличности 55%, температурой плавления $T_{пл} = 165$°C, показателем текучести расплава (**ПТР**) 2.3 г/10 мин (190°C, 2.16 кг).

Тройной этиленпропилендиеновый каучук фирмы "Bayer" (Германия) Buna EP G 6470 (СКЭПТ-6470) с содержанием этиленовых звеньев 71%, плотностью 0.86 г/см^3, вязкостью по Муни 59 при 125°C.

Тройной этиленпропилендиеновый каучук фирмы "Bayer" (Германия) Buna EP G 3569 (СКЭПТ-3569) с содержанием парафинового масла 50%, этиленовых звеньев 66%, плотностью 0.87 г/см^3, вязкостью по Муни 30 при 125°C.

В обоих типах каучука диеновым компонентом являлся 5-этилиден-2-нонборнен (4–5%).

Использовали также пять типов резиновой крошки, отличающихся методом получения и размером частиц d.

РК фирмы "SAARGUMMI" (Германия), полученная криогенным способом из промышленных резиновых изделий и имеющая размер частиц $d < 0.1$ мм (РК-1).

РК фирмы "SCANRUB" (Дания), полученная из изношенных шин легковых автомобилей ультразвуковым методом; $d < 0.4$ мм (РК-2).

РК фирмы "SCANRUB" (Дания), полученная из изношенных шин легковых автомобилей ультразвуковым методом; $0.4 < d < 0.7$ мм (РК-3).

РК фирмы "SCANRUB" (Дания), однократно пропущенная в течение 5 мин при 150–155°C через роторный диспергатор, сконструированный на базе одношнекового экструдера ИХФ РАН [5]; $0.4 < d < 0.63$ мм (РК-4).

РК (Россия), четырехкратно пропущенная в течение 5 мин при 150–155°C через роторный диспергатор [6]; $0.4 < d < 0.63$ мм (РК-5).

В работе [6] показано, что порошок из РК, полученный путем четырех пропусков через роторный диспергатор, имеет оптимальные характеристики.

Вулканизующим агентом служила сероускорительная система (мас. ч. на 100 мас. ч. каучука): сера (1.0), тетраметилтиурамдисульфид (тиурам) (1.1), ди(2-бензтиазолил)дисульфид (альтакс) (0.38), окись цинка (2.5), стеариновая кислота (1.1).

Электронно-микроскопические исследования поверхности резиновой крошки выполняли на электронном сканирующем микроскопе "Jeol JSM-35C" (Япония).

Для увеличения поверхностной активности СКЭПТ-6470 осуществляли его предварительную пластикацию в смесителе закрытого типа "Brabender" при 100°C и скорости вращения роторов 100 об/мин в течение 10 мин.

Смеси СКЭПТ–РК при соотношении компонентов 75 : 25 получали в смесителе закрытого типа "Brabender" при 50°C и скорости вращения роторов 100 об/мин в течение 10 мин. Сероускорительную систему вводили после 2–3 мин смешения СКЭПТ с РК от общего времени процесса.

Смеси ПП–СКЭПТ–РК при различных соотношениях компонентов получали в смесителе закрытого типа "Brabender" при 190°C и скорости вращения роторов 100 об/мин в течение 10 мин. Сероускорительную систему вводили после 2–3 мин смешения ПП со СКЭПТ и РК. Реакция вулканизации протекала в ходе смешения компонентов (так называемая динамическая вулканизация) [1].

Для вулканизованных исходных каучуков и смесей СКЭПТ–РК исследовали содержание золь-фракции в ацетоне и толуоле. Анализ золь-фракции образцов проводили экстракцией ацетоном в приборе Сокслета при 56°C, а затем толуолом при 111°C. Результаты усредняли по трем образцам.

Равновесную степень набухания Q_∞ гель-фракции образцов определяли по их набуханию в циклогексане в течение 48 ч с последующей сушкой в течение 24 ч. Из значений Q_∞ по формуле Флори–Ренера [7] вычисляли плотность сшивок в смесях.

ПТР образцов при T = 190°C, нагрузке 2.16 и 10.6 кг измеряли на установке ИИРТ-5 (Россия).

Для физико-механических испытаний смеси прессовали в пластины толщиной 1 мм при температуре 190°C и давлении 10 МПа в течение 10 мин с последующим охлаждением под давлением со скоростью ~15 К/мин.

Механические испытания проводили на разрывной машине "Инстрон-1122" в режиме растяжения при скорости перемещения верхнего траверса 50 мм/мин и комнатной температуре. Из диаграмм напряжение σ–деформация ε вычисляли начальный модуль упругости E, предел прочности $\sigma_р$ и удлинение при разрыве $\varepsilon_р$, напряжение при удлинении 100 и 300% (σ_{100} и σ_{300}). Результаты усредняли по шести-семи образцам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Введение в каучуки очень мелких частиц (обычно мелкодисперсных углеродных или белых саж) приводит к изменению жесткости и прочности резин. Характер изменения определяется количеством наполнителя, размерами и степенью агрегации частиц, а также химией поверхности наполнителя. Так, если каучук смачивает наполнитель, то модуль упругости и предел прочности при растяжении возрастают [8]. Если смачивание поверхности наполнителя отсутствует, то на начальных стадиях деформации каучука образуются вакуоли за счет отделения каучуковой фазы от поверхности наполнителя, которые растут с увеличением деформации. Это приводит к снижению жесткости и прочности каучука. Усилению каучуков также способствует сложная агрегация частиц наполнителя [9].

В настоящей работе рассмотрены механические свойства двойных СКЭПТ–РК и тройных ПП–СКЭПТ–РК смесей, полученных динамической вулканизацией. Следует отметить, что РК представляет собой сложную композицию различных вулканизованных каучуков, наполненных техническим углеродом.

Двойные смеси СКЭПТ–РК

Изменение механических свойств смесей каучук–наполнитель при вулканизации зависит от характеристик дисперсной фазы и взаимодействия каучук–наполнитель. На поверхности резиновой крошки находятся реакционноспособные центры, которые в процессе приготовления смесей могут образовывать химические связи. Формирование связей между каучуком и наполнителем, по всей видимости, может являться одним из факторов, определяющих эффект усиления эластомеров. Заметное усиление каучуков должно наблюдаться, когда диаметр частиц РК имеет порядок размера участков цепей между сшивками в матрице. Если размер частиц больше, чем среднее расстояние между концами участка цепи, заключенного между сшивками, усиление должно уменьшаться из-за нарушения адгезии между каучуком и частицей при растяжении образца, когда прикрепленные к частицам цепи значительно вытягиваются. Следовательно, дисперсность РК и характер взаимодействия между компонентами должны влиять на свойства смесей.

В данном разделе рассмотрено влияние метода получения РК и ее дисперсности на свойства двойных смесей СКЭПТ–РК. При этом использовали два типа каучука: наполненный маслом и не содержащий его.

В табл. 1 представлены характеристики двойных смесей не наполненного маслом СКЭПТ-6470 с РК. Плотность сшивок ν определяли из равновесного набухания гель-фракций, которые получали после экстракции смесей ацетоном и толуолом. В работах [10, 11] показано, что ацетоном из вулканизованных смесей экстрагируется основная масса органических веществ, не включенных в трехмерную сетку, а толуолом – фрагменты сетки, продукты механодеструкции и не связанные в трехмерную сетку молекулы каучука.

Плотность сшивания у вулканизованных смесей не наполненного маслом СКЭПТ с РК значительно ниже, чем у исходного вулканизованного каучука. При этом, как видно из табл. 1, данная характеристика зависит от дисперсности РК: при d < 0.1 мм (крошка РК-1) параметр ν у смесей ниже, чем у каучука, в 2 раза, а в остальных случаях – в 4–6 раз. В отличие от приведенного значения ν для вулканизованного наполненного мас-

Таблица 1. Плотность сшивок ν и механические характеристики смесей СКЭПТ-6470–РК (содержание РК в смесях 25 мас. %)

Тип РК	E, МПа	σ_{100}, МПа	σ_{300}, МПа	$\sigma_р$, МПа	$\varepsilon_р$, %	$\nu \times 10^5$, моль/мл
Без РК	4.0/3.3	1.2/1.1	1.8/2.1	7.3/3.7	1130/505	22.6
РК-1	7.1/12.3	1.75/2.8	3.0/4.7	14.7/5.1	1160/330	11.4
РК-2	4.7/6.9	1.4/2.7	1.9/4.5	4.0/5.15	850/350	3.6
РК-3	6.25/4.8	1.3/1.5	1.9/1.9	2.6/2.1	610/360	8.3
РК-4	4.7/4.8	1.2/2.0	1.7/–	3.4/3.1	950/270	5.4
РК-5	4.6/7.0	1.3/1.9	2.3/2.9	2.9/3.0	510/350	4.5

Примечание. Здесь и в табл. 2–6 в числителе – характеристики материала без введения вулканизующих агентов, в знаменателе – с введением вулканизующих агентов.

Таблица 2. Плотность сшивок ν и механические характеристики смесей СКЭПТ-3569–РК (содержание РК в смесях 25 мас. %)

Тип РК	E, МПа	σ_{100}, МПа	σ_{300}, МПа	$\sigma_р$, МПа	$\varepsilon_р$, %	$\nu \times 10^5$, моль/мл
Без РК	0.6/0.8	0.2/0.4	0.2/0.6	0.7/1.8	>1800/710	7.7
РК-1	1.4/2.5	0.3/0.9	0.4/1.9	2.2/4.0	1500/750	8.6
РК-2	0.8/1.5	0.2/0.6	0.2/0.9	0.5/1.7	1730/760	6.3
РК-3	1.0/1.0	0.25/0.4	0.25/0.5	0.5/1.1	1230/950	8.8
РК-4	1.0/1.5	0.2/0.45	0.15/0.5	0.3/1.2	>1700/990	8.0
РК-5	0.7/1.6	0.1/0.6	0.1/1.0	0.3/1.5	>1800/630	7.1

лом СКЭПТ-3569 и его смесей с РК существенно не отличаются (табл. 2). Присутствие масла в каучуке, по-видимому, влияет на распределение вулканизующих агентов между каучуком и РК, что должно изменять плотность сшивания.

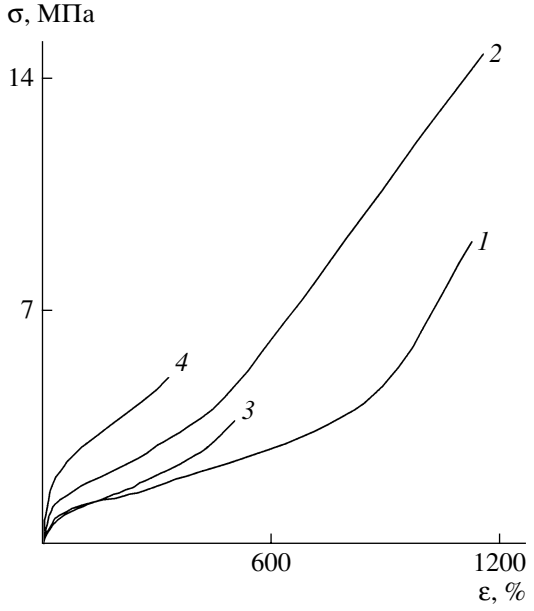


Рис. 1. Диаграммы растяжения σ–ε для СКЭПТ-6470 (*1*, *3*) и его смесей с РК-1 (*2*, *4*): *1*, *2* – невулканизованные, *3*, *4* – вулканизованные. Соотношение СКЭПТ : РК = 75 : 25.

Вулканизация смесей приводит к формированию сетчатой структуры в каучуковой фазе и к росту межфазного взаимодействия между компонентами, что может влиять на механические свойства смесей СКЭПТ с РК [12, 13].

На рис. 1 представлены диаграммы растяжения σ–ε для исходного СКЭПТ-6470 и его смесей с РК. Для невулканизованного СКЭПТ-6470 диаграмма σ–ε имеет вид, характерный для каучуков, при растяжении которых протекает кристаллизация (кривая *1*) [14]. При введении в каучук 25 мас. % РК возрастает модуль упругости E смесей по отношению к исходному СКЭПТ-6470 и снижаются предел прочности $\sigma_р$ и удлинение при разрыве $\varepsilon_р$. Исключение составляет невулканизованная смесь СКЭПТ-6470 с РК-1 с размером частиц $d < 0.1$ мм (рис. 1, кривая *2*; табл. 1). Для нее параметры E и $\sigma_р$ в 1.8–2.0 раза выше, чем таковые для исходного каучука. В то же время удлинение при разрыве $\varepsilon_р$ практически такое же. Можно предположить, что это обусловлено более однородным распределением частиц РК-1 в каучуковой фазе.

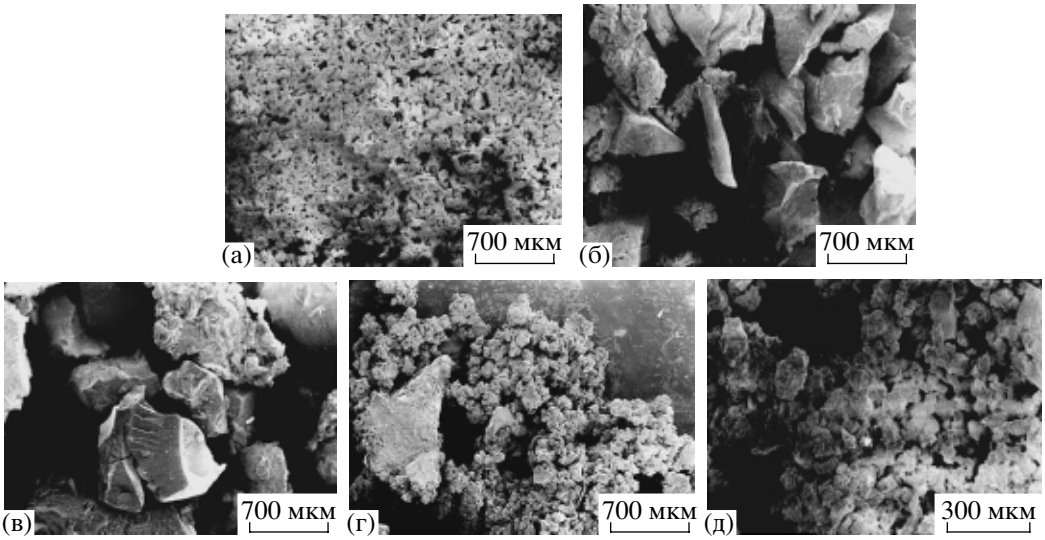


Рис. 2. Микрофотографии поверхности РК-1 (а), РК-2 (б), РК-3 (в), РК-4 (г) и РК-5 (д).

Для смесей СКЭПТ-6470 с другими типами РК диаграммы σ–ε имеют одинаковый вид. Однако механические параметры отличаются. Так, для смеси с РК-3 ($0.4 < d < 0.7$ мм) модуль упругости E выше, а предел прочности σ_p и удлинение при разрыве ε_p ниже, чем для смесей с РК-4 ($0.4 < d < 0.63$ мм) и РК-2 ($d < 0.4$ мм). Наименьшее значение ε_p наблюдается для смеси СКЭПТ-6470 с РК-5 ($0.4 < d < 0.63$ мм). Анализ этих результатов затруднен, так как частицы РК-3 ($0.4 < d < 0.7$ мм) имеют менее развитую поверхность, чем частицы РК-4 ($0.4 < d < 0.63$ мм), и больший размер, чем частицы РК-2 ($d < 0.4$ мм). При этом частицы РК-4 и РК-2 отличаются не только размером, но и структурой поверхностного слоя из-за разных способов получения (рис. 2).

При вулканизации данных смесей вид диаграмм σ–ε и механические параметры изменяются (рис. 1, кривые *3* и *4*): на диаграммах отсутствует участок, на котором при растяжении протекает кристаллизация. При вулканизации модуль упругости E возрастает, а удлинение при разрыве ε_p уменьшается по сравнению с невулканизованными смесями. При этом ε_p не зависит от размера частиц РК и способа их получения (табл. 1). В то же время значения E и σ_p больше для смесей не только с РК-1 ($d < 0.1$ мм), но и с РК-2 ($d < 0.4$ мм) и с РК-5 ($0.4 < d < 0.63$ мм). Следовательно, для вулканизованных смесей параметры E и σ_p зависят от размера частиц РК (табл. 1).

Сопоставление механических свойств вулканизованных и невулканизованных смесей предполагает следующую модель. В вулканизованных смесях сетка формируется хаотично и, следовательно, распределение цепей по длине может быть достаточно широким. При растяжении в первую очередь должны рваться короткие цепи, так как они первые достигают повышенных степеней растяжения, и более напряженные цепи. Поэтому однородное распределение цепей сетки по длине должно приводить к росту механических характеристик материала. В невулканизованных смесях выравнивание распределения цепей по длине достигается за счет скольжения сегментов полимерных цепей по поверхности частиц наполнителя. Эта идея была развита в работе [15], согласно которой адсорбированные полимерные цепи по мере приложения нагрузки скользят по поверхности частиц наполнителя, преодолевая силы взаимодействия каучук–наполнитель. При растяжении расстояние между частицами наполнителя растет, что сопровождается увеличением длины более коротких цепей, благодаря их скольжению по поверхности наполнителя. Таким образом, число нагруженных цепей возрастает, что и определяет улучшение механических характеристик.

При использовании наполненного маслом СКЭПТ-3569 в смесях вид диаграмм σ–ε и механические параметры также изменяются (рис. 3). Участок диаграммы, соответствующей кристаллизации каучука, менее ярко выражен по сравне-

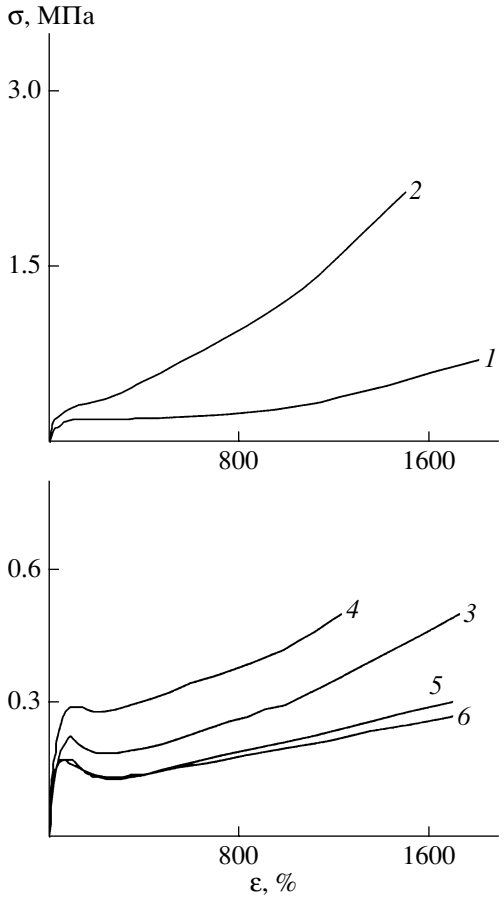


Рис. 3. Диаграммы растяжения σ–ε для невулканизованного СКЭПТ-3569 и его смесей с РК: *1* – СКЭПТ, *2* – СКЭПТ–РК-1, *3* – СКЭПТ–РК-2, *4* – СКЭПТ–РК-3, *5* – СКЭПТ–РК-4, *6* – СКЭПТ–РК-5. Соотношение СКЭПТ : РК = 75 : 25.

нию со СКЭПТ-6470 (рис. 3, кривая *1*): значения σ для СКЭПТ-3569 возрастают с увеличением ε меньше, чем для СКЭПТ-6470, что обусловлено, наиболее вероятно, присутствием масла. Вследствие этого параметры E и σ_p для СКЭПТ-3569 ниже, а ε_p выше, чем для СКЭПТ-6470 (табл. 2). Данный эффект характерен как для невулканизованных, так и вулканизованных смесей. Из табл. 2 видно, что при введении РК модуль упругости E увеличивается, а удлинение при разрыве ε_p падает по сравнению с невулканизованным исходным каучуком СКЭПТ-3569. Наибольший рост E и σ_p характерен для смеси с РК-1 ($d < 0.1$ мм), как и в случае смеси со СКЭПТ-6470. Необходимо отметить, что для остальных смесей влияние размера частиц РК и способа их получения проявляется слабо как для вулканизованных смесей, так и для невулканизованных. Это обусловлено более однородной структурой распределения РК в наполненном маслом СКЭПТ-3569.

На диаграммах растяжения σ–ε для невулканизованных смесей СКЭПТ-3569–РК наблюдается предел текучести (рис. 3). Аналогичный эффект имеет место и для смесей наполненного маслом СКЭПТ (марка Dutral TER 4535, Италия) с РК [10, 13]. Согласно работе [16], предел текучести проявлялся для композиций эластомеров с жесткими наполнителями. Это связано либо с образованием микротрещин, либо с отслаиванием полимера от наполнителя при разрушении адгезионной связи между ними и резким уменьшением модуля упругости композиции. В данном случае, по всей видимости, за счет масла межфазное взаимодействие между СКЭПТ и РК весьма слабое, и при растяжении происходит образование вакуолей.

Таким образом, замена 25% каучука резиновой крошкой ведет к увеличению модуля упругости E смесей независимо от типа РК и природы СКЭПТ. При этом для вулканизованных и невулканизованных смесей со СКЭПТ-6470 предел прочности σ_p и удлинение при разрыве ε_p падают при введении резиновой крошки. В то же время для систем с наполненным маслом каучуком СКЭПТ-3569 предел прочности σ_p незначительно возрастает, а изменение удлинения при разрыве ε_p зависит от вулканизации смеси.

Смеси ПП–СКЭПТ–РК

Тройные смеси ПП–СКЭПТ–РК были получены для двух соотношений компонентов 50 : 37.5 : 12.5 и 30 : 52.5 : 17.5. При этом отношение СКЭПТ–РК сохранялось равным трем. Соотношения ПП–каучук (смесь СКЭПТ с РК) 50 : 50 и 30 : 70 характерны для ТПЭ [1]. Поскольку ТПЭ при комнатной температуре имеют резиноподобные свойства, а перерабатываются при повышенных температурах как термопласты, важными величинами при разработке таких материалов являются ε_p и ПТР.

Из полученных результатов (табл. 3–6) следует, что при введении РК в смесь, независимо от ее типа, модуль упругости E возрастает относительно смеси без содержания резиновой крошки, а предел прочности σ_p и удлинение при разрыве ε_p падают, причем ε_p уменьшается в ~10 раз.

Таблица 3. Механические характеристики и показатель текучести расплава тройных смесей ПП–СКЭПТ-6479–РК с соотношением компонентов 50 : 37.5 : 12.5

Тип РК	E, МПа	σ_{100}, МПа	σ_{300}, МПа	$\sigma_р$, МПа	$\varepsilon_р$, %	ПТР, г/10 мин	
						при 2.16 кг	при 10.6 кг
Без РК	205/250	8.6/11.6	11.4/17.9	15.6/32.0	580/620	0.50/–*	7.15/–*
РК-1	400/430	11.1/11.3	13.9/15.3	16.7/20.1	450/460	0.40/–*	6.00/1.05
РК-2	350/330	–/10.7	–	10.0/11.8	60/185	0.40/–*	7.00/0.15
РК-3	320/300	–/10.3	–	9.4/10.2	35/100	0.55/–*	8.70/0.20
РК-4	380/310	–/10.0	–	10.0/10.0	45/100	0.95/–*	11.25/1.00
РК-5	300/350	10.7/–	–/–	10.9/9.8	120/60	0.40/0.85	–

* Образцы не текут.

Таблица 4. Механические характеристики и показатель текучести расплава смесей ПП–СКЭПТ-6479–РК с соотношением компонентов 30 : 52.5 : 17.5

Тип РК	E, МПа	σ_{100}, МПа	σ_{300}, МПа	$\sigma_р$, МПа	$\varepsilon_р$, %	ПТР, г/10 мин	
						при 2.16 кг	при 10.6 кг
Без РК	26/61	3.6/6.6	6.0/14.5	8.8/19.0	660/380	–*/–*	2.20/–*
РК-1	86/139	5.7/7.1	8.6/10.5	10.3/16.2	485/570	0.10/–*	2.20/–*
РК-2	63/101	5.8/7.6	–	6.8/10.0	210/200	0.20/–*	3.40/–*
РК-3	44/71	4.4/6.2	–	4.65/8.0	120/190	0.20/–*	3.12/–*
РК-4	50/64	4.8/5.4	–	5.0/8.2	145/290	0.25/–*	3.84/–*
РК-5	34/65	4.35/5.7	5.7/8.4	5.8/8.4	260/315	0.30/–*	3.76/0.10

* Образцы не текут.

Таблица 5. Механические характеристики и показатель текучести расплава смесей ПП–СКЭПТ-3569–РК с соотношением компонентов 50 : 37.5 : 12.5

Тип РК	E, МПа	σ_{100}, МПа	σ_{300}, МПа	$\sigma_р$, МПа	$\varepsilon_р$, %	ПТР, г/10 мин	
						при 2.16 кг	при 10.6 кг
Без РК	190/210	7.7/8.8	10.1/12.6	12.2/14.8	450/390	2.00/0.30	59.0/47.80
РК-1	270/290	9.5/9.5	12.0/–	13.6/10.4	400/180	1.20/1.40	35.00/40.65
РК-2	252/240	–	–	8.9/8.8	40/50	1.40/1.35	43.50/42.60
РК-3	220/430	–	–	7.8/11.7	30/10	2.65/2.15	63.5/43.90
РК-4	215/240	–	–	8.4/8.5	35/40	2.30/1.90	46.05/50.40
РК-5	200/210	–	–	7.6/8.7	30/40	4.30/2.40	–

Из табл. 3 и 4 видно, что наибольшие значения E, $\sigma_р$ и $\varepsilon_р$ получены при использовании СКЭПТ-6470 с РК-1 ($d < 0.1$ мм). При этом вулканизация практически не влияет на величину $\varepsilon_р$ (рис. 4), тогда как E и $\sigma_р$ при вулканизации возрастают. При использовании других РК в невулканизованных смесях ПП–СКЭПТ-6470–РК с соотношением компонентов 50 : 37.5 : 12.5 удлинение при разрыве $\varepsilon_р$ меньше 100% (табл. 3), и образцы разрушаются квазихрупко. При вулканизации этих смесей $\varepsilon_р$ повышается до 100% и более. На диаграммах имеется небольшой рост пластического участка – увеличение ε без заметного роста σ (рис. 4б).

При уменьшении содержания ПП вид диаграмм растяжения практически не изменяется: только увеличивается $\varepsilon_р$ и уменьшаются E и $\sigma_р$ как для невулканизованных, так и для вулканизованных смесей (рис. 5, табл. 4).

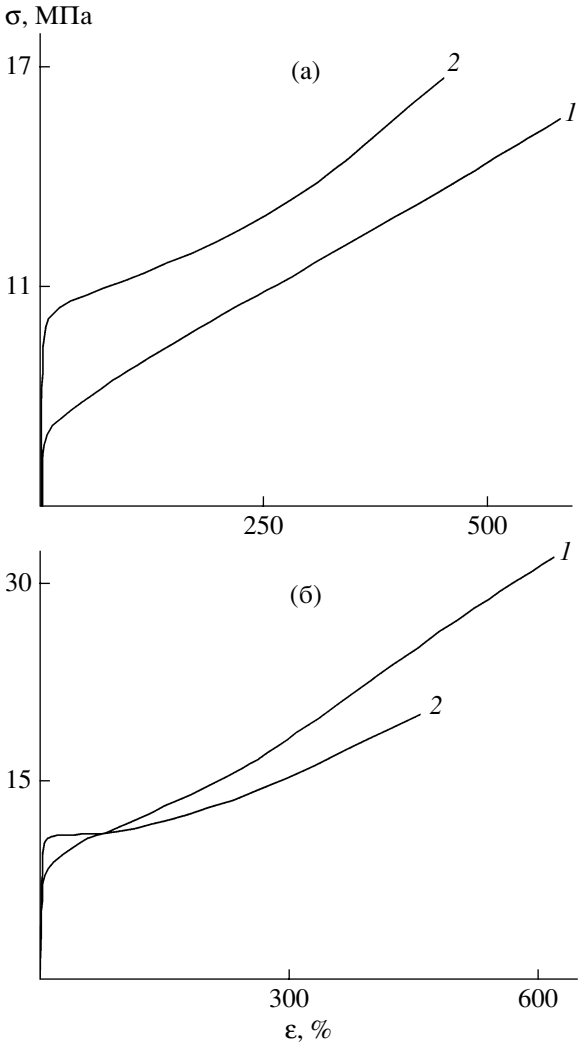


Рис. 4. Диаграммы растяжения σ–ε для невулканизованных (а) и вулканизованных (б) смесей ПП–СКЭПТ-6470–РК с соотношением компонентов 50 : 37.5 : 12.5. *1* – ПП–СКЭПТ, *2* – ПП–СКЭПТ–РК-1.

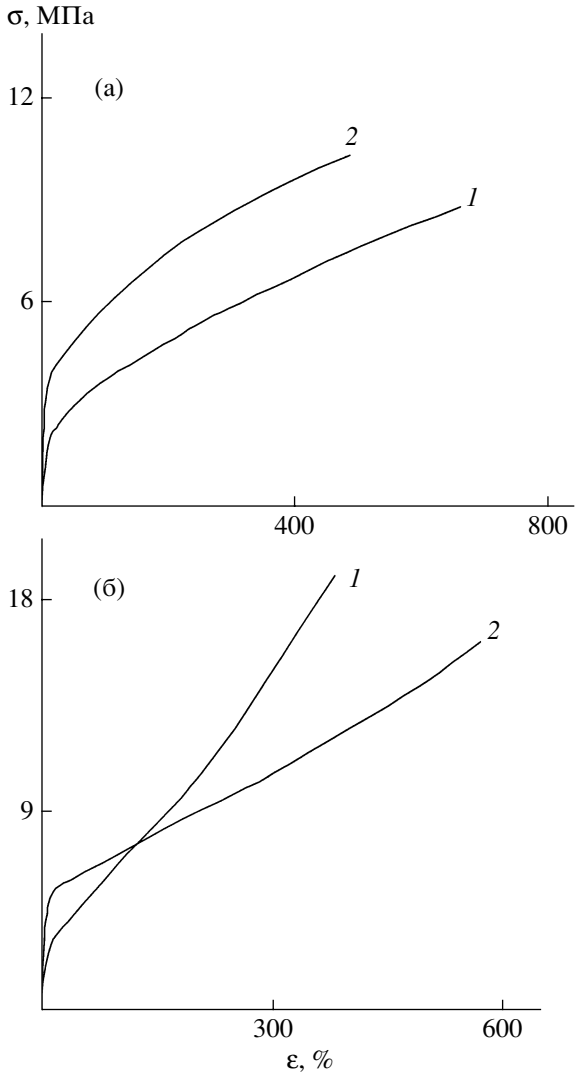


Рис. 5. Диаграммы растяжения σ–ε для невулканизованных (а) и вулканизованных (б) смесей ПП–СКЭПТ-6470–РК с соотношением компонентов 30 : 52.5 : 17.5. *1* – ПП–СКЭПТ, *2* – ПП–СКЭПТ–РК-1.

Необычная картина наблюдается для изменения ПТР вулканизованных смесей. Вулканизованная смесь ПП–СКЭПТ-6470 состава 50 : 50 без добавления РК не течет даже при нагрузке 10.6 кг. При добавлении в смесь РК она начинает течь (табл. 3). Аналогичный результат получается и для невулканизованной смеси ПП–СКЭПТ-6470 состава 30 : 70, которая не течет при нагрузке 2.16 кг в отсутствие РК в смеси и начинает течь при добавлении РК (табл. 4). Таким образом, частичная замена каучука резиновой крошкой в смеси ПП–СКЭПТ приводит к уменьшению вязкости системы, что, по всей вероятности, обусловлено характером поверхности частиц РК.

ПТР смесей повышается с ростом нагрузки. При соотношении компонентов ПП–СКЭПТ-6470–РК, равном 50 : 37.5 : 12.5, вулканизованные смеси текут только при нагрузке 10.6 кг (табл. 3).

В тройных смесях наполненного маслом СКЭПТ-3569 с РК величина ПТР резко возрастает (табл. 5, 6). Масло в каучуке действует как пластификатор, и показатель текучести расплава увеличивается. Для невулканизованных и вулканизованных смесей ПП–СКЭПТ-3569–РК состава 50 : 37.5 : 12.5 величины ПТР улучшаются соответственно до 35–65 г/10 мин и 40–50 г/10 мин (при нагрузке 10.6 кг). При снижении содержания

Таблица 6. Механические характеристики и показатель текучести расплава смесей ПП–СКЭПТ-3569–РК с соотношением компонентов 30 : 52.5 : 17.5

Тип РК	E, МПа	σ_{100}, МПа	σ_{300}, МПа	$\sigma_р$, МПа	$\varepsilon_р$, %	ПТР, г/10 мин	
						при 2.16 кг	при 10.6 кг
Без РК	30/58	2.6/4.0	3.8/6.1	4.6/7.0	520/400	0.20/–*	29.00/1.36
РК-1	69/96	4.2/5.2	5.6/6.7	6.0/7.9	355/430	0.40/0.02	18.00/5.13
РК-2	60/73	4.1/4.6	–	4.2/4.6	130/90	0.60/–*	28.80/2.50
РК-3	46/62	–	–	2.9/3.6	70/55	0.60/–*	28.92/1.20
РК-4	43/58	3.3/4.2	–	3.1/4.0	95/75	0.56/–*	32.00/1.12
РК-5	41/52	3.2/4.3	–	3.3/4.7	125/170	1.00/0.07	36.54/–*

* Образцы не текут.

ПП величины ПТР уменьшаются до 18–32 г/10 мин для невулканизованных смесей и 1–5 г/10 мин для вулканизованных смесей (табл. 5 и 6). При вулканизации присутствие масла в каучуке не влияет на ПТР в отличие от не наполненного маслом каучука.

Таким образом, применение наполненного маслом каучука и введение в смеси РК приводит к тому, что реологические характеристики смесей улучшаются, и тем самым улучшается возможность переработки данных материалов. По-видимому, данный эффект обусловлен изменением межфазного натяжения и скольжением по межфазной границе [17].

Для ТПЭ на основе смеси ПП–СКЭПТ найдено, что с понижением содержания ПП в смеси $\varepsilon_р$ возрастает, а $\sigma_р$ уменьшается для обоих типов СКЭПТ.

Для невулканизованных и вулканизованных тройных смесей ПП–СКЭПТ–РК при двух исследованных соотношениях (50 : 37.5 : 12.5 и 30 : 52.5 : 17.5) модуль упругости E увеличивается, а предел прочности $\sigma_р$ и удлинение при разрыве $\varepsilon_р$ падают по сравнению с двойными системами ПП–СКЭПТ. При вулканизации механические показатели улучшаются. Такая тенденция наблюдается независимо от вида каучука и типа резиновой крошки.

При этом наибольшие механические характеристики наблюдаются для смеси ПП–СКЭПТ-3569–РК с $d < 0.1$ мм.

Следовательно, наилучшие механические и реологические характеристики получены для тройных смесей с использованием резиновой крошки РК с размером частиц $d < 0.1$ мм. Введение ПП в смеси не наполненный маслом СКЭПТ–РК при динамической вулканизации данной тройной смеси приводит к росту модуля упругости E, предела прочности $\sigma_р$ и уменьшению удлинения при разрыве $\varepsilon_р$ для РК с размером частиц d более 0.1 мм. Аналогичный эффект для E и $\sigma_р$ наблюдали и в случае применения наполненного маслом СКЭПТ. При этом величина $\varepsilon_р$ уменьшалась для всех изученных систем.

Авторы благодарят фирмы “Bayer” (Германия) и “SCANRUB” (Дания) за предоставленные этиленпропилендиеновые эластомеры и резиновую крошку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Coran A.Y.* // Thermoplastic Elastomers. A Comprehensive Review / Ed. by Legge N.R., Holden G., Schroeder H.E. Munich: Hanser Publ. 1987. P. 133.
2. *Lievana E., Karger-Kocsis J.* // Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology. 2004. V. 20. № 1. P. 1.
3. *Nevatia P., Banerjee T.S., Dutta B., Jha A., Naskar A.K., Bhowmick A.K.* // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. № 7. P. 2035.
4. *Radhesh Kumar C., Fuhrmann I., Karger-Kocsis J.* // Polym. Degrad. Stab. 2002. V. 76. P. 137.
5. *Прут Э.В.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 601.
6. *Трофимова Г.М., Новиков Д.Д., Компаниец Л.В., Шашкова В.Т., Мединцева Т.И., Чайкун А.М., Прут Э.В.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 6. С. 912.
7. *Flory P.J.* Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell Univ. Press, 1953.

8. *Вишняков И.И.* // Химия и технология высокомолекулярных соединений / Под ред. Кармина Б.К. М.: ВИНИТИ, 1975. Т. 6. С. 130.

9. *Мэнсон Дж., Сперлинг Л.* Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979.

10. *Кузнецова О.П.* Дис. … канд. хим. наук. М.: ИХФ РАН, 2005.

11. *Павловский Л.Л.* Дис. … канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1992.

12. *Кузнецова О.П., Жорина Л.А., Прут Э.В.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 275.

13. *Кузнецова О.П., Прут Э.В.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 12. С. 2088.

14. *Бухина М.Ф.* Кристаллизация каучуков и резин. М.: Химия, 1973.

15. *Dannenberg E.M.* // Trans. Rubber Ind. 1966. V. 42. P. 26.

16. *Нильсен Л.* Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978.

17. *Кулезнев В.Н.* Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.

The Effect of Dynamic Vulcanization on the Properties of Polymer–Elastomer Blends Containing Crumb Rubber

O. V. Dementienko[a], O. P. Kuznetsova[b], A. P. Tikhonov[a], and E. V. Prut[b]

[a] *Mendeleev University of Chemical Technology, Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia*

[b] *Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

e-mail: evprut@center.chph.ras.ru

Abstract—The influence of dynamic vulcanization on the amount of the sol fraction, the crosslink density, the melt flow index, and the mechanical properties of ternary (isotactic polypropylene–rubber–crumb rubber) and binary (rubber–crumb rubber) blends was studied. Two types of ethylene–propylene–diene terpolymer (elastomer) were used as the rubber component, the oil-free elastomer and the elastomer extended with paraffin oil during its synthesis. The blends were vulcanized is the presence of a sulfur accelerating system. It was shown that blends with crumb rubber having a particle size of less than 1 mm exhibited the best mechanical and rheological characteristics. The introduction of crumb rubber into thermoplastic elastomers that contain the oil-free ethylene–propylene–diene terpolymer leads, at a certain ratio of the components, to a rise in the melt flow index regardless of the crumb-rubber particle size and of whether the rubber component was vulcanized or not.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 11, с. 1979–1987

УДК 541.64:539.3

СТРУКТУРА И ПРОНИЦАЕМОСТЬ ФТОРОПЛАСТОВЫХ МЕМБРАН, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ПОЛИМЕР–РАСТВОРИТЕЛЬ–ОСАДИТЕЛЬ

© 2007 г. А. В. Бильдюкевич, Т. М. Ермолинская, Л. А. Фенько

Государственное научное учреждение "Институт физико-органической химии" Национальной академии наук Беларуси
220072 Минск, ул. Сурганова, 13

Поступила в редакцию 15.11.2006 г.
Принята в печать 28.05.2007 г.

Исследовано влияние различных осадителей (неорганических и органических кислот, одно- и многоатомных спиртов) на свойства растворов сополимера винилиденфторида и тетрафторэтилена (фторопласт Ф-42), а также характеристики получаемых из него пористых пленок. Используемые осадители можно разделить на две группы, различающиеся числом осаждения: жесткие и мягкие. При введении в раствор жестких осадителей, инициирующих жидкостное фазовое расслоение, получаются относительно высокопроизводительные пористые пленки. Мягкие осадители вызывают застудневание системы вследствие частичной кристаллизации полимера и приводят к формированию пленок, не обладающих гидравлической проницаемостью.

Фторированные полимеры обладают комплексом ценных свойств: высокой химической и термической стабильностью, механической прочностью. Это обусловливает их широкое применение, например, в качестве мембранных материалов [1–5]. Наилучшие эксплуатационные показатели имеют мембраны из ПТФЭ, однако ПТФЭ практически не может перерабатываться через раствор. В то же время существует целая гамма фторсодержащих полимеров и сополимеров, растворимых в органических растворителях и перспективных для получения мембран различного назначения методом инверсии фаз. В частности, несомненный интерес представляют сополимеры винилиденфторида и тетрафторэтилена [6].

Для получения мембран из растворов полимеров наиболее часто используют мокрый метод формования. Сущность метода заключается в нанесении раствора полимера через щелевую фильеру на подложку с последующим погружением в осадительную ванну, содержащую нерастворитель. В результате обмена растворителя на нерастворитель происходит фазовое разделение системы с образованием пористой полимерной матрицы с инклюдированной в ней низкоконцентрированной фазой. Как правило, при использовании для формования мембран бикомпонентных растворов полимеров получить мембраны с удовлетворительными транспортными характеристиками затруднительно [7, 8]. В частности, имеются ограничения по концентрации полимера в формовочном растворе, его вязкости и т.д. Поэтому в большинстве случаев формование мембран проводят из растворов полимеров, содержащих различные добавки. Такими добавками служат соединения различной химической природы: нерастворители, осадители, агенты набухания для полимера, неорганические соли, водорастворимые олигомеры, полимеры и т.д.

Так, в патенте США [1] описано получение микро- и ультрафильтрационных мембран на основе ПВДФ из растворов в ДМФА с добавками изопропанола. Pacheco [2] для растворения этого же полимера использовал смесь N-метилпирролидона и бутилацетата. Согласно Европейскому патенту [3], метод изготовления пористого полого волокна заключается в растворении фторсодержащего полимера в глицеринтриацетате с добавкой диэтиленгликоля. Добавление диэтиленгликоля позволяет увеличить общую пористость и размер пор в мембранах. Введение солей лития или воды в формовочные растворы ПВДФ в

E-mail: uf@ifoch.bas-net.by (Бильдюкевич Александр Викторович).

ДМФА стимулирует образование структуры мембран, обладающих высокой пористостью [4]. Для получения микрофильтрационной мембраны из ПВДФ в раствор триэтилфосфата вводят глицерин, пропиленгликоль, уксусную кислоту [5]. Перечисленные выше соединения являются осадителями и обладают различным сродством к полимеру, поэтому они по-разному влияют на характер фазового разделения формовочного раствора и соответственно на структуру и проницаемость получаемых материалов [9]. Вопрос о том, каким критериям должен отвечать осадитель, обеспечивающий формирование высокопроницаемой структуры мембран, в литературе практически не освещен, и при их выборе преобладает эмпирический подход.

Цель настоящей работы – исследование влияния добавок различных осадителей в формовочные растворы сополимера винилиденфторида и тетрафторэтилена на структуру и проницаемость мембран.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимера для формования мембран использовали статистический сополимер винилиденфторида и тетрафторэтилена – фторопласт-42 (**Ф-42**) марки В производства Кирово-Чепецкого химического комбината. ММ полимера, определенная вискозиметрическим методом в ацетоне по методике [10] и рассчитанная по уравнению $[\eta] = 6.1 \times 10^{-5} M^{0.81}$, составила 2.47×10^5.

Растворителем служил ДМФА квалификации ч.

В качестве потенциальных осадителей для исследуемой системы нами протестировано более 20 веществ: неорганические кислоты (*о*-фосфорная, соляная, серная, азотная), органические кислоты (уксусная, муравьиная, лимонная), алифатические одноатомные спирты (пропанол, изопропанол, бутанол, изобутанол), многоатомные спирты (этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, глицерин), водорастворимые полимеры и олигомеры (олигомеры оксипропилена и оксиэтилена, полигликоли), ароматические спирты (фенол, крезол), вода и т.д. Все эти соединения являются осадителями для полимера.

Число осаждения использованных осадителей определяли титрованием 100 мл 1%-ного раствора Ф-42 в ДМФА до появления видимого помутнения и выражали в г/дл.

Растворы Ф-42 готовили при 80°C и непрерывном перемешивании. Концентрация полимера в формовочном растворе была постоянной и составляла 10%. Готовый раствор выдерживали сутки при комнатной температуре для охлаждения и дегазации.

Вязкость растворов определяли методом падающего шарика на вискозиметре Хепплера типа ВН-2 при 25°C.

Светопропускание растворов измеряли на проточном автоматическом мутномере М-101. В этот прибор помещали ячейку, подключенную к жидкостному термостату U-2. Степень гетерогенности растворов, содержащих добавки осадителя, оценивали по их относительному светопропусканию T/T_0, где T – светопропускание трехкомпонентного состава, T_0 – светопропускание бикомпонентного раствора такой же концентрации по полимеру, светопропускание которого принимали за 100%.

Пленки получали методом мокрого формования. Раствор полимера наносили на армирующую подложку, в качестве которой использовали термоскрепленное полиэфирное полотно производства Открытого акционерного общества "Комитекс" (Сыктывкар) с последующим погружением в осадительную ванну. Осадительной ванной служила проточная вода, охлажденная до 10°C. После завершения фазового разделения мембрану отмывали от остатков растворителя и высушивали.

Основные характеристики полученных мембран: производительность фильтрации Q и точку пузырька P определяли по изопропиловому спирту по стандартным методикам [11]. Для ряда мембранных фильтров измерение точки пузырька проводили на установке "Sartochek-Junior BP plus" фирмы "Sartorius" (ФРГ).

Для оценки фазового состояния полученных пленок и студней использовали рентгенофазовый анализ. Дифрактограммы записывали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0 с использованием CuK_α-излучения в режиме непрерывного сканирования сцинтилляционного счетчика со скоростью 1 К/мин.

Электронно-микроскопическое изучение поверхностной структуры мембран осуществляли на растровом электронном микроскопе с помощью палладиевых и платиноуглеродных реплик по стандартным методикам [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При использовании бикомпонентных систем полимер–растворитель существует некоторая предельная концентрация полимера, выше которой получаемая из раствора пленка становится не проницаемой для жидкости [13]. Для исследуемого полимера такая концентрация составляет 5%, однако низкая вязкость этих растворов затрудняет их переработку. В то же время с точки зрения технологии использование формовочных растворов с повышенной концентрацией полимера предпочтительней – возрастают механические характеристики материала и производительность процесса формования. Поэтому на практике применяют более концентрированные растворы полимеров, а в состав полимерных композиций дополнительно вводят добавки различного рода. Один из приемов, позволяющих в широких пределах регулировать структуру и свойства получаемых пористых пленок, заключается в использовании для формования мембран трехкомпонентных систем полимер–растворитель–осадитель. Анализ диаграмм фазового состояния систем полимер–растворитель–осадитель, проведенный в работе [9], свидетельствует о том, что введение некоторого количества осадителя в формовочный раствор при последующем фазовом разделении изменяет равновесную концентрацию полимерной фазы, которая в свою очередь определяет реологические свойства системы и кинетику массообменных процессов при формировании полимерного студня.

Наиболее перспективные соединения, которые можно использовать в случае исследуемой системы, приведены ниже.

Соединение	HCl	H_2O	H_3PO_4	H_2SO_4	Глицерин	Этиленгликоль	CH_3COOH	C_2H_5OH	*i*-C_3H_7OH
Число осаждения, г/дл	8.7	9.5	11.5	14	21.6	39	530	570	630

Поскольку указанные соединения имеют различное сродство к полимеру, в качестве их количественной характеристики как осадителей для Ф-42 в ДМФА нами предложено использовать число осаждения. Этот параметр достаточно широко применяется для характеристики растворяющей способности той или иной жидкости по отношению к данному полимеру или растворимости полимера в определенном растворителе [14]. В технологии производства химических волокон число осаждения используется для характеристики "жесткости" осадительной ванны: чем меньше его значение, тем в более жестких условиях происходит формование волокна [15].

Установлено, что число осаждения исследуемых осадителей по отношению к 1%-ному раствору Ф-42 в ДМФА изменяется в широком диапазоне: от 8.7 до 630 г/дл. По величине числа осаждения все рассмотренные соединения могут быть достаточно четко распределены на две группы: первая с числом осаждения в диапазоне 8.7–39 г/дл и вторая, для которых эта величина составила 530–630 г/дл.

В соответствии с терминологией, приведенной в работе [9], первая группа порообразователей была обозначена как "жесткие" осадители, а вторая – "мягкие". К жестким осадителям относятся вода и неорганические кислоты (серная, соляная, *о*-фосфорная). Мягкими осадителями являются органические кислоты (уксусная, муравьиная), также одноатомные спирты (метанол, этанол, изопропанол). Так как число осаждения для воды составило 9.5 г/дл, при использовании воды в качестве осадительной ванны процесс формования фторопластовых пленок осуществляется в жестких условиях.

С использованием указанных соединений получены образцы мембран и исследованы их транспортные свойства.

Как видно из рис. 1, введение в формовочный раствор различных осадителей приводит к появлению гидравлической проницаемости пленок, причем зависимость Q от концентрации осадителя в формовочном растворе носит сложный характер. При использовании мягких осадителей (уксусной кислоты, одноатомных спиртов) удель-

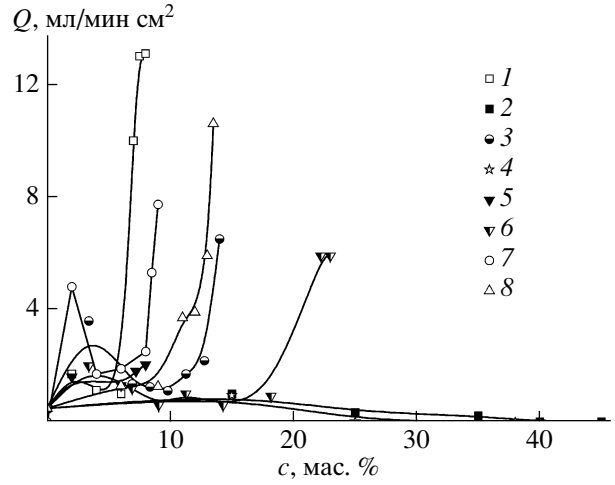


Рис. 1. Зависимость гидравлической проницаемости мембран от концентрации осадителя H_3PO_4 (*1*), *i*-C_3H_7OH (*2*), глицерина (*3*), C_2H_5OH (*4*), H_2O (*5*), этиленгликоля (*6*), HCl (*7*) и H_2SO_4 (*8*) в формовочном растворе.

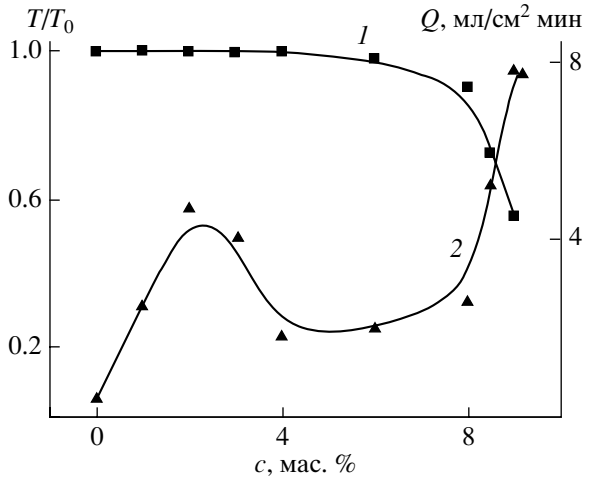


Рис. 2. Зависимость светопропускания T/T_0 (*1*) и гидравлической проницаемости Q (*2*) от концентрации соляной кислоты в формовочном растворе.

ная производительность пленок проходит через максимум в области концентрации 15%, при этом максимальное значение проницаемости не превышает 1 мл/см^2 мин, а затем уменьшается практически до нуля. Для жестких осадителей характер зависимости иной. При увеличении содержания осадителя в формовочном растворе производительность пленок проходит через максимум, затем уменьшается и после некоторой критической концентрации осадителя резко возрастает. Положение первого максимума зависит от числа осаждения порообразователя: чем оно ниже, тем при его меньшей концентрации проницаемость пленок увеличивается. Последующее возрастание Q пленок связано с повышением уровня гетерогенности растворов. Наглядно это видно на примере добавок соляной кислоты (рис. 2).

Сопоставление относительного светопропускания растворов и значений Q пленок в зависимости от концентрации соляной кислоты в формовочном растворе свидетельствует о том, что первый максимум проницаемости при концентрации осадителя 2–2.5% находится в области гомогенных растворов, относительное светопропускание которых близко к единице. Возрастание проницаемости пленок в этой области можно объяснить тем, что при ухудшении качества растворителя в растворе образуются надмолекулярные образования [16]. При увеличении концентрации соляной кислоты выше 5.8% светопропускание растворов уменьшается, что указывает на их фазовое разделение. С уменьшением светопропускания гидравлическая проницаемость пленок резко возрастает. Однако, несмотря на фазовое разделение растворов при концентрации соляной кислоты 6–9%, они сохраняют текучесть, и их кинетическая устойчивость вполне достаточна для переработки в пленочные материалы. При концентрации соляной кислоты более 9.5% происходит быстрое разделение растворов на два слоя с образованием четкой границы раздела между высоко- и низкоконцентрированной фазами. Такой характер фазового разделения наблюдается для всех жестких осадителей.

При введении в раствор любых осадителей качество растворителя для полимера ухудшается [17]. Для концентрированных растворов полимеров чем хуже качество растворителя, тем больше выражена склонность макромолекул в растворе к ассоциации и тем больше средние размеры ассоциатов. Это прежде всего сказывается на вязкостных свойствах растворов, а, начиная с некоторого размера, ассоциаты могут образовывать отдельную фазу, т.е. происходит микрофазовое разделение [18]. Как видно из рис. 3, при введении в растворы до 5% жесткого осадителя (например, *о*-фосфорной кислоты) вязкость растворов возрастает, но это не сказывается на их оптических свойствах – относительное светопропускание растворов не изменяется и равно 1.0. При даль-

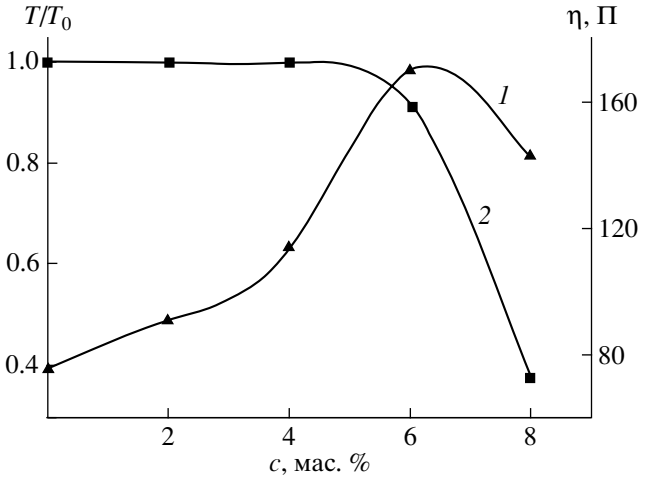


Рис. 3. Зависимость вязкости η (*1*) и светопропускания T/T_0 (*2*) 10%-ных растворов Ф-42 от концентрации *о*-фосфорной кислоты в формовочном растворе.

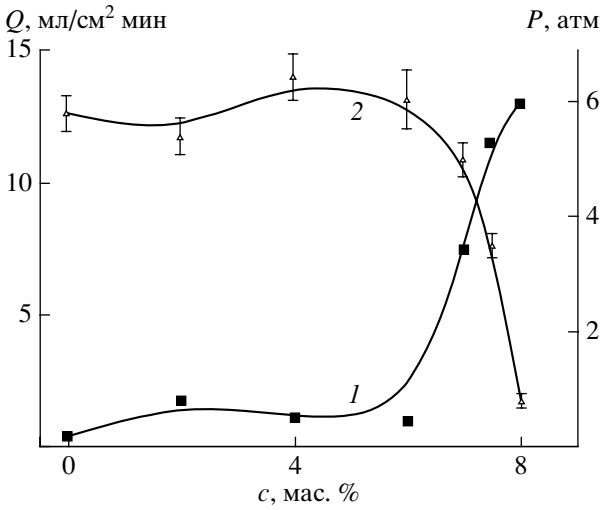


Рис. 4. Зависимость точки пузырька *P* (*1*) и гидравлической проницаемости *Q* (*2*) мембран от концентрации *о*-фосфорной кислоты в формовочном растворе.

нейшем увеличении концентрации жесткого осадителя протекает фазовое разделение, которое обнаруживается по резкому возрастанию мутности системы. Так, при изменении содержания фосфорной кислоты с 5.5 до 7% относительное светопропускание уменьшается более чем в 2 раза. На границе областей гомо- и гетерогенных растворов вязкость раствора максимальна, а при дальнейшем повышении концентрации фосфорной кислоты до 8% уменьшается, что обусловлено процессами фазового расслоения в системе. Растворы в этой концентрационной области (5.5–8% *о*-фосфорной кислоты) представляют собой мутные вязкие системы с незавершенным расслоением. Дальнейшее увеличение содержания жесткого осадителя приводит к аморфному фазовому распаду системы с образованием четкой границы раздела. Такое изменение характеристик формовочных растворов существенно влияет на свойства получаемых пленок.

Была также проведена оценка размеров пор пленок в зависимости от концентрации жестких осадителей в формовочном растворе. Размер пор мембран оценивали методом точки пузырька. Общая зависимость точки пузырька от концентрации введенного в раствор осадителя продемонстрирована на примере мембран, полученных с использованием *о*-фосфорной кислоты (рис. 4). Из сравнения данных рис. 3 и 4 следует, что мембраны из гомогенных однофазных растворов характеризуются неоднородной пористой структурой. Об этом свидетельствуют широкий диапазон значений точки пузырька и невысокая гидравлическая проницаемость пленок.

По мере повышения концентрации осадителя в формовочном растворе и соответственно увеличения степени его гетерогенности (светопропускание уменьшается) гидравлическая проницаемость пленок возрастает. При этом пленки характеризуются широким распределением пор по размерам. При достижении некоторой “критической” концентрации осадителя, которая для системы с *о*-фосфорной кислотой равна 8%, распределение пор по размерам в мембранах резко сужается. При этом гидравлическая проницаемость пленок максимальна и сопровождается уменьшением точки пузырька, что свидетельствует о формировании однородной и крупнопористой структуры. Область концентраций осадителя, при которой достигаются максимальные транспортные характеристики мембран, очень узкая и для рассматриваемой системы составляет 7.5–8%. Наличие узкого концентрационного интервала, обеспечивающего высокие значения проницаемости пленок, характерно для всех систем, содержащих жесткие осадители. При превышении этой критической концентрации раствор теряет стабильность, и происходит его фазовое разделение.

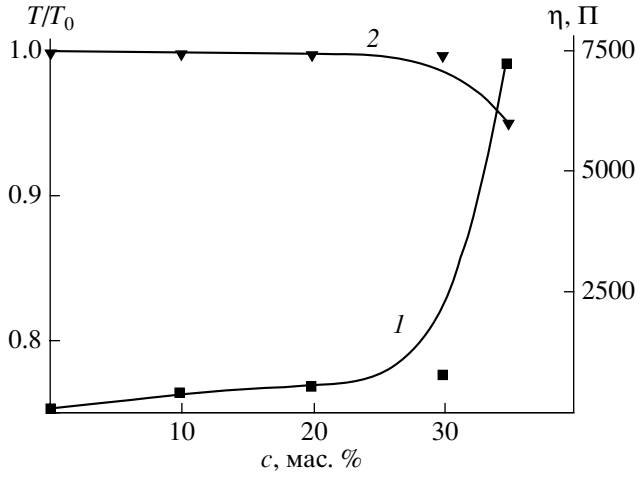


Рис. 5. Зависимость вязкости η (*1*) и светопропускания T/T_0 (*2*) 10%-ных растворов Ф-42 от концентрации уксусной кислоты в формовочном растворе.

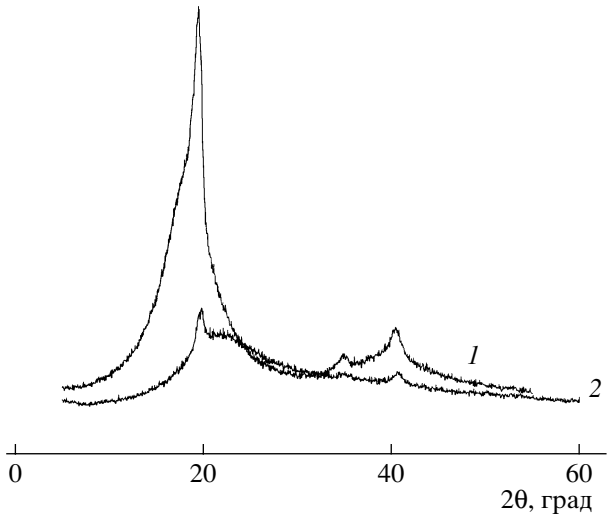


Рис. 6. Дифрактограммы исходного полимера (*1*) и студня, полученного из раствора, содержащего 50% уксусной кислоты (*2*).

Введение в формовочный раствор мягких осадителей (например, уксусной кислоты) приводит к совершенно иным закономерностям. По сравнению с жесткими осадителями резко возрастает концентрационная область существования гомогенных растворов. Так, относительное светопропускание системы практически не изменяется при повышении концентрации уксусной кислоты в растворе до 30% (рис. 5). При дальнейшем увеличении содержания уксусной кислоты только незначительно уменьшается светопропускание по сравнению с жестким осадителем. В области концентраций мягкого осадителя порядка 30–35%, в которой светопропускание изменяется, резко (в 20–40 раз) возрастает вязкость растворов. При дальнейшем увеличении концентрации мягкого осадителя система переходит в состояние студня. Застудневание растворов происходит при использовании и других исследованных мягких осадителей, например спиртов. Получаемые студни представляют собой устойчивые нетекучие опалесцирующие системы. В зависимости от состава они плавятся при 50–60°C. Процесс перехода раствор–студень обратим, и студни восстанавливаются при последующем охлаждении системы после плавления. Студни могут быть получены из растворов, содержащих мягкие осадители, в широком диапазоне концентраций полимера и осадителя. При длительном хранении студней наблюдается их контракция и синеретическое выделение низкомолекулярной фазы.

В литературе [19–21] описано большое количество примеров застудневания систем на основе фторсодержащих полимеров, в частности ПВДФ. Считается, что студнеобразование в растворах ПВДФ обусловлено локальной кристаллизацией участков макромолекул. Эти микрокристаллические области представляют собой зародыши кристаллизации, но кристаллиты не способны к дальнейшему росту из-за кинетических ограничений. Вследствие кристаллической природы такие студни относятся к классу термотропных материалов [22].

Рентгенографическое исследование исходного сополимера показало (рис. 6), что его дифрактограмма характеризуется наличием отчетливого, интенсивного максимума при 20° и малоинтенсивными, слаборазрешенными рефлексами при 35 и 41°. Это свидетельствует о сравнительно высокой степени кристалличности и упорядоченности структуры сополимера. Анализ дифрактограммы студня, полученного при введении в состав формовочного раствора 50%-ной уксусной кислоты, показал, что застудневание исследуемых растворов также вызвано частичной кристаллизацией сополимера, хотя степень кристалличности студня существенно ниже, чем твердого полимера. Таким образом, введение в растворы Ф-42 мягких осадителей инициирует кристаллический фазовый распад в системе.

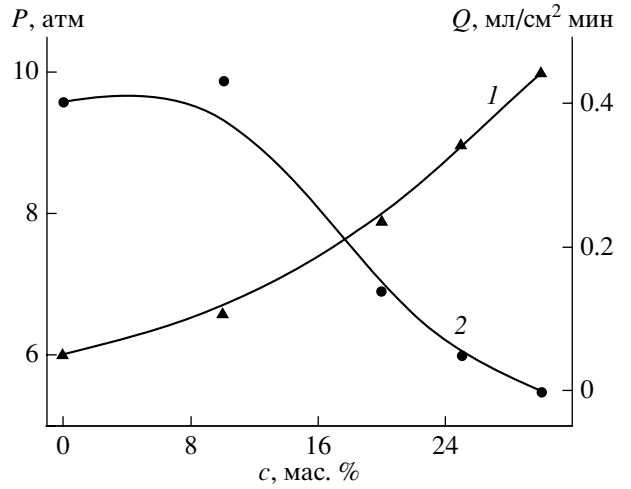


Рис. 7. Зависимость точки пузырька P (*1*) и гидравлической проницаемости Q (*2*) пленок от концентрации уксусной кислоты в формовочном растворе.

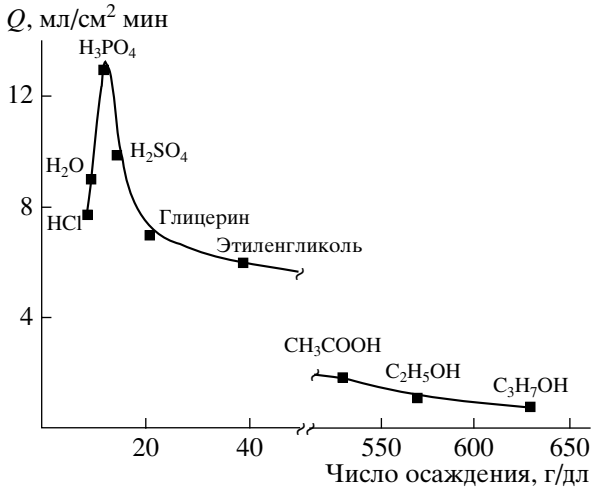


Рис. 8. Зависимость максимальной гидравлической проницаемости от осадительного числа добавок.

Установленные различия в характере фазового разделения исследуемых систем сказываются на структуре и проницаемости пленок. На рис. 7 приведены зависимости производительности и точки пузырька пленок, полученных из растворов, содержащих уксусную кислоту. Как видно, при увеличении содержания уксусной кислоты в формовочном растворе наблюдается монотонное уменьшение гидравлической проницаемости и увеличение точки пузырька. Уплотнение пленок обусловлено протеканием кристаллизации в растворе.

Анализ данных по проницаемости мембран, полученных с использованием различных осадителей, показал, что имеется четкая взаимосвязь между гидравлической проницаемостью пленок и числом осаждения вводимого осадителя. Зависимость максимальной гидравлической проницаемости от числа осаждения вводимых осадителей представлена на рис. 8. Для мягких осадителей приведены значения Q в области первого максимума (рис. 1). На рис. 8 видно, что высокие значения Q достигаются в очень узком интервале чисел осаждения: 10–15 г/дл. Таким образом, именно свойства осадителя оказывают существенное влияние на транспортные характеристики получаемых мембран.

Известно, что при получении полупроницаемых мембран методом инверсии фаз их структура и свойства во многом определяются надмолекулярной структурой формовочного раствора и характером его фазового разделения. Введение жестких осадителей в исследуемые системы приводит к частичному фазовому разделению формовочного раствора. Можно предположить, что концентрация и размер образующихся частиц полимерной фазы непосредственно связаны с формированием структуры конечной пленки. Иными словами, в формовочной композиции уже закладываются элементы будущей структуры пленки. Двухфазная микрогетерогенная система при последующей коагуляции трансформируется в пористую матрицу с системой взаимосвязанных пор. При этом структура двухфазной микрогетерогенной системы зависит и определяется концентрацией и силой (числом осаждения) вводимого осадителя.

Микрофотографии поверхности пленок, полученных из растворов с различными осадителями, приведены на рис. 9. Пленка из раствора Ф-42 в ДМФА характеризуется неразвитой поверхностью, которая представляет собой полимерный каркас с небольшим количеством не связанных друг с другом крупных пор (рис. 9а). Введение жестких осадителей приводит к формированию значительно более развитой структуры поверхности с открытой пористостью (рис. 9б, 9г, 9е). Пленки из систем с добавками мягкого осадителя обладают плотной, хотя и не монолитной структурой (рис. 9в, 9д). По сравнению с исходной пленкой уплотнение структуры поверхностного

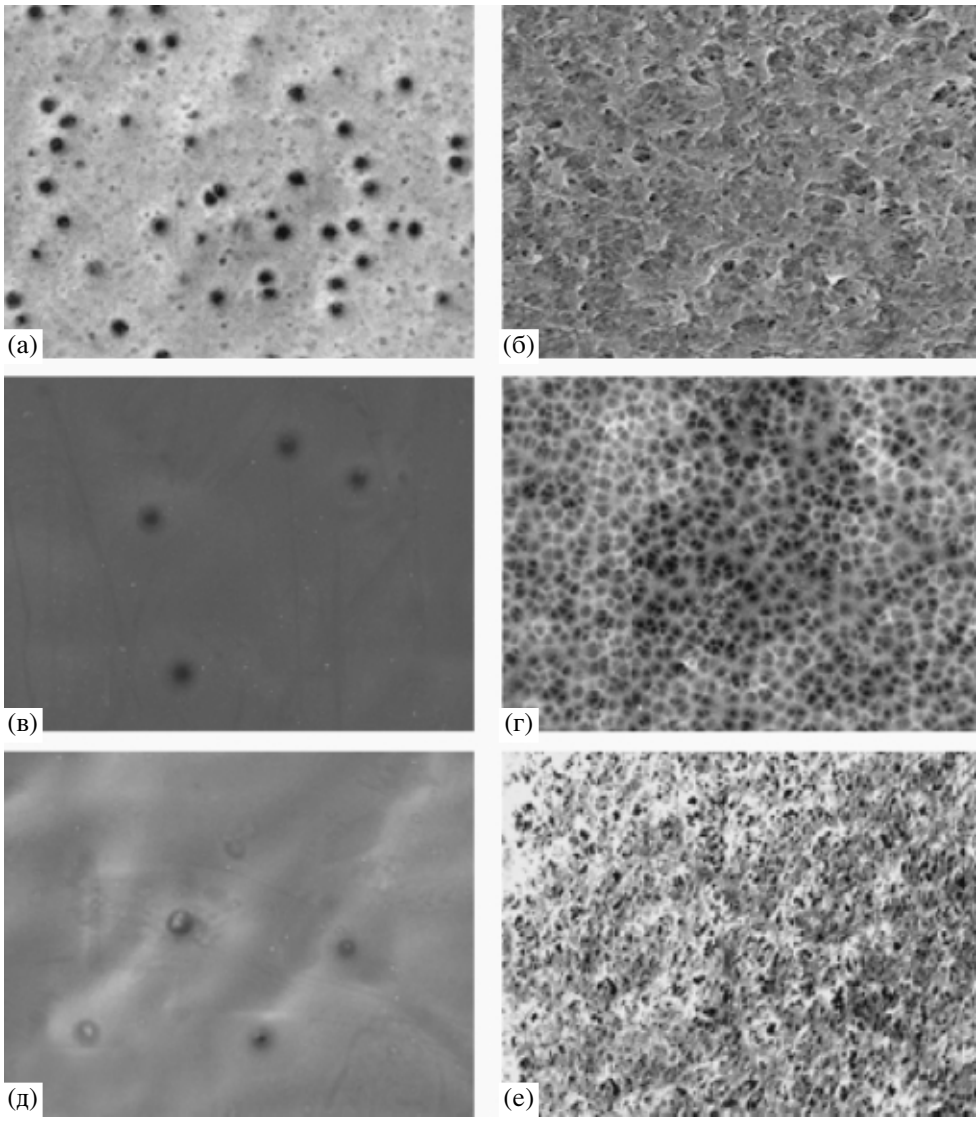


Рис. 9. Микрофотографии поверхности мембран, полученных без порообразователя (а) и с использованием *о*-фосфорной (б), уксусной (в), соляной кислот (г), этанола (д), глицерина (е). Увеличение 10000 (а, в, д) и 5000 (б, г, е).

слоя и соответственные изменения гидравлической проницаемости и точки пузырька обусловлены, по-видимому, формированием трехмерной полимерной сетки в растворе в присутствии мягкого осадителя.

Таким образом, различия механизма фазового разделения полимерных систем оказывают существенное влияние на морфологию и проницаемость пленочных материалов, полученных мокрым методом. С точки зрения формирования пористых проницаемых структур, обладающих высокой гидравлической проницаемостью, предпочтительней оказывается введение в формовочный раствор добавок, являющихся достаточно жесткими осадителями для полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pat. 5736051 USA. 1998.
2. Pat. 6126826 USA. 2000.
3. Eur. pat. 0527913A1. 1991.
4. *Lin D.J., Chang C.L., Huang F.M., Cheng L.P.* // Polymer. 2003. V. 44. P. 413.
5. Pat. 5565153 USA. 1996.
6. Eur. pat. 0040670A2. 1981.

7. Pat. 5013339 USA. 1991.

8. Pat. 576051 USA. 1993.

9. *Начинкин О.И.* Полимерные микрофильтры. М.: Химия, 1985.

10. *Паншин Ю.А., Малкевич С.Г.* Фторопласты. Л.: Химия, 1978.

11. *Дытнерский Ю.И.* Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978.

12. *Kesting R., Endahl M., Stone W.* // J. Macromol. Sci., Chem. 1969. V. 3. № 1. P. 157.

13. *Соколова В.И., Коршунова Т.А., Бильдюкевич А.В.* // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. № 2. С. 283.

14. *Папков С.П.* Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1971.

15. *Пакшвер А.Б.* Технология производства химических волокон. М.: Химия, 1987.

16. *Праценко С.А., Бильдюкевич А.В.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 3. С. 457.

17. *Тагер А.А.* Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978.

18. *Зверев М.П., Зубов П.И., Бараш А.Н., Никонорова Л.П., Иванова Л.В.* // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 3. С. 511.

19. *Lin D.J., Chang C.L., Chen T.C., Cheng L.P.* // Desalination. 2002. № 145. P. 25.

20. *Chenga L.P., Young T.H., Fanga L., Gaua J.J.* // Polymer. 1999. V. 40. P. 2395.

21. *Tazaki M., Wada R., Okabe M., Homn T.* // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 65. № 8. P. 1517.

22. *Dasgupta D., Nandi A.K.* Multiscale porosity derived from thermoreversible poly(vinylidine fluoride) gels // www.univ-ubs.fr/l2p/Congres_L2P/Conf–Invite_ICPSCI5.htm - 48k (20.05.05)/

Structure and Permeability of Fluoroplastic Membranes Cast from Polymer–Solvent–Precipitator Ternary Systems

A. V. Bil'dyukevich, T. M. Ermolinskaya, and L. A. Fen'ko

Institute of Physicoorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus, ul. Surganova 13, Minsk, 220072 Belarus

e-mail: uf@ifoch.bas-net.by

Abstract—The effects of various precipitators (inorganic and organic acids and mono- and polyatomic alcohols) on the solution behavior of the vinylidene fluoride copolymer with tetrafluroethylene (fluoroplastic F-42) and the characteristics of the related porous films have been studied. The used precipitators may be divided into two groups differing in precipitation numbers, namely, hard and soft. When hard precipitators initiating liquid-liquid demixing are introduced into solutions, relatively high-flux porous films may be cast. Soft precipitators cause gelation of the system owing to a partial crystallization of the polymer and afford films lacking hydraulic permeability.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 11, с. 1988–1998

ТЕОРИЯ

УДК 541.64:539.199

ГРЕБНЕОБРАЗНЫЕ МАКРОМОЛЕКУЛЫ С ПРИТЯГИВАЮЩИМИСЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ В БОКОВЫХ ЦЕПЯХ[1]

© 2007 г. О. С. Певная, Е. Ю. Крамаренко, А. Р. Хохлов

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

Поступила в редакцию 21.12.2006 г.
Принята в печать 05.03.2007 г.

Методом Монте-Карло исследовано конформационное поведение одиночной гребнеобразной макромолекулы с ассоциирующими группами в боковых цепях. Боковые цепи содержат два типа звеньев: тип А – нефункциональные звенья (звенья основной цепи также относятся к типу А), тип В – функциональные (притягивающиеся) звенья. В результате увеличения энергии притяжения между ассоциирующими группами происходит переход макромолекулы из клубкового в глобулярное состояние. Переход клубок–глобула сопровождается сегрегацией звеньев разного типа, в результате чего глобула имеет сложное строение: ядро глобулы формируется притягивающимися группами боковых цепей, а опушка – растворимыми звеньями основной и боковых цепей. Исследованы зависимости размера и формы макромолекулы от ее структурных параметров, таких как длина основной и боковых цепей, плотность пришивки боковых цепей, а также от положения функциональной группы в боковых цепях. Помимо одиночной глобулы наблюдались конформации, в которых притягивающиеся звенья боковых цепей образовывали нескольких глобул-бусинок.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время поведение гребнеобразных полимеров в разбавленных растворах и вблизи адсорбирующих поверхностей интенсивно исследуется как теоретически, так и экспериментально. Интерес к таким системам связан с их богатым фазовым поведением, являющимся результатом объединения сложного структурного и химического строения, и широкими возможностями практического применения.

Гребнеобразная макромолекула состоит из основной цепи и пришитых к ней боковых цепей. Структурными параметрами, характеризующими одиночный регулярный гребнеобразный полимер, являются число звеньев основной цепи, число звеньев боковой цепи (подразумевается, что длина всех боковых цепей одинакова), плотность пришивки боковых цепей.

Если гребнеобразная цепь содержит мономерные звенья одной химической природы, то она представляет собой гомополимер. Поведение гребнеобразного гополимера в хорошем и θ-растворителе исследовалось теоретически [1–3], экспериментально [4–6] и с помощью компьютерного моделирования [7–11]. В теоретических работах изучали в основном зависимости радиуса инерции и персистентной длины полимера от его структурных параметров и качества растворителя. Было показано, что наличие исключенного объема мономерных звеньев боковых цепей приводит к увеличению жесткости основной цепи и ее размера. Скейлинговые зависимости радиуса инерции гребнеобразной макромолекулы в хорошем и θ-растворителе от длины боковых цепей и плотности их прививки получены в работе [1].

Широко исследовалось поведение гребнеобразных сополимеров, у которых основная цепь образована мономерными звеньями одного типа, а боковые цепи – звеньями другого типа. Интересно поведение таких макромолекул в селективных растворителях. В работах [12, 13] рассматривался случай, когда растворитель являлся хоро-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-90153).

E-mail: kram@polly.phys.msu.ru (Крамаренко Елена Юльевна).

шим для основной цепи и плохим для боковых цепей. При увеличении энергии притяжения между мономерными звеньями боковых цепей наблюдался переход клубок–глобула, сопровождающийся сегрегацией звеньев и образованием мицеллоподобной конформации: ядро, состоящее из мономерных звеньев агрегирующих боковых цепей, окружено оболочкой из растворимых звеньев основной цепи. Было показано, что морфология, форма и размер полимера в глобулярном состоянии могут изменяться в зависимости от длины основной и боковых цепей, а также плотности пришивки боковых цепей. В то же время для полимера с короткой основной цепью наблюдается образование одного ядра, в более длинных макромолекулах боковые цепи формируют несколько ядер, окруженных и разделенных оболочкой из мономерных звеньев основной цепи.

Переход клубок–глобула гребнеобразного сополимера также исследовался в случае, когда растворитель является хорошим для боковых цепей, а мономерные звенья основной цепи притягиваются [14]. Обнаружено, что форма глобулы, сформированной звеньями основной цепи, также существенно зависит от параметров гребнеобразного полимера, в частности, наряду со сферической и вытянутой формами глобулы наблюдалась конформация ожерелья. В этой конформации основная цепь формирует несколько глобул-бусин, соединенных растянутыми участками цепи. Число глобул линейно растет с увеличением степени полимеризации цепи.

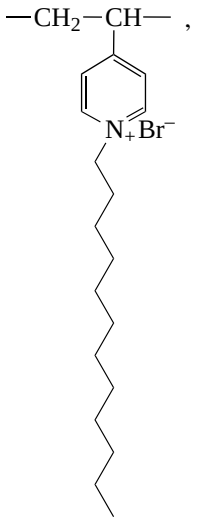
Аналогичные ожерелье-подобные конформации были обнаружены при исследовании методом компьютерного моделирования конформационного поведения амфифильных полимеров в селективных растворителях [15, 16]. В этих работах предлагается новая модель амфифильной макромолекулы, в которой учитывается дуалистическая природа мономерных звеньев, каждое из которых состоит из двух частей – гидрофобной и гидрофильной. Структура макромолекулы амфифильного полимера в данной модели подобна структуре гребнеобразной цепи с одним звеном в боковых цепях. Гидрофобные центры представляют собой притягивающиеся звенья основной цепи, а гидрофильные – отталкивающиеся боковые цепи. При изучении таких систем наблюдались различные термодинамически стабильные морфологии цепи, в том числе цилиндрические структуры [15, 16], а также сферические глобулы для белковоподобных сополимеров [16].

Недавно появились работы, в которых исследуется поведение гребнеобразных макромолекул, в боковых цепях которых присутствуют звенья различного типа. В частности, в работах [17, 18] проводилось компьютерное моделирование и теоретическое исследование одиночных гребнеобразных полимеров с большой плотностью пришивки боковых цепей (так называемых полимерных щеток), содержащих боковые цепи двух различных химических составов. Конформационное поведение таких макромолекул зависит от нескольких новых параметров, например, совместимости мономерных звеньев боковых цепей разного типа и качества растворителя. В работе [18] исследовано влияние качества растворителя на внутримолекулярное фазовое расслоение в боковых цепях, предсказанное теоретически [17]. Было показано, что в случае, когда основная цепь представляет собой жесткоцепной полимер, подобное расслоение приводит к формированию макромолекулы цилиндрической формы. Для гибкой макромолекулы наблюдается коллапс боковых цепей с образованием нескольких глобул, сформированных звеньями боковых цепей, каждая из которых содержит один тип звеньев, соединенных между собой основной цепью. Когда качество растворителя различно для боковых цепей двух типов, происходит изгиб основной цепи.

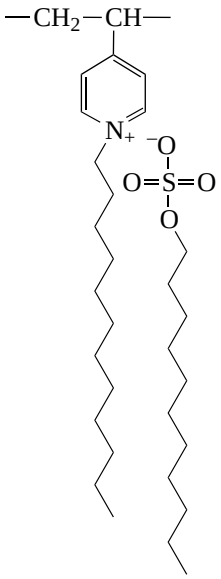
В работе [19] было исследовано поведение растворов гребнеобразных макромолекул с притягивающимися звеньями на концах боковых цепей. В результате ухудшения качества растворителя для концевых групп наблюдалось формирование плотной сетки, в которой ассоциирующие концевые звенья боковых цепей образовывали мицеллы, а окружали и соединяли их остальные непритягивающиеся звенья основной и боковых цепей.

Недавно получены гребнеобразные макромолекулы нового типа, содержащие одиночные ас-

социирующие группы в боковых ветвях, расположенные вблизи основной цепи. В частности, в работе [20] были синтезированы полимерные щетки на основе поли 4-винилпиридина, алкилированного октил или додецил бромидами



и новые соли этих полимеров, содержащие ПАВ:



Наличие длинных гидрофобных хвостов, химически пришитых к катионам пиридина, приводит к двум конкурирующим факторам, влияющим на конформационное поведение таких полимеров. С одной стороны, в неполярных растворителях ионные пары (N^+Br^- или $N^+SO_4^-$) могут ассоциировать благодаря сильному диполь-дипольному притяжению, что должно способствовать образованию плотной глобулярной конформации макромолекулы; с другой стороны, наличие массивных боковых цепей должно препятствовать коллапсу.

Настоящая работа посвящена исследованию методом компьютерного моделирования влияния положения притягивающихся групп в боковых цепях и длины боковых цепей на конформационное поведение гребнеобразной макромолекулы. Предполагается, что каждая боковая цепь содержит одну функциональную группу, причем эта группа может находиться на конце боковой цепи, вблизи основной цепи или в центре боковой цепи. Обнаружено, что благодаря сложному топологическому строению полимерных щеток процесс формирования глобулярного состояния и его структура различны для цепей с разным положением ассоциирующих групп.

МОДЕЛЬ

В работе исследовали поведение одиночной регулярной гребнеобразной макромолекулы, содержащей одну функциональную группу в каждой из боковых цепей. Положение функциональной группы в боковой цепи фиксировано и одинаково для всех боковых цепей. Остальные мономерные звенья макромолекулы (как основной, так и боковых цепей) имеют одну химическую природу. Таким образом, система содержит два типа звеньев. Мономерные звенья типа A – это звенья основной цепи и нефункциональные звенья боковых цепей, мономерные звенья типа B – функциональные звенья боковых цепей. Система характеризуется следующими структурными параметрами: длина основной цепи N, длина боковых цепей N_s, число звеньев основной цепи между точками пришивки боковых цепей m (определяющее плотность пришивки $1/m$), номер функционального звена N_f (нумерация звеньев начинается от точки пришивки боковых цепей к основной цепи). Схематически структура исследуемой макромолекулы представлена на рис. 1.

Конформационное поведение гребнеобразной молекулы изучали с помощью компьютерного моделирования методом Монте-Карло с флуктуирующей длиной связи между соседними звеньями. Цепочку помещали в трехмерный куб, размер куба выбирали таким образом, чтобы длина ребра была больше длины полностью вытянутой основной цепи. Расчеты проводили для молекулы с фиксированной длиной основной цепи $N = 64$, чис-

лом звеньев между последовательными точками пришивки боковых цепей $m = 2$ при двух значениях длины боковых цепей $N_s = 5$ и 10. Основным варьируемым параметром был номер функционального звена.

В модели с флуктуирующей длиной связи одно мономерное звено занимает восемь соседних ячеек на решетке моделирования. Длина связи r между двумя соседними мономерными единицами варьируется в области от 2 до $\sqrt{10}$ решеточных единиц. При моделировании цепи учитывалось условие исключенного объема, заключающееся в том, что узлы решетки, занятые одним мономерным звеном, оказываются исключенными для других звеньев.

В работе рассматривается случай, когда растворитель является хорошим для звеньев типа A, а качество растворителя для функциональных звеньев типа B изменяется. Таким образом, в дополнение к исключенному объему функциональные мономерные звенья взаимодействуют между собой с потенциалом притяжения

$$U(r_{ij}) = \begin{cases} -\varepsilon_f, & r_{ij} \le r^* \\ 0, & r_{ij} > r^*, \end{cases}$$

где r_{ij} – решеточное расстояние между двумя функциональными звеньями i и j боковых цепей, ε_f – энергетический параметр, измеряемый в единицах $k_Б T$, $k_Б$ – постоянная Больцмана, T – температура, $r^* = \sqrt{12}$.

Начальная конфигурация макромолекулы конструируется случайным образом с учетом условия, что мономерные звенья не должны перекрываться друг с другом.

Эволюция системы происходит согласно следующему стандартному алгоритму. Случайным образом выбирается звено и осуществляется пробный шаг в случайном направлении, соответствующий изменению одной из координат звена на единицу решетки. Делается проверка длины связей между соседними мономерными звеньями в новой конформации и условий исключенного объема. Если эти условия не нарушаются, то пробная конфигурация принимается с вероятностью перехода $P_{\alpha\beta} = \min(1, \omega_{\alpha\beta})$, $\omega_{\alpha\beta} = \exp[-(U_\alpha - U_\beta)/k_Б T]$, где U_α и U_β – энергии начальной и пробной конфигураций.

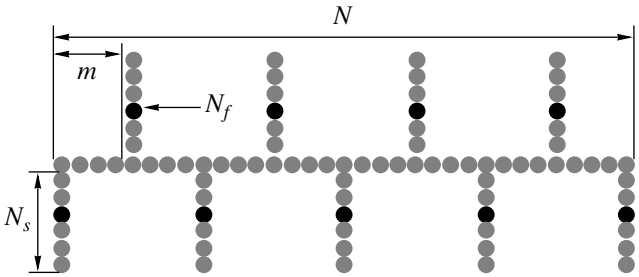


Рис. 1. Схематическое изображение структуры гребнеобразной макромолекулы с функциональными группами в боковых цепях. N – длина основной цепи, N_s – длина боковых цепей, m – число звеньев основной цепи между точками пришивки боковых цепей, N_f – номер функционального звена в боковых цепях.

Изменение конформации макромолекулы при увеличении энергии взаимодействия между функциональными группами боковых цепей исследовали от 3 до 5 раз. Каждое исследование стартовало с разной начальной конфигурации, созданной случайным образом. Количество шагов Монте-Карло, характеризующее время эволюции системы, зависело от энергии притяжения между функциональными группами. Вычисление и усреднение величин, описывающих систему, таких как расстояние между концами цепи, параметры формы и различные распределения, начинали через время, соответствующее 10^7–10^9 шагов Монте-Карло, и продолжали порядка 10^5–10^7 шагов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для корректного описания поведения макромолекулы с помощью компьютерного моделирования на начальном этапе исследовали, какое время необходимо системе для того, чтобы придти в состояние равновесия. Для этого вычисляли корреляционную функцию

$$C(k) = \frac{\frac{1}{n}\sum_{t=k}^{N-(k+1)} (x_t - \bar{x})(x_{t+k} - \bar{x})}{\frac{1}{n}\sum_{t=0}^{N-1} (x_t - \bar{x})^2},$$

где x_t – последовательность измерений.

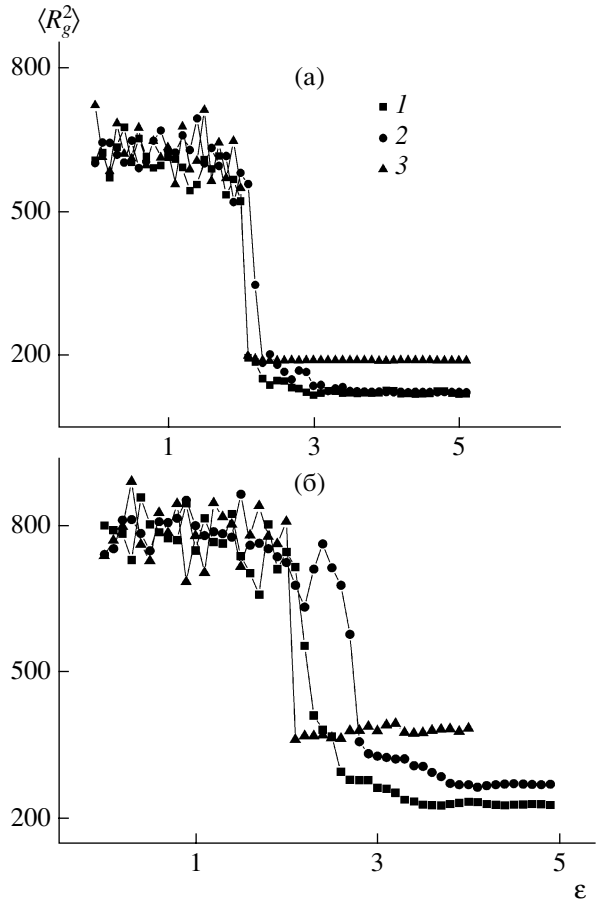


Рис. 2. Зависимости среднего квадрата радиуса инерции основной цепи от энергии притяжения между функциональными звеньями боковых цепей. а: $N_s = 5$, $N_f = 1$ (*1*), 2 (*2*) и 4 (*3*); б: $N_s = 10$, $N_f = 1$ (*1*), 5 (*2*) и 10 (*3*). $N = 64$, $m = 2$.

Время, необходимое для уравновешивания системы, меняется при изменении структурных параметров гребнеобразного полимера. Кроме этого, влияние на время релаксации оказывает величина энергии притяжения между функциональными звеньями боковых цепей.

Для макромолекулы с $N = 64$, $m = 2$ и длиной боковых цепей $N_s = 5$ время релаксации оказывается порядка 3×10^6 шагов Монте-Карло в случае, когда энергия притяжения между функциональными группами боковых цепей меньше критической энергии перехода клубок–глобула. В глобулярном состоянии время релаксации значительно увеличивается. Это происходит в результате уменьшения возможности перемещения звеньев из-за их большой концентрации в глобуле. Таким образом, количество шагов Монте-Карло, необходимое для уравновешивания системы, возрастает до величины порядка 10^7. Изменение номера функционального звена существенно не влияет на время релаксации для макромолекулы с параметрами $N = 64$, $m = 2$ и $N_s = 5$. При увеличении длины боковой цепи до 10 мономерных звеньев время релаксации также возрастает на небольшую величину и достигает значения $\sim 5 \times 10^6$. В глобулярном состоянии наблюдается рост числа шагов Монте-Карло до величины $\sim 2 \times 10^7$. Дальнейшие исследования опирались на результаты анализа корреляционной функции.

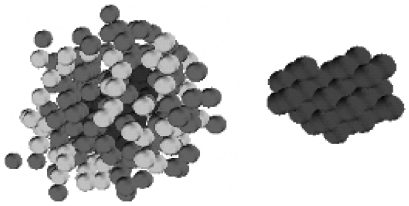
Для общего анализа влияния номера функционального звена и энергии его притяжения на размер и форму цепи в качестве функциональных выбирали первое звено, последнее звено и звено, находящееся посередине боковой цепи. Размер гребнеобразной макромолекулы характеризовали средним квадратом радиуса инерции основной цепи $\langle R_g^2 \rangle = N^{-2} \langle \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} (r_{ij})^2 \rangle$, где r_{ij} – расстояние между i-м и j-м звеньями основной цепи.

На рис. 2 представлены два графика, иллюстрирующие зависимость среднего квадрата радиуса инерции основной цепи от энергии притяжения между функциональными группами, для двух макромолекул с одинаковым числом звеньев в основной цепи $N = 64$, одинаковой плотностью пришивки боковых цепей $m = 2$, но с различным числом мономерных звеньев в боковых цепях: $N_s = 5$ (рис. 2а) и 10 (рис. 2б). На каждом графике показаны кривые $\langle R_g^2 \rangle (\varepsilon_f)$, соответствующие трем различным случаям расположения функциональных групп в боковых цепях $N_f = 1, 2, 4$ (для $N_s = 5$) и $N_f = 1, 5, 10$ (для $N_s = 10$).

При малых значениях энергии притяжения ε_f цепь находится в набухшем состоянии, и ее размер не зависит от значения N_f. Наличие исключенного объема боковых цепей приводит к тому, что радиус инерции у макромолекулы с $N_s = 10$ несколько больше, чем у молекулы с $N_s = 5$.

При увеличении энергии притяжения между функциональными группами происходит коллапс цепи в узком интервале изменения ε_f. При этом образуется глобула сложной структуры. Как показывает анализ, она состоит из ядра, сформированного функциональными звеньями боковых цепей, а также опушки из звеньев основной цепи и непритягивающихся звеньев боковых цепей. Од-

на из конформаций макромолекулы в глобулярном состоянии ($N = 64$, $m = 2$, $N_s = 5$, $N_f = 2$) представлена ниже. Черным цветом отмечены притягивающиеся звенья, светло-серым и темно-серым – звенья основной и боковых цепей соответственно.



Влияние номера функциональной группы на размер основной цепи наблюдается в области перехода клубок–глобула и в глобулярном состоянии макромолекулы. Первыми коллапсируют макромолекулы с концевыми ассоциирующими группами, причем значение ε в точке перехода не зависит от длины боковых цепей.

Коллапс гребнеобразного полимера с функциональной группой, находящейся посередине боковой цепи, наиболее затруднен. Он происходит при бóльших значениях энергии ε_f, чем для макромолекул с номерами функциональных групп $N_f = 1$, $N_f = 4$ для $N_s = 5$ и $N_f = 1$, $N_f = 10$ для $N_s = 10$. Притягивающиеся звенья боковых цепей стремятся сформировать плотную глобулу, но возможность перемещения и сближения функциональных групп ограничивается присутствием звеньев боковых цепей, связанных основной цепью. Исключенный объем звеньев основной цепи и соседних с притягивающимися группами звеньев боковых цепей усложняет объединение функциональных звеньев в глобулу. При этом плотная упаковка звеньев основной и боковых цепей, образующаяся в случае, когда притягивающиеся звенья находятся посередине боковых цепей, мешает соединению ассоциирующих звеньев. Поэтому для такой макромолекулы сколлапсированное состояние менее выгодно, и переход смещается в область больших ε_f. Как показывает рис. 2, при длине боковых цепей $N_s = 10$ смещение перехода более значительное, чем в случае $N_s = 5$. Такой результат наблюдается благодаря возрастанию количества звеньев боковой цепи, находящихся между точками пришивки к основной цепи и функциональной группой, которые препятствуют объединению ассоциирующих звеньев. При этом расстояние от основной цепи еще недостаточно, чтобы не чувствовалась связанность боковых цепей основной цепью.

В глобулярном состоянии радиус инерции основной цепи существенно зависит от номера функциональной группы. Для системы с функциональной группой, находящейся на конце боковой цепи, среднеквадратичный радиус инерции оказывается значительно больше, чем для случаев, когда ассоциирующая группа находится в начале цепи или посередине (рис. 2).

Для объяснения причины этого различия мы рассмотрели, как изменяются структура и форма глобулярного состояния. Для исследования структуры глобулы были вычислены распределения звеньев разного типа в объеме, занимаемом макромолекулой: $\rho_i(r) = N_{ir}/N_i$, где N_{ir} – количество звеньев типа i (тип i определяет тип звена: b – звенья основной цепи, s – непритягивающиеся звенья боковых цепей, f – функциональные группы в боковых цепях), находящихся на расстоянии r от центра масс макромолекулы, N_i – общее количество звеньев типа i.

Зависимости $\rho_i(r)$, иллюстрирующие распределения в объеме звеньев основной цепи, непритягивающихся звеньев боковых цепей и функциональных групп для макромолекулы с длиной боковых цепей $N_s = 5$, представлены на рис. 3. Видно, что при варьировании номера функционального звена изменяется структура опушки, в то время как строение ядра остается постоянным. Когда мы рассматриваем в качестве функционального звено, расположенное посередине цепи, т.е. $N_f = 2$, звенья основной и боковых цепей равномерно формируют опушку ядра. В случае, когда функциональное звено – последнее, ситуация меняется; опушка делится на две части: внутреннюю, которая находится непосредственно вокруг ядра, образуют звенья боковых цепей, а внешнюю часть формируют звенья основной цепи. Интересно отметить, что, несмотря на то, что непритягивающиеся звенья боковых цепей и звенья основной цепи соответствуют одному типу звеньев (A), в глобулярном состоянии происходит их разделение. Это явление наблюдается благодаря сложному строению гребнеобразного полимера ($N_f = 4$). Различие в пространственном расположении звеньев основной и боковых цепей относительно притягивающихся функциональных групп схематически показано ниже. Внешняя сфера

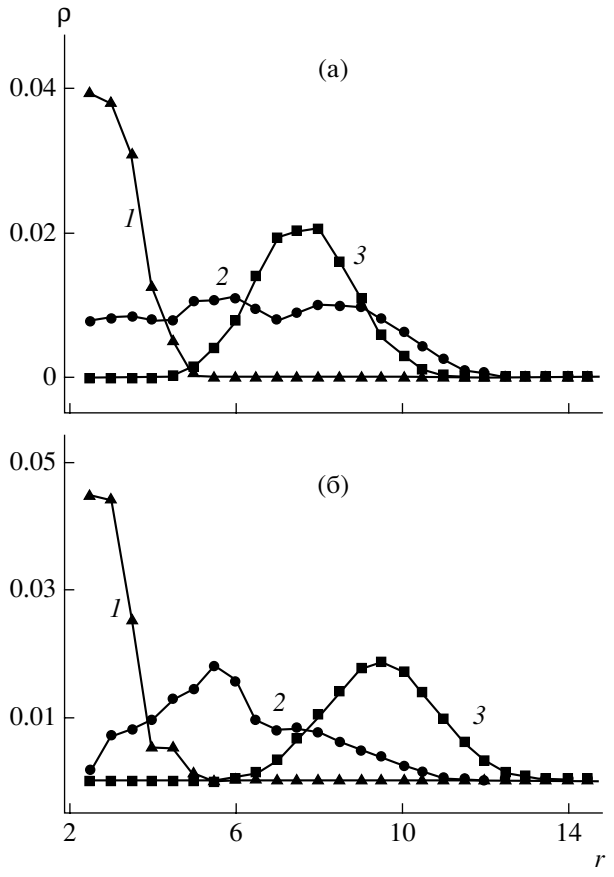
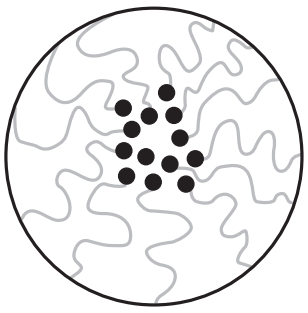


Рис. 3. Распределение звеньев различного типа в зависимости от расстояния от центра масс макромолекулы при $N_f = 2$ (а) и 4 (б). *1* – функциональные звенья, *2* – непритягивающиеся звенья боковых цепей, *3* – звенья основной цепи. $N = 64$, $m = 2$, $N_s = 5$.

черного цвета – основная цепь, серым цветом обозначены непритягивающиеся звенья боковых цепей, черные сферы в центре – функциональные группы, находящиеся на конце боковых цепей.



Подобное распределение звеньев различного типа в глобуле макромолекулы с функциональной группой, находящейся на конце боковой цепи, приводит к увеличению среднеквадратичного

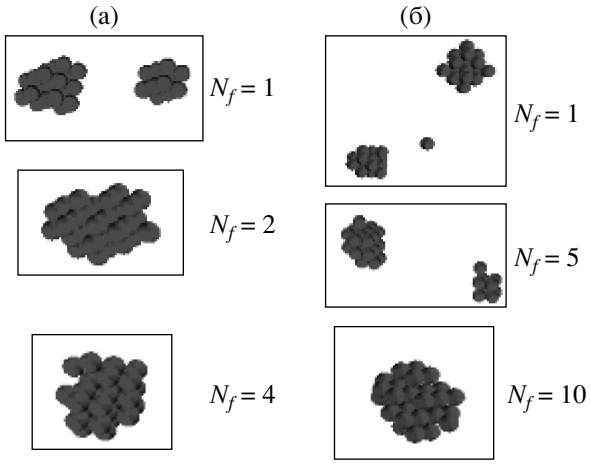


Рис. 4. Визуальное изображение типичного ядра глобулы при $N_s = 5$, $N_f = 1, 2, 4$ (а) и $N_s = 10$, $N_f = 1, 5, 10$ (б). $N = 64$, $m = 2$.

радиуса инерции основной цепи по сравнению со случаями, когда ассоциирующая группа расположена в начале или посередине цепи (рис. 2). Таким образом, место расположения притягивающихся групп существенно влияет на строение и размер глобулы гребнеобразного полимера. При этом из рис. 2 следует, что для макромолекулы с $N_s = 5$ размер основной цепи в глобулярном состоянии в случаях $N_f = 1$ и 2 практически одинаковый, а для полимера с $N_s = 10$ радиусы инерции основной цепи в глобулярном состоянии при $N_f = 1$ и 5 существенно различаются.

Для детального исследования строения ядра глобулы были вычислены параметры формы и радиус инерции структуры, образованной функциональными звеньями, а также проанализирован внешний вид ядра глобулы (рис. 4).

Анализ внешнего вида ядра глобулы показывает, что помимо изменения размеров ядра глобулы, состоящей из функциональных звеньев, происходит изменение его формы. Когда мы рассматриваем в качестве функционального звена последнее, мы наблюдаем глобулу, форма которой близка к сферической как для $N_s = 5$, так и для $N_s = 10$. В случае функционального звена с номером $N_f = 1$ наблюдается глобулярное состояние, ядро которого образовано двумя глобулами-бусинами. Бусины в свою очередь состоят из плотно упакованных притягивающихся функциональных звеньев. Разделение ядра на две части, по-видимому, связано с большой плотностью пришивки бо-

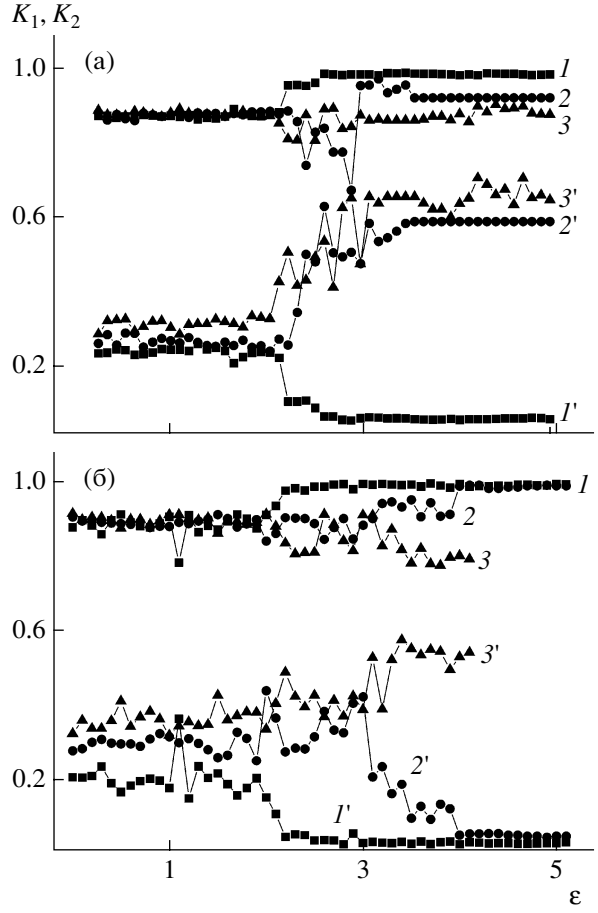


Рис. 5. Изменение параметров формы глобулы (для звеньев основной цепи) при увеличении энергии притяжения между функциональными группами в боковых цепях. а: $N_s = 5$, $N_f = 1$ (*1*), 2 (*2*) и 4 (*3*); б: $N_s = 10$, $N_f = 1$ (*1*), 5 (*2*) и 10 (*3*). $N = 64$, $m = 2$. Кривые *1–3* соответствуют параметру K_2, *1'–3'* – параметру K_1.

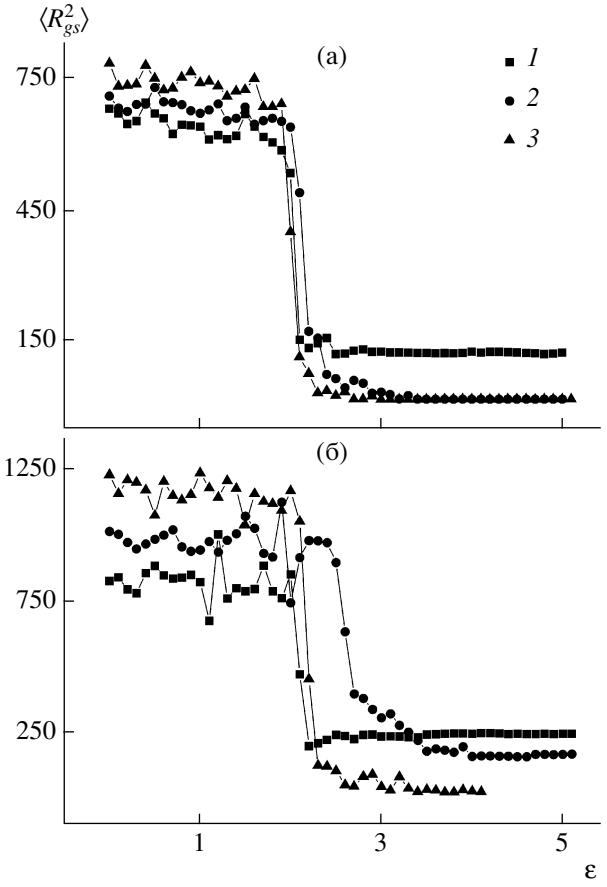


Рис. 6. Изменение размера структуры, образованной функциональными группами, при увеличении энергии притяжения. а: $N_s = 5$, $N_f = 1$ (*1*), 2 (*2*) и 4 (*3*); б: $N_s = 10$, $N_f = 1$ (*1*), 5 (*2*) и 10 (*3*). $N = 64$, $m = 2$.

ковых цепей. Притягивающиеся звенья связаны между собой основной цепью, и наличие исключенного объема у ее звеньев препятствует их объединению. Рисунок 4 показывает также, что в отличие от случая $N_s = 5$ при $N_s = 10$ ядро глобулы делится на две части не только, когда в качестве функционального выбирается первое звено, но и когда притягивающиеся группы расположены посередине боковых цепей.

Рассмотрим поведение параметров формы глобулы во всех трех случаях: когда функциональная группа находится в начале боковой цепи, в конце и посередине для макромолекул с $N_s = 5$ и $N_s = 10$.

На рис. 5 представлены параметры формы глобулы, образованной функциональными группами, в зависимости от энергии притяжения ε_f. Параметры формы вычисляются следующим образом: $K_1 = \dfrac{L_2 + L_3}{L_1 + L_2}$, $K_2 = \dfrac{L_1 + L_3}{L_1 + L_2}$, где L_1, L_2, L_3 – диагональные элементы тензора инерции. Известны значения параметров формы, характеризующие такие фигуры, как стержень $K_1 = 0$, $K_2 = 1$, сфера $K_1 = 1$, $K_2 = 1$ и диск $K_1 = 1/2$, $K_2 = 1/2$.

Характер поведения параметров формы подтверждает выводы, сделанные при анализе внешнего вида ядра глобулы. Для систем с $N_f = 1$ значения параметров формы близки к величинам, соответствующим стержнеобразным конформациям. Визуальное исследование показывает, что глобулярное ядро из функциональных звеньев в этом

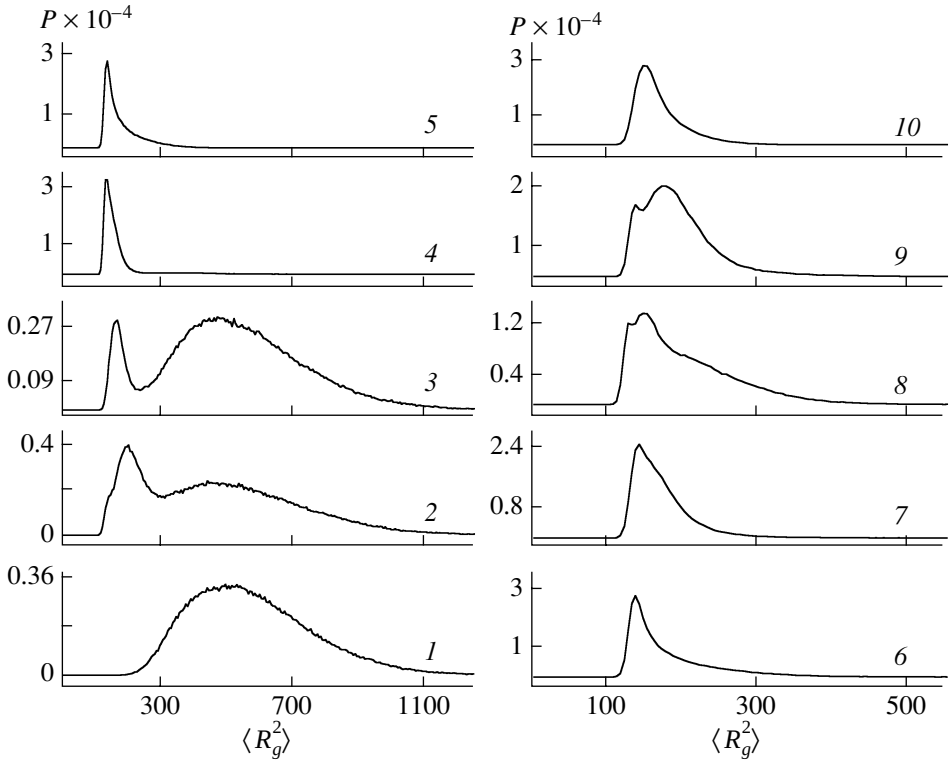


Рис. 7. Распределения по размеру основной цепи для разных значений энергии вблизи точки перехода. $\varepsilon_f = 2.03$ (*1*), 2.09 (*2*), 2.10 (*3*), 2.14 (*4*), 2.18 (*5*), 2.19 (*6*), 2.22 (*7*), 2.26 (*8*), 2.30 (*9*) и 2.31 (*10*). $N = 64$, $m = 2$, $N_s = 5$, $N_f = 2$.

случае состоит из двух бусинок и представляет собой гантелеобразную конформацию. Такую же конформацию принимает макромолекула с $N_s = 10$, когда ассоциирующие группы находятся в центре боковых цепей, однако переход к ней происходит при больших значениях энергии притяжения. Вблизи перехода клубок–глобула для цепи с $N_f = 5$ помимо двух бусинок в глобулярном состоянии присутствуют отдельные функциональные звенья, объединение которых осложняется из-за присутствия звеньев боковых цепей, связанных основной цепью.

Исследование поведения параметров формы глобул с ассоциирующими группами на концах боковых цепей позволяет сделать вывод о том, что форма ядра глобулярного состояния близка к сферической как для макромолекулы с $N_s = 5$, так и для полимера с $N_s = 10$. Значения параметров формы для $N_s = 5$, $N_f = 2$ в глобулярном состоянии также близки к единице (что соответствует сферической конфигурации), но величина параметра K_2 меньше; это свидетельствует о том, что глобула в данном случае оказывается более вытянутой.

Зависимость размера ядра глобулы (рис. 6) от энергии притяжения функциональных групп показывает, что наименьшим размером обладают глобулы с номером функционального звена $N_f = 4$ ($N_s = 5$) и $N_f = 10$ ($N_s = 10$), т.е. макромолекулы, глобулы которых образуют одиночное ядро. Наибольший размер имеют макромолекулы с номером функциональной группы $N_f = 1$ ($N_s = 5$, $N_s = 10$) и 5 ($N_s = 10$). Это происходит благодаря тому, что здесь ядро глобулы состоит из двух глобул-бусинок и имеет форму гантели.

Итак, в результате перехода клубок–глобула при некоторых значениях структурных параметров образуются глобулы с несколькими бусинками. Кроме этого при повторном исследовании наблюдались глобулы различной формы для одних и тех же структурных параметров. Чтобы более подробно исследовать данное явление, детально изучен процесс перехода, а также вычислены распределения размера основной цепи для разных значений энергии вблизи точки перехода (рис. 7).

Видно, что функция распределения имеет два максимума в области значений энергии притяже-

ния между функциональными звеньями $\varepsilon_f = 2.09–2.10$. Эти максимумы соответствуют набухшему и сколлапсированному состояниям основной цепи полимера. Согласно общему определению, наличие двух состояний в области перехода свидетельствует о том, что переход клубок–глобула происходит путем фазового перехода первого рода. Интересно, что при дальнейшем увеличении ε мы опять попадаем в область, в которой на функции распределения появляется второй максимум. По-видимому, такое поведение функции распределения связано с происходящими перестройками глобулярного состояния или с возможностью образования замороженных структур для использованной решеточной модели.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суммируем теперь полученные результаты. Наше исследование посвящено гребнеобразной макромолекуле с притягивающимися звеньями в боковых цепях. Представлены зависимости размера и параметров формы макромолекулы от структурных параметров полимера и энергии ε_f притяжения между функциональными группами боковых цепей. Для всех остальных звеньев (непритягивающихся звеньев боковых цепей и звеньев основной цепи) растворитель рассматривался как хороший.

При увеличении значения параметра ε_f наблюдается переход клубок–глобула. Коллапс сопровождается сегрегацией звеньев различного типа, в результате формируется глобулярное состояние сложной структуры, состоящей из двух частей. Ядро представляет собой плотно упакованные ассоциирующие звенья боковых цепей, в то время как опушку формируют перемешанные непритягивающиеся звенья боковых и основной цепи. Исследования показывают, что в зависимости от расположения функциональной группы в боковой цепи изменяется строение опушки: звенья основной цепи и непритягивающиеся звенья боковых цепей либо перемешаны равномерно ($N_f = 2$), либо опушка делится на две части ($N_f = 1$, $N_f = 4$). В системе с $N_f = 1$ внутреннюю часть опушки составляют звенья основной цепи, а внешнюю – непритягивающиеся звенья боковых цепей. В случае, когда $N_f = 4$, ситуация обратная: звенья боковых цепей формируют внутреннюю, а звенья основной цепи – внешнюю часть опушки. Помимо этого номер функциональной группы влияет на форму и размер ядра глобулы, которое образуют функциональные звенья боковых цепей. В зависимости от номера ассоциирующей группы наблюдаются одиночная глобула (для макромолекулы с функциональной группой в конце боковой цепи), глобула, состоящая из двух глобул-бусинок (для цепи с притягивающейся группой в начале цепи, а также для гребнеобразного полимера с длиной боковых цепей $N_s = 10$ и ассоциирующей группой посередине боковой цепи) и вытянутая одиночная глобула (при коллапсе цепи с $N_s = 5$ и $N_f = 2$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бирштейн Т.М., Борисов О.В., Жулина Е.Б., Хохлов А.Р., Юрасов Т.А.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1169.
2. *Fredrickson G.M.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 11. P. 2825.
3. *Feuz L., Leermakers F.A.M., Textor M., Borisov O.V.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 21. P. 8891.
4. *Wintermantel M., Schmidt M., Tsukahara Y., Kajiwara K., Kohjiya S.* // Macromol. Rapid Commun. 1994. V. 15. P. 279.
5. *Wintermantel M., Gerle M., Fischer K., Schmidt M., Wataoka I., Urakawa H., Kajiwara K., Tsukahara Y.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 3. P. 978.
6. *Sheiko S.S., Gerle M., Fischer K., Schmidt M., Moller M.* // Langmuir. 1997. V. 13. № 20. P. 5368.
7. *Rouault Y., Borisov O.V.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 7. P. 2605.
8. *Khalatur P.G., Shirvanyanz D.G., Starovoitova N.Yu., Khokhlov A.R.* // Macromol. Theory Simul. 2000. V. 9. № 3. P. 141.
9. *Saariaho M., Ikkala O., Szleifer I., Erukhimovich I., Ten Brinke G.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 8. P. 3267.
10. *Saariaho M., Subbotin A., Szleifer I., Ikkala O., Ten Brinke G.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 13. P. 4439.
11. *Saariaho M., Ikkala O., Ten Brinke G.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 2. P. 1180.

12. *Rouault Y.* // Macromol. Theory Simul. 1998. V. 7. № 3. P. 359.

13. *Vasilevskaya V.V., Klochkov A.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R., Ten Brinke G.* // Macromol. Theory Simul. 2001. V. 10. № 4. P. 389.

14. *Kramarenko E.Yu., Pevnaya O.S., Khokhlov A.R.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. № 8. P. 84902.

15. *Vasilevskaya V.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 26. P. 10103.

16. *Vasilevskaya V.V., Klochkov A.A., Lazutin A.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 14. P. 5444.

17. *Stepanyan R., Subbotin A., Ten Brinke G.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 14. P. 5640.

18. *De Jong J., Ten Brinke G.* // Macromol. Theory Simul. 2004. V. 13. № 4. P. 318.

19. *Shirvanyanz D.G., Pavlov A.S., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. № 24. P. 11069.

20. *Gallyamov M.O., Starodubtsev S.G., Khokhlov A.R.* // Macromol. Rapid Commun. 2006. V. 27. № 13. P. 1048.

Comb Macromolecules with Attracting Functional Groups in Side Chains

O. S. Pevnaya, E. Yu. Kramarenko, and A. R. Khokhlov

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

Abstract—The conformational behavior of a single comb-shaped macromolecule with associating groups in side chains was studied by means of Monte Carlo simulation. The side chains contain two types of units, type A representing nonfunctional units (main chain units are also classified with type A) and type B representing functional (attracting units). As a result of an increase in attraction energy between associating groups, the transition of the macromolecule from coil to the globule state takes place. The coil–globule transition is accompanied by segregation of unlike units; as a result, the globule has a complex structure: the core of the globule is formed by attracting groups of side chains, and the envelope is formed from soluble units of both main and side chains. The dependence of the size and shape of the macromolecule on its structural parameters, such as the length of main and side chains and the graft density of side chains, and on the position of the functional groups in side chains was examined. Along with the single globule, conformations in which the attracting units of side chains formed several bead globules were observed.

Высокомолекулярные соединения
Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 11, с. 1999–2003

УДК 541.64:547.39

ГИДРОГЕЛИ СОПОЛИМЕРОВ β-ВИНИЛОКСИЭТИЛАМИДА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

© 2007 г. М. Ж. Буркеев, Е. М. Тажбаев, А. Т. Кажмуратова, Л. М. Сугралина, Л. Ж. Жапарова

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова
100028 Караганда, ул. Университетская, 28

Поступила в редакцию 09.11.2006 г.
Принята в печать 04.07.2007 г.

Изучено влияние внешних факторов на поведение гидрогелей на основе сополимеров β-винилоксиэтиламида акриловой кислоты с акриловой и метакриловой кислотами. Экспериментально установлена чувствительность гидрогелей к изменению pH среды, концентрации низкомолекулярных солей и качеству растворителей.

Гидрогели представляют безусловный интерес для создания синтетических мембран с высокоизбирательной пропускающей способностью, ионообменных композиций, сорбентов благодаря гидрофильности, способности к набуханию в воде и водных средах, а также коллапсу, чувствительности к изменению внешних условий (pH среды, ионной силы раствора, температуры и т.д.). Некоторые уникальные свойства "умных" [1] полимеров позволяют использовать их в процессах обезвоживания суспензий и концентрирования белковых растворов, для выделения и очистки белков, для создания обратимо растворимых биокатализаторов, в качестве сенсорных систем и т.п. [2].

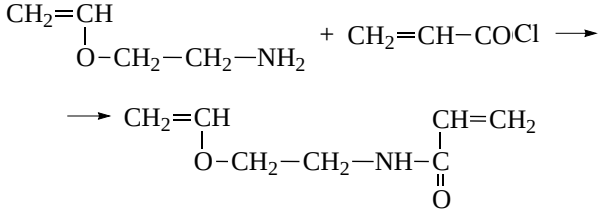
В литературе имеется обширный материал по исследованию поведения полимерных гидрогелей (гидрофильных полимерных сеток) различной химической структуры и состава. Наиболее изученными являются полимеры на основе ненасыщенных карбоновых кислот, сшитые добавкой низкомолекулярных агентов [3].

E-mail: tazhbaev@mail.ru (Тажбаев Еркеблан Муратович).

В настоящей работе представлены данные по исследованию физико-химических свойств полимеров, полученных сополимеризацией акриловой (**АК**) и метакриловой кислот (**МАК**) с новым дивиниловым мономером – β-винилоксиэтиламидом акриловой кислоты (**β-ВОЭА АК**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

β-Винилоксиэтиламид акриловой кислоты синтезировали конденсацией моновинилового эфира моноэтаноламина с хлорангидридом акриловой кислоты [4] по следующей схеме:



Выход 82%, $T_{кип}$ = 363 K/2 мм рт. ст., d_4^{20} = = 1.0824, n_D^{20} = 1.4786. Продукт идентифицировали данными ИК-спектроскопии и элементного анализа. Сополимеры β-ВОЭА АК с АК и МАК

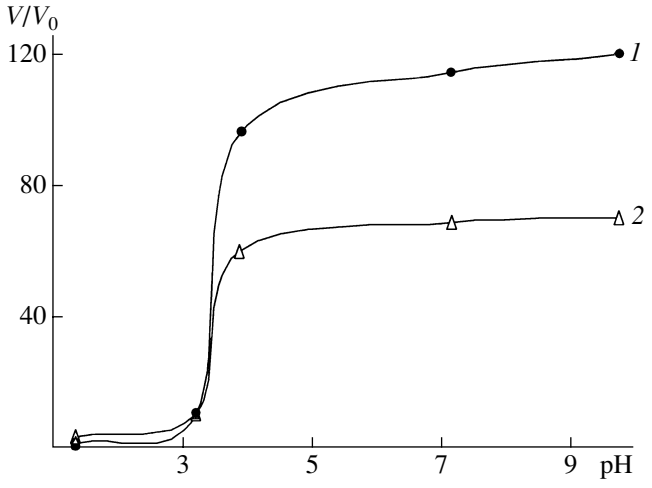


Рис. 1. Влияние pH среды на размер полимерных гидрогелей на основе сополимеров β-ВОЭА АК с МАК (*1*) и АК (*2*). [β-ВОЭА АК] = = 13.2 (*1*) и 9.8 мол. % (*2*).

получали радикальной сополимеризацией мономеров в массе в присутствии ДАК. Степень конверсии при получении сетчатых полимеров 80%. Содержание звеньев β-ВОЭА АК определяли элементным анализом и ИК-спектроскопией; оно составляло 7.1–16.8 мол. % для сополимеров с акриловой кислотой и 13.2–23.8 мол. % для сополимеров с метакриловой кислотой.

Образцы гелей отмывали в дистиллированной воде в течение 7 суток. О параметрах геля судили по значениям объема его образцов после синтеза V_0 и при достижении равновесного набухания V. Значения V_0 и V определяли с помощью катетометра КМ-8, коэффициент набухания $K_н$ полимеров находили гравиметрическим методом как массу воды, приходящуюся на единицу массы сухого геля, по формуле

$$K_н = (m - m_0)/m_0,$$

где m – масса набухшего геля (г), m_0 – масса сухого полимера (г).

Значения pH среды задавали с помощью буферных растворов и измеряли на pH-метре ЭВ-74, используя стеклянный электрод в качестве измерительного. Массу сухого образца определяли после высушивания полимера в вакууме до постоянной массы. Состав растворителя внутри и вне геля находили по показателю преломления на основании калибровочной кривой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами показано, что сополимеры β-ВОЭА АК с N-винилпирролидоном [5] обладают амфотерными свойствами, связанными с гидролизом боковых групп. Представлялось интересным исследовать свойства сополимеров β-ВОЭА АК с ненасыщенными карбоновыми кислотами.

В настоящей работе рассмотрено влияние внешних факторов на поведение гидрогелей на основе сополимеров β-ВОЭА АК с АК и МАК. На рис. 1 показано влияние pH среды на набухающую способность гидрогелей сополимеров β-ВОЭА АК с МАК и АК. Набухание гелей ПАК и ПМАК при изменении pH среды исследовано О.Е. Филипповой с соавторами [6]. Сопоставление кривых набухания демонстрирует возможность перехода гелей из набухшего состояния в сколлапсированное в более узком интервале изменения pH для исследуемой системы (3.2–3.8). В то же время наблюдается понижение сорбционной емкости геля по отношению к воде, что может быть обусловлено большим содержанием сшивающего агента в сополимерах β-ВОЭА АК с АК и МАК. При приблизительно равном содержании сшивающего агента большей набухающей способностью обладает гель сополимеров с МАК. Подобный эффект обнаружен и другими исследователями [7].

Одной из наиболее вероятных причин этого может быть более плотная структура сополимера на основе β-ВОЭА АК с АК, несмотря на более низкое содержание в последнем доли звеньев сшивающего агента.

В последнее время возрос интерес исследователей к вопросу взаимодействия сшитых полимеров с низкомолекулярными соединениями. На рис. 2 представлены кривые зависимости степени набухания сетки гелей на основе β-ВОЭА АК с АК и МАК разного мольного состава от логарифма концентрации добавленного низкомолекулярного электролита – NaCl. Кривые имеют вид, характерный для полиэлектролитных гелей, звенья которых несут заряды одного знака и, исходя из состава, относятся к классу анионных сеток.

Переход гидрогелей из набухшего состояния в сколлапсированное характеризуется дискретностью, при этом для сополимеров, содержащих

звенья МАК, такой процесс наблюдается при меньшей концентрации низкомолекулярной соли. Возрастание количества карбоксильных групп в изучаемом ряду увеличивает чувствительность к добавкам низкомолекулярной соли, тогда как повышение доли звеньев β-ВОЭА АК, выполняющего роль сшивающего агента, приводит к росту плотности полимерной сетки и, как следствие, понижает сорбционную емкость геля.

Многочисленные работы [8–10], посвященные изучению влияния качества растворителя на поведение гелей, свидетельствуют о немаловажной роли смешанных растворителей для теории и практики гидрогелей. Как известно, присутствие определенных веществ приводит к объемно-фазовым переходам гидрогелей, сопровождающимися резким уменьшением удельного объема макромолекулы. Наличие "плохого растворителя" является необходимым условием наступления критических явлений в полимерной сетке. Основоположником теории подобных процессов является Flory [11].

Для внесения дополнительных данных к уже имеющимся работам в этом направлении нами исследовано влияние состава бинарной смеси растворителей на объемные характеристики гелей на основе сополимеров β-ВОЭА АК с АК и МАК. В качестве модельных систем выбраны следующие смеси растворителей: вода–этанол, вода–ДМФА, вода–ДМСО, вода–ацетон и вода–диоксан. Содержание осадителя в смеси варьировалось от 0 до 1 об. долей.

Кривая зависимости коэффициента набухания от доли органического растворителя n_0, представленная на рис. 3а, демонстрирует поведение, типичное для полимерных сеток с заряженными субцепями. При этом следует отметить, что природа органического растворителя влияет на ход кривых зависимости. Замена ДМСО и ДМФА ацетоном и диоксаном приводит к смещению перехода из набухшего в сколлапсированное в сторону меньшей концентрации органических растворителей, что, по-видимому, связано с уменьшением диэлектрической проницаемости осадителя.

В описанном выше эксперименте состав растворителя характеризовали объемной долей осадителя, рассчитанного в предположении об аддитивности объемов при смешении. Растворители

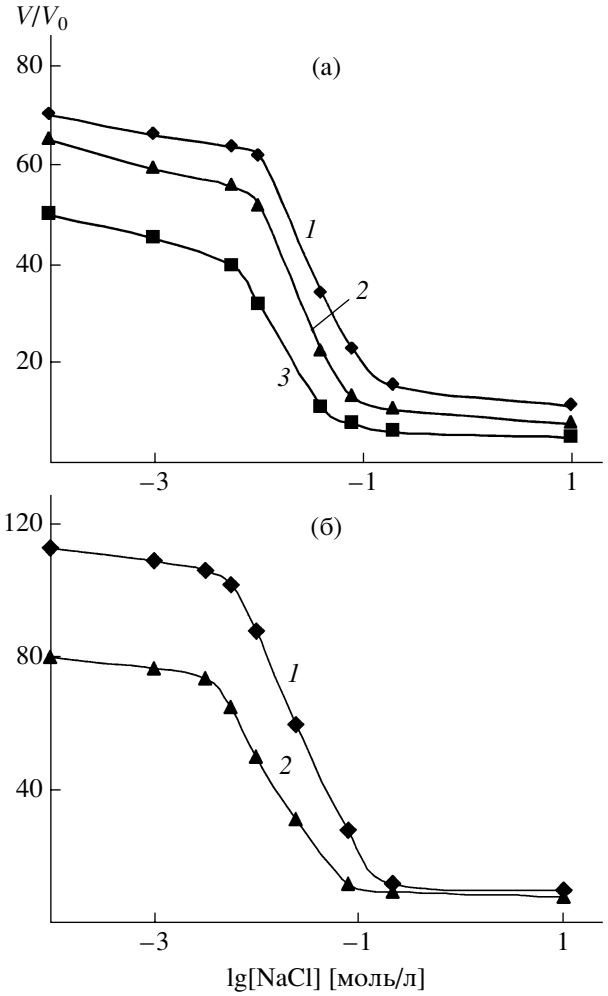


Рис. 2. Зависимость набухания гидрогелей на основе сополимеров β-ВОЭА АК с АК (а) и МАК (б) от концентрации NaCl. а: [β-ВОЭА АК] = 7.1 (*1*), 9.8 (*2*) и 16.8 мол. % (*3*); б: [β-ВОЭА АК] = 13.2 (*1*) и 23.8 мол. % (*2*).

меняли в течение 3–4 недель несколько раз до достижения равновесия между гелем и средой, аналогично работе [7]. Проведение эксперимента в таких условиях представляло интерес с практической точки зрения. С позиции классической физической химии поведение полимера в растворе будет зависеть от его состояния перед погружением в среду. В случае помещения сухого образца полимера в смесь водно-органических растворителей наблюдается картина, несколько отличная от той, что изображена на рис. 3а, когда набухший образец был помещен в водно-органическую смесь. Как видно из рис. 3б, при погружении сухого образца полимера в водно-органическую смесь уже при минимальной доле органического растворителя гидрогель подвергается контракции, и

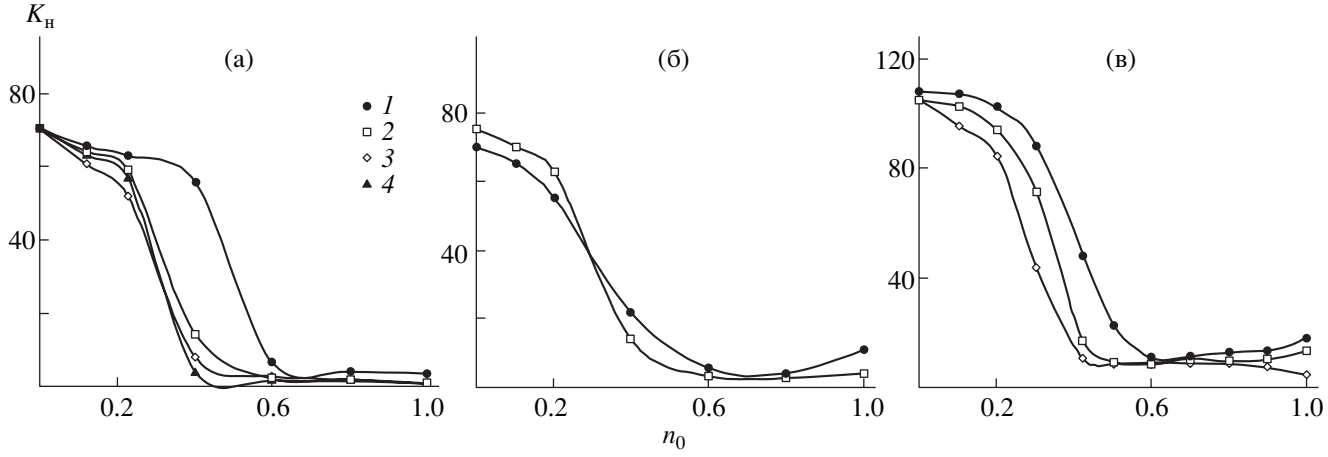


Рис. 3. Влияние объемной доли органического растворителя n_0 на набухание гидрогелей на основе сополимеров β-ВОЭА АК с АК (а, б) и МАК (в). [β-ВОЭА АК] = 9.8 (а, б) и 13.2 мол. % (в). а: *1* – вода–ДМФА, *2* – вода–ДМСО, *3* – вода–диоксан, *4* – вода–ацетон; б: *1* – сухой образец, *2* – образец, набухший в воде и смеси ДМФА–вода; в: *1* – вода–ДМФА, *2* – вода–этанол, *3* – вода–ацетон.

процесс носит непрерывный характер. Различия кривых набухания гелей в водно-органических смесях при разных исходных состояниях гелей Филиппова с соавторами [10] объясняют образованием неравновесных структур. Различия в поведении сухого и набухшего образцов полимера также могут быть объяснены процессами сольватации полимеров в геле. Так, при набухании полимеров часть растворителя прочно удерживается макромолекулами в виде сольватного слоя, что обеспечивает относительную стабильность гидрогелей при увеличении концентрации органического растворителя до определенного критического значения.

При погружении сухого образца полимера в водно-органическую смесь уже при содержании органических растворителей более 0.2 об. доли сополимер набухает значительно меньше, чем в воде. По-видимому, для начальной контракции набухших в воде образцов требуется больше осадителя, чем для антагонистического действия на сухой образец.

При содержании органического растворителя порядка 0.6 об. доли гидрогель наименее сколлапсирован. В смеси вода–ДМФА при $n_0 > 0.6$ об. доли коэффициент набухания сополимера β-ВОЭА АК с АК ниже, чем в чистых растворителях.

Отклонение от аддитивности действия смеси растворителей можно объяснить, исходя из термодинамического качества растворителя. Так, если параметры взаимодействия парных компонентов воды и ДМФА меньше, чем между растворителем и полимером, то полимер вытесняется из раствора, в результате чего происходит компактизация развернутых макроцепей [11].

В продолжение этих работ исследовали поведение в водно-органических растворителях сополимеров β-ВОЭА АК с МАК. Из представленных на рис. 3в данных видно, что добавление органических растворителей также оказывает антагонистическое действие на набухший в воде сополимер β-ВОЭА АК с МАК. При этом объем гидрогелей при переходе к органическим растворителям сокращается более чем в 10 раз. Особенно восприимчивость гидрогелей к качеству растворителя растет в интервале 0.2–0.6 об. долей в зависимости от природы растворителя.

Чем больше значения параметров, определяющих полярность растворителей, тем лучше в них набухают полимеры. Диэлектрическая проницаемость растворителей уменьшается в ряду H_2O–ДМФА–этанол–ацетон. В этом же направлении изменяется и набухающая способность полимеров. Сополимер β-ВОЭА АК с МАК способен сорбировать значительно больше как воды, так и органических растворителей по сравнению с сополимером АК, что, по-видимому, обусловлено более рыхлой структурой исследуемого сополимера вследствие меньшей степени сшивки. Кроме того, метакриловая кислота имеет большее сродн-

ство к органической среде по сравнению с акриловой кислотой.

Таким образом, состав и природа сомономеров и содержание сшивающего агента оказывают значительное влияние на pH-чувствительность гидрогелей, что является немаловажным фактором при поиске перспективных и эффективных областей практического применения синтезированных полимеров. Исходя из полученных экспериментальных данных по влиянию концентрации неорганических солей и органических растворителей, можно резюмировать, что взаимодействие низкомолекулярных субстратов с полимерными сетками носит сложный характер и зависит от внешних условий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Галаев И.Ю.* // Успехи химии. 1995. Т. 65. № 5. С. 505.
2. *Филиппова О.Е.* // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 12. С. 2328.
3. *Бектуров Е.А., Бимендина Л.А., Мамытбеков Г.К.* Комплексы водорастворимых полимеров и гидрогелей. Монография. Алматы: Науч.-изд. центр "Ғылым", 2002.
4. *Буркеев М.Ж., Шайхутдинов Е.М., Логвиненко О.В., Ольховик С.В., Курманалиев О.Ш.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 4. С. 107.
5. *Жакупбекова Э.Ж., Тажбаев Е.М., Буркеев М.Ж., Курманалиев О.Ш.* // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 4. С. 684.
6. *Philippova O.E., Hourdet D., Audebert R., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 8278.
7. *Сафронов А.П., Тагер А.А., Королева Е.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 5. С. 900.
8. *Katayama S., Kazama S., Yoshioka H.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 5. P. 2023.
9. *Тарасов А.И., Афанасьев А.М., Власова М.А., Новожилов В.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 6. С. 4.
10. *Philippova O.E., Pieper T.G., Sitnikova N.L., Khokhlov A.R., Starodoubtsev S.G., Kilian H.G.* // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 3925.
11. *Erman B., Flory P.J.* // Macromolecules. 1986. V. 19. P. 2342.

Hydrogels of Copolymers of β-Vinyloxyethyl Acrylamide with Unsaturated Carboxylic Acids

M. Zh. Burkeev, E. M. Tazhbaev, A. T. Kazhmuratova, L. M. Sugralina, and L. Zh. Zhaparova

Karaganda State University,
ul. Universitetskaya 28, Karaganda, 100028 Kazakhstan
e-mail: tazhbaev@mail.ru

Abstract—The effect of external factors on the behavior of hydrogels based on copolymers of β-vinyloxyethyl acrylamide with acrylic and methacrylic acids was studied. The response of hydrogels to changes in the pH of medium, the concentration of low-molecular-mass salts, and solvent quality was experimentally shown.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 11, с. 2004–2009

УДК 541.64:542.954:547.422

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ ИЗ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2-ПРОПАНДИОЛА

© 2007 г. У. К. Стирна, И. В. Севастьянова, В. А. Якушин, Д. М. Вилсоне

Латвийский государственный институт химии древесины
LV-1006 Латвия, Рига, ул. Дзербенес, 27

Поступила в редакцию 26.12.2006 г.
Принята в печать 28.03.2007 г.

Одностадийным способом синтезированы гребнеобразные сегментированные ПУ из простых эфиров с использованием в качестве удлинителей цепи глицеромоностеарата, D,L-3-октадецил-окси-1,2-пропандиола, 3-*трет*-бутокси-1,2-пропандиола, 3-бензил-окси-1,2-пропандиола и 1,2-пропандиола. Гибкий сегмент ПУ образовывал макродиол – политетраметиленгликоль с M_n = 1000, а в качестве диизоцианатов использовали 1,6-гексаметилендиизоцианат и 4,4'-циклогексилметан диизоцианат. Методом ИК-спектроскопии изучено влияние структуры боковых цепей, расположенных при жестком сегменте, на образование водородных связей в гребнеобразных полиуретанах. По данным ДСК судили о температуре стеклования гибкого и жесткого сегментов, температуре и энтальпии плавления кристаллической фазы, а также о микрофазовом разделении сегментов. Установлены деформационно-прочностные характеристики полученных полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что сегментированные ПУ состоят из жестких и гибких сегментов. Гибкие сегменты обычно образуются при взаимодействии диизоцианата с макродиолом с $M_n = (1–5) \times 10^3$, а жесткие – с удлинителем цепи [1]. В качестве последних в основном используют 1,4-бутандиол, 1,6-гександиол, 1,2-пропандиол. Сегментированные ПУ, имеющие строение как простого, так и сложного эфира, обладают хорошими деформационно-прочностными свойствами, однако во многих отраслях техники нужны материалы с другим комплексом свойств. Одним из путей изменения свойств полимеров является введение в их структуру боковых цепей [2–4]. При модификации полимеров этого можно достичь путем прививки боковых цепей, а при синтезе полиэфиров, полиамидов и ПУ боковые цепи в структуру указанных полимеров можно вводить уже в процессе их синтеза. Гребнеобразные ПУ синтезированы с использованием в качестве удлинителей цепи глицеромоностеарата [5, 6], меркапто-1,2-пропандиола [7], N-замещенных диэтаноламинов [8] и т. д. Выяснено, что длинные боковые цепи алифатического строения в структуре сегментированных ПУ уменьшают их гидрофильность, снижают температуру стеклования, повышают гидролитическую устойчивость и улучшают биологическую совместимость [5, 6, 9]. Однако имеется мало сведений о влиянии структуры боковых цепей на свойства гребнеобразных ПУ.

В настоящей работе представлены результаты исследований влияния структуры боковых цепей на образование водородных связей, а также тепловые и механические свойства гребнеобразных сегментированных ПУ из простых эфиров, синтезированных из 1,6-гексаметилендиизоцианата (**ГМДИ**) и 4,4'-циклогексилметандиизоцианата (**ЦГМДИ**) и макродиола – политетраметиленгликоля с M_n = 1000 (**ПТМГ** 1000). Боковые цепи в ПУ вводили при жестком сегменте в результате взаимодействия разных производных 1,2-пропандиола с диизоцианатом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При синтезе гребнеобразных сегментированных ПУ использовали следующие производные 1,2-пропандиола: глицеромоностеарат (**ГМС**), D,L-3-октадецил-окси-1,2-пропандиол (**ОДОПД**), 3-*трет*-бутокси-1,2-пропандиол (**ТБОПД**), 3-бензил-окси-1,2-пропандиол (**БОПД**), а также 1,2-пропандиол (**ПД**) (“Aldrich”). В качестве макродиола использовали политетраметиленгликоль с M_n = = 1000 (“Aldrich”). Сегментированные ПУ из ука-

E-mail: stirna@edi.lv (Стирна Улдис Карлович).

Таблица 1. Параметры структуры боковых цепей производных 1,2-пропандиолов

Боковая цепь	ММ	$V_В$, см^3/моль	δ, Дж$^{1/2}$/см$^{3/2}$	$e_{ког}$, Дж/см^3
$–CH_2–OOC–C_{17}H_{35}$	297	206.1	18.1	328
$–CH_2–O–C_{18}H_{37}$	283	205.3	17.2	296
$–CH_2–O–CH_2–C_6H_5$	121	73.1	20.5	420
$–CH_2–O–C–(CH_3)_3$	87	68.5	16.0	256
$–CH_3$	15	14.1	11.0	140

Таблица 2. Характеристики гибкого и жестких сегментов гребнеобразных ПУ

Сегмент	ММ сегмента	Содержание гибкого сегмента в ПУ, мас. %	δ, Дж$^{1/2}$/см$^{3/2}$
Гибкий сегмент	1000	39.8–48.5	18.39
Жесткий сегмент ПУ из ЦГМДИ	942	51.5	26.58
Жесткий сегмент ПУ из ГМДИ	660	60.2	24.17

занных выше удлинителей цепи с ГМДИ или ЦГМДИ синтезировали одностадийным способом при соотношении групп NCO : OH = 1.05 : 1.0. Например, в стакане 50 мл со шлифованной крышкой взвешивали 1.00 г ПТМГ 1000 (0.1 ммоля) и растворяли в 4.0 мл сухого толуола, после чего добавляли 0.364 г (0.2 ммоля) БОПД. После растворения при 70°C стакан продували аргоном, добавляли 0.825 г ЦГМДИ (0.315 ммоля) и 0.02 г катализатора (октоата олова) и продолжали нагревание при той же температуре. Через 30 мин раствор выливали на фторопластовую подложку. После испарения растворителя (через 2–3 ч) пленку отверждали при 110°C в течение 2 ч.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре "Perkin-Elmer" на пленках, отлитых на призмах KBr из 2%-ного раствора полимера в сухом хлороформе. Перед снятием спектра пленки выдерживали в течение 24 ч в вакууме при 30°C.

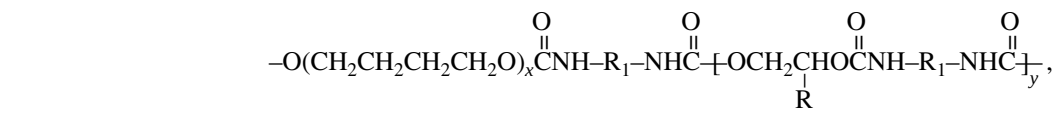
Температуру стеклования гибкого сегмента $T_{гс}$ и жесткого сегмента $T_{жс}$, температуру плавления $T_{пл}$ и энтальпию плавления $\Delta H_{пл}$ ПУ определяли на дифференциальном сканирующем калориметре "Mettler Toledo DSC 823^e". Первое нагревание от 20 до 150°C осуществляли со скоростью 10 град/мин, после чего образцы охлаждали со скоростью 50 град/мин, а затем осуществляли повторное нагревание от –100 до +100°C при скорости нагревания 10 град/мин.

Деформационно-прочностные характеристики пленок определяли на установке Zwick/Roell при скорости перемещения захватов 120 мм/мин. Толщина пленок, имеющих форму двусторонних лопаток, составляла 100–200 мкм, количество образцов пять–семь.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что свойства полимеров во многом зависят от параметров структуры боковых цепей, которые можно охарактеризовать следующими показателями: ван-дер-ваальсовым объемом $V_В$, параметром растворимости δ и плотностью энергии когезии $e_{ког}$. Ван-дер-ваальсов объем боковых цепей для производных 1,2-пропандиолов рассчитывали согласно методике, приведенной Аскадским [10], а δ и $e_{ког}$ – по методике, предложенной Fedors [11]. Полученные значения этих параметров приведены в табл. 1. Все гребнеобразные сегментированные ПУ синтезировали при мольном соотношении ПТМГ 1000 : производное 1,2-пропандиола : диизоцианат = 1 : 2 : 3.15, а ПУ без гибких сегментов – при соотношении производное 1,2-пропандиола : диизоцианат = 1.00 : 1.05.

Гребнеобразные сегментированные ПУ имеют следующее строение:



где R – боковые цепи или группы, приведенные в табл. 1, R_1 – остаток ГМДИ или ЦГМДИ.

В отличие от привитых полимеров, синтезированные гребнеобразные сегментированные ПУ

Таблица 3. Тепловые характеристики синтезированных гребнеобразных ПУ

Образец	$T_{гс}/T_{жс}$, °C	$T_{пл}$, °C	$\Delta H_{пл}$, Дж/г
ПТМГ 1000–ГМС–ГМДИ	–49.1/25.9	48.7	10.1
ПТМГ 1000–ГМС–ЦГМДИ	–46.3/24.2	52.4	1.5
ПТМГ 1000–ОДОПД–ГМДИ	–47.5/34.2	47.1	23.2
ПТМГ 1000–ОДОПД–ЦГМДИ	–49.7/–	–	–
ПТМГ 1000–БОПД–ГМДИ	–47.3/47.5	–	–
ПТМГ 1000–БОПД–ЦГМДИ	–46.8/–	–	–
ПТМГ 1000–ТБОПД–ГМДИ	–45.3/50.5	–	–
ПТМГ 1000–ТБОПД–ЦГМДИ	–45.2/–	–	–
ПТМГ 1000–ПД–ГМДИ	–42.9/94.6	54.7	11.0
ПТМГ 1000–ПД–ЦГМДИ	–45.8/–	–	–

имеют одинаковую длину боковых цепей, которые регулярно расположены при жестком сегменте.

Используемые при синтезе сегментированных ПУ удлинители цепи отличались по структуре и значениям $V_В$. Их характеристики приведены в табл. 1, откуда следует, что небольшие значения δ и $e_{ког}$ имеют боковые цепи алифатической структуры и высокие значения у объемной бензил-оксигруппы.

Известно, что микрофазовое разделение доменов, обусловленное наличием жестких и гибких сегментов, в значительной степени определяется термодинамической совместимостью этих сегментов, о которой можно судить по их параметрам растворимости. В табл. 2 приведены расчетные значения δ для жесткого и гибкого сегментов исследованных ПУ. Из табл. 2 следует, что разница в значениях δ для жесткого и гибкого сегментов большая, следовательно, она должна способствовать микрофазовому разделению доменов, образованных этими сегментами. Однако боковые цепи, размещенные при жестком сегменте, также могут на него влиять.

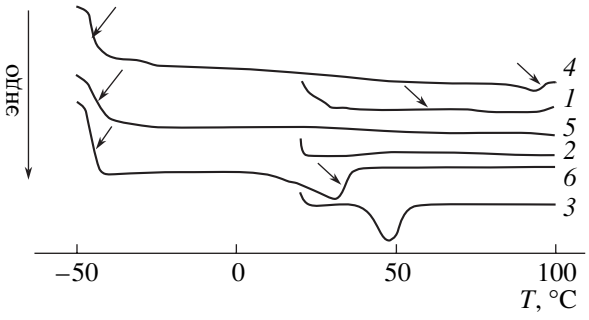


Рис. 1. ДСК-термограммы первого (*1, 3, 5*) и повторного нагревания (*2, 4, 6*) образцов ПУ из ПТМО 1000–ПД–ГМДИ (*1, 4*); ПТМО 1000–БОПД–ГМДИ (*2, 5*) и ПТМО 1000–ОДОПД–ГМДИ (*3, 6*). Стрелки слева указывают на $T_{гс}$, справа – на $T_{жс}$.

Значения $T_{гс}$, $T_{жс}$, $\Delta H_{пл}$ и $T_{пл}$ синтезированных ПУ, определенные из ДСК-термограмм, приведены в табл. 3. Из этих данных следует, что химическая структура диизоцианата, а также боковых цепей, расположенных при жестком сегменте, существенно не влияет на $T_{гс}$ ПУ, которая изменяется в диапазоне –42.9…–49.7°C. О степени микрофазового разделения в ПУ можно судить по $\Delta T_с$, определенной по разнице между температурой стеклования ПТМГ 1000 и $T_{гс}$. Проведенные расчеты показали, что для синтезированных ПУ значения $\Delta T_с$ находятся в пределах 31.8–38.6°C. Таким образом, можно утверждать, что в синтезированных сегментированных ПУ микрофазовое разделение проходит не полностью. Близкие значения $T_{гс}$ свидетельствуют о том, что параметры структуры боковых цепей существенно не влияют на микрофазовое разделение доменов, образованных жесткими и гибкими сегментами.

На некоторых ДСК-термограммах (рис. 1) имеются переходы, обусловленные подвижностью жестких сегментов ПУ. Длинные боковые цепи алифатической структуры, расположенные при жестком сегменте, снижают $T_{жс}$. Объемные *трет*-бутокси- и бензил-оксигруппы, расположенные при жестком сегменте, препятствуют образованию упорядоченных структур, и по этой причине указанные ПУ имеют аморфную структуру. Относительно высокая степень микрофазо-

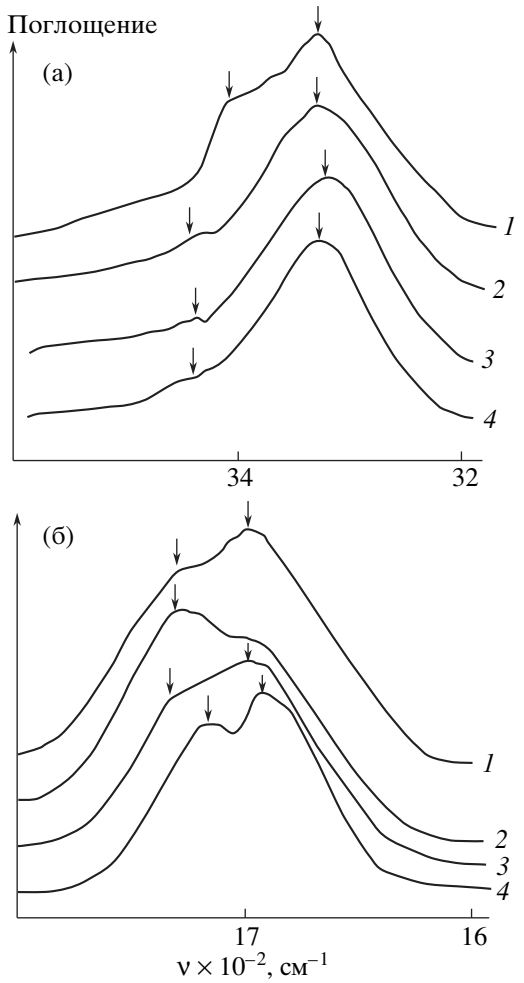


Рис. 2. ИК-спектры в области 3400 (а) и 1700 $см^{-1}$ (б) для ПУ из БОПД–ГМДИ (*1*), ПТМО 1000–БОПД–ГМДИ (*2*), ОДОПД–ГМДИ (*3*) и ПТМО 1000–ОДОПД–ГМДИ (*4*). а: стрелками обозначено поглощение групп $NH_{своб}$ при частотах в области 3410–3450 $см^{-1}$ и групп $NH_{связ}$ при 3300 $см^{-1}$; б: стрелками обозначено поглощение групп $C{=}O_{своб}$ при частотах в области 1720–1730 $см^{-1}$ и групп $C{=}O_{связ}$ при 1690–1700 $см^{-1}$.

вого разделения доменов жестких и гибких сегментов способствует формированию упорядоченных структур между длинными боковыми цепями, и они образуют кристаллическую фазу. Имеющиеся в основной цепи ПУ фрагменты циклического строения от остатка ЦГМДИ препятствуют образованию упорядоченных структур между боковыми цепями, и такие гребнеобразные ПУ являются аморфными или имеют небольшие значения энтальпии плавления кристаллической фазы.

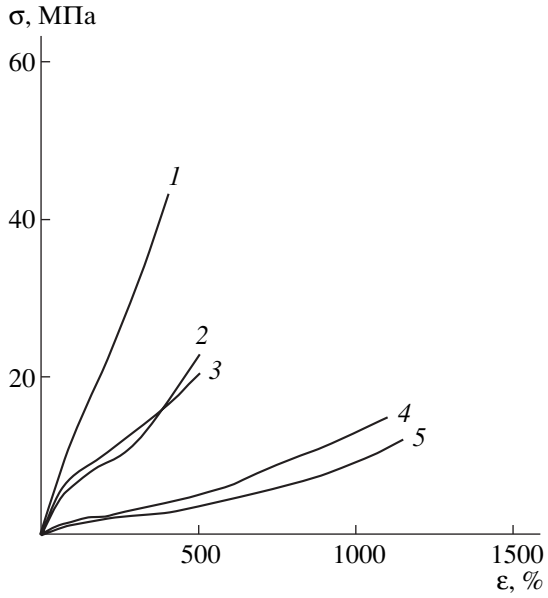


Рис. 3. Деформационные кривые ПУ из ПТМО 1000–ПД–ЦГМДИ (*1*), ПТМО 1000–ТБОПД–ЦГМДИ (*2*), ПТМО 1000–БОПД–ЦГМДИ (*3*), ПТМО 1000–ГМС–ЦГМДИ (*4*) и ПТМО 1000–ГМС–ГМДИ (*5*).

Введение в жесткий сегмент боковых цепей алифатической структуры снижает значения δ этих полимеров, что приводит к улучшению растворимости полученных эластомеров в ряде растворителей, например, в хлористом метилене и хлороформе.

О влиянии боковых цепей в структуре гребнеобразных ПУ на образование водородных связей судили по данным ИК-спектров, представленных на рис. 2. Для оценки влияния структуры гибкого сегмента на ассоциацию уретановых групп также были сняты ИК-спектры образцов ПУ без гибких сегментов, синтезированных из производных 1,2-пропандиола и ГМДИ. Анализ ИК-спектров ПУ с гибкими сегментами и без них показывает, что в обоих случаях наблюдается полоса поглощения Н-связанных групп $NH_{связ}$ при 3300 $см^{-1}$. Имеется также полоса поглощения при 3410–3450 $см^{-1}$, которая является типичной для ПУ, содержащих свободные (неассоциированные) группы $NH_{своб}$. Интерпретация спектра в указанной области осложнена тем, что водородные связи с группой NH могут образовывать также эфирный кислород гибкого сегмента. О степени образования $NH_{связ}$ судили по величине *R*, которая определяется по соотношению интенсивности поглощения $NH_{связ}/NH_{своб}$ [12]. Из табл. 4 следует, что самые

Таблица 4. Данные ИК-спектроскопии об образовании водородных связей в гребнеобразных ПУ

Боковая цепь	*R*	*HBI*
$-CH_2-OOC-C_{17}H_{35}$	6.70/8.20	0.93/1.09
$-CH_2-O-C_{18}H_{37}$	7.45/9.50	1.13/1.28
$-CH_2-O-CH_2-C_6H_5$	7.30/2.20	0.91/1.18
$-CH_2-O-C-(CH_3)_3$	7.27/6.90	0.99/0.93
$-CH_3$	6.30/–	1.07/–

Примечание. В числителе приведены данные о сегментированных ПУ, а в знаменателе – ПУ из производного 1,2-пропандиола и ГМДИ без гибкого сегмента.

низкие значения *R* имеют ПУ, содержащие стеарил- и октадецил-оксигруппы. Объемистые боковые цепи, расположенные при жестком сегменте, препятствуют образованию водородных связей с участием групп NH, если ПУ не содержит гибкий сегмент, но не препятствуют образованию водородных связей, если ПУ его содержит. Об этом свидетельствуют относительно низкие значения *R* указанных ПУ (табл. 4).

О степени ассоциации уретановых групп в ПУ также можно судить по величине индекса водородных связей (*HBI*), который определяется по соотношению интенсивности поглощения связанных и не связанных водородными связями карбонильных групп, т.е. $C{=}O_{связ}/C{=}O_{своб}$ [13]. Известно, что в полиуретанах $C{=}O_{связ}$ по ИК-спектру определяется в области поглощения при 1690–1700 $см^{-1}$, а $C{=}O_{своб}$ при 1720–1730 $см^{-1}$ [14]. Из табл. 4 следует, что наличие или отсутствие гибкого сегмента существенно не влияет на значения *HBI* синтезированных гребнеобразных ПУ. Известно, что в сегментированных ПУ из простых эфиров около 40% C=O в уретановых группах связаны водородными связями [15]. Из рис. 2 и значений *HBI*, приведенных в табл. 4, следует, что около 50% C=O в уретановых группах синтезированных ПУ также связаны водородными связями. Высокие значения *R* и *HBI* для ПУ, содержащих октадецил-оксигруппу, свидетельствуют о том, что длинные гибкие боковые цепи не препятствуют образованию водородных связей даже в тех случаях, когда жесткий сегмент в основной цепи содержит остаток ЦГМДИ циклической структуры.

Из табл. 5 следует, что для всех синтезированных ПУ характерны высокая эластичность и хорошие прочностные показатели на растяжение. Наибольшими значениями удлинения при разрыве обладают образцы ПУ пленок, жесткий сегмент которых образуется при взаимодействии производного 1,2-пропандиола с ГМДИ. Образцы пленок, содержащие в структуре объемные боковые цепи, например *трет*-бутокси- или бензил-оксигруппу и в основной цепи остаток ЦГМДИ, имеют гораздо более низкие значения ε_m. Наибольшей прочностью при растяжении σ_m характеризуются сегментированные ПУ, синтезированные с таким удлинителем цепи, как 1,2-пропандиол с метильной группой в боковой цепи. Образцы ПУ пленок, содержащие в боковой цепи объемную бензил-оксигруппу, имеющую большие δ и $e_{ког}$, также обладают относительно высокими значениями σ_m.

Типичные деформационно-прочностные кривые образцов пленок гребнеобразных сегментированных ПУ при растяжении представлены на рис. 3.

Таблица 5. Механические свойства пленок гребнеобразных сегментированных ПУ

Образец	σ_m, МПа	ε_m, %	*E*, МПа
ПТМГ 1000–ГМС–ГМДИ	12.3	1180	12.2
ПТМГ 1000–ГМС–ЦГМДИ	16.4	1150	4.2
ПТМГ 1000–ОДОПД–ГМДИ	23.3	1200	17.5
ПТМГ 1000–ОДОПД–ЦГМДИ	13.7	1140	3.6
ПТМГ 1000–БОПД–ГМДИ	21.6	1240	14.3
ПТМГ 1000–БОПД–ЦГМДИ	23.4	455	–
ПТМГ 1000–ТБОПД–ГМДИ	2.1	565	4.1
ПТМГ 1000–ТБОПД–ЦГМДИ	24.0	490	–
ПТМГ 1000–ПД–ГМДИ	34.4	1300	14.5
ПТМГ 1000–ПД–ЦГМДИ	42.1	579	9.7

Таким образом, выяснено, что структура боковых цепей, расположенных при жестком сегменте, существенно не влияет на микрофазовое разделение доменов в гребнеобразных сегментированных ПУ. Путем введения в структуру ПУ на основе простых эфиров гибких боковых цепей представляется возможность увеличения их эластичности и растворимости в таких растворителях, как хлористый метилен и хлороформ. Объемные боковые цепи препятствуют образованию водородных связей в гребнеобразных ПУ без гибких сегментов, но не мешают их образованию, если ПУ содержат гибкие сегменты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Buist J.M.* Developments in Polyurethane – 1. London: Appl. Sci. Publ., 1978.
2. *Wang J., Ober C.K.* // Macromolecules. 1996. V. 30. № 24. P. 7560.
3. *Hester J.F., Banerjee P., Mayes A.M.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 45. P. 1643.
4. *Shengyu Jin, Wuberhorst M., Turnhourt J., Wim Mijs* // Macromol. Rapid Commun. 1996. V. 197. № 12. P. 4135.
5. *Стирна У.К., Тупурейна В.В., Севастьянова И.В., Дзене А.В., Мисане М.М., Вилсоне Д.М.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 8. С. 1290.
6. *Стирна У.К., Тупурейна В.В., Мисане М.М., Дзене А.В., Севастьянова И.В.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 5. С. 824.
7. *Kim Dong-Kwon, Lee Soo-Bok, Doh Kap-Soo, Nam Young-Woo* // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. № 8. P. 2029.
8. *Morillo M., Martinez De Ilarduya, Alla A., Munoz-Guerra S.* // Macromolecules. 2003. V. 36 № 20. P 7567.
9. *Koyama N., Doi J.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 18. P. 5843.
10. *Аскадский А.А.* // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 6. С. 1122.
11. *Fedors R.F.* // Polym. Eng Sci. 1974. V. 114. № 2. P. 147.
12. *Han Sup Lee, Ying Kang Wang, Shaw Ling Shu* // Macromolecules. 1987.V. 20. № 9. P. 2089.
13. *Shih Liang Huang, Juin Yih Lai* // Eur. Polym. J. 1997. V. 33. P. 1563.
14. *Yokoyama T.* // Adv. Urethane Sci. Technol. 1978. № 6. P. 1.
15. *Seymor R.W., Cooper S.L.* // Macromolecules. 1975. V. 6. № 1. P. 48.

Synthesis and Properties of Comb-Shaped Segmented Poly(urethanes) Based on 1,2-Propanediol Derivatives

U. K. Stirna, I. V. Sevast'yanova, V. A. Yakushin, and D. M. Vilsone

Latvian State Institute of Wood Chemistry,
Dzerbenes st. 27, Riga LV 1006, Latvia
e-mail: stirna@edi.lv

Abstract—Comb-shaped segmented poly(urethanes) have been synthesized from ethers via the one-step procedure with the use of glycerol monostearate, D,L-3-octadecyloxy-1,2-propanediol, 3-*tert*-butoxy-1,2-propanediol, 3-benzyloxy-1,2-propanediol, and 1,2-propanediol as chain extenders. The soft segment of poly(urethanes) was derived from macrodiol (poly(tetramethylene glycol) with M_n = 1000), and 1,6-hexamethylene diisocyanate and 4,4'-cyclohexylmethane diisocyanate were used as diisocyanates. The effect of the structure of side chains located at the hard segment on the formation of hydrogen bonds in comb-shaped poly(urethanes) has been studied by IR spectroscopy. On the basis of DSC measurements, the glass transition temperatures of the soft and hard segments and the temperature and enthalpy of melting of the crystalline phase have been estimated and the microphase separation of segments has been assessed. The mechanical characteristics of the polymers under study have been examined.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 11, с. 2010–2025

ОБЗОРЫ

УДК 541.64:542.954

ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫЕ МЕТАЛЛОСУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ С 2,2'-БИПИРИДИНОВЫМИ И 2,2':6',2''-ТЕРПИРИДИНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ[1]

© 2007 г. С. В. Виноградова, В. А. Васнев, М. Л. Кештов

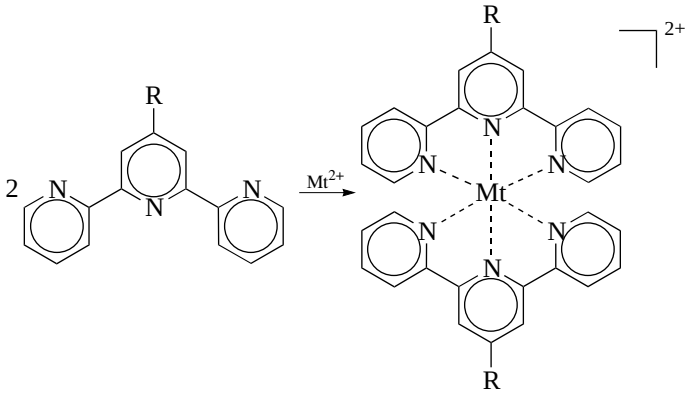
Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Рассмотрены и проанализированы методы получения и свойства разнообразных металлосупрамолекулярных полимеров с 2,2'-бипиридиновыми и 2,2':6',2''-терпиридиновыми фрагментами в основной цепи. Показано, что эти полимеры открывают новые перспективы создания материалов с интересными специфическими свойствами.

Начиная с 60-х годов XX века выполнен обширный цикл исследований в области координационных полимеров разного типа, синтезируемых на основе низкомолекулярных органических и неорганических лигандов и разнообразных металлических производных [1–3].

В последние годы наметились новые подходы создания полимеров, содержащих в своем составе координационно связанные ионы металлов на основе полимерных лигандов со специфическими комплексообразующими группами. В 1993 г. Lehn [4] рассмотрел возможности получения таких металлосупрамолекулярных полимерных систем за счет включения комплексообразующих фрагментов как в основные полимерных цепи, так и в боковые ответвления и сетчатые структуры. Сочетание в таких системах полимерной составляющей и ионов металлов открывает широкие перспективы варьирования свойств образующихся полимеров в желаемом направлении за счет изменения как химического строения полимерной цепи, так и природы иона металла. Представляется, что на этой основе могут быть разработаны новые интересные интеллектуальные полимеры со специфическим, направленно регулируемым комплексом свойств, обладающие фото- и электролюминесцентными, нелинейными оптическими свойствами, фото- и электропроводностью, термочувствительностью и т.д.

Настоящий обзор посвящен поликонденсационным металлосупрамолекулярным полимерам, содержащим в основной полимерной цепи фрагменты 2,2'-бипиридина и 2,2':6',2''-терпиридина, легко образующих устойчивые комплексы со многими переходными металлами. Ниже в качестве примера приведен комплекс на основе терпиридина.



(1)

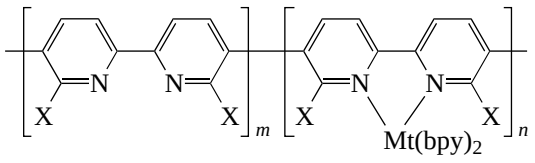
[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-729).

E-mail: vasnev@ineos.ac.ru (Васнев Валерий Александрович).

ПОЛИМЕРЫ С 2,2'-БИПИРИДИНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

Основным методом синтеза металлосупрамолекулярных полимеров с бипиридиновыми и терпиридиновыми фрагментами в основной полимерной цепи несомненно является поликонденсация. Именно она при должном знании закономерностей поликонденсации разного типа и наличия в бипиридиновых и терпиридиновых лигандах функциональных групп, способных к поликонденсации (Cl, CO, OCN, OH, NH_2 и т.д.), открывает возможность успешного получения полимеров этого типа. Далее рассмотрены полимеры, содержащие в своем составе наряду с бипиридиновыми различные ковалентно связанные гомо- и гетероцепные фрагменты.

Поликонденсацией 5,5'-дигалогензамещенных и незамещенных 2,2'-бипиридинов в присутствии никелевого катализатора получены полибипиридины и их комплексы с металлами [5–10], представленные на схеме (2), где X = H, CH_3, C_6H_{13}, bpy – бипиридин, Mt = Ru, Pt, Ni, Fe и другие.

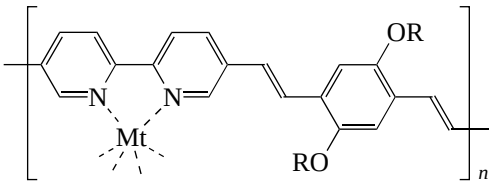


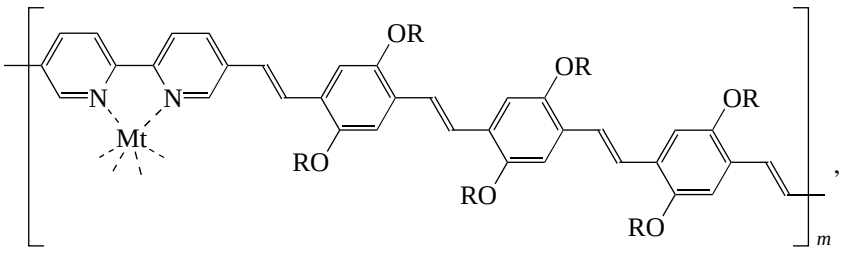
(2)

Незамещенные полибипиридины невысокой молекулярной массы ($M_w = 3.8 \times 10^3$) были лишь частично растворимы в муравьиной кислоте, а металлосодержащие олигомеры ($M_w = 1.5 \times 10^3$) растворимы в воде [6]. Растворимые полибипиридины с 6,6'-дигексильными заместителями удалось получить с более высокой ММ ($M_w = 2.1 \times \times 10^4$) [9].

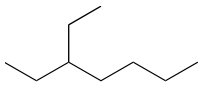
Максимум абсорбции линейного стержнеобразного π-сопряженного поли(2,2'-бипиридин-5,5'-диил)никелевого комплекса в муравьиной кислоте 373 нм, а в пленке 350 нм. Этот полимер в порошкообразном виде под действием УФ-облучения (253.7 нм) проявляет сильную зеленую флуоресценцию. Максимум флуоресценции в пленке полимера приходится на 535 нм [5]. Отмечено, что в полибипиридинрутениевом комплексе имеет место обмен электронами между координационными рутениевыми центрами через π-сопряженную систему полимерной цепи [14].

По реакции Виттига получены и исследованы частично сопряженные смешанные полимеры, содержащие в своем составе ковалентно связанные фрагменты бипиридина и олиго(*n*-фениленвиниленов) [11–14], представленные на схеме



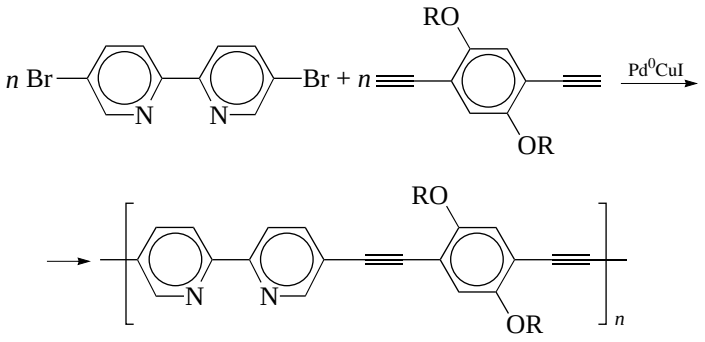


(3)

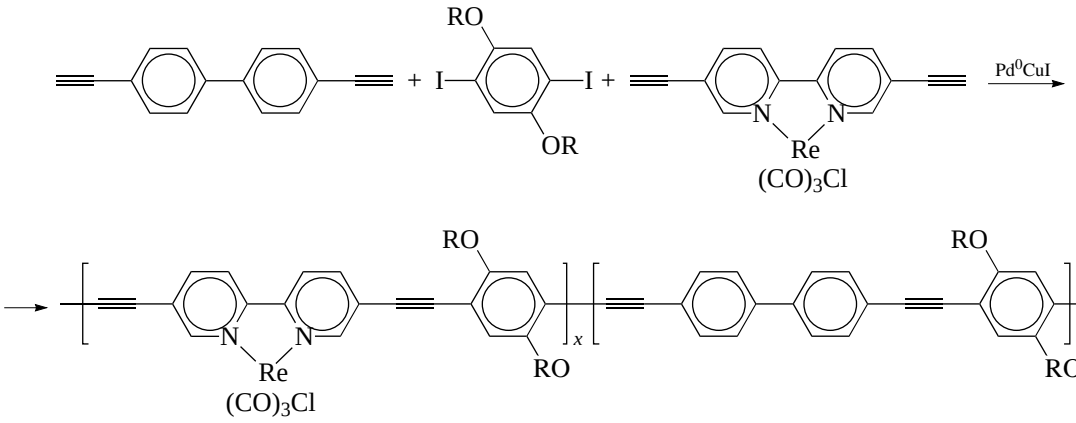
где R =  (2-этилгексил [12] или $C_{10}H_{21}$ [11]). Введение в них ионов Pd(II) смещает максимум спектра абсорбции по сравнению с исходным полимером с 455 до 564 нм.

Изучены оригинальные ионохромные эффекты, вызываемые металл-ионом хелатированных фрагментов в указанных полимерах с одной и тремя 2,5-*бис*-(*н*-децилокси)-1,4-фениленвиниленовыми повторяющимися единицами [13]. Отмечено важное участие π-электронов от металла в π-сопряжении основной полимерной цепи, стимулирующего сдвиг в красную область спектров абсорбции и фотолюминесценции. Фотолюминесцентные свойства металлированных полимеров данного типа определяются электронной структурой иона металла. В случае полимеров, содержащих ионы Zn^{2+}, квантовый выход фотолюминесценции увеличивается по сравнению с полимерами, содержащими Ni^{2+} или Fe^{3+}, из-за спин-орбитального сопряжения. Фотохимические свойства этих металлированных полимеров обусловлены их двойственной природой: сочетанием металлхелатированного сопряжения и бипиридиновых фрагментов. Неметаллированные полимеры сопряжены лишь частично. Наличие в рассматриваемых полимерах у фениленовых групп алкильных заместителей придает им растворимость в обычных растворителях [11].

Взаимодействием 5,5'-дибром-2,2'-бипиридина и 1,4-диэтинил-2,5-диалкоксифенилена (алкилы C_8H_{17} и $C_{18}H_{37}$) в присутствии палладиевого катализатора синтезированы полимеры с $M \sim 2.3 \times 10^4$ и 1.3×10^4 соответственно [15, 16]:



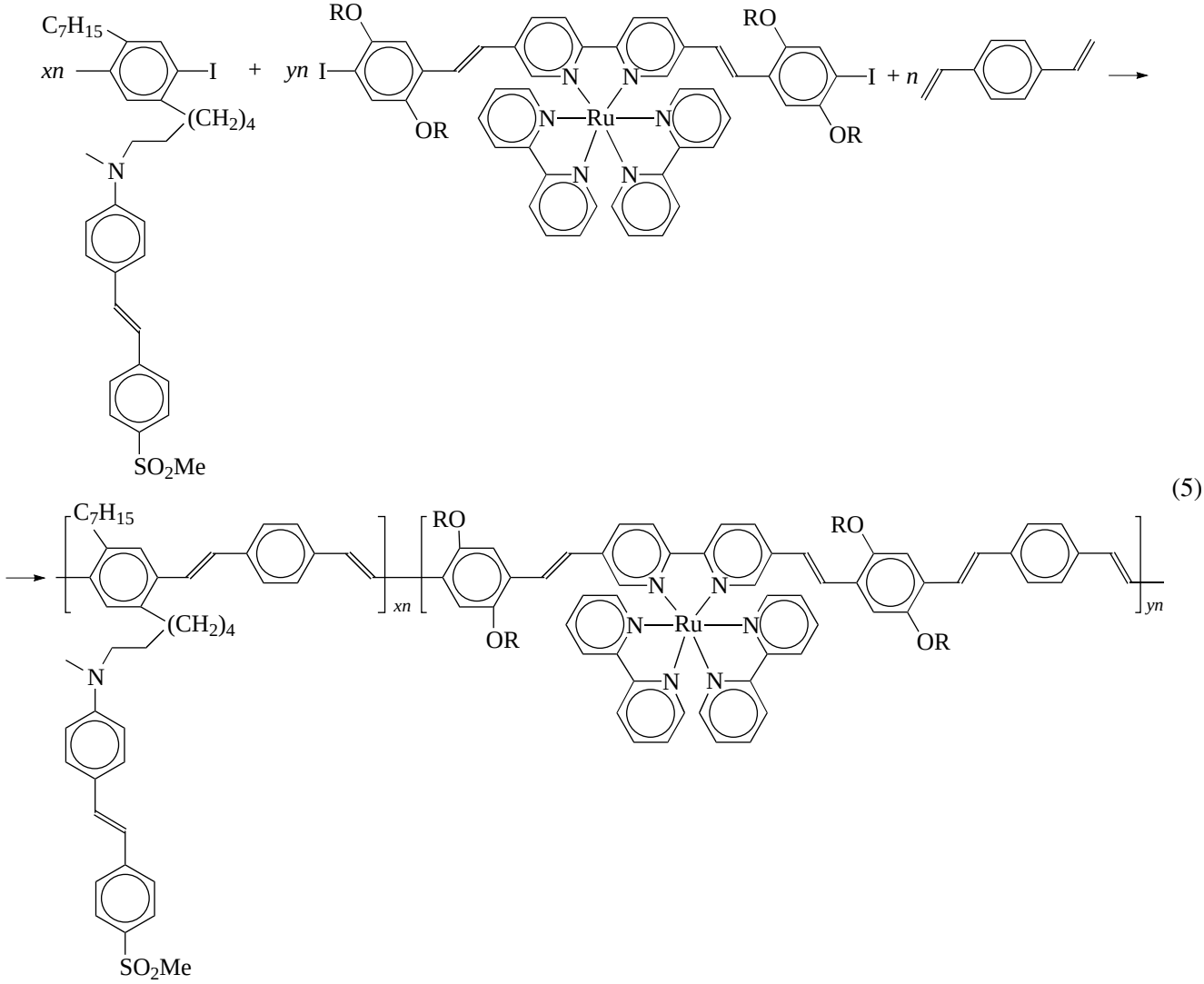
(R = $(CH_2)_7CH_3$; $(CH_2)_{17}CH_3$).



(4)

(R = $(CH_2)_{17}CH_3$). Высокий квантовый выход флуоресценции (до 96%) делает их перспективными для светоизлучающих диодов и лазеров.

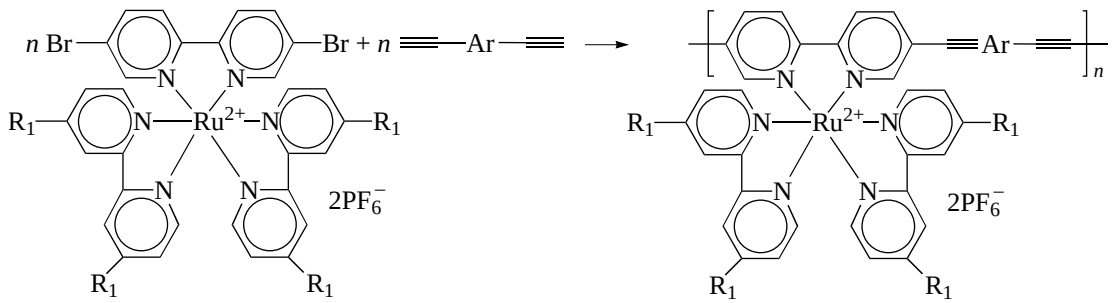
На основе дииодзамещенных *трис*-(бипиридин)рутениевых комплексов с *п*-фенилен-виниленом и другим иодзамещенным сомономером синтезированы фото-преломляющие сополимеры для нелинейной оптики [14, 17, 18]:



(5)

Получены и более сложные сопряженные сополимеры этого типа, содержащие рутениевые комплексы *трис*-(бипиридина) [14, 18]. У сопряженных полимеров с бипиридинрениевыми комплексами обнаружена флуоресценция при 436 нм (298 K). Отмечено, что флуоресценция затухает с увеличением в полимере доли фрагментов с Re(II) [14].

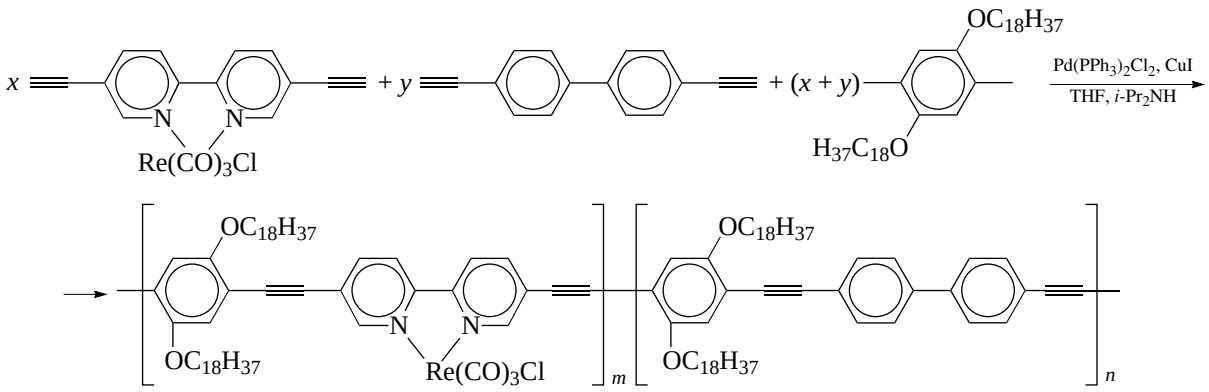
Ряд пленкообразующих полимеров был синтезирован реакцией кросс-сочетания из (4,4'- или 5,5'-дибром-2,2'-бипиридин)-*бис*-(4,4'-*трет*-бутил-2,2'-бипиридин)рутениевого (II) комплекса и различных диэтиниларенов (Ar) (фенилен, антрацилен, 2,5-диалкоксифенилен, пиридилен и т.д.) [19]:



(6)

Поликонденсацию проводили с высокой степенью завершенности в среде аргона в присутствии 4 мол. % $Pd[P(C_6H_5)_3]_4$ и 4 мол. % CuI в смеси ацетонитрила с изопропиламином при 75°C в течение 72–96 ч. Полимеры выделяли прикапыванием реакционной смеси в метанол и осаждали NH_4PF_6. Выход составлял 65–85%, $M = (9 \times 10^3)$–(1×10^5). Полимеры растворимы в ДМФА, ДМСО, ацетоне, ацетонитриле и ряде других растворителей за исключением полимера с R_1 = H. Температура начала их разложения около 290°C, температура стеклования отсутствует. Для полимеров, содержащих 4,4'-диэтинилбипиридиновые фрагменты, характерен значительный сдвиг абсорбции в красную область спектра. Отмечена возможность использования тонких пленок этих полимеров для волноводов и других оптических приборов [19, 20].

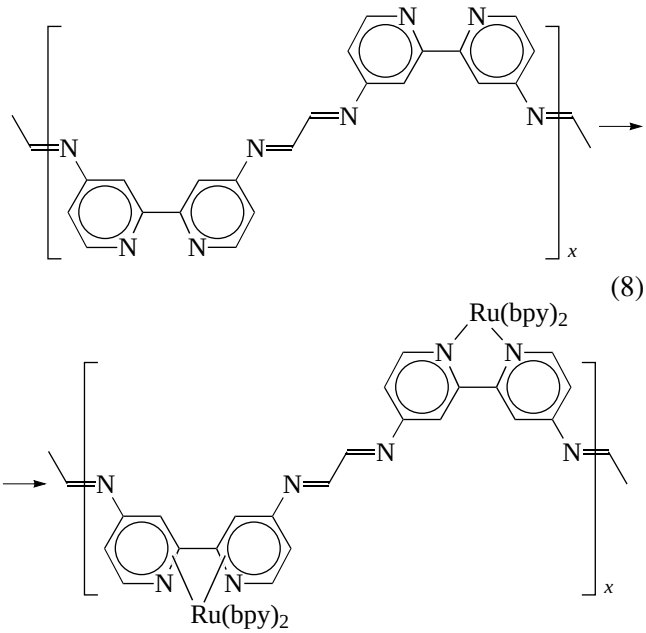
Реакцией кросс-сочетания в присутствии Pd-катализатора синтезированы π-сопряженные гомополимер и сополимеры из 1,4- дииод-2,5-диалкоксибензола (алкил $C_{18}H_{37}$), 5,5'-диэтинил-2,2'-бипиридин) $Re(I)(CO)_3Cl$ и 4,4'-диэтинилбифенила, содержащие в своем составе 0, 10, 25 и 50 мол. % Re (I) [19–24]:



(7)

В спектрах абсорбции сополимеров имеются две четкие полосы с λ_{max} = 400 и 440–540 нм, интенсивность которых возрастает с увеличением в сополимере фракции (bpy)$Re(CO)_3Cl$. Исследование люминесцентных свойств гомополимера и сополимеров показало, что флуоресценция наблюдается при λ_{max} = 443 нм (298 и 77 K). Интенсивность и продолжительность флуоресценции уменьшаются с повышением в сополимере содержания Re. Изучение флуоресценции этих сополимеров выявило наличие в них двух отдельных не связанных друг с другом хромофоров, что ограничивает распределение электронов по полимерной цепи. Варьируя стехиометрический состав в сополимере Re-хромофора, можно менять уровень сопряжения вдоль полимерной цепи.

Разработан своеобразный хромофорный рутениевый металлосупрамолекулярный полимер с высоко упорядоченными π-сопряженными азот-углерод и 2,2'-бипиридиновыми (bpy) фрагментами в основной цепи [25]:



(8)

Синтез исходного полиазобипиридина осуществляли из 5,5'-диамино-2,2'-бипиридина и глиоксаля в ДМСО в течение 48 ч. Последующее его взаимодействие со стехиометрическим количе-

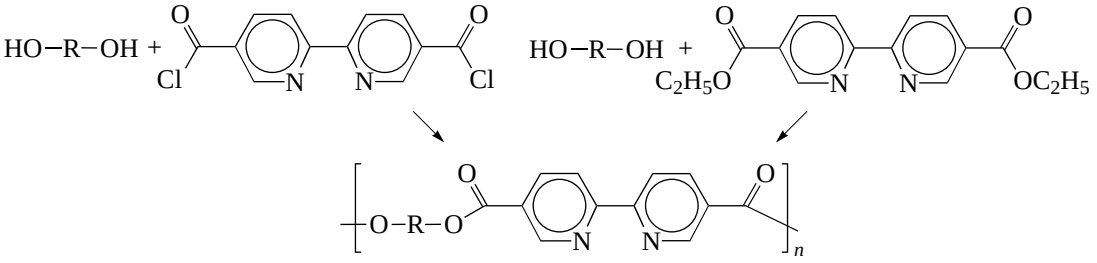
ством $Ru(bpy)_2(O_3SCF_3)_2$ проводили кипячением в ДМФА в течение 24 ч, получая полностью металлированный полимер с выходом 100%. Приведены некоторые данные об электрохимических и фотофизических свойствах этих полимеров [25]. Квантовый выход эмиссии рутенийсодержащего полимера составляет 0.0015, продолжительность эмиссии 111 нс.

В целом же металлосупрамолекулярные структуры на основе полимеров с π-сопряженными связями могут служить основой для создания интеллектуальных полимеров с легко перестраивающимися многофункциональными свойствами за счет изменения структуры металла и длины цепи сопряжения. Использование в качестве исходных матриц фенилированных полимеров, обладающих высокой термостойкостью, растворимостью в органических растворителях и пленкообразующими свойствами, открывает пути успешного изготовления из них изделий со специфическими фотохимическими свойствами.

Описаны металлосупрамолекулярные полимеры, содержащие в основной полимерной цепи комплексообразующие 2,2'-бипиридиновые фрагменты в составе различных гетероцепных полимеров как линейного (полиэфиры [14, 27–33, 36], полиамиды [14, 27, 28, 31, 32], полимочевины [14, 34, 35] и др.), так и циклоцепного строения [14, 26, 37–42] (полиимиды, полибензимидазолы, полибензоксазолы, полибензтиозолы и другие).

Акцеторно-каталитической поликонденсацией дихлорангидрида 2,2'-бипиридин-5,5'-дикарбоновой кислоты с гекса- и декаметиленгликолями, фенолфталеином, фенолфлуореном и другими бисфенолами получены высокомолекулярные сложные полиэфиры, растворимые в органических растворителях. Термостойкость таких полиарилатов на воздухе и в аргоне составляет 320–400°C, температура стеклования – до 310°C. Соответствующие рутенийсодержащие комплексы указанных полимеров проявляют люминесцентные свойства [36].

Методом низкотемпературной поликонденсации в пиридине из 2,2'-бипиридин-5,5'-дикарбонилхлорида и высокотемпературной поликонденсацией из 2,2'-бипиридин-5,5'-диэтилата дикарбоновой кислоты в присутствии $Ti(OC_3H_7)_4$ с различными бисфенолами и гликолями осуществлен синтез гетероцепных сложных полиэфиров с 2,2'-бипиридиновыми фрагментами в основной цепи [14, 27]:

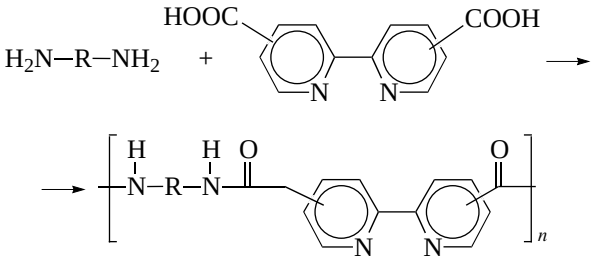


(9)

(HO–R–OH – бисфенолы и гликоли).

Логарифмическая вязкость полученных полиарилатов в смеси тетрахлорэтан–фенол (1 : 1 по массе) при 30°C в зависимости от их химического строения составляла 0.40–0.80 дл/г, термостойкость в среде азота – порядка 320–430°C, T_c = 90–320°C.

На основе 2,2'-бипиридин-5,5'-(или 4,4')дикарбоновой кислоты и различных ароматических и алифатических диаминов получены пиридинсодержащие полиамиды, температура разложения которых в зависимости от химического строения составляла 320–500°C [14, 27]:



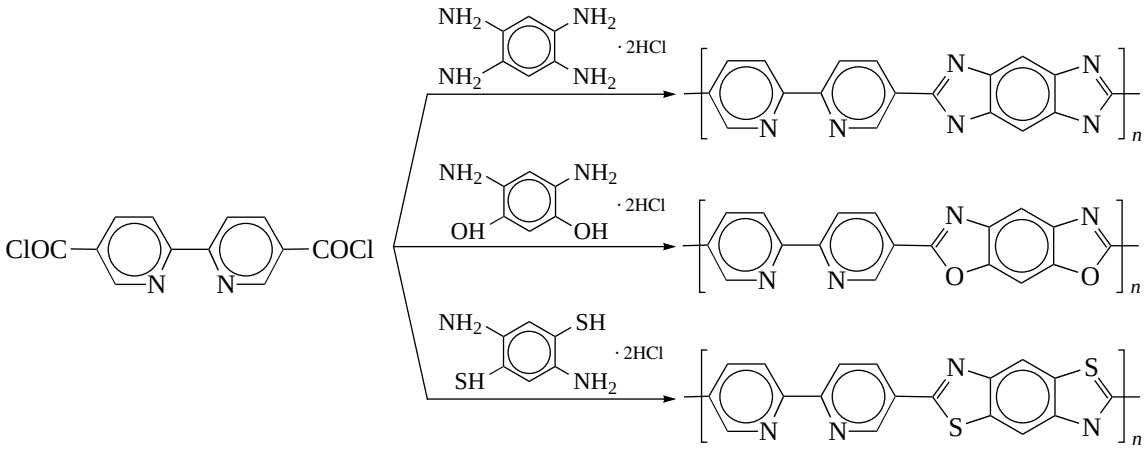
(10)

(H_2N–R–NH_2 – ароматические и алифатические диамины). Некоторые из этих жесткоцепных по-

лиамидов способны к формированию лиотропной мезофазы при растворении в концентрированной серной кислоте или в гексаметилфосфорамиде с 4% LiCl. У полиэфиров и полиамидов с длинными и гибкими макромолекулами обнаружена термотропная ЖК-фаза.

Рутениевые комплексы *трис*-2,2'-бипиридинового типа приведенных выше полиэфиров и полиамидов синтезировали или металлированием данных полимеров, или непосредственно синтезом полимеров из соответствующих рутенийсодержащих мономеров [27]. Такие рутенийсодержащие полимеры фоточувствительны, излучают в красной области спектра около 700 нм. Они перспективны для светоизлучаемых материалов с высокой термической стабильностью. Некоторые из них обладают хорошими пленкообразующими свойствами.

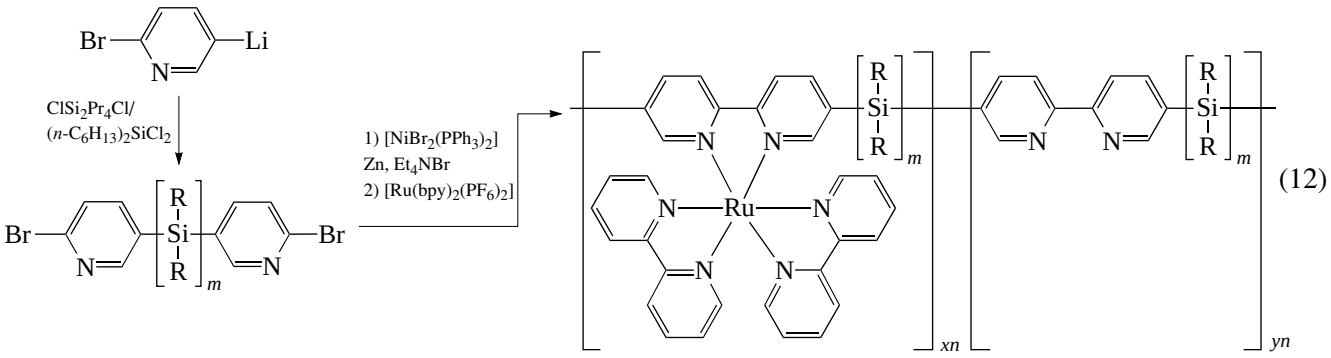
В качестве полимерных лигандов с бипиридиновыми фрагментами в основной цепи синтезированы и исследованы различные полигетероарилены; для их получения использовали соответствующие производные 2,2'-бипиридина: 5,5'-диамино-2,2'-бипиридина (полиимиды) и 2,2'-бипиридин-5,5'- (или 4,4')дикарбоновые кислоты или их хлорангидриды (полибензазолы, полибензтиазолы, полибензоксазолы) [14, 26, 37–42]. Ниже приведены примеры некоторых из таких полимеров.



(11)

Большинству этих жесткоцепных полигетероариленов с бипиридиновыми фрагментами свойственна высокая тепло- и термостойкость [37, 41, 42]. Так, полибензобисоксазолы и полибензобистиазолы устойчивы в инертной атмосфере до 650°C, а на воздухе до 590°C [41, 42]. Получены комплексы бипиридинсодержащих полигетероариленов циклоцепного строения с различными ионами переходных металлов: Ru, Zn, Co, Cu и т.д. [37]. В ряде случаев исследованы их электрофизические и каталитические свойства. Показано, что каталитическая активность ионметаллированных комплексов бипиридинсодержащих полиимидов в реакции конденсации бензальдегида с ацетофеноном изменяется в ряду Zn(II) > Co(II) > > Cu(II) [37]. Электропроводность полибензимидазола на основе 2,2'-бипиридин-5,5'-дикарбонилхлорида и 1,2,4,5-тетрааминопиридина для исходного полимера составляет 10^{-10}–10^{-8} См/см, для его комплекса с $AgNO_2$ – 10^{-5}–10^{-4} См/см, а после восстановления Ag(1) до Ag(0) при использовании $NaBH_4$ – 25–42 См/см [42].

Синтезированы полимеры, содержащие в основной цепи наряду с бипиридиновыми тетрапропилдисиланилен- и дигексилсилиленовые фрагменты [43]. Полимеры получали дегалогенированием 1,2-*бис*-(2-бром-5-пиридил)тетрапропилдисилана и *бис*-(2-бром-5-пиридил)дигексилсилана в присутствии Ni(0) в качестве катализатора; полимеры имели $M = 11 \times 10^3$ и 9×10^3 соответственно:

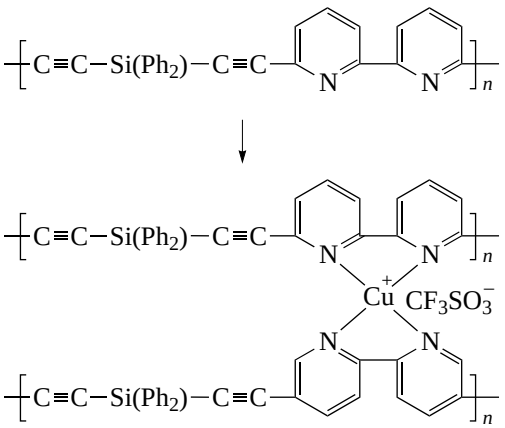


(12)

(m = 2, R = Pr; m = 1, R = n = C_6H_{13}).

Рутениевые комплексы этих полимеров обладают фотопроводимостью, максимум которой наблюдается при 470 нм, за что ответственно возбужденое состояние связи в Ru(II) лигандной единице.

Кремнийсодержащий полимер с 6,6'-бипиридиновыми и ацетиленовыми фрагментами в основной цепи был получен реакцией кросс-сочетания 6,6'-дибром-2,2'-бипиридина и диэтинилдифенилсилана в присутствии палладиевого катализатора {[$P(C_6H_5)_2PdCl_2$]}, CuI и $P(C_6H_5)_3$; выход полимера достигал 86%, $M \sim 8 \times 10^3$ [44]. Его взаимодействием с трифторметансульфонатом меди(II) в ацетонитриле с последующим восстановлением моногидратом гидразина был синтезирован нерастворимый медь(I)содержащий полимер:

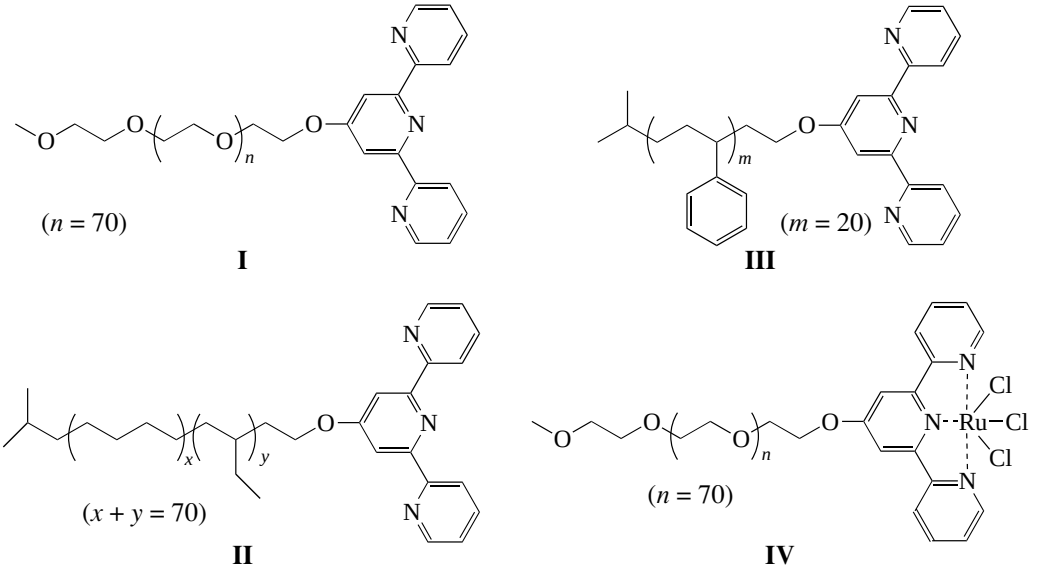


(13)

ПОЛИМЕРЫ С 2,2':6',2''-ТЕРПИРИДИНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

Цикл интересных исследований был выполнен по включению в основные полимерные цепи металлосупрамолекулярных фрагментов на основе терпиридиновых лигандов, обладающих выдающейся способностью образовывать устойчивые октаэдральные бискомплексы со многими ионами переходных металлов [14, 45–48]. В качестве исходных соединений для включения в полимерные цепи терпиридиновых фрагментов с успехом используют, например, такие коммерчески доступные 4'-производные терпиридина, как 4'-хлортерпиридин и 4'-гидрокситерпиридин [47]. Расположение реакционноспособных функциональных групп в исходном терпиридине в положении 4' предпочтительнее, так как именно оно делает возможным стерически не затрудненное вращение внешних терпиридильных колец, успешно обеспечивая дальнейший процесс комплексообразования. Функциональные группы могут быть введены и в другие позиции терпиридинового лиганда, однако это менее привлекательно со стерических и электронных позиций [46].

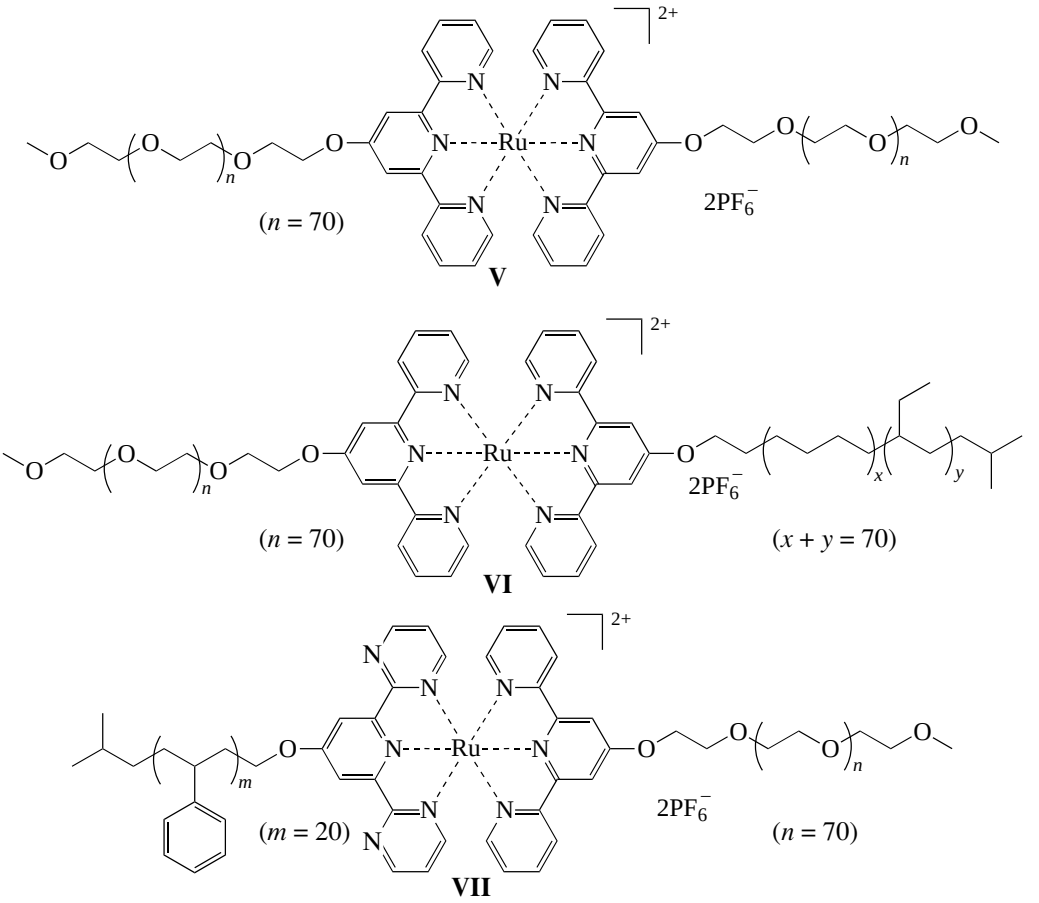
Металлосупрамолекулярные терпиридиновые лиганды могут распределяться по основной полимерной цепи статистически или на ее концах [46]. Так, описано введение терпиридинового лиганда (например, за счет использования 4'-хлор-2,2':6',2''-терпиридина) в различные полимеры с концевыми гидроксильными группами (полиэтиленоксид (I), полиэтиленсобутилен (II), полистирол (III) [45, 46]:



(14)

Чтобы получить сополимер типа AB, полиэтиленоксид с концевой терпиридиновой группой был обработан $RuCl_3$, в результате чего получен монокомплекс IV, который затем был подвергнут взаимодействию с полимерами с концевыми терпиридиновыми группами соединений I–III соответственно, что привело к образованию сополимеров типа A, AB и ABA. Восстановителем служит этанол, а катализатором – N-этилморфолин. При этом Ru^{3+}-ион восстанавливается до Ru^{2+}-иона. Итак, образование комплекса происходит между полимером IV и полимерами I–III.

Сополимеры V–VII были выделены после обмена противоиона добавлением NH_4PF_6 [45]:



(15)

Отмечено, что рассматриваемые металлосупрамолекулярные блок-сополимеры A–[Ru]–B – амфифильные вещества, способные к мицеллообразованию. Термические, механические и фотохимические свойства таких блок-сополимеров могут варьироваться в широких пределах изменением как ММ и химического строения составляющих блоков, так и природы металлического центра [45]. Это открывает возможность создания на их основе новых интересных интеллектуальных систем. Супрамолекулярная связь позволяет придавать таким материалам электро-, фотохимические и восстановительные свойства, отсутствующие у ковалентных аналогов. Комплексы в мицеллярных системах могут быть перспективны с точки зрения катализа и нанотехнологий [49].

Исследовано образование мицелл амфифильного рутенийсодержащего гидрофильно-гидрофобного блок-сополимера VII в воде. Для получения мицелл сначала растворяли сополимер в общем для двух блоков растворителе (ДМФА) и добавляли воду в качестве осадителя, чтобы вызвать агрегацию ПС-блока, и далее удаляли из системы ДМФА. Эти мицеллы относительно бистерпиридин-Ru^{2+}-фрагмента стабильны при температурах 20–70°C, pH 0–14 в системе чистая вода–1 M NaCl. Отмечено, что образованные первичные мицеллы обнаруживают сильную тенденцию к агрегации в более крупные образования [47, 49].

Синтезирован pH-чувствительный амфифильный терпиридинрутенийсодержащий ([tpy-Ru-tpy]) триблок-сополимер ABC с блочными фрагментами полистирола (PS_{32}), поли-2-винилпиридина ($P2VP_{13}$) и полиэтиленоксида (PEO_{70})

$$PS_{32}\text{-блок-}P2VP_{13}\text{-[tpy-Ru-tpy]-}PEO_{70},$$

где 32, 13, 70 – коэффициенты полимеризации соответствующих блоков [46, 50]. На его основе в воде получены мицеллы, содержащие полистирольное ядро, pH чувствительную поли-2-винилпиридиновую оболочку и полиэтиленоксидный венчик. pH-Чувствительность поливинилпиридиновой оболочки можно варьировать от 1 до 7, что делает полезным использование этих мицелл для капсулирования и(или) высвобождения активных веществ. Изменением значений pH среды от <5 до >5 можно изменять размер ядра мицеллы от 80 до 65 нм. Такие мицеллы благодаря их чувствительности можно успешно применять в качестве переносчиков лекарств в ткани живого организма [46, 50].

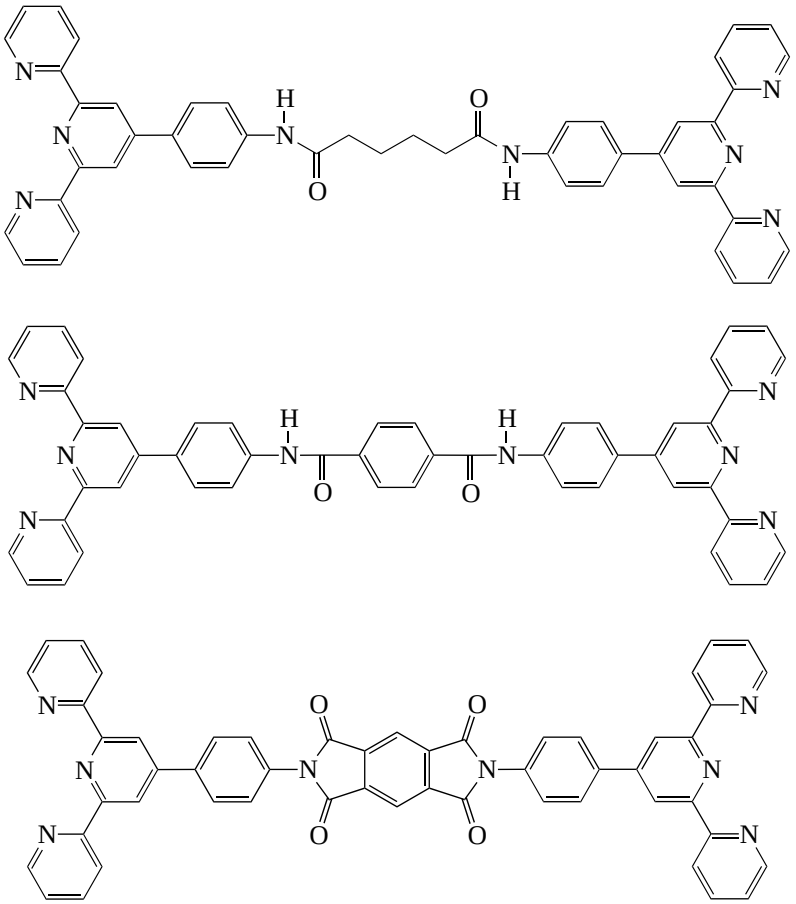
Бис-(2,2':6',2"-терпиридин)рутениевая связь в таких системах очень устойчива и сохраняется в водной среде при различных значениях pH. Однако комплекс может раскрываться под действием большего избытка сильного конкурирующего лиганда. Это поволяет высвобождать полиэтиленоксидные корональные цепи из металлосупрамолекулярных мицелл, что может быть использовано для химической модификации таких мицелл в нанотехнологиях [46, 50, 51].

На основе полиэтиленоксида с концевой терпиридиновой группой синтезированы супраметаллические водорастворимые полимеры с различными ионами переходных металлов [47, 52]. Показано, что полимеры, содержащие Fe(II), Co(II), Zn(II) и Cd(II), декомплексуются при высоких и низких значениях pH (13 и 1 соответственно). Медь(II)полимерные комплексы диссоциируют после растворения в течение нескольких дней при низких pH, в то время как содержащие Ru(II) и Ni(II) металлополимеры не чувствительны к pH в интервале 0–14 в течение нескольких дней. Это открывает возможность использовать такие системы в качестве переключаемых интеллектуальных материалов.

На основе терпиридина с функциональной изоцианатной группой в положении 4' и полимеров с концевыми гидроксильными и аминогруппами были получены соответствующие терпиридинсодержащие металлосупрамолекулярные полиуретаны и полимочевины [46]. В среде ДМСО в присутствии KOH 4'-хлор-2,2':6',2"-терпиридин активно вступает в реакцию и с политиоэфирами с концевыми тиольными группами, образуя соответствующие терпиридинсодержащие полимеры с тиоэфирными фрагментами [14].

Разработаны также различные биополимеры (энзимполимергибридные, олигонуклеотидные, олигодезоксирибонуклиотидные, протеиновые и другие системы) с терпиридинметаллическими комплексами, интересные, например, в качестве флуорсцентных сенсоров и маркеров [53, 54]. В ряде случаев терпиридин-лантанидным хелатным фрагментам в этих системах свойственна длительная флуоресценция, что важно, в частности, для проведения различных измерений [47].

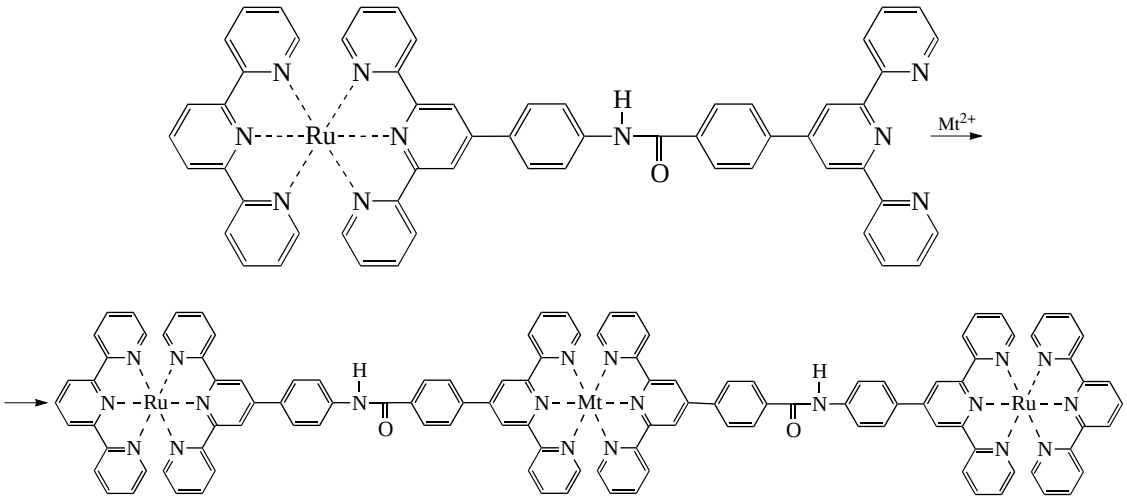
Интересные возможности синтеза металлосупрамолекулярных терпиридинсодержащих полимеров открылись при использовании для их получения 4'-(4-анилино)терпиридина, конденсацией которого с пиромеллитовым диангидридом, терефталоилхлоридом или адипинилхлоридом синтезированы новые битерпиридиновые лиганды с фениленимидными, фенилен- и алкиленамидными центральными фрагментами [55, 56]:



(16)

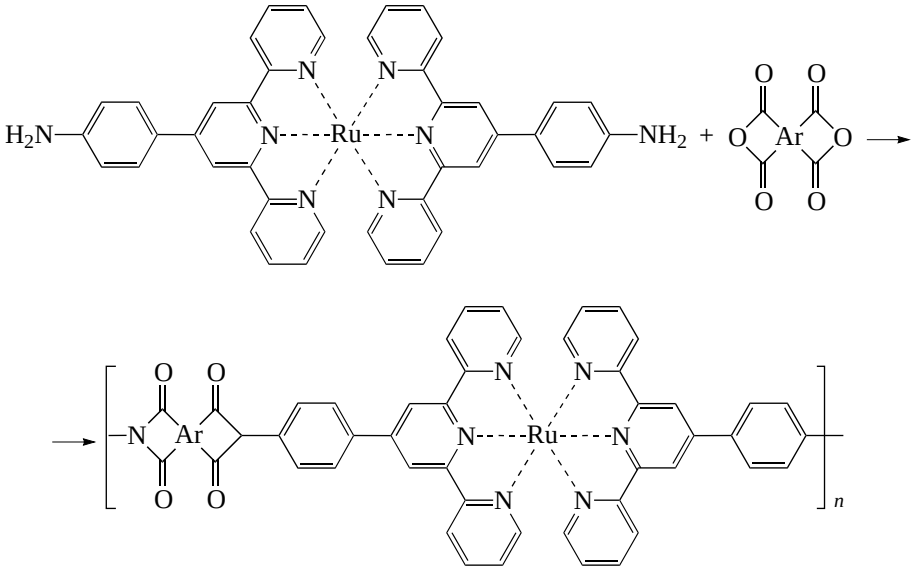
Их последующее взаимодействие с предварительно закомплексованным ион-металлическим лигандом приводило к образованию соответствующих металлосупрамолекулярных полимеров с октаэдрическим битерпиридиновым комплексом.

На основе *бис*-[4'-(4-анилинотерпиридил)]рутениевого(II) комплекса и 4'-(4-хлоркарбоксифенил)терпиридина осуществлен также синтез своеобразных металлосодержащих олигомеров амидного типа (Co(II), Fe(II), Ru(II)) с терпиридиновыми фрагментами [57]:

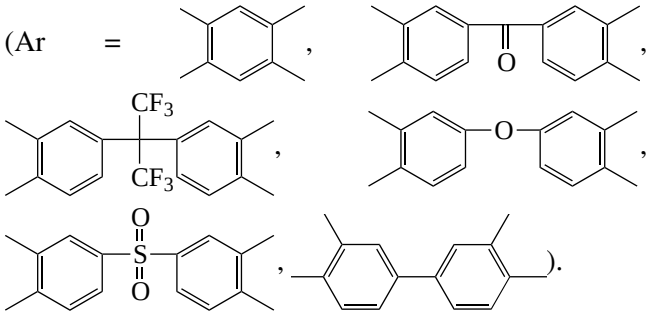


(17)

Поликонденсацией *бис*-[4'-(4-аминофенил)терпиридин)]рутений(II) гексафторфосфинатного комплекса с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот синтезированы терпиридинсодержащие металлосупрамолекулярные полиимиды.



(18)

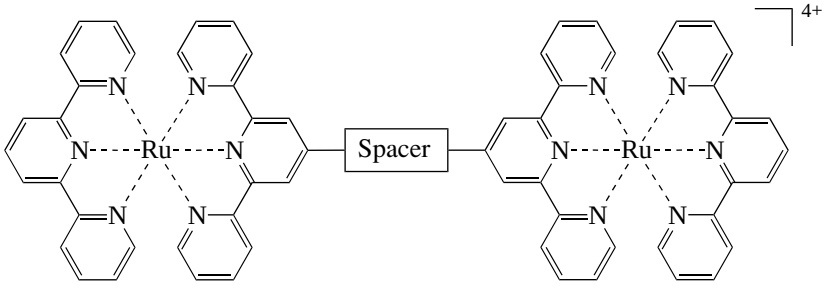
(Ar = ).

Первую стадию – образование полиамидокислот, проводили в N-метилпирролидоне при 25°C в течение 2 ч; циклизацию осуществляли в смеси пиридина с уксусным ангидридом 3 ч при 90°C [58].

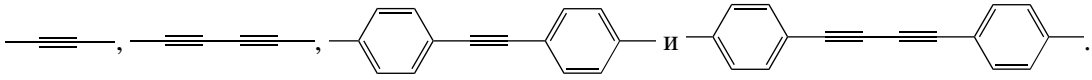
Электронная и дырочная проводимость этих полиимидов имеет порядок 10^{-4} см^2 В/с, максимум люминесценции светоиспускающего диода 120 кд/м^2.

Исследованы фотохимические свойства цинксодержащих и свободно-основных порфиринов, ковалентно связанных с бистерпиридильными комплексами рутения(II) и родия(III). Скорость фотоинициированного переноса электронов в таких системах составляет около 10^{12} с$^{-1}$ [59].

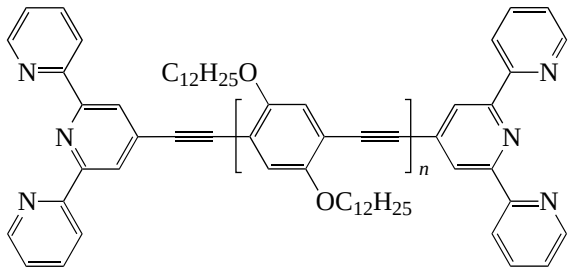
Стремление к получению фотоактивных проводящих материалов стимулировало развитие исследований в области терпиридиновых производных с жесткими алкинильными мостиками. Осуществлен синтез олигомеров с концевыми рутениевыми терпиридиновыми комплексами и алкинильными связками (Spacer), содержащими от одной до четырех этинильных групп [59]. Ниже представлены примеры таких олигомеров [14, 59].



(19)

Здесь Spacer –  .

Полиалкинильные фрагменты в этих системах позволяют быстро осуществлять обмен электронов между фотоактивными комплексными концевыми группами. Восстановлением таких олигомеров можно получить молекулярные пленки, содержащие металл, диспергированный вдоль основной цепи сопряжения. Недостатком рассматриваемых жесткоцепных соединений данного типа является значительное уменьшение их растворимости с увеличением числа ацетинильных групп. Однако это можно устранить включением длинноцепных алифатических заместителей ($C_{12}H_{25}O$) в 2,5-положение ароматических ядер мостиковых групп [14, 60]:



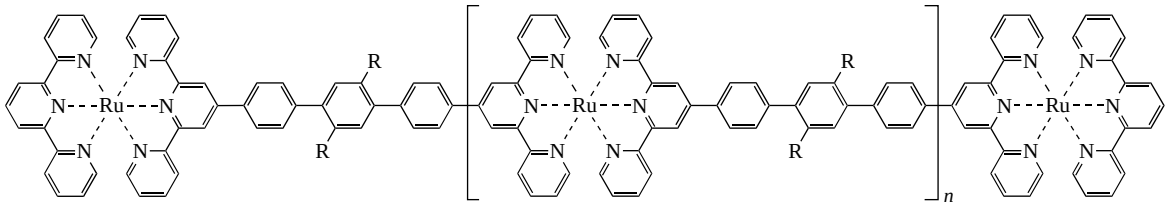
(20)

(n = 1–5).

Энергия абсорбции рассматриваемых олигомеров уменьшается с увеличением в них числа повторяющихся единиц. Эмиссия при n = 1 составляет 434 нм, а при n = 5 – 472 нм.

Синтезированы жесткоцепные полимеры с олигофениленвиниленовыми фрагментами между металлобистерпиридиновыми комплексами [61]. Отмечено, что содержащие Ru(II) металлополимеры благодаря сопряжению полимерной цепи обладают интересными фотофизическими свойствами. Им свойственна флуоресценция даже при комнатной температуре.

Введение в ароматические ядра двух *н*-гексильных заместителей при использовании 2',5'-дигексил-*n*-терфениленовых фрагментов в качестве мостиковых групп способствует увеличению растворимости жесткостержневых терпиридинрутенийсупрамолекулярных полимеров, представленных на схеме (21), но сказывается отрицательно на их электронопроводящих свойствах [62, 63].

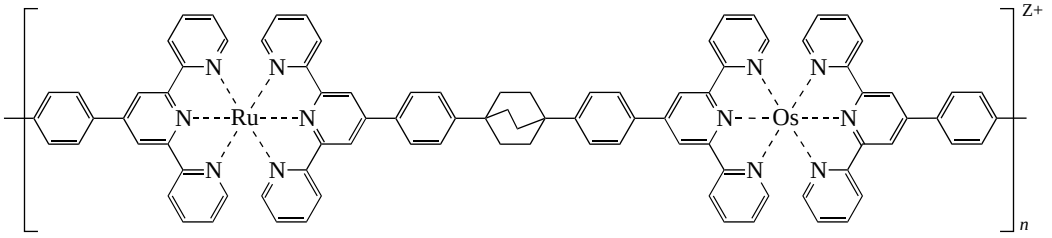


(21)

Синтез полимеров с коэффициентом полимеризации $n \geq 30$ осуществляли взаимодействием 4,4''-*бис*-(2,2':6',2''-терпиридин-2',5'-дигексил-*n*-терфенила) с $RuCl_3 \cdot 3H_2O$, активированного в системе $AgBF_4$–ацетон. При этом одновременно с ростом полимерной цепи центры Ru(III) превращаются в Ru(II) при использовании 1-бутанола в качестве восстанавливающего агента. Эти диамагнитные полимеры легко растворимы в полярных органических растворителях. В ДМАА при определении вязкости они проявляют полиэлектролитные свойства. Судя по УФ-спектрам, в них отсутствует внутримолекулярное электронное взаимодействие металлических центров вдоль полимерной цепи. Рутениевые комплексы ведут себя как электроно-независимые [62]. Идентичный полимер, но меньшей ММ, был получен Pd-катализируемой поликонденсацией *бис*-[4'-(*n*-бромфенил)-2,2':6',2''-терпиридин)рутений(II) тетрафторбората] и 2,5-дигексилбензол-1,4-диборной кислоты.

Реакцией 1,4-*бис*-(2,2':6',2''-терпирид-4'-ил)бензола с диацетатом железа синтезированы металлосупрамолекулярные терпиридиновые полимеры полиэлектролитного типа с ионами Fe^{2+} [64]. На основе этого же терпиридинсодержащего лиганда получены рутенийсодержащие олигомеры с семью металлическими центрами.

Осуществлен синтез лиганда, состоящего из двух 4'-(*n*-фенилен)терпиридиновых концевых групп и центрального бицикло[2,2,2]октанового фрагмента; на основе этого лиганда получены комплексы Ru и Os [14, 65]:



(22)

Продолжительность жизни комплекса Ru в растворе очень мала (1.1 нс), но в твердом состоянии при 77 K составляет 10.5 мс. Константа скорости переноса энергии от Ru до Os равна 4.4×10^6 $с^{-1}$. Расстояние атомов металлов в такой фотоактивной молекуле 2.4 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая изложенное выше, следует отметить, что область металлосупрамолекулярных полимеров, содержащих в макромолекулах бипиридиновые и терпиридиновые фрагменты, – это новое направление в полимерной химии, которое начинает интенсивно развиваться в последние годы. Уже на данном этапе синтезированы многие координационные металлополимеры, содержащие в основной полимерной цепи наряду с металлокомплексами 2,2'-бипиридина и 2,2':6',2''-терпиридина, алкинильные, ариленвиниленовые, сопряженные азот-углеродные, циклогетероариленовые, сложноэфирные и простые эфирные, амидные, силановые и другие фрагменты.

Наиболее доступными из них являются бипиридиновые металлосупрамолекулярные полимеры с полиэфирными и полиамидными фрагментами. Синтез этих полимеров детально изученными полиэтерификацией и полиамидированием открывает возможность их получения с высокими молекулярными массами. Как видно из схем (9) и (10), применение же для их синтеза диолов, бисфенолов, диаминов разнообразного химического строения [14, 27, 36] позволяет целенаправленно варьировать их структуру, а следовательно, свойства и перерабатываемость образующихся полимеров в изделия, что важно с практических позиций.

Несомненно интересны и перспективны сопряженные металлосупрамолекулярные полимеры с бипиридиновыми и терпиридиновыми фрагментами в цепи. Именно от них в первую очередь можно ожидать своеобразных электрофизических и люминесцентных свойств. Однако получение их с высокими ММ во многих случаях все еще проблематично.

Помимо металлополимеров, содержащих бипиридин и терпиридин в основной полимерной цепи, кратко рассмотренных в этом обзоре, большой цикл синтетических работ выполнен и по включению металлических комплексов бипиридина и терпиридина в своеобразные дендритные и звездообразные макромолекулы, в полимеры с боковыми цепями и в биополимеры, что нашло отражение в ряде опубликованных обзоров [14, 19, 26, 46, 47].

Несомненно, металлосупрамолекулярные полимеры на основе производных бипиридина и терпиридина еще нуждаются в углубленном и всестороннем изучении. Однако уже сейчас ясно, что у ряда таких металлополимеров могут удачно сочетаться химическая стабильность, окислительно-восстановительные, люминесцентные свойства при большом времени возбужденного состояния. Эти соединения могут играть важную роль в развитии фотохимии, фотокатализа, электрохимии, электролюминесценции и других областей химии и физики. Способные изменять свои характеристики под влиянием внешних воздействий, они создают основу для разработки новых перспективных интеллектуальных полимерных систем.

Внутри- и межмолекулярные супрамолекулярные взаимодействия являются важными для биологических процессов, для стабилизации специфических структур и хранения информации, разработки термообратимых гидрогелей, осцилляторов, флуоресцентных сенсоров, в нанотехнологиях и т.д. Возможная обратимость терпиридинметаллосодержащих фрагментов полимерной цепи под действием электрохимических, термических воздействий, изменения pH среды

[14, 66, 67] открывает возможность создания на их основе разнообразных чувствительных сенсорных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Виноградова С.В., Виноградова О.В.* // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 6. С. 1084.
2. *Виноградова С.В.* // Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров / Под ред. Коршака В.В. М.: Наука, 1966. С. 59.
3. *Виноградова С.В., Виноградова О.В.* // Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров / Под ред. Коршака В.В. М.: Наука, 1980. С. 10.
4. *Lehn J.-M.* // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1993. V. 69. P. 1.
5. *Yamamoto T., Maruyama T., Ikeda T., Sisido M.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1990. № 19. P. 1306.
6. *Hayashida N., Yamamoto T.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1999. V. 72. № 5. P. 1153.
7. *Maruyama T., Yamamoto T.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 19. P. 3806.
8. *Yamamoto T., Yoneda Y., Kizu K.* // Macromol. Rapid Commun. 1995. V. 16. № 11. P. 549.
9. *Maruyama T., Kubota K., Yamamoto T.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 15. P. 4055.
10. *Maruyama T., Yamamoto T.* // Inorg. Chem. Chim. Acta. 1995. V. 238. № 1. P. 9.
11. *Wang B., Wasielewski M.R.* // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 1. P. 12.
12. *Chen L.X., Jager W.J.H., Niemezyk M.P., Wasielewski M.R.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. № 22. P. 4341.
13. *Chen L.X., Jager W.J.H., Gosztola D.J., Niemezyk M.P., Wasielewski M.R.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 9. P. 1950.
14. *Schubert B.S., Eschbaumer C.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. № 16. P. 2893.
15. *Eghe D.A.M., Klemm E.* // Makromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. № 12. P. 2683.
16. *Grummt U.W., Birckner E., Klemm E., Eghe D.A.M., Heise B.* // J. Phys. Org. Chem. 2000. V. 13. № 1. P. 112.
17. *Peng Z., Gharavi A.R., Yu L.* // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 20. P. 4622.
18. *Peng Z., Yu L.* // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 15. P. 3777.
19. *Klemm E., Pautzsch T., Blankenburg L.* // Adv. Polym. Sci. 2005. V. 177. № 1. P. 53.
20. *Hotzel M., Urban S., Egbe D.A.M., Pautzsch T., Klemm E.* // Opt. Soc. Am. 2002. V. 19. P. 4645.
21. *Ley K.D., Whittle C.E., Bartberger M.D., Schanze K.S.* // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 14. P. 3423.
22. *Ley K.D., Schanze K.S.* // Coord. Chem. Rev. 1998. V. 171. № 1. P. 287.
23. *Ley K.D., Walters K.A., Schanze K.S.* // Synth. Met. 1999. V. 102. № 1–3. P. 1585.
24. *Walters K.D., Ley K.D., Cavalaheiro C.S.P., Miller S.E., Gosztola D., Wasielewski M.R., Russandri A.P., van Willingen H., Schanze K.S.* // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 34. P. 8329.
25. *Rasmussen S.C., Thompson D.W., Singh V., Petersen J.D.* // Inorg. Chem. 1996. V. 35. № 12. P. 3449.
26. *Kaes C., Katz A., Hosseini M.W.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 10. P. 3553.
27. *Yu S.C., Hou S., Chan W.K.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 9. P. 3259.
28. *Yu S.C., Chan W. K.* // Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. 1997. V. 38. № 1. P. 123.
29. *Hanabusa K., Higashi J.I., Koyama T., Shirai H.* // Makromol. Chem. 1989. B. 190. № 1. S. 1.
30. *Hanabusa R., Higashi J.I., Koyama T., Shirai H., Hojo N., Kurose A.* // Macromol. Chem. Phys. Suppl. 1989. V. 190. P. 1.
31. *Pappalardo S., Bottino F., Finocchiaro P., Mamo A.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1987. V. 25. № 7. P. 1793.
32. *Mamo A., Finocchiaro P., Bottino F., Pappalardo S.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1990. V. 28. № 9. P. 2237.
33. *Yu S.C., Chan W.K.* // Macromol. Rapid Commun. 1997. V. 18. № 4. P. 213.
34. *Zhang K., Kumar G.S., Neckers D.C.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. № 4. P. 1213, № 5. P. 1293.
35. *Zhang K., Neckers D.C.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1983. V. 21. № 11. P. 3115.
36. *Кештов М.Л., Васнев В.А., Маркова Г.Д., Хохлов А.Р., Виноградова С.В., Гаркуша О.Г.* // Тез. докл. Всерос. конф. "Полимеры в XXI веке". Улан-Удэ, 2005. С. 19.
37. *Sun X., Yang Y., Lu F.* // Macromol. Chem. Phys. 1997. V. 198. № 5. P. 833.

38. *Chen C.-T., Hsu T.-S., Jeng R.-J., Yeh H.-C.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. № 3. P. 498.

39. *Ng P.K., Wong C.T., Hou S., Chen W.K.* // Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 1999. V. 40. № 2. P. 1212.

40. *Evers R.C., Moore G.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1986. V. 24. № 8. P. 1863.

41. *Yu S.C., Gong X., Chan W.K.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 17. P. 5639.

42. *Tan L.S., Burken J.L., Simko S.R., Alexander M.D.* // Macromol. Rapid Commun. 1999. V. 20. № 1. P. 16.

43. *Tokura S., Yasuda T., Segawa Y., Kira M.* // Chem. Lett. 1997. № 11. P. 1163.

44. *Corriu R.J.P., Douglas W.E., Yang Z., Karakus Y., Cross G.H., Bloor D.* // J. Organomet. Chem. 1993. V. 455. № 1. P. 69.

45. *Lohmeijer B.G.G., Schubert U.S.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. № 20. P. 3825.

46. *Lohmeijer B.G.G., Schubert U.S.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2003. V. 41. № 19. P. 1413.

47. *Andres P.R., Schubert U.S.* // Adv. Mater. 2004. V. 16. № 13. P. 1043.

48. *Constable E.C.* // Adv. Inor. Chem. Radiochem. 1986. № 1. P. 69.

49. *Gohy J.-F., Lohmeijer B.G.G., Schubert U.S.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 12. P. 4560.

50. *Gohi J.-F., Lohmeijer B.G.G., Varshney S.K., Decams B., Leroy E., Boilean S., Schubert U.S.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 26. P. 9748.

51. *Gohi J.-F., Lohmeijer B.G.G., Schubert U.S.* // Macromol. Rapid Commun. 2002. V. 23. № 9. P. 555.

52. *Lohmeijer B.G.G., Schubert U.S.* // Macromol. Chem. Phys. 2003. V. 204. № 8. P. 1072.

53. *Hakala H., Maeki E., Loennlerg H.* // Bioconjugate Chem. 1998. V. 9. № 3. P. 316.

54. *Velonia K., Thordarson P., Andres P.R., Schubert U.S., Rowan A.E., Nolte R.J.M.* // Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. 2003. V. 44. № 1. P. 648.

55. *Storrier G.D., Colbran S.B., Craig L.C.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1996. V. 21. № 13. P. 2185.

56. *Storrier G.D., Colbran S.R., Craig D.C.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1997. V. 22. № 18. P. 3011.

57. *Storrien G.D., Colbran S.R.* // Inorg. Chem. Acta. 1999. V. 284. № 1. P. 76.

58. *Ng W.Y., Gong X., Chan W.K.* // Chem. Mater. 1999. V. 11. № 8. P. 1165.

59. *Harriman A., Ziessel R.* // Chem. Commun. 1996. № 7. P. 1707.

60. *Khatyr A., Ziessel R.* // J. Org. Chem. 2000. V. 65. № 16. P. 3126.

61. *El-Ghayoury A., Schenring A.P.H.J., Meijer E.V.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. № 20. P. 4020.

62. *Kelch S., Rehahn M.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 18. P. 5818.

63. *Kelch S., Rehahn M.* // Chem. Commun. 1999. № 10. P. 1123.

64. *Schutte M., Kurth A.G., Linford M.R., Colfen H., Mohwald H.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. № 20. P. 2891.

65. *Barigelletti F., Flamigni L., Collin J.-P., Sauvage J.-P., Sour A.* // New J. Chem. 1995. V. 19. № 8. P. 793.

66. *Schubert U.S., Eschbaumer C., Salditt Q. An.T.* // J. Inclusion Polym. Mater. Sci. Eng. 1999. V. 32. № 1. P. 35.

67. *Farina R., Hogg R., Wilkins R.G.* // Inorg. Chem. 1968. V. 7. № 1. P. 170.

Condensation Metallosupramolecular Polymers Containing Main-Chain 2,2'-Bipyridine and 2,2':6',2"-Terpyridine Moieties

S. V. Vinogradova, V. A. Vasnev, and M. L. Keshtov

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

e-mail: vasnev@ ineos.ac.ru

Abstract—Methods of preparing diverse metallosupramolecular polymers containing 2,2'-bipyridine and 2,2':6',2"-terpyridine moieties in main chains and their properties have been considered and analyzed. It has been shown that these polymers offer new possibilities for the design of materials possessing valuable specific characteristics.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 11, с. 2026–2032

УДК 541.64:539.3

ТЕМПЕРАТУРНО-ДЕФОРМАЦИОННАЯ ПРИСТАВКА ДЛЯ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ ПОЛИМЕРОВ

© 2007 г. А. В. Краев*, С. А. Саунин, М. Е. Алексеев**, В. А. Сафонов**, Р. В. Тальрозе*****

**Advanced Quantum Technologies Inc.*
Novato, California, USA

***Закрытое акционерное общество НТ-МДТ*
124460 Зеленоград, строение 167

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

Поступила в редакцию 28.12.2006 г.
Принята в печать 09.03.2007 г.

Разработана и создана приставка для сканирующего зондового микроскопа, позволяющая проводить анализ полимерных образцов, подвергнутых растягивающей деформации при различных температурах, непосредственно в микроскопе. Продемонстрирована возможность получения качественных изображений одного и того же микроскопического контрольного участка 2.5 × 2.5 мкм при разных температурах (25–175°C) и абсолютной деформации образца, более чем на три порядка превышающей размер контрольного участка.

ВВЕДЕНИЕ

Высокая потребность современной промышленности в высокоориентированных полимерных материалах и композитах на их основе обусловливает непрекращающийся интерес к изучению морфологических и иных физико-химических изменений в полимерах под воздействием деформации растяжения. Линейные размеры характерных структурных единиц в полимерных материалах находятся в пределах от нескольких нанометров (поперечный размер ламелей) до единиц или даже десятков микрон (сфероллиты в кристаллических полимерах). В настоящий момент наиболее адекватными с точки зрения разрешающей способности и удобства методами изучения морфологии полимерных материалов являются электронная микроскопия (**ЭМ**) и сканирующая зондовая микроскопия (**СЗМ**). Последняя обладает целым рядом существенных преимуществ по сравнению с ЭМ. Так, для работы сканирующего зондового микроскопа не требуется вакуум. Кроме того, исследование диэлектрических материалов, каковыми являются большинство полимеров, методом СЗМ не требует никакой специальной подготовки в отличие от ЭМ, где приходится насыщать образцы солями тяжелых металлов (в случае просвечивающей ЭМ) или наносить на поверхность проводящий слой во избежание накопления статического заряда (при сканирующей ЭМ). Также стоит отметить, что СЗМ является неразрушающей методикой в отличие от ЭМ (особенно просвечивающей ЭМ).

Еще до начала массового использования сканирующих зондовых микроскопов были реализованы методики непосредственного изучения морфологических изменений полимерных материалов под действием деформации растяжения с помощью ЭМ. В данном случае растягивающее устройство помещали внутрь электронного микроскопа [1, 2]. Первые сканирующие зондовые микроскопы не позволяли подобной интеграции в силу малых размеров, особенностей сканирования или недостаточной механической устойчивости. Поэтому первые эксперименты по исследованию методом СЗМ морфологических изменений в полимерах под действием деформации растяжения проводили на образцах, деформированных в отдельном от зондового микроскопа устройстве. Такой подход, реализованный в работах [3, 4], обладал целым рядом существенных недостатков: было абсолютно невозможно наблю-

E-mail: rtalroze@ips.ac.ru (Тальрозе Раиса Викторовна).

дать за изменениями морфологии какого-то конкретного участка образца; кроме того, в связи с необходимостью переноса образца из растягивающего устройства в зондовый микроскоп исследовали образцы со снятым механическим напряжением, что неизбежно обедняло возможности методики.

Появление сканирующих зондовых микроскопов, предназначенных для сканирования больших образцов (серия Dimension, "Digital Instrument"), впервые позволило осуществить СЗМ-измерения морфологических изменений полимеров под действием растягивающих усилий непосредственно в сканирующем зондовом микроскопе [5–7]. К сожалению, авторы упомянутых работ не приводили подробного описания растягивающих устройств, которые использовали в соответствующих экспериментах. В связи с этим остается неясным, была ли у них возможность проводить деформацию и СЗМ-анализ полимеров при повышенной температуре. По состоянию на сегодняшний день нам не удалось найти в опубликованной литературе работ по СЗМ-анализу изменения структуры полимеров в результате растягивающих деформаций, приложенных к образцу при разной температуре с помощью растягивающего устройства, расположенного непосредственно в зондовом микроскопе.

Основная цель представленной работы – создание прототипа растягивающего устройства, способного деформировать образцы полимерных пленок или волокон в диапазоне температур от комнатной и до 180°C и имеющего возможность интегрирования в сканирующий зондовый микроскоп, а также анализ устойчивости подобной системы для получения качественых СЗМ-изображений полимерных образцов, находящихся под воздействием механических напряжений как при комнатной, так и при повышенной температуре.

В качестве образца для испытаний разработанного прототипа была выбрана мембрана из полипропилена Celgard 2400 (образец любезно предоставлен "Celgard LLC"). Такой выбор обусловлен двумя причинами: во-первых, пленка Celgard 2400 весьма четко структурирована, что существенно облегчает СЗМ-анализ морфологических изменений при деформации; во-вторых, в силу такого структурирования Celgard 2400 является достаточно сложным объектом для исследования методом СЗМ [8]. Получение устойчивых качественных СЗМ-изображений Celgard 2400 при различных степенях деформации и разных температурах служило бы подтверждением успешного интегрирования разработанного растягивающего устройства в сканирующий зондовый микроскоп.

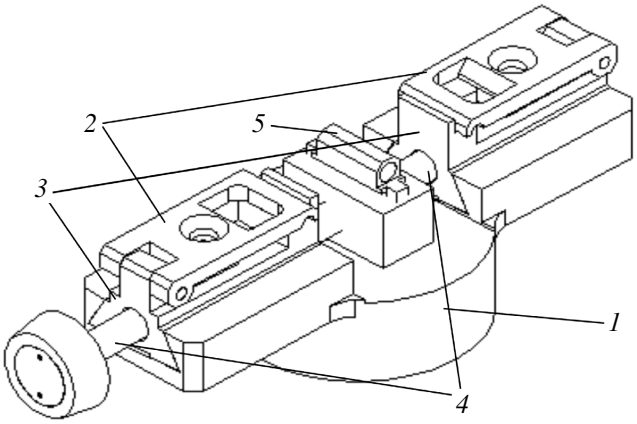


Рис. 1. Схема растягивающего устройства: *1* – основание, *2* – зажимы, *3* – подвижные платформы, *4* – приводящий винт с правосторонней и левосторонней резьбой, *5* – выпуклое ложе образца с встроенным нагревателем и датчиком температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растягивающее устройство оригинальной конструкции, разработанное для настоящего исследования, представлено на рис. 1. Устройство состояло из основания с направляющими типа "ласточкин хвост"; двух зажимов, прикрепленных к соответствующим подвижным платформам, способным перемещаться вдоль направляющих; винта с участками правосторонней и левосторонней резьбы на разных концах и проходящего через соответствующие отверстия в подвижных платформах; выпуклого нагревателя со встроенным датчиком температуры, жестко фиксированного на основании и являющегося одновременно ложем для образца. Центральная часть винта имела увеличенный диаметр и вставлялась в соответствующий паз в основании, что обеспечивало свободное вращение винта, но препятствовало его перемещению в аксиальном направлении. Когда винт поворачивался (вручную) по часовой стрелке, подвижные платформы расходились, тем самым обеспечивая растягивающую деформацию образца, закрепленого в соответствующих зажи-

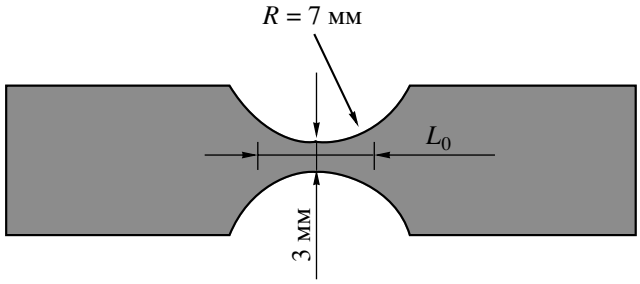


Рис. 2. Форма образца. Характерная длина L_0 равна 12 мм.

мах. Благодаря тому, что место контакта образца и выпуклого нагревателя располагалось выше мест крепления образца в зажимах, обеспечивался надежный механический и тепловой контакт нагревателя и деформируемого образца.

Растягивающее устройство с образцом устанавливали на место сменного нижнего сканера в сканирующем зондовом микроскопе "Интегра" (НТ-МДТ, Зеленоград), а СЗМ-измерения проводили в режиме сканирования зондом с помощью универсальной высокотемпературной измерительной головки "СМЕНА" со встроенными датчиками положения сканера. Кантилеверы, использовавшиеся для измерений (NSG-01, НТ-МДТ), имели резонансную частоту около 150 кГц и жесткость порядка 5.5 Н/м. Точность поддержания температуры нагревателя составляла 2×10^{-2} K.

Форма образцов пленок Celgard 2400, использовавшихся в работе, приведена на рис. 2. Продольная ось образца совпадала с направлением высокоориентированных фибриллярных структур. Стоит отметить, что модуль упругости Celgard 2400 вдоль фибрил по крайней мере на порядок превышает его модуль в поперечном направлении. Благодаря выбранной форме образца при растягивающей деформации в центральной части пленки не образовывалось складок, а высокая симметрия деформации обеспечивала возможность обнаружить выбранную область (2.5 × 2.5 мкм) на всех стадиях дефомации. В то же время в связи с существенной анизотропией модуля упругости эффективная длина образца $L_0 \approx 12$ мм и соответствующее соотношение длины к ширине было достаточно большим (~4).

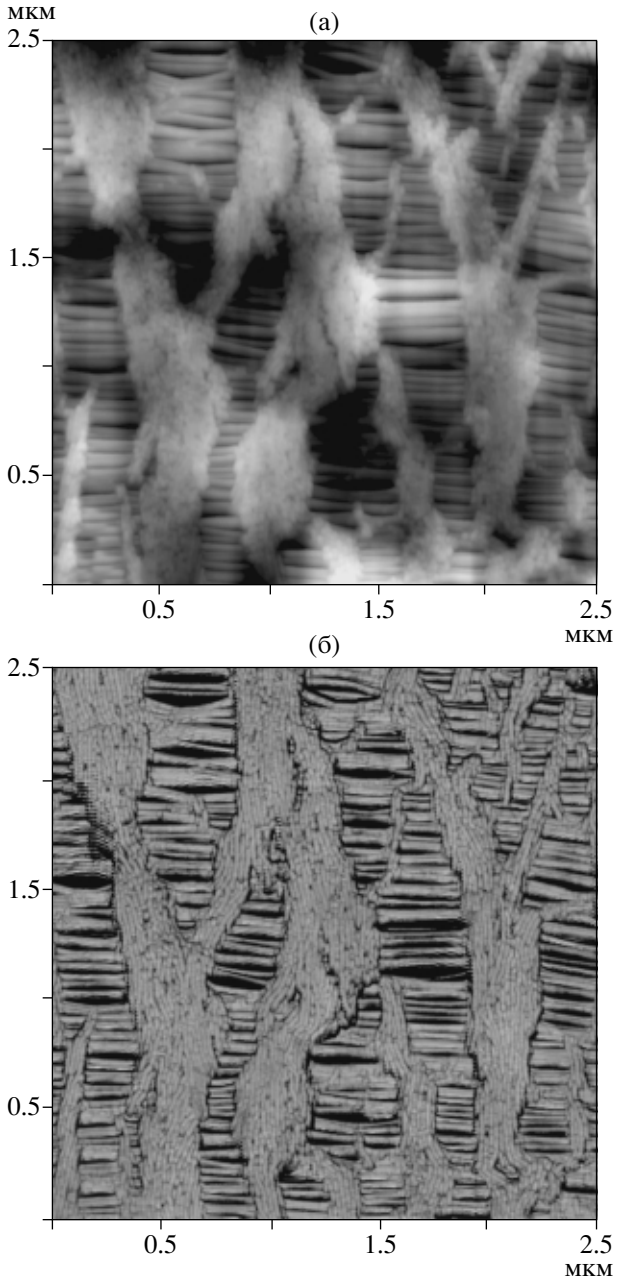


Рис. 3. Топография (а) и фазовое изображение (б) исходной пленки Celgard 2400.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже отмечалось ранее, Celgard 2400 является сильно структурированной мембраной и обладает весьма характерной морфологией. На рис. 3 представлены характерная топография и соответствующее фазовое изображение участка пленки Celgard 2400. Хорошо видно, что пленка представляет собой систему высокоориентированных фибриллярных нитей, разделенных ост-

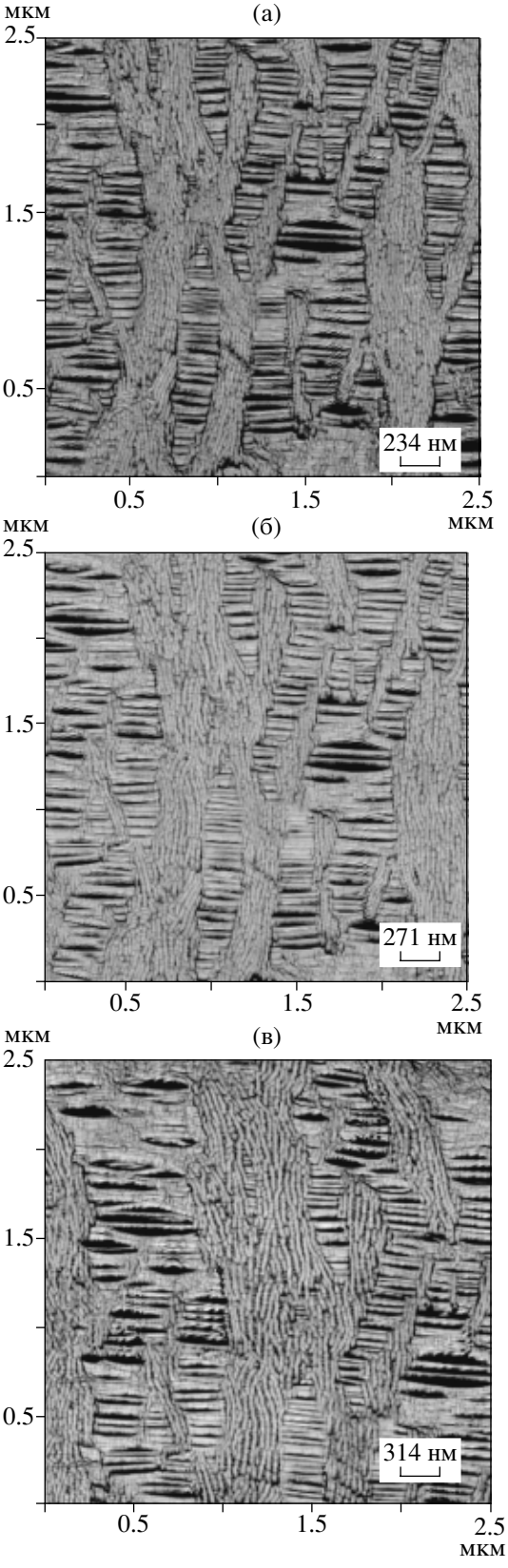


Рис. 4. Фазовое изображение одного и того же участка пленки Celgard 2400: а – исходная пленка, б – пленка, растянутая при 25°C на 1.6 мм (12.5%), в – пленка, растянутая при 25°C на 3.2 мм (25%).

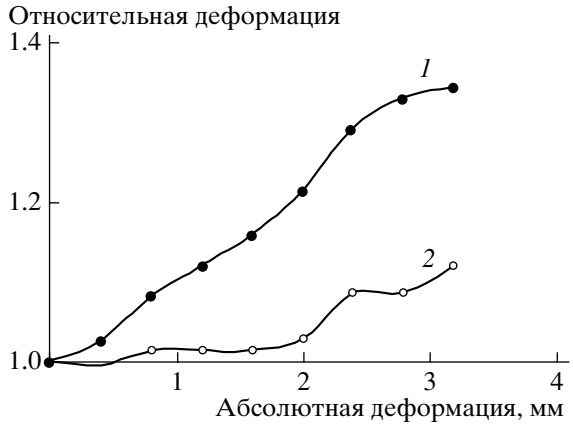


Рис. 5. Зависимость ширины типичной ламелярной структуры (*1*) и типичного расстояния между соседними ламелярными структурами (*2*) от деформации.

ровками с ярко выраженной ламелярной структурой.

В первом эксперименте мы проверили механическую устойчивость интегрированной системы сканирующий зондовый микроскоп–деформирующее устройство при комнатной температуре. Образец пленки Celgard 2400 был установлен в растягивающее устройство и ступенчато подвергался растягивающей деформации с шагом ΔL = 0.4 мм, вращение винта осуществляли вручную при отведенном от образца кантилевере. Скорость деформации составляла ~0.4 мм/с. После каждого приращения растягивающей деформации снимали топографическое и фазовое изображение одной и той же области размером 2.5 × 2.5 мкм. Максимальная деформация, достигнутая в первом эксперименте, составляла 3.2 мм. С учетом того, что исходная длина L_0 была около 12 мм, максимальная относительная деформация составляла 25%. Как следует из рис. 4, на всех стадиях деформации удалось записать четкие (разрешение не хуже 10 нм, т.е. порядка радиуса кончика зонда) СЗМ-изображения деформируемой пленки.

Анализ размеров ламелярных островков и расстояний между соседними островками при различной степени деформации (рис. 5) позволяет утверждать, что при комнатной температуре удлинение образца осуществляется в основном за счет деформации ламелярных структур, что согласуется с результатами [5].

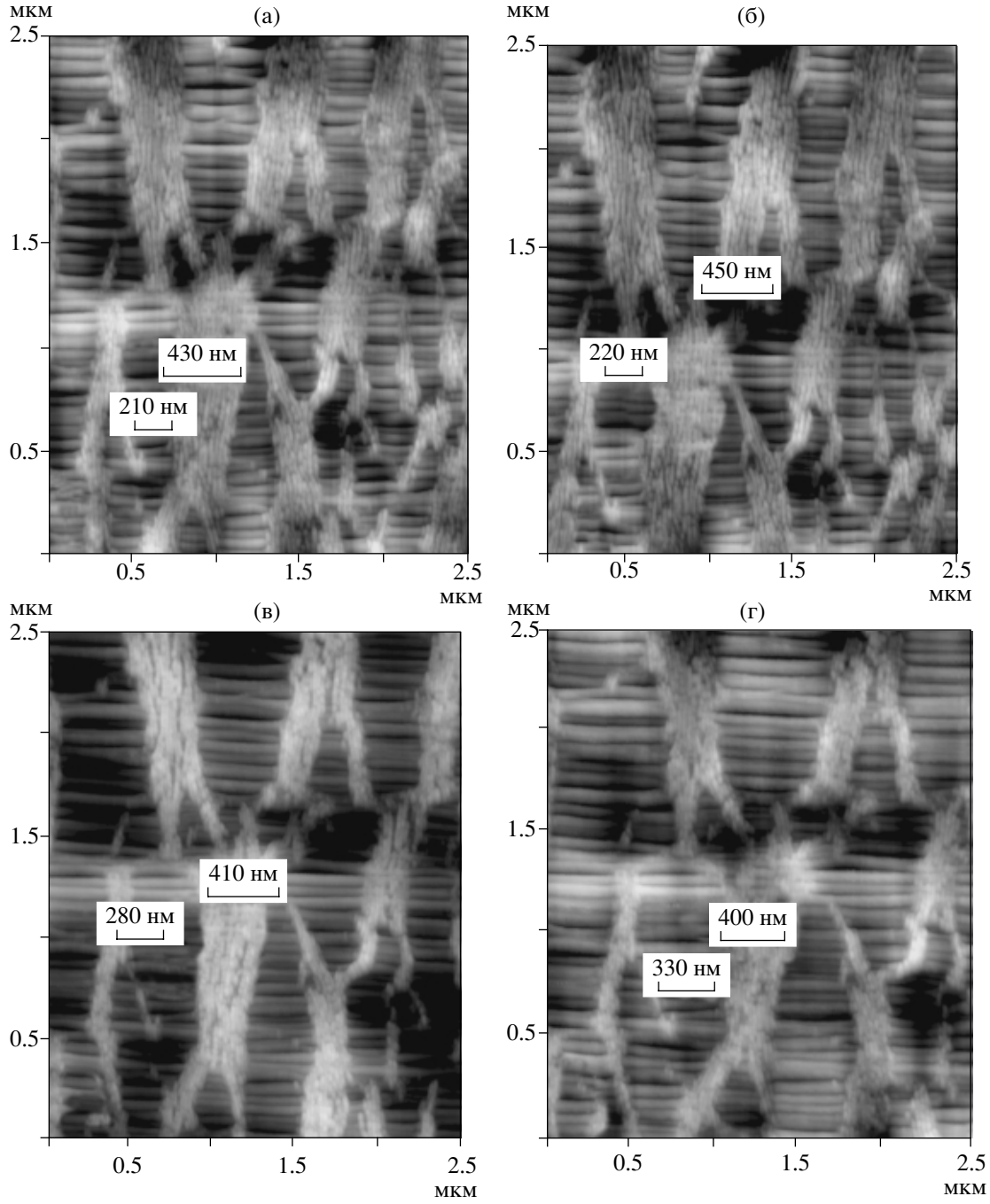


Рис. 6. Топография одного и того же участка пленки Celgard 2400, растянутой на 3.2 мм (25%) вдоль исходной оси ориентации фибрилл при 25 (а), 75 (б), 130 (в) и 150°C (г).

В следующем эксперименте была исследована устойчивость испытываемого прибора при повышенных температурах. В данном случае образец пленки Celgard 2400 был растянут при комнатной температуре до деформации ΔL = 3.2 мм. После этого образец нагревали и сканировали один и тот же участок размером 2.5×2.5 мкм при разной температуре вплоть до 150°C.

На рис. 6 видно, что и при повышенных температурах прибор позволял проводить высококачественные СЗМ-измерения со столь же хорошим пространственным разрешением, как и при комнатной температуре. Также удалось обнаружить довольно любопытную температурную зависимость морфологических изменений в процессе релаксации деформированной пленки Celgard

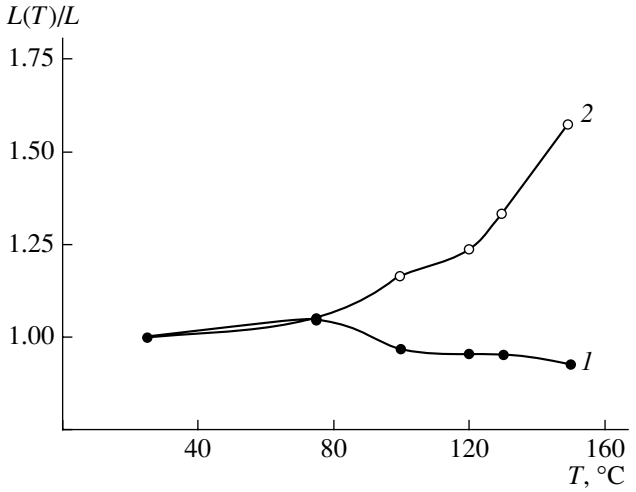


Рис. 7. Температурная зависимость относительного размера $L(T)/L(25°C)$ типичной ламелярной структуры (*1*) и типичного расстояния между соседними ламелярными структурами (*2*).

2400. При увеличении температуры до 75°C относительное удлинение фибриллярных нитей и ламелярных островков было практически одинаковым. Однако дальнейшее повышение температуры до 100°C привело к довольно неожиданному для нас результату (рис. 7): ламелярные островки начали сжиматься, в то время как расстояние между ними, т.е. длина фибриллярных образований, существенно увеличилось. Такое поведение сохранялось вплоть до 150°C. После того как измерения при этой температуре были закончены, образец нагревали до 175°C (температура плавления) и охлаждали до комнатной температуры. В результате плавления и последующего охлаждения под воздействием остаточного механического напряжения образец представлял собой достаточно однородную систему фибрилл, ориентированных в направлении исходной деформации (рис. 8).

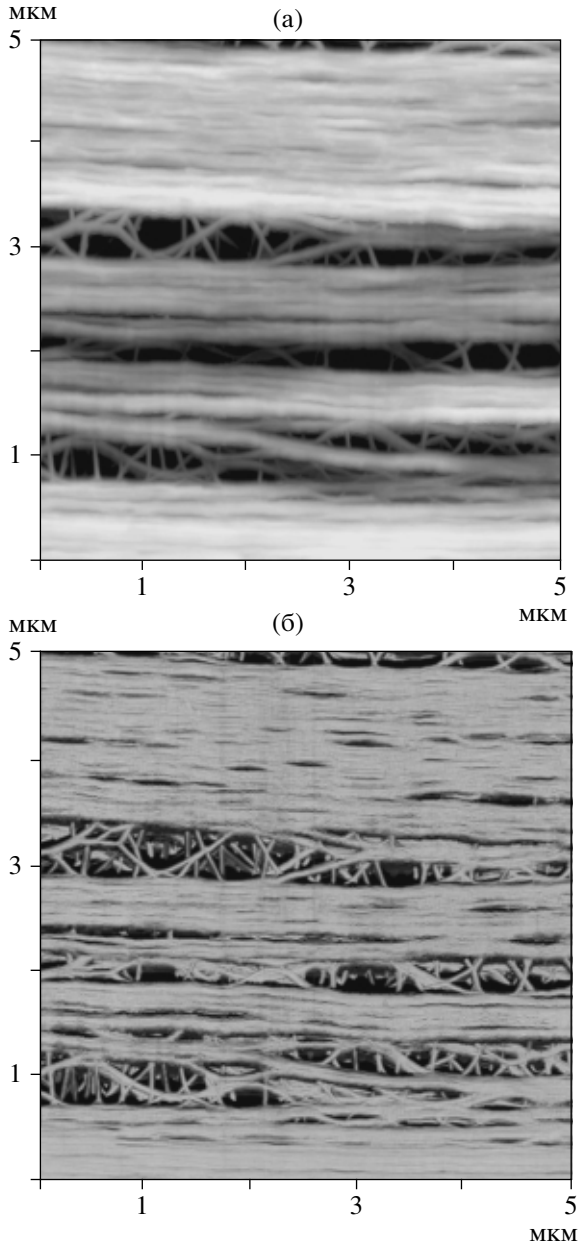


Рис. 8. Топография (а) и фазовое изображение (б) участка пленки Celgard 2400, полученные при 25°C после плавления (175°C). В процессе охлаждения образец находился под действием растягивающих усилий.

Успех описанных экспериментов делает перспективным дальнейшее совершенствование растягивающего устройства. Самыми необходимыми, на наш взгляд, улучшениями должны стать установка шагового двигателя для повышения точности задания величины деформации и полноценного контроля за скоростью деформации, установка датчиков растягивающего усилия и увеличение размеров нагревателя. Последнее позволит изучать образцы с достаточно большим соотношением длины к ширине (10 : 1), что необходимо при проведении аккуратных исследований деформации полимерных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан прототип растягивающего устройства, интегрированный в сканирующий зондовый микроскоп и позволяющий подвергать полимерные материалы растягивающей деформации

при различных температурах. На примере пленки Celgard 2400 продемонстрирована возможность получения высококачественных СЗМ-изображения морфологических изменений, происходящих с полимерной пленкой в результате деформации растяжения в диапазоне температур от 25 до 150°C. Продемонстрирована возможность вести наблюдение за одним и тем же контрольным микроскопическим участком 2.5 × 2.5 мкм при абсолютной деформации, более чем на три порядка превышающей размер контрольного участка, и соответствующей ей относительной деформации около 25%.

Авторы выражают искреннюю признательность доктору Kim Kangasniemi за помощь в получении пленок Celgard 2400, Ю.А. Боброву за помощь в организации измерений, а также Г.К. Ельяшевич за полезные обсуждения экспериментальных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kim G.M., Michler G.H., Gahleitner M., Fiebig J.* // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 60. № 9. P. 1391.
2. *Kim G.M.* // Polymer. 2001. V. 42. № 3. P. 1095.
3. *Nie H.-Y., Walzak M.J., McIntyre N.S.* // Polymer. 2000. V. 41. № 6. P. 2213.
4. *Nie H.-Y., Walzak M.J., McIntyre N.S.* // J. Mater. Eng Perform. 2004. V. 13. № 4. P. 451.
5. *Hobbs J.K.* // Macromol. Symp. 2001. V. 167. № 1. P. 1.
6. *Michler G.H., Godehardt R.* // Cryst. Res. Technol. 2000. V. 35. № 6–7. P. 863.
7. *Michler G.H., Adhikari R., Henning S.* // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. № 10. P. 3281.
8. *Магонов С.* // Частное сообщение.

A Temperature–Deformation Unit for Scanning Electron Probe Microscopy of Polymers

A. V. Kraev[a], S. A. Saunin[b], M. E. Alekseev[b], V. A. Safonov[b], and R. V. Talrose[c]

[a] Advanced Quantum Technologies Inc., Novato, California, USA
[b] NT-MDT Closed Corporation, stroenie 167, Zelenograd, 124460 Russia
[c] Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia
e-mail: rtalrose@ips.ac.ru

Abstract—An attachment to a scanning probe microscope was designed and constructed. The attachment allows analysis of polymer specimens subjected to tensile drawing at different temperatures directly in the microscope. High-quality images can be obtained for the same microscopic reference region with a size of 2.5 × 2.5 μm at different temperatures (ranging from 25 to 175°C) and an absolute elongation of the specimen more than three orders of magnitude above the size of the reference region.

Сдано в набор 09.07.2007 г. Подписано к печати 11.09.2007 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Цифровая печать Усл. печ. л. 18.0 Усл. кр.-отт. 4.8 тыс. Уч.-изд. л. 18.0 Бум. л. 9.0
Тираж 260 экз. Зак. 653

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 Б, 2007, том 49, № 12, с. 2223

НЕКРОЛОГ

ПЕТР НИКОЛАЕВИЧ ЛАВРЕНКО
(1943–2007)

16 июня 2007 года в возрасте 63 лет ушел из жизни доктор физико-математических наук Петр Николаевич Лавренко, руководивший лабораторией молекулярной гидродинамики и оптики полимеров Института высокомолекулярных соединений РАН (г. Санкт-Петербург). На протяжении 30 лет Петр Николаевич активно сотрудничал с журналом "Высокомолекулярные соединения" как автор и рецензент.

П.Н. Лавренко был признанным ученым, специалистом в области молекулярной физики полимеров. Он инициировал новое научное направление в диффузионном анализе жесткоцепных гетероциклических полимеров, которое было сформировано на основе разработанной им экспериментальной техники гидродинамических исследований в агрессивных средах. Большой вклад Петр Николаевич внес в развитие методики седиментационного анализа полимеров (монография "Транспортные методы в аналитической химии полимеров", Ленинград, 1979 г.; сборники Analitical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science", Cambridge, 1992; "Cellulose and Cellulose Derivatives", Cambridge, 1995). Им опубликовано более 200 научных статей и обзоров, посвященных молекулярным свойствам различных полимеров, в том числе в "Энциклопедии полимеров".

Будучи учеником и преемником член-корр. РАН, профессора В.Н. Цветкова, Петр Николаевич Лавренко считал своим долгом всемерно способствовать сохранению созданной его учителем школы исследования структуры полимеров в растворах. В течение многих лет он читал лекции на кафедре физики полимеров физического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, был руководителем кандидатских и дипломных работ.

Светлую память об этом замечательном ученом и человеке сохранят все, кто его знал.

Высокомолекулярные соединения
Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 12, с. 2037–2038

ЧЕТВЕРТАЯ ВСЕРОССИЙСКАЯ КАРГИНСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

"Наука о полимерах 21-му веку"

(К 100-летию со дня рождения академика В.А. Каргина)

29 января–2 февраля в Московском государственном университете прошла Четвертая Всероссийская Каргинская конференция "Наука о полимерах 21-му веку", посвященная 100-летию со дня рождения академика В.А. Каргина. Конференция проводилась под эгидой и при поддержке Российской академии наук, Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и Российского фонда фундаментальных исследований.

Валентин Алексеевич Каргин (1907–1969) был одной из ключевых фигур мировой полимерной науки, основателем и организатором науки о высокомолекулярных соединениях в СССР, поэтому настоящая Конференция стала смотром всего спектра исследований, ведущихся в России в этой области. На Конференции собрались и представили доклады практически все ведущие ученые России.

В настоящем номере журнала "Высокомолекулярные соединения" (Серия А), основанного В.А. Каргиным в 1957 г., опубликованы статьи ведущих российских ученых, выступивших с пленарными докладами. Конференцию открыл академик Н.А. Платэ докладом "Жизнь и научная деятельность академика В.А. Каргина". Этот блестящий доклад, сделанный одним из первых учеников Валентина Алексеевича, особенно ценен сегодня, поскольку Николая Альфредовича уже нет с нами. После доклада был показан фильм о жизни В.А. Каргина (режиссер – В.М. Токарева, продюсер – Н.А. Платэ), принятый с огромным интересом и теплотой всеми участниками и гостями Конференции.

Основными научными направлениями Конференции были следующие:

– Синтез и химические превращения полимеров.

– Полиэлектролиты и биополимеры.

– Физика, механика и структура полимеров.

– Теория и компьютерное моделирование полимеров.

Именно в рамках этих направлений работали секции Конференции. Было заслушано 6 пленарных, 6 приглашенных и по 18 устных докладов на каждой секции. С пленарными и устными докладами выступили российские ученые Н.А. Платэ, Н.Ф. Бакеев, А.Р. Хохлов, Э.Ф. Олейник, С.А. Аржаков, А.М. Музафаров, Е.Ф. Панарин, с приглашенными докладами – российские ученые и зарубежные гости Конференции. Проф. K. Matyjaszewski (Carnegie Mellon University, USA) представил доклад на тему "Nanostructured Functional Materials via ATRP with ppm Amounts of Cupper", проф. S. Edwards (Cavendish Laboratory, University of Cambridge, UK) – доклад "Dynamics of Networks", проф. V. Percec (University of Pennsylvania, Philadelphia, US) – доклад "Complex Supramolecular Polymers as Biological Mimics", Y. Osada (Hokkaido University, Japan) – доклад "Intellegent Gells – an Approach to Soft Tissue with Excellent Mechanical Properties and Low Friction Coefficient".

Одна из пленарных сессий была посвящена 50-летию кафедры Высокомолекулярных соединений Химического факультета МГУ, первой кафедры высокомолекулярных соединений в высших учебных заведениях СССР, которая также была организована Валентином Алексеевичем.

О деятельности кафедры рассказал А.Б. Зезин. С докладами о современных научных направлениях кафедры выступили В.П. Шибаев, М.Ю. Заремский, Л.Д. Ужинова, А.Л. Волынский, В.И. Герасимов, А.А. Ярославов и В.Г. Сергеев.

На Конференции были организованы два заседания типа "Круглый стол", на которых были затронуты темы "Преподавание науки о полимерах в России" (координатор В.П. Шибаев) и "Современное состояние полимерной промышленности России" (координатор А.Н. Озерин).

Были также заслушаны устные секционные доклады (их было 122) и стендовые доклады (более 500). Конференция явилась крупнейшим научным форумом полимерщиков России за последние годы и продемонстрировала современный уровень отечественной полимерной науки, успехи, достижения и переживаемые трудности. Несомненно, результаты представленных на Конференции работ и состоявшиеся обсуждения дадут мощный стимул для дальнейшего прогресса в науке о высокомолекулярных соединениях в России.

В этом выпуске журнала мы публикуем некоторые из представленных на Конференции докладов. С тезисами других докладов читатели могут познакомиться в соответствующих сборниках тезисов Конференции.

Зам. главного редактора
Э.Ф. Олейник

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 12, с. 2039–2041

СЛОВО ОБ УЧИТЕЛЕ

Н. А. Платэ

Глубокоуважаемый Председатель!

Глубокоуважаемые участники Конференции!

Дорогие коллеги и друзья!

Для меня большая честь выступить с докладом на Конференции, и я благодарю Программный комитет за это предложение.

23 января 2007 г. великому русскому ученому Валентину Алексеевичу Каргину исполнилось бы 100 лет. Я впервые встретил основателя науки о полимерах в нашей стране больше полувека тому назад, когда ему было всего 47 лет, и мне, студенту, казалось, что этот красивый, седой ученый – уже классик науки далеко не молодого возраста.

В каких-то вопросах он действительно был классиком, а впереди у него еще было 15 лет жизни, за которые он сделал в науке столько, сколько хватило бы на полноценное научное наследие еще одного классика.

Великое лучше видится на расстоянии, и если оценивать вклад В.А. Каргина в науку и его роль в развитии химии и физики полимеров спустя почти сорок лет после кончины, то неизбежно приходишь к выводу, что это имя прочно вписано в историю науки о полимерах. И дело не только в конкретных экспериментальных работах ученого, на которые продолжают ссылаться, хотя и это уже немало. Дело в том, что многие идеи В.А. Каргина и его подходы к объяснению ряда явлений в физической химии полимеров намного пережили своего автора, превратившись сегодня в строчки и параграфы учебных пособий или технологические процессы, будучи при его жизни далеко не столь очевидными, а со стороны некоторых коллег и критикуемы за их “фантазийность” и субъективизм.

Структурный подход почти ко всем явлениям в физике и химии полимеров – вот основная линия работ В.А. Каргина. Процессы самоорганизации макромолекул в полимерных телах, генезис надмолекулярной структуры в них и их связь с физико-механическими свойствами – вот один из главных вкладов В.А. Каргина и его школы. У нас в программе Конференции есть несколько обзорных докладов в указанном направлении, и мы услышим много интересного о состоянии этой области сегодня и о месте в истории науки каргинских работ.

В своем выступлении я хотел бы больше остановиться на других пионерских работах Валентина Алексеевича, которые не меньше, чем его исследования по структуре и механике полимерных тел, открыли путь к развитию процессов и технологий в области синтеза и модификации полимеров, к пониманию важных механизмов реакций образования и превращений макромолекул.

В.А. Каргин был инициатором и непосредственным руководителем работ в МГУ по низкотемпературной полимеризации в твердой фазе при фазовых превращениях, осуществлявшихся его учениками В.А. Кабановым, В.П. Зубовым, И.М. Паписовым и другими. Этот яркий цикл работ проложил дорогу к пониманию механизма столь быстрых реакций, когда выяснилось, что полимеризация мономера, кристаллизующегося при неравновесном фазовом переходе в области 100 K, характеризуется аномально высокой константой скорости роста цепи, т.е. близкой к нулю энергией активации элементарного акта. Живо интересуясь такими необычными процессами, в своих работах с Н.А. Платэ Валентин Алексеевич в 50-х годах показал, что и механическое диспергирование кристаллических мономеров приводит к быстрой полимеризации, протекающей с одинаковой скоростью при перепаде температур в 150°, т.е. тоже с очень низкой энергией активации.

Это был принципиальный прорыв в области физической химии. А когда позже появились блестящие работы Н.С. Ениколопова по полимеризации под влиянием механического сдвига,

В.И. Гольданского и А.Д. Абкина по радикальной твердофазной полимеризации при гелиевых температурах, стало ясно, что вся эта область химии представляет интерес для понимания самой сущности химических процессов, когда упорядоченное состояние реагирующего вещества сочетается с подвижностью в поверхностных слоях. Авторы назвали такие упорядоченные слои мономера "лабильными заготовками". Работы В.А. Каргина в данной области являются основополагающими.

Наблюдая бурное развитие области композиционных материалов на основе систем полимер–металл и полимер–керамика, успешное продвижение мировой науки по пути создания наноструктур и дизайна наполненных полимеров, полезно вспомнить также, что В.А. Каргин в конце 50-х годов был первым, кто предложил и изучил процессы инициирования полимеризации и прививки полимеров на свежеобразованных поверхностях частиц металлов и оксидов металлов. Упомянутые работы открыли возможность получения органофильных неорганических наполнителей и создания перерабатываемых как термопласты композитов наполнитель–полимер при объемном содержании наполнителя выше 90%. Эти работы были выполнены и опубликованы задолго до исследований по полимеризационному наполнению на частицах металлоорганической природы, бурно развившихся в 70-е и 80-е годы. Иными словами, и здесь В.А. Каргин был первопроходцем, как бы предвидя развитие химии полимеров в указанном направлении.

Другой пример пионерской роли Валентина Алексеевича связан с полимерографией. В.А. Каргин первым в мире начал проводить аналогию между металлографией и аналогичным учением о микро- и макроструктуре полимеров. Он ввел термин "легирование" полимеров, говорил о сплавах и смесях полимеров, когда почти никто в мире еще не занимался такими материалами. Сегодня сплавы и смеси полимеров, их структурный и фазовый анализ по методологии классического металловедения стали широким полем для теоретических, экспериментальных и прикладных работ в физике полимеров. Физики-твердотельщики повернулись лицом к полимерным телам и изделиям, чего не было 25–30 лет тому назад, а мощное развитие области композитных материалов, в частности систем полимер–металл, вообще привело к значительному стиранию границы между чисто металлическими и чисто металлсодержащими материалами. Сегодня композиты полимер–металл – одни из многообещающих конструкционных и "умных" материалов конца XX–начала XXI века.

В 1958 г. В.А. Каргин, Д.А. Топчиев и сотрудники одни из первых в мире опубликовали работу по термическим превращениям полиакрилонитрила с образованием полимера с сопряженными связями в цепи. Почти в это же время фирма "DuPont" запатентовала сходный материал под названием "черный орлон", но указанный патент был опубликован значительно позже. Необычный комплекс электрофизических и магнитных свойств таких полимеров сразу привлек внимание В.А. Каргина. Авторы были удостоены Ленинской премии за настоящее открытие, а сами полимеры данного типа стали предметом интенсивных исследований во многих лабораториях мира.

В 1999 г. Нобелевская премия по химии была присуждена японскому и американским исследователям как раз за работы по синтезу полимеров с сопряженными связями. Сегодня, в год столетия Валентина Алексеевича Каргина, уместно вспомнить, что когда-то он начинал эти работы.

Идеи В.А. Каргина о роли комплексообразования в радикальных реакциях полимеризации и в других процессах химической активации мономеров, структурно-химические принципы управления реакционной способностью макромолекул и процессами химической модификации полимеров лежат сегодня в основе многих технологических процессов, признаны классическими и имеют много последователей в лабораториях мира.

В.А. Каргин стоял у истоков новой области – химии межмолекулярных полиэлектролитных комплексов, области, которая в 80-х годах благодаря работам школы его ученика В.А. Кабанова приобрела не только крупное международное звучание, но и ознаменовалась существенными практическими достижениями.

В середине 60-х годов В.А. Каргин обратил внимание на необходимость разработки теории реакционной способности функциональных групп макромолекул. Он организовал и вместе с коллегами из Армении провел в 1966 г. в Ереване Первый Всесоюзный симпозиум по химическим превращениям и модификации полимеров, послуживший мощным

толчком к развитию указанного направления. Сегодня российская школа химиков-теоретиков в области макромолекулярных реакций, развивая идеи, инициированные нашим учителем, занимает одно из ведущих мест в мире.

Предсказав в 1940 году существование жидкокристаллического состояния в полимерах, В.А. Каргин положил начало бурному развитию этих работ в 70-х годах; уже после его ухода из жизни и здесь его последователи и ученики занимают лидирующие места в мире.

Валентин Алексеевич был в числе первых, кто обратил внимание на аналогию между стереоспецифическим синтезом макромолекул и матричным синтезом биополимеров. Успешные попытки В.А. Каргина и его учеников использовать принципы синтеза и функционирования биологических систем для целей синтетической макромолекулярной химии, придание химии медико-биологических полимеров, только-только начавшейся развиваться в 60-е годы, контуров фундаментальной науки как неотъемлемой части науки о полимерах – вот еще один пример прозорливости ученого, увидевшего гигантскую значимость новых областей химии, казавшихся в свое время либо частными, либо неперспективными.

Специалисты помнят бурный всплеск в 60-х годах работ по химическому синтезу новых, не описанных ранее полимеров. Казалось, что количество полимеров массового назначения (полиолефины, поливинилхлорид, полиамиды и т.д.) неизбежно резко расширится, да и просто произойдет замена некоторых из них, так как слишком уж привлекательными казались новые гетероцепные и карбоциклические полимеры с точки зрения термостабильности, которой сопутствуют высокая теплостойкость и механические свойства. Прогноз В.А. Каргина был другой: в ближайшие 20–25 лет круг крупнотоннажных полимеров не изменится, будут меняться только торговые марки, а традиционные полимеры, в первую очередь полиолефины, полистирол, поливинилхлорид, конденсационные пластики и волокна, будут подвергаться направленному изменению свойств путем химической и физической модификации. Это предвидение, которое тоже шло вразрез с мнением многих специалистов в 60-е годы, не только полностью оправдалось сегодня, но тенденция к модификации свойств и структуры известных полимеров стала основополагающей линией развития промышленности пластических масс, волокон и каучуков массового назначения.

Завершая далеко не полный обзор вклада В.А. Каргина в современную науку, следует сказать и о главном его, если угодно, философски организационном вкладе. Он был первым, кто сформулировал ясную и бесспорную концепцию о полимерной науке как самостоятельной области и дисциплине, благодаря чему было начато ее преподавание во всех университетах страны, появились известные школы его учеников и последователей, возникли соответствующие кафедры и специальности, в ИЮПАК появилось макромолекулярное отделение, в стране стал печататься специализированный журнал и т.п.

Вот она – роль нашего великого соотечественника в истории науки.

Любопытно, что негласно эта роль Валентина Алексеевича Каргина получила своеобразное признание во время войны. В 1942 г. Академия наук подводила итоги развития науки за 25 лет. По решению РИСО был издан сборник “Советская химия за 25 лет”, в качестве авторов были привлечены, как сказано в предисловии, “известные химики, принимавшие активное участие в развитии описываемых ими областей науки”. Так вот, этот сборник наряду со статьями всемирно известных к тому времени академиков-химиков Н.Д. Зелинского, А.Н. Фрумкина, В.Г. Хлопина, В.М. Родионова, А.Е. Арбузова, Н.Н. Семенова и других включает и статью просто доктора химических наук В.А. Каргина “Структура и физико-химические свойства высокомолекулярных веществ”, где излагается концепция единства структуры и свойств всех синтетических и природных полимеров, поскольку в основе лежат молекулы цепочечного строения. Тогда эта точка зрения была далеко не общепризнанной и еще существовали так называемые “лиофильные коллоиды”, шли дискуссии и т.д. А указанную статью Каргина и сегодня, спустя 65 лет, можно рекомендовать студентам-полимерщикам как пример концептуального изложения области науки.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 12, с. 2042–2062

УДК 541.64:678.84

МОДИФИКАЦИЯ ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОЛИМЕРНЫМИ НАНОСЛОЯМИ КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ БИОМАТЕРИАЛОВ[1]

© 2007 г. В. П. Зубов*, Д. В. Капустин*, А. Н. Генералова*, Е. Ю. Ягудаева*, А. А. Вихров*, С. В. Сизова*, М. Р. Муйдинов**

**Институт биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук 117997 Москва, ул. Миклухо-Маклая, 16/10*

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

Обсуждаются результаты исследований по химическому нанесению полимерных покрытий наноразмерной толщины на пористые и плоские неорганические матрицы и созданию полимерных оболочек нано- и микрочастиц. Подробно методики нанесения однородных бездефектных покрытий рассмотрены на примерах политетрафторэтилена, полианилина и их производных. Модифицированные наноразмерными слоями политетрафторэтилена и полианилина матрицы являются перспективными биоматериалами для одностадийного выделения нуклеиновых кислот из сложных биологических смесей (лизатов клеток и тканей, цельной крови, растительного сырья), а также для высокоэффективной хроматографии белков и других биополимеров. Рассмотрены подходы к получению полимерных оболочек на люминесцентных нанокристаллах (CdSe)ZnS путем включения последних в микрочастицы на основе сополимеров акролеина и стирола и формирования полимерных оболочек непосредственно на наночастицах. Показана перспективность люминесцентных нанокристаллов, модифицированных полимерами, в качестве биоаналитических реагентов.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время возрастающее внимание привлекают продукты и системы с наноразмерными компонентами. Наноструктурированные полимерные продукты оказались весьма перспективными в таких областях, как электроника и информатика, катализаторы и биомедицинские материалы. Широкое применение полимерных наноматериалов требует разработки новых эффективных технологий их получения. Причина состоит в том, что наиболее распространенная в настоящее время "технологическая цепочка" производства изделий из полимеров, предусматривающая на первом этапе синтез макромолекул, а на втором переработку полимера, как правило, не способна обеспечить получение наноструктурированных материалов. Одним из подходов к решению этой проблемы может быть совмещение синтеза макромолекул и получение наноструктурированного продукта в одну стадию, иными словами, его прямой синтез. Примеров такого подхода к получению композиций из полимеров на макро- и микроуровнях в технологии полимеров известно немало. К ним можно отнести получение материалов и композитов из отверждающихся олигомеров, органического стекла полимеризацией непосредственно в формах, дисперсий полимеров (латексов) путем эмульсионной или микросуспензионной полимеризации. Однако переход к получению наноструктурированных объектов, несомненно, потребует разработки новых методических и технологических подходов.

В настоящей работе рассматриваются некоторые результаты исследований, проведенных в основном в лаборатории Полимеры для биологии Института биоорганической химии РАН по синтезу наноструктурированных систем и по изучению их свойств как биоматериалов. В качестве наноструктурированных объектов (нанокомпозитов) рассматриваются полимерные покрытия наноразмерной толщины на пористых и плоских матрицах и полимерные оболочки на нано- и микрочастицах.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Европейского сообщества № 500804 (NMP4-CT-2004-500804).

E-mail: kapustin@ibch.ru (Капустин Дмитрий Валерьевич).

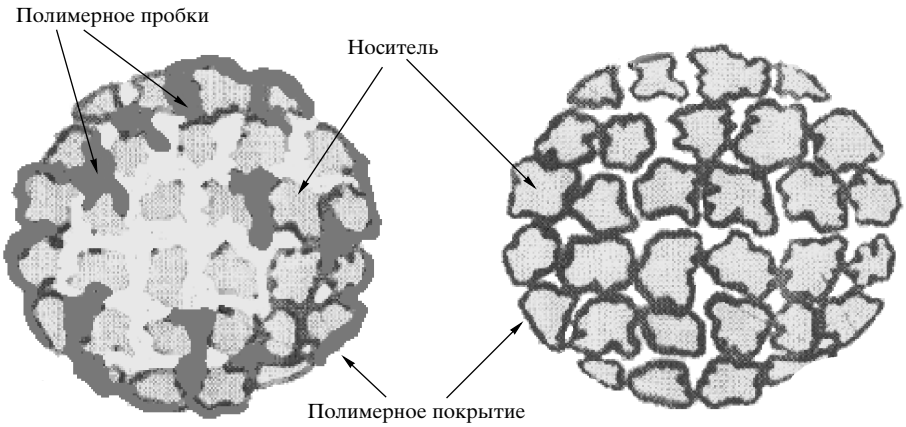
ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ НАНОРАЗМЕРНОЙ ТОЛЩИНЫ НА ПОРИСТЫХ И ПЛОСКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦАХ

Постановка такой задачи определялась теми обстоятельствами, что разработки новых биомедицинских материалов, таких как хроматографические сорбенты для биосепарации и биоанализа, матриц для иммобилизации биолигандов и биокатализаторов (ферментов), биосенсоров и биолигандов и т.д., с одной стороны, предполагает взаимодействие матриц с биологическими наноразмерными объектами (молекулами и частицами), а с другой, – полностью соответствует современной тенденции развития биоаналитических, как правило инструментальных, методов к все большей миниатюризации и автоматизации.

Типичными "рабочими телами" для подобных систем являются пористые или плоские твердые матрицы. Полимерные матрицы позволяют обеспечить высокую химическую стабильность, заданные адсорбционные свойства, наличие необходимых функциональных (якорных) групп, биосовместимость, но в то же время они, как правило, не обладают достаточной жесткостью и не дают возможности получения структурно однородных мезопористых систем ($d_{пор}$ ~ 10–100 нм). Неорганические матрицы (на основе оксидов кремния, алюминия и т.д.), наоборот, позволяют получать морфологически совершенные жесткие мезопористые и непористые матрицы, но не обеспечивают достаточного химического разнообразия структуры поверхностного слоя, наличия соответствующих функциональных (якорных) групп, устранения неспецифической сорбции биологических молекул и частиц, а также химической стабильности матриц, особенно при повышенных значениях pH среды. Широко применяемая поверхностная модификация неорганических матриц кремнийорганическими соединениями лишь частично устраняет эти недостатки.

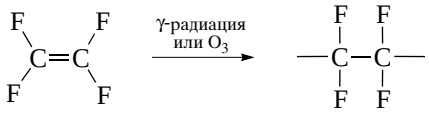
Авторами был предложен подход, позволяющий сочетать в одном материале преимущества неорганических и органических полимерных материалов [1]. Суть его состоит в нанесении однородных полимерных слоев различного химического строения толщиной 2–10 нм на поверхность неорганических матриц, в результате чего получают соответствующий нанокомпозитный материал, поверхность которого, контактирующая с биологическими молекулами и частицами, будет вести себя как соответствующий полимер, а жесткость и морфология (пористость) определяются исходной неорганической матрицей. Прямой синтез таких нанокомпозитов предполагает, что реакции синтеза макромолекул будут совмещаться с образованием однородных полимерных покрытий наноразмерной толщины, в том числе на внутренней поверхности пор, прочно (химически) связанных с матрицей.

Схематически структура (морфология) такого полимерно-модифицированного пористого материала (композита) в сравнении с морфологически менее совершенным композитом того же брутто-состава показана ниже.



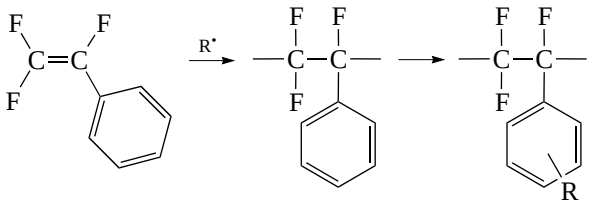
Для модификации пористых матриц (материалов) нанослоями полимеров использовали разные макромолекулярные реакции в поверхностных слоях твердых матриц и различные по химической структуре мономеры, олигомеры и активированные полимеры. Ряд примеров представлен ниже.

Графт-полимеризация тетрафторэтилена (**ТФЭ**) на остаточных радикалах, образующихся на поверхности неорганического носителя в результате воздействия γ-излучения или озона



(1)

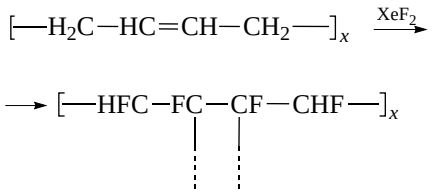
Радикальная полимеризация трифторстирола,



(2)

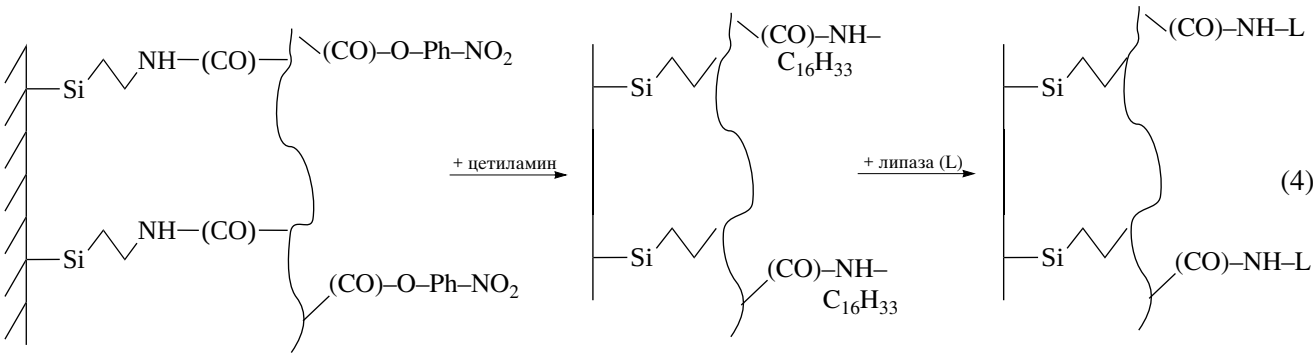
(R = $–SO_3Na$, $–N^+R_3X^–$).

Отверждение олигобутадиена дифторидом ксенона



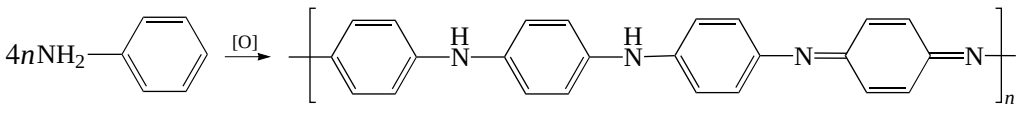
(3)

Хемосорбция поли-*n*-нитрофенилакрилата с последующей иммобилизацией биолиганда (липазы)



(4)

Окислительная полимеризация анилина



(5)

Выбор химического строения полимерного модификатора определялся с учетом его потенциальных характеристик как материала, непосредственно взаимодействующего с биологическими молекулами и частицами. Реакции, используемые для синтеза соответствующих композитов, включали гомо- и сополимеризацию с раскрытием двойной связи виниловых мономеров (ТЭФ, трифторстирола и т.д.), отверждение олигомеров (фторирование олигомеров бутадие-

на), хемосорбцию реакционноспособных макромолекул на твердых поверхностях. В последнем случае после химического "прикрепления" макромолекул полимерного модификатора к твердой поверхности остаточные активированные группы, составляющие до 90% от исходных [2], могут быть использованы для введения в хемосорбированные макромолекулы различных заместителей. Таким образом, из одной и той же "базовой" матрицы можно получать широкий набор материалов с различным гидрофильно-гидрофобным балансом, с разными ионогенными группами, а также содержащие связанные на полимерных спейсерах биолиганды [3].

Рассмотрим некоторые из приведенных выше реакций подробнее.

Модификация неорганических пористых матриц наноразмерными слоями ПТФЭ

ПТФЭ является уникальным материалом по своей химической и биологической инертности и по сорбционным свойствам. Однако в силу нерастворимости в известных растворителях, неплавкости и мягкости изготовление на его основе жестких мезопористых матриц с использованием готового полимера не представляется возможным. Эту задачу следует решать, создавая равномерные бездефектные слои полимера на твердой пористой матрице путем непосредственной (прививочной) полимеризации ТФЭ в поверхностных (адсорбционных) слоях. Полимеризацию инициировали как активными центрами, возникающими на поверхности исходных материалов при облучении [4], так и с помощью вещественных инициаторов (озонидов фторолефинов [5]).

Полимеризация ТФЭ на поверхности неорганических материалов описана в литературе (например, в работе [6]), однако сведения о морфологии привитого слоя ПТФЭ и тем более о возможности получения тонкого, равномерного и однородного покрытия на поверхности пористого материала отсутствуют. Как показали предварительные эксперименты, при подаче мономера из газовой или жидкой фазы прививаемый полимер не образует сплошного слоя, а представляет собой отдельные глобулярные образования на поверхности неорганического носителя. Эффективным способом получения привитых полимеров является использование постэффекта, т.е. осуществление прививки за счет стабилизировавшихся на твердой подложке активных центров. При этом для нахождения оптимальных условий синтеза с целью достижения морфологии композита (структура справа) исследовали несколько различных режимов проведения процесса. При этом в качестве подложки использовали макропористое стекло (**МПС**) со средним диаметром пор 50 нм и средним диаметром частиц 100–150 мкм.

Режим 1. Облучение подложки при 27°C с последующим заполнением реактора ТФЭ вне зоны облучения и проведением полимеризации в изотермических условиях.

Режим 2. Облучение подложки при 27°C с последующим намораживанием ТФЭ при 196°C и проведением постполимеризации в процессе разогревания.

Режим 3. Облучение подложки при –196°C с последующим намораживанием ТФЭ вне зоны облучения и проведением постполимеризации в процессе разогревания ("раздельный радиолиз" при –196°C).

Режим 4. Совместное облучение при –196°C после медленного охлаждения подложки с предварительно сорбированным при комнатной температуре ТФЭ и проведение постполимеризации при разогревании системы вне зоны облучения ("совместный радиолиз" при –196°C).

На рис. 1 представлены типичные калориметрические кривые, полученные при использовании разных режимов постполимеризации ТФЭ на некоторых неорганических материалах. Видно, что во всех случаях в ходе прогревания замороженных облученных систем после эндотермического пика плавления мономера при –133°C наблюдается интенсивный широкий экзотермический пик, соответствующий полимеризации ТФЭ, вплоть до полной конверсии мономера. Данные ЭПР указывают на радикальную природу полимеризации. Сложный спектр смеси парамагнитных продуктов в γ-облученной при –196°C системе МПС–ТФЭ (рис. 2а) еще до плавления мономера при –168…–153°C переходит в спектр радикала роста ПТФЭ ~CF_2–$\dot{C}F_2$, не меняющийся до конца процесса (рис. 2б). Концентрация накопленных в результате облучения парамагнитных центров в МПС в отсутствие мономера при раз-

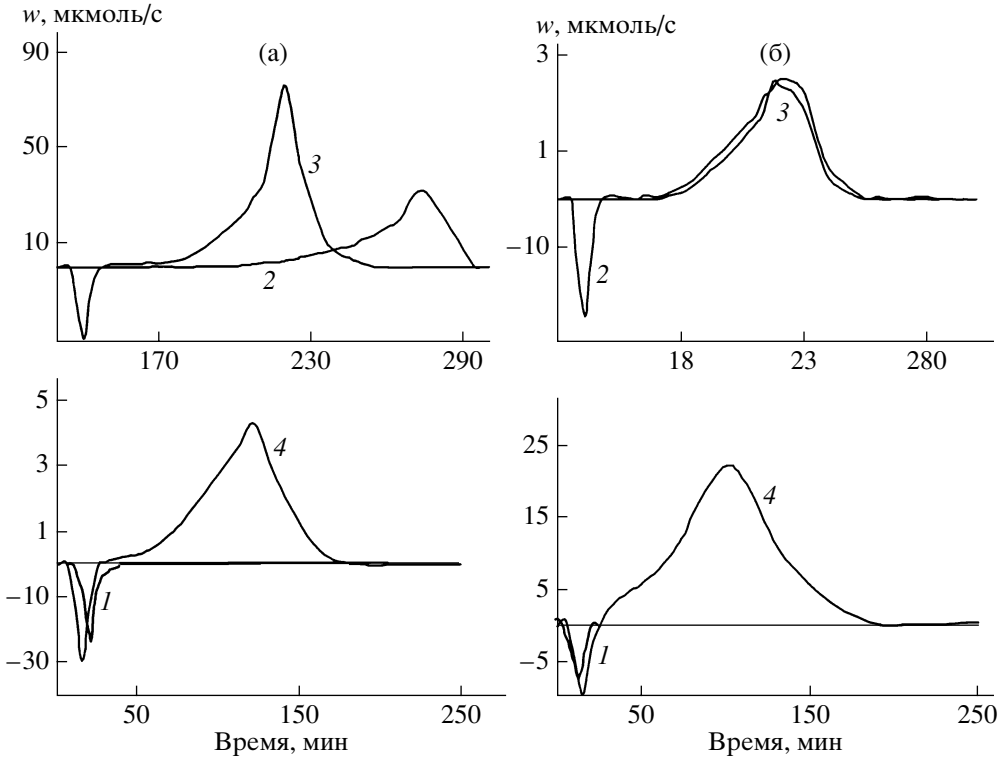


Рис. 1. Калориметрические кривые разогревания образцов МПС + ТФЭ (а) и Al_2O_3 + ТФЭ (б): *1* – сорбция ТФЭ в течение 20 мин при 27°C, без облучения; *2* – облучение при 27°C дозой 50 (а) или 0.5 кГр (б) с последующим намораживанием ТФЭ при –196°C (режим 2); *3* – облучение при –196°C дозой 50 (а) или 0.5 кГр (б) с последующим намораживанием ТФЭ при –196°C (режим 3); *4* – сорбция ТФЭ в течение 20 мин при 27°C, медленное охлаждение, облучение при –196°C дозой 50 (а) или 0.5 кГр (б) (режим 4); *w* – скорость тепловыделения.

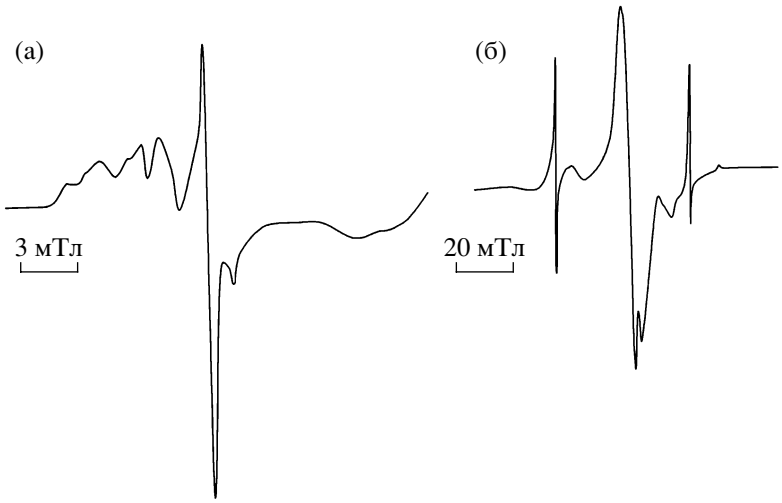


Рис. 2. Спектры ЭПР при радиолизе системы МПС + ТФЭ: а – МПС (0.18 г) + ТФЭ (0.40 г) после облучения при –196°C; б – тот же образец после нагревания до –168°C. Регистрация спектров при –196°C.

мораживании образца практически не меняется вплоть до –23°C. В системе МПС–ТФЭ в области плавления мономера гибнет до ~75% радикалов, зато концентрация оставшихся радикалов практически не меняется во всем температурном интервале протекания постполимеризации вплоть до комнатной температуры, т.е. полимеризация происходит по механизму "живых" цепей.

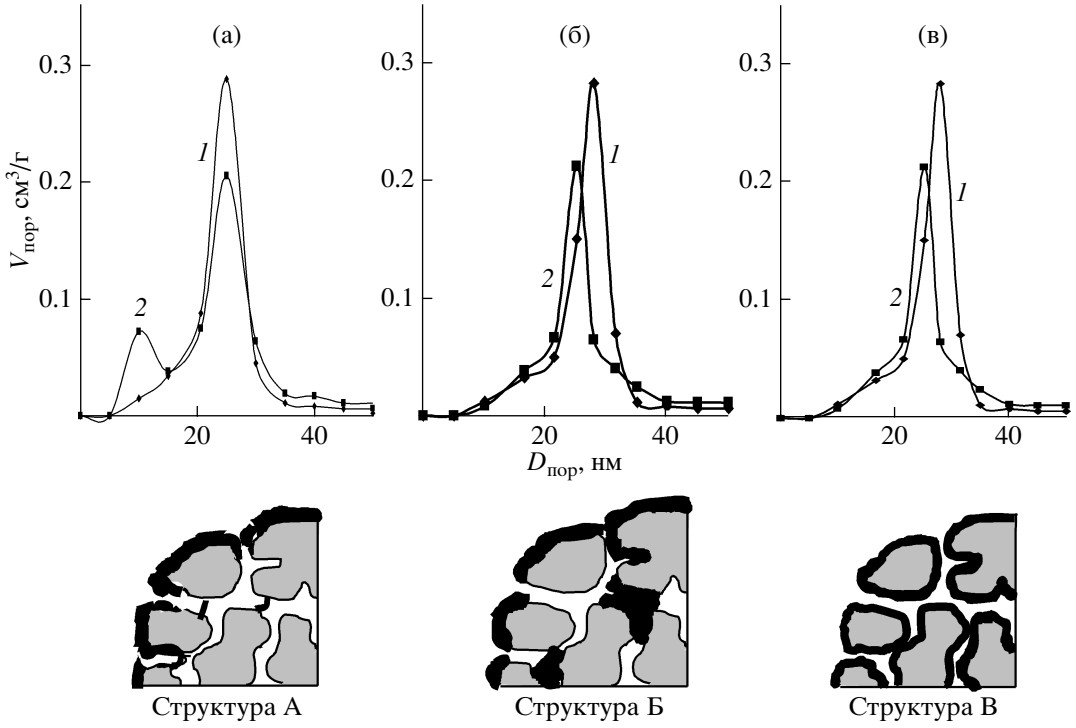


Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам для исходного (*1*) и модифицированного (*2*) МПС (10% ПТФЭ), а также пористая структура полученного материала: а – режим 1 или 2 (без предварительной сорбции ТФЭ, структура А); б – режим 3 (без предварительной сорбции ТФЭ, структура Б); в – режим 4 (с предварительной сорбцией ТФЭ, структура В).

Таким образом, полимеризационное нанесение (прививка) заданного количества ПТФЭ на твердую матрицу не представляется достаточно сложной задачей и может быть осуществлено целым рядом способов. Однако возникает вопрос, достигается ли при этом необходимая морфология композита, т.е. образование наноразмерного однородного слоя ПТФЭ на поверхности мезопористой матрицы, в том числе на внутренней поверхности пор. Ответ на поставленный вопрос можно получить методами порометрии. Оказалось, что композиты, полученные в режиме 1, 2 и 3, не обладают необходимой морфологией (рис. 3а и 3б). Несмотря на уменьшение объема пор, средний диаметр пор практически не меняется, возможно появление новых сателлитных максимумов на кривых распределения пор по размерам. Эти результаты можно интерпретировать как преимущественное образование полимера на внешней поверхности пористых гранул, возникновение пробок в порах и малую степень модификации внутренней поверхности пор.

Совершенно другой морфологией при том же количестве привитого ПТФЭ обладает материал, полученный в режиме 4 (рис. 3в). Видно, что объем и средний диаметр пор закономерно уменьшаются. Полученный материал сохраняет высокую пористость. По данным ртутной порометрии можно определить толщину полимерного покрытия, которая в зависимости от количества введенного ТФЭ составляет от 1–3 до 5–10 нм. Данные величины соответствуют рассчитанным, исходя из количества привитого полимера и полной поверхности пор матрицы. Кроме того, поверхность синтезированных сорбентов плохо смачивается как полярными, так и неполярными жидкостями, т.е. становится “антиадгезионной”. Аналогичные результаты получены при проведении прививочной полимеризации фтормономеров, инициируемой с помощью предварительной обработки поверхности исходных материалов озоном [5].

Указанный режим полимеризации позволил решить задачу прямого синтеза композиционного пористого сорбента заданной морфологии. Следующей задачей является введение функциональных групп (аминных, карбоксильных и других) в поверхностный слой привитого ПТФЭ с целью улучшения его смачиваемости водой и присоединения различных биолигандов. Один из подходов

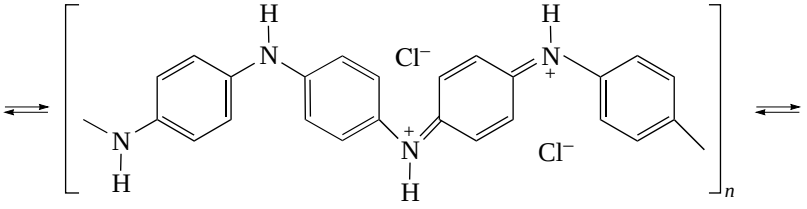
основан на отмеченном выше факте сохранения в полученном постполимеризацией ПТФЭ долгоживущих радикалов, сохраняющих реакционную способность и доступность, что дает возможность "продолжить" химическую модификацию привитого композита после завершения полимеризации ТФЭ на первой стадии.

Введение других мономеров приводит к дополнительной прививке к слою ПТФЭ, что позволяет существенно модифицировать его поверхностные свойства, например улучшить смачиваемость водой, вводить в него функциональные (якорные) группы и т.д. В качестве одного из таких мономеров был выбран аллиламин. Как известно, в результате радикальной полимеризации аллиламина образуются низкомолекулярные олигомеры со степенью полимеризации $n < 10$ [7]. Поэтому степень прививки полиаллиламина при введении паров аллиламина в контакт с полученной постполимеризацией пленкой ПТФЭ относительно невелика (<20% от массы привитого ПТФЭ). Однако именно такая прививка не нарушает морфологии и других характеристик слоя ПТФЭ на матрице, но обеспечивает высокую концентрацию поверхностных аминогрупп на химически стойких спейсерах. Поверхностную концентрацию доступных аминогрупп при этом можно контролировать, не только изменяя содержание паров аллиламина в исходной смеси, но также меняя условия проведения постполимеризации. Так, при одновременном введении ТФЭ и аллиламина в реакционную систему, содержащую МПС со средним диаметром пор 50 нм и с удельной поверхностью около 80 $м^2/г$ (т.е. проводя постсополимеризацию), удается получать композиционные материалы с поверхностной концентрацией аминогрупп около 25 мкмоль/г носителя при относительном содержании полимерной фазы в композите 21.5%. Однако при последовательном введении сомономеров в реакционную систему, содержащую тот же носитель (т.е. при проведении постблок-сополимеризации), поверхностную концентрацию доступных аминогрупп удается повысить практически на порядок – до 240 мкмоль/г носителя при незначительном увеличении содержания полимерной фазы в композите до 24.8%.

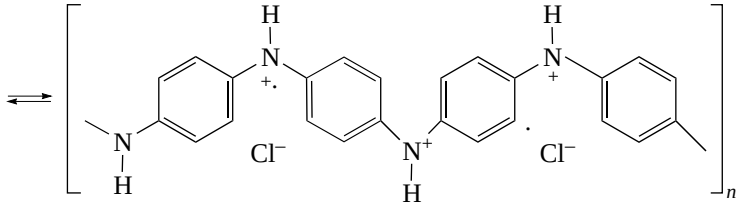
Модификация неорганических матриц нанослоями полианилина и его производных

Уникальные физико-химические свойства полианилина (**ПАНИ**) определяют широкое использование материалов, содержащих ПАНИ, в различных областях науки и технологии [8]. ПАНИ отличается высокой химической стойкостью, он не растворим в большинстве известных растворителей. Этот полимер обладает высокими электропроводящими (1000 См/см) [9] и газоразделительными свойствами [10], его можно использовать для защиты металлических поверхностей от коррозии [11], а также в качестве сенсоров различного назначения [12]. Особенности структуры макромолекулы ПАНИ позволяют надеяться на возможность эффективного применения материалов, содержащих ПАНИ, в биомедицинской области, в частности при разделении сложных смесей биополимеров [13]. Кроме того, структура макромолекулы ПАНИ обратимо меняется при изменении pH среды, что позволяет направленно регулировать сорбционные свойства покрытий ПАНИ [14]. Этим определяется значительный интерес к изучению условий полимеризации анилина, обеспечивающих получение однородных наноразмерных нерастворимых покрытий на различных поверхностях.

Эмеральдиновое основание



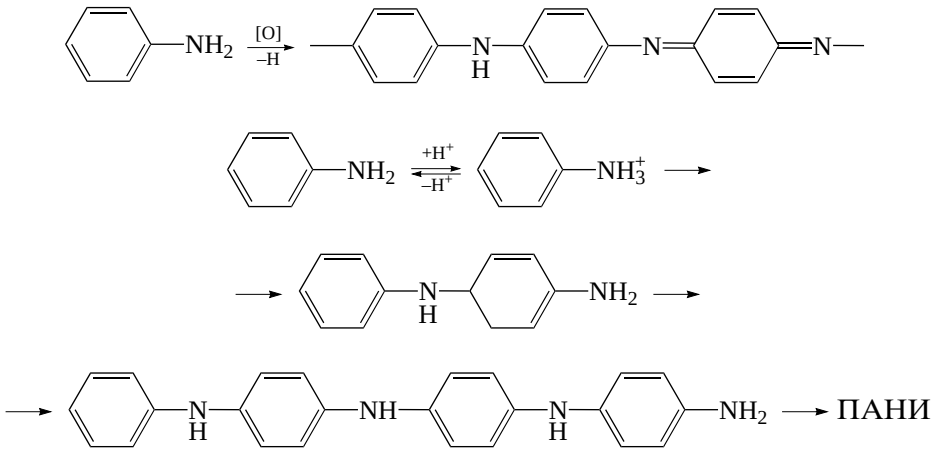
Эмеральдиновая соль I



Эмеральдиновая соль II
(полярон)

ПАНИ получают химическим [15] или электрохимическим [16] окислением анилина. Химическая полимеризация анилина в кислой среде при наличии твердой поверхности часто приводит к образованию тонких полимерных покрытий [15, 17], однако механизм образования таких покрытий в фазово-неоднородной системе не вполне ясен. Можно предположить, что эти пленки возникают в результате осаждения и последующего закрепления образующихся в процессе полимеризации анилина полимерных наночастиц на поверхности носителя. Возможность нанесения ПАНИ на пористые матрицы методом химического поверхностного осаждения была показана ранее [13, 17]. Но получение однородных, прочно связанных с поверхностью пленок ПАНИ на поверхности твердых (пористых) носителей при таком осадительном механизме формирования пленки маловероятно. Выход может быть найден при локализации синтеза макромолекул ПАНИ в поверхностных слоях носителя при одновременном прочном связывании образующегося ПАНИ с поверхностью. Поэтому на первом этапе было исследовано влияние пористых матриц с развитой поверхностью на кинетику и механизм химической полимеризации анилина.

Механизм окислительной полимеризации сложен и, несмотря на большое число публикаций на данную тему [18], остается предметом дискуссий. Однако общепризнанно, что первым этапом реакции является протонирование мономера, затем протекает окисление протонированной формы анилина с получением ион-радикала, образование димеров и олигомеров и, наконец, формирование твердого нерастворимого полимера. Характерными особенностями процесса являются наличие индукционного периода, автокаталитический характер, а также обычно наблюдаемое замедление и прекращение реакции еще до полного исчерпания мономера.



Типичные кинетические кривые полимеризации анилина, построенные по расходу мономера и по накоплению полимера, приведены на рис. 4. Их хорошее соответствие друг другу, а также отсутствие в УФ-спектрах реакционной смеси пиков, относящихся к олигомерам анилина, свиде-

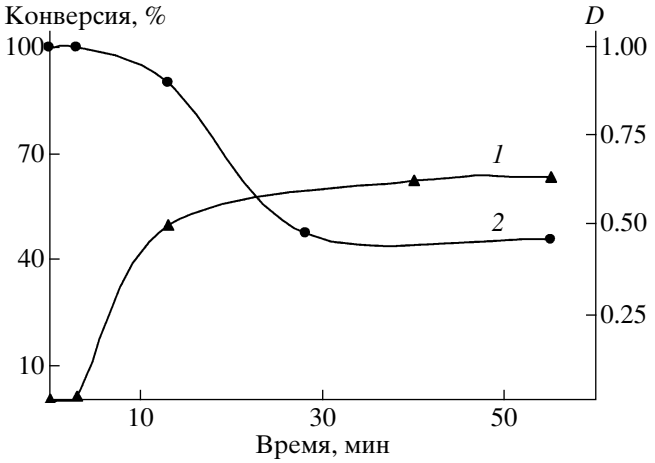


Рис. 4. Прирост массы полимера (*1*) и убыль мономера (*2*) в процессе полимеризации анилина при мольном соотношении мономер : кислота : : окислитель 1 : 3 : 1. Начальная концентрация анилина 0.02 моль/л.

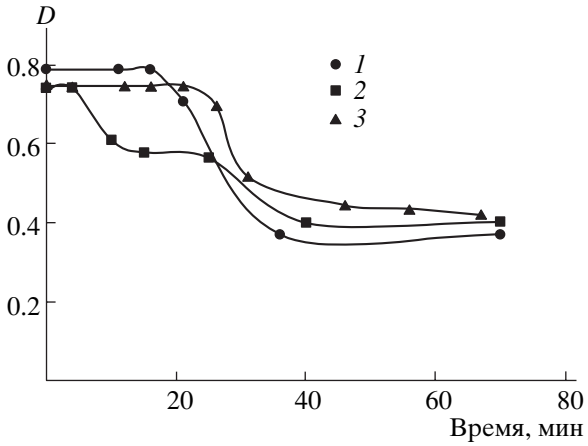


Рис. 5. Убыль мономера при полимеризации анилина: *1* – в отсутствие носителя, *2* – при добавлении 0.01 г ПАНИ, *3* – в присутствии 1 г МПС при соотношении мономер : кислота : : окислитель 1 : 3 : 1. Начальная концентрация анилина 0.02 моль/л.

тельствуют о том, что при мольном соотношении мономер : допант (соляная кислота) : окислитель, равном 1 : 3 : 1, концентрация всех промежуточных продуктов очень мала. S-образный вид кинетических кривых указывает на автокаталитический характер образования макромолекул ПАНИ, что, в частности, обсуждалось ранее в работе [19]. Непосредственным доказательством автокатализа полимером служит то, что при добавлении в реакционную систему навески ПАНИ непосредственно после смешивания раствора мономера с раствором окислителя изменяется форма кинетической кривой полимеризации. Продолжительность индукционного периода сокращается, а на кривой убыли мономера появляется вторая ступень. Было показано, что продолжительность индукционного периода линейно убывает в зависимости от массы добавляемого ПАНИ [20]. Автокаталитическое действие полимера на процесс полимеризации, по-видимому, определяется тем, что электронные переносы, приводящие к образованию катион-радикалов анилина, происходят на поверхности полианилиновых частиц, следовательно, скорость полимеризации в поверхностном слое увеличивается [19], чему соответствует наличие первой ступени на кривой убыли мономера (рис. 5, кривая *2*). Следующее за этим снижение скорости полимеризации связано с прекращением эффективного каталитического действия добавленных частиц ПАНИ по мере их "зарастания" вновь образовавшейся полимерной пленкой. В дальнейшем полимеризация протекает преимущественно на частицах "свежего" ПАНИ, образующихся в объеме реакционной системы, что, вероятно, является причиной появления второй ступени на кинетической кривой (рис. 5, кривая *2*). Таким образом, при модификации поверхности носителя ПАНИ важно получить первый слой полимера, причем образование последующих слоев будет катализироваться полимером предыдущего слоя. Очевидно, что природа поверхности используемого носителя может заметно влиять на характер полимеризации.

Присутствие макропористого стекла практически не изменяет вид кинетической кривой полимеризации анилина (рис. 5, кривая *3*), наблюдаемой в отсутствие носителя. Иными словами, поверхность кремнезема не оказывает каталитического действия на полимеризацию анилина, по-видимому, потому, что силанольные группы МПС в кислой среде не являются достаточно сильными центрами сорбции компонентов реакционной системы. Вследствие этого анилин полимеризуется не только на поверхности кремнезема в виде пленки, но также и в объеме реакционной смеси. Так, в случае полимеризации анилина в присутствии МПС до 40% мономера расходуется на образование взвеси частиц ПАНИ.

Необходимость протонирования анилина на первой стадии окислительной полимеризации указывает на то, что в качестве матриц должны

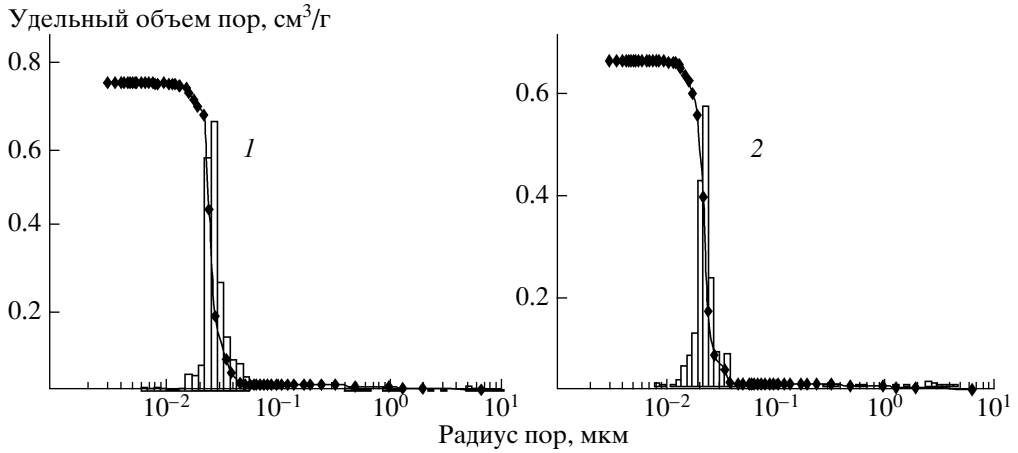


Рис. 6. Ртутные порограммы: *1* – исходное МПС, модифицированное сульфированным сшитым полистиролом; *2* – тот же носитель, модифицированный ПАНИ.

выступать твердые нерастворимые поликислоты (кислые катионообменники). Поэтому в качестве носителей мы использовали кремнеземы, модифицированные полимерами с различным содержанием сульфогрупп на поверхности. Для получения таких носителей исходный кремнезем модифицировали ПТФЭ, на который прививали ПС с дивинилбензолом методом радиационной постблок-сополимеризации. Затем полученный содержащий ПС кремнезем сульфировали концентрированной серной кислотой, варьируя при этом продолжительность реакции.

При полимеризации анилина в присутствии поверхностно сульфированных носителей индукционный период практически исчезает по сравнению с полимеризацией в отсутствие носителя. Несмотря на то, что полимеризацию анилина на поверхности носителей с различной степенью сульфирования проводили в присутствии соляной кислоты, взятой в недостатке (соотношение мономер : допант : окислитель составляет 1 : 0.9 : 1), для всех изученных образцов было характерно синее окрашивание реакционной системы, что свидетельствует об образовании эмеральдиновой соли ПАНИ. При этом частицы ПАНИ в объеме реакционной системы не определяются. Максимальный выход полимера наблюдали при полимеризации анилина в присутствии носителя с максимальной концентрацией (0.109 ммоль/г) сульфогрупп на поверхности.

Морфологию полученных композитов изучали методом ртутной порометрии. Сравнение порограмм образцов содержащих ПАНИ сорбентов на основе сульфированного кремнезема (МПС–ПС–ПАНИ) с порограммами исходного МПС, предварительно модифицированного сульфированным полистиролом (МПС–ПС), показало, что пористость исходного носителя сохраняется, а толщина полианилинового покрытия составляет около 3 нм. Типичные порограммы МПС–ПС и МПС–ПС–ПАНИ представлены на рис. 6. Одновременное сопоставимое уменьшение удельного объема пор и их среднего эффективного диаметра свидетельствует о том, что при проведении окислительной полимеризации анилина в присутствии частиц сульфостиролсодержащего объемно-пористого кремнезема тонкий слой ПАНИ образуется не только на внешней поверхности частиц носителя, но и на внутренней поверхности пор. Пористость исходного носителя сохраняется.

Наличие эффекта экранирования неорганической поверхности полимерной фазой подтверждается данными по устойчивости модифицированного кремнезема к гидролизу кремний-кислородных связей Si–O–Si по сравнению с немодифицированным кремнеземом в щелочных средах. Для этого исследовали изменение концентрации силикат-ионов, образующихся при растворении макропористого стекла в щелочной среде. Кинетические кривые растворения кремнезема, полученные для исходного и модифицированного образцов, представлены на рис. 7. По сравнению с немодифицированным кремнеземом содержащий ПАНИ материал на основе сульфированного кремнезема обладал повышенной стабильностью в условиях щелочного гидролиза, что

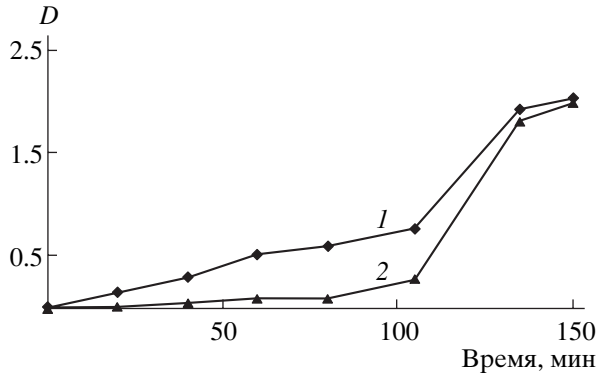


Рис. 7. Кинетические кривые растворения МПС (*1*) и МПС–ПС–ПАНИ (*2*) в боратном буфере. pH 9.5.

особенно заметно в первые 70 мин процесса. Данное наблюдение позволяет предположить, что поверхность кремнезема, отличающаяся значительной неспецифической сорбцией биомолекул, достаточно защищена полимерным слоем. Таким образом, была показана возможность нанесения практически бездефектных слоев ПАНИ на поверхность кремнеземов с поверхностными сульфогруппами.

Перспективной задачей является придание слою ПАНИ различной функциональности за счет введения дополнительных функциональных групп (карбоксильной, нитро-, метильной и других). Модификация функциональными группами сформированного на твердой подложке ПАНИ не представляется возможной, поэтому поверхность кремнезема модифицировали сополимерами анилина с *м*-аминобензойной кислотой, *п*-нитроанилином или *о*-толуидином. Сополимеры анилина с *м*-аминобензойной кислотой (при мольном соотношении 1 : 1 и 3 : 1) сравнивали с гомополимерами анилина и *м*-аминобензойной кислоты, анализируя ИК-спектры соответствующих пленок и данные элементного анализа (содержание азота и водорода в образцах сополимеров отличалось от теоретического менее чем на 3%). При увеличении содержания звеньев *м*-аминобензойной кислоты в сополимере интенсивность пика, отвечающего поглощению карбонильной группы кислоты (при ν = 1750 $см^{-1}$), также возрастала. После модификации кремнезема сополимерами анилина с *м*-аминобензойной кислотой устойчивое покрытие образуется только в случае преобладания в сополимере звеньев анилина. С ростом содержания карбоксильных групп сополимеры становятся растворимыми в воде при щелочных значениях pH. Поэтому с целью получения поверхности с повышенным содержанием карбоксильных групп полимерное покрытие получали хемосорбцией активированной карбодиимидом поли-*м*-аминобензойной кислоты на поверхности силаминированного кремнезема (аналогично схеме, представленной выше для процесса хемосорбции полинитрофенилакрилата). Полученный таким способом композит оказался устойчивым в щелочных средах.

Таким образом, показана возможность варьировать свойства поверхности слоя ПАНИ путем изменения как ее гидрофильности, так и функциональности поверхности за счет введения различных функциональных групп, что позволяет решать некоторые хроматографические задачи.

Применение композиционных полимерсодержащих сорбентов в биосепарации макромолекул

Разнообразие полимерных наноструктур, получаемых в результате различных полимеризационных процессов, определяет широту областей применения композиционных материалов, что можно наглядно продемонстрировать, в частности, на примерах разделения и очистки биополимеров (нуклеиновых кислот и белков).

Биосепарационное поведение модифицированных ПТФЭ материалов на основе МПС, синтезирвоанных методом радиационной постполимеризации, иллюстрируется типичной хроматограммой смеси, содержащей плазмиду pBR 322 из E. Coli, РНК и сопутствующие белки (рис. 8). Видно, что ДНК выходит из колонки в первой фракции в исключенном объеме, РНК слабо удерживается, но также выходит в изократическом режиме. Однако суммарная белковая фракция полностью десорбируется из колонки только водно-органическим элюентом. Полученная смесь белков может быть затем разделена в режиме обращенно-фазовой ВЭЖХ, подобно тому, как это представлено на рис. 9 для модельной смеси белков. Механизм удерживания индивидуальных белков при использовании фторполимерных сорбентов сходен с механизмом удерживания на классических С18-фазах [21]. Однако объемы элюирования намного ниже, результатом чего яв-

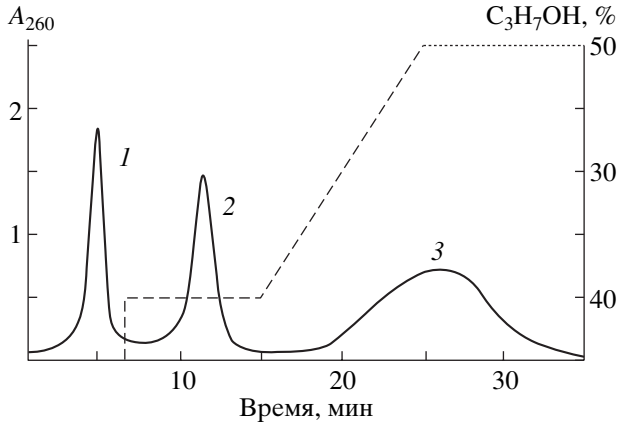


Рис. 8. Очистка плазмиды pBR 322 из E. coli от РНК и сопутствующих белков на колонке, упакованной носителем Trisopor^{TM}-500, модифицированным ПТФЭ (250 × 4.6 мм) (сорбент получен методом радиационной постполимеризации в присутствии носителя). Элюент 0.01 М Трис-HCl (pH 7.5–8.2), градиент 0–50% *н*-пропанола в течение 18.5 мин (показан пунктиром), скорость элюирования 100 мкл/мин. *1* – плазмида, *2* – РНК, *3* – белки.

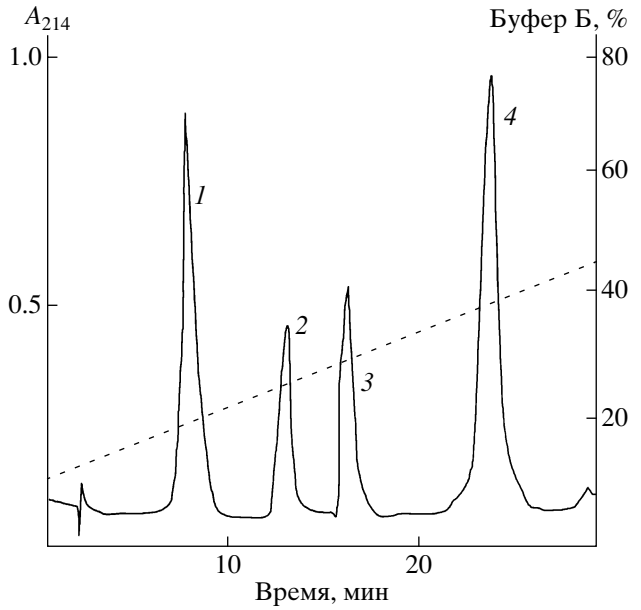


Рис. 9. Разделение компонентов белковой смеси, содержащей β-эндорфин (*1*), лизоцим (*2*), цитохром *C* (*3*) и яичный альбумин (*4*), на колонке, упакованной носителем Trisopor^{TM}-500, модифицированным ПТФЭ (250 × 4.6 мм). Скорость элюирования 1.0 мл/мин. Буферный раствор А – 0.1%-ная трифторуксусная кислота, буферный раствор Б – 90% ацетонитрила в буферном растворе А. Градиент 10–50% буферного раствора Б в течение 30 мин (показан пунктиром).

ляется "быстрое" хроматографирование при значительной экономии элюента. Следовательно, фторполимерные композиционные сорбенты эффективны при разделении как нуклеиновых кислот, так и белков. Высокая селективность фторированных полимеров является их общим свойством и определяется очень низкой поверхностной энергией соответствующих покрытий [22].

Аналогично при разделении смесей, содержащих нуклеиновые кислоты и белки, ведут себя сорбенты, модифицированные ПАНИ. Однако использование содержащих ПАНИ сорбентов благодаря pH-чувствительности покрытия ПАНИ, дает ощутимое преимущество при разделении смесей белков, поскольку не требует введения органического компонента в состав подвижной фазы. Типичный пример разделения модельной смеси белков в градиенте pH подвижной фазы представлен на рис. 10. Видно, что белки десорбируются из колонки в порядке увеличения значений pI индивидуальных компонентов. Механизм удерживания и десорбции белков на покрытиях ПАНИ представляется сложным и, по-видимому, определяется как ионными взаимодействиями заряженных групп сорбата с сорбционными цетрами ионного типа на поверхности сорбента, так и способностью покрытия ПАНИ обратимо связывать белковые молекулы за счет образования водородных связей [23].

Вместе с тем традиционное колоночное хроматографическое разделение является относительно медленным процессом и требует применения высоких давлений. Поэтому более эффективная и современная методика разделения компонентов биологических смесей использует компактные спин-картриджи (колоноки), что позволяет проводить биосепарацию в автоматическом режиме в течение нескольких минут. Исключительно высокая сорбционная емкость и селективность сорбентов, содержащих ПТФЭ и ПАНИ, позволяет использовать картриджи, упакованные всего 40–60 мг сорбента, и разделять нуклеиновые кислоты и белки, не изменяя состав элюента, в одну стадию (рис. 11). Следующие примеры иллюстрируют эффективность применения таких картриджей для выделения ДНК из различных природных источников (бактериальные лизаты, лизаты растительной ткани, лизаты крови человека и животных). Лизаты, как правило, представляют собой сложные смеси, содержа-

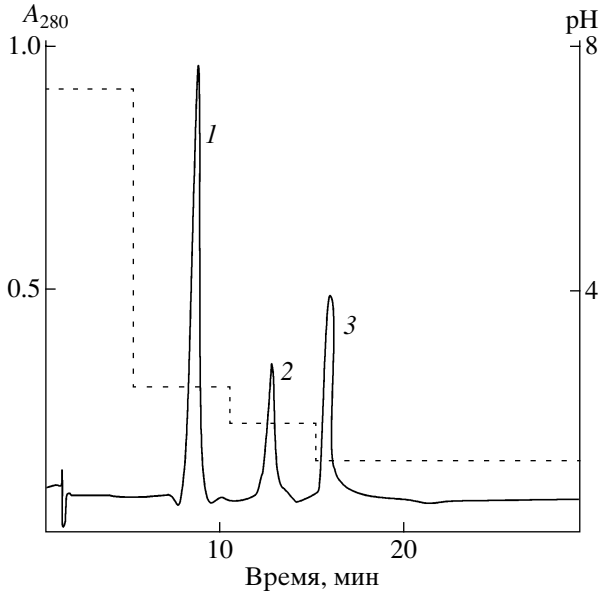


Рис. 10. Разделение смеси белков на колонке (150 × 5 мм), упакованной МПС, модифицированным ПАНИ, в градиенте pH 7.0–1.0 (показано пунктиром). Скорость элюирования 0.25 мл/мин. Раствор А – деионизованная вода, раствор Б – 0.015 М водная соляная кислота. Градиент 0–55% раствора Б в течение 30 мин. *1* – лизоцим (pI 11, Rt = 10.9), *2* – миоглобин pI 7, Rt = 12.5), *3* – цитохром С (pI 5.6, Rt = 14.3).

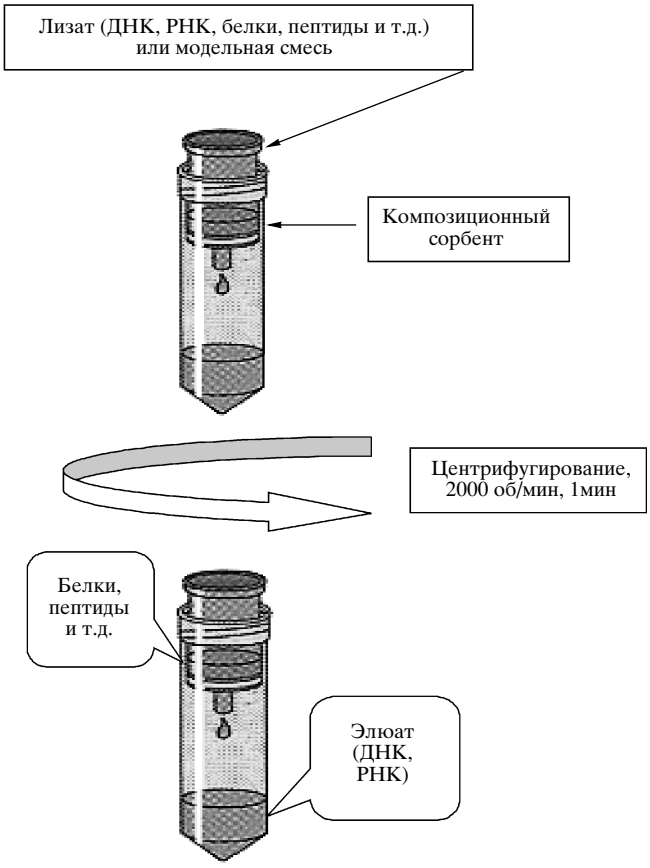


Рис. 11. Схема одностадийного выделения нуклеиновых кислот из лизатов с использованием картриджей, упакованных композиционными полимерсодержащими сорбентами.

щие ДНК, фрагменты РНК, белки, пептиды, полисахариды, ПАВ, соли и т.п. Тестировали содержащие ПТФЭ и ПАНИ сорбенты, полученные на основе макропористого стекла Trisopor^{TM}-500. На картриджи наносили по 100–200 мкл смеси, содержащей ДНК, картриджи инкубировали 3 мин при комнатной температуре и центрифугировали 1 мин при скорости 2000 об/мин на настольной центрифуге типа “Eppendorf”. Затем анализировали отобранные элюаты (80–100 мкл).

На рис. 12 представлена электрофореграмма образцов ДНК в 1%-ном агарозном геле, выделенных с использованием сорбента ПТФЭ из лизатов грамположительных и грамотрицательных культур (соответствующие дорожки на электрофореграмме отмечены прописными буквами). Для сравнения на гель наносили содержащие ДНК элюаты, выделенные из тех же бактериальных культур с использованием коммерческих картриджей фирмы “Qiagen” (дорожки отмечены строчными буквами). Видно, что элюаты, полученные при использовании фторполимерного сорбента, представляют собой очищенную от белка ДНК с высоким выходом (до 90%). Элюа-

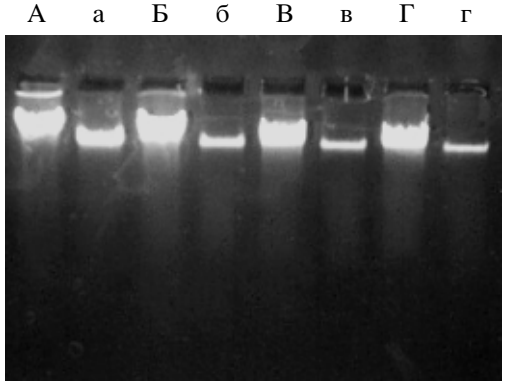


Рис. 12. Электрофореграмма образцов ДНК в 1%-ном агарозном геле, выделенных с использованием ПТФЭ-сорбента из лизатов бактериальных клеток А/а – Escherichia coli; Б/б – Bacillus subtilis; В/в – Listeria monocytogenes; Г/г – Staphylococcus aureus. Прописные буквы – очистка с использованием содержащего ПТФЭ сорбента. Строчные буквы – очистка с использованием коммерческих картриджей, упакованных не содержащим фторполимер сорбентом.

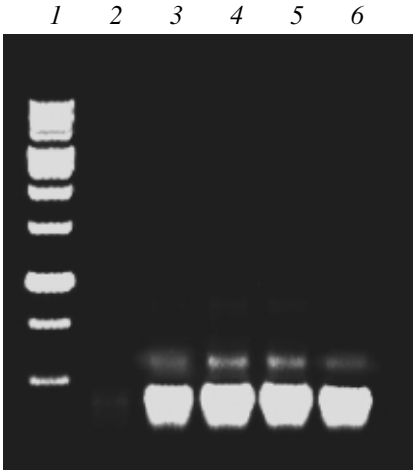


Рис. 13. Сравнение эффективности ПЦР при использовании образцов ДНК из лизатов клеток E. coli, выделенных с помощью картриджей, упакованных модифицированным ПФБД сорбентом на основе макропористого стекла Trisopor^{TM}-500 (дорожки *3*, *4*) и ПТФЭ – модифицированным сорбентом на основе того же носителя (дорожки *5*, *6*); *1* – ДНК-маркер, *2* – отрицательный контроль.

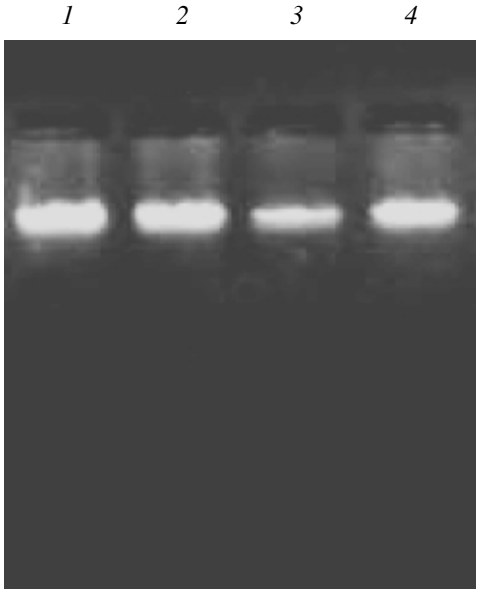


Рис. 14. Электрофореграмма образцов ДНК в 1%-ном агарозном геле, выделенных различными методами: *1* – исходный лизат, *2* – с использованием модифицированного ПАНИ сорбента; *3* – с использованием коммерческого набора фирмы "Qiagen", *4* – после проведения фенол-хлороформной экстракции.

ты, собранные при использовании картриджей фирмы "Qiagen", также содержат ДНК, однако ее выход ниже, и в некоторых случаях на электрофореграмме заметны примеси РНК. Следует отметить, что процесс выделения ДНК с использованием картриджей, упакованных сорбентами ПТФЭ и ПАНИ, занимает 3–5 мин (с момента приготовления лизата), в то время как многостадийный процесс выделения ДНК на картриджах фирмы "Qiagen" требует в среднем около 30 мин. Высокая степень очистки ДНК от белков подтверждается, в частности, возможностью непосредственного использования выделенной ДНК при проведении полимеразной цепной реакции (**ПЦР**), так как известно, что фермент Taq-полимераза, обеспечивающий амплификацию ДНК, легко ингибируется даже в присутствии незначительного количества примесей, в больших концентрациях образовавшихся в исходном лизате. На рис. 13 видны ампликоны, полученные в результате проведения ПЦР-анализа с использованием бактериальной ДНК, выделенной на картриджах, содержащих сорбент ПТФЭ (дорожки *5*, *6*), а также картриджей, упакованных макропористым стеклом, модифицированным отвержденным полифторбутадиеном (**ПФБД**) в результате обработки олигобутадиена парами дифторида ксенона по методике [24] (дорожки *3*, *4*). Аналогичные результаты были получены при использовании содержащих ПАНИ сорбентов на основе того же неорганического носителя. Результаты электрофореза в 1%-ном агарозном геле образцов выделенной из лизата E. coli ДНК представлены на рис. 14. ДНК, выделенная при использовании сорбента, покрытого ПАНИ (дорожка *2*), присутствует в элюате в количестве, незначительно отличающемся от содержания ДНК в исходном лизате (дорожка *1*) и в элюате после фенол-хлороформной экстракции (дорожка *4*). Однако выход ДНК после многостадийной процедуры выделения с помощью картриджа фирмы "Qiagen" заметно ниже (дорожка *3*). Как в случае использования фторполимерных сорбентов, применение модифицированных ПАНИ кремнеземов позволяет подготавливать препараты ДНК, пригодные для непосредственного проведения ПЦР-анализа. Результаты ПЦР бактериальной ДНК, выделенной при использовании картриджей, упакованных содержащим ПАНИ сорбентом и сорбентом, модифицированным ПФБД, хорошо видны на рис. 15 (дорожки *2–3* и *4–5* соответственно).

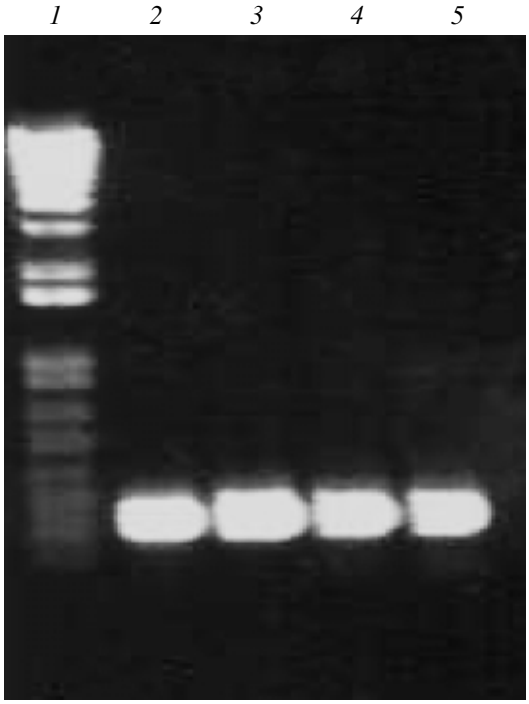


Рис. 15. Сравнение эффективности ПЦР при использовании образцов ДНК из лизатов клеток E. coli, выделенных с помощью картриджей, упакованных модифицированным ПАНИ сорбентом на основе макропористого стекла Trisopor^{TM}-500 (дорожки *2*, *3*) и модифицированным ПТФЭ сорбентом на основе того же носителя (дорожки *4*, *5*), *1* – ДНК-маркер.

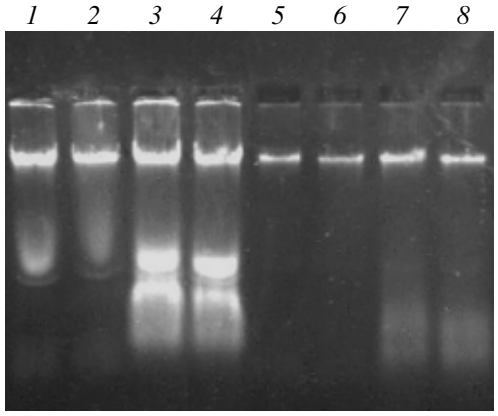


Рис. 16. Результаты электрофореза в 1%-ном агарозном геле образцов ДНК, полученных при пропускании лизатов цельной крови коровы и листьев табака Nicotiana Tabacum L. через картриджи, упакованные содержащим ПАНИ сорбентом: *1*, *2* – исходный лизат крови, *3*, *4* – исходный лизат листьев, *5*, *6* – элюаты, содержащие ДНК из крови, *7*, *8* – элюаты, содержащие растительную ДНК.

Использование сорбентов, поверхность которых покрыта тонким слоем ПАНИ, дает также возможность реализовать преимущества наличия атома азота и системы полисопряжения в макромолекуле, что, в частности, определяет его высокую химическую стойкость и уникальные сорбционные свойства пленок ПАНИ. Оказалось, что покрытия ПАНИ эффективно связывают металлсодержащие соединения, такие как гем и хлорофиллы (которые являются мощными ингибиторами ПЦР). Поэтому при использовании содержащих ПАНИ сорбентов для одностадийного выделения чистой концентрированной ДНК не требуется предварительного удаления гемоглобина или его фрагментов (при использовании лизатов крови), а также хлорофиллов (при получении ДНК из лизатов растительных тканей). На рис. 16 представлены результаты электрофореза в 1%-ном агарозном геле образцов ДНК после пропускания образцов цельной крови и листьев табака Nicotiana Tabacum L., предварительно обработанных концентрированными лизирующими растворами, через картриджи, содержащие по 140 мг сорбента. Элюаты дополнительно анализировали спектрофотометрически. При этом было показано, что очищенные препараты ДНК практически не содержат гема или хлорофиллов (по отсутствию поглощения при характеристических длинах волн) и непосредственно пригодны для проведения ПЦР-анализа.

Таким образом, композиционные сорбенты, модифицированные фторполимерами и ПАНИ, весьма эффективны при использовании в биосепарации, прежде всего для выделения нуклеиновых кислот из различных источников. Указанные функциональные свойства рассмотренных материалов делают их перспективными для использования в автоматизированных биосепарационных системах в области как геномики, так и протеомики. Формирование на поверхности твердых носителей полимерных покрытий путем хемосорбции позволяет, в частности, получать эффективные биокатализаторы, сохраняющие функциональную активность и операционную стабильность в водных и органических средах, что имеет место, например, при модификации поверхности МПС поли-*n*-нитрофенилакрилатом с последующей иммобилизацией липазы из Pseudomonas fluorescens [3].

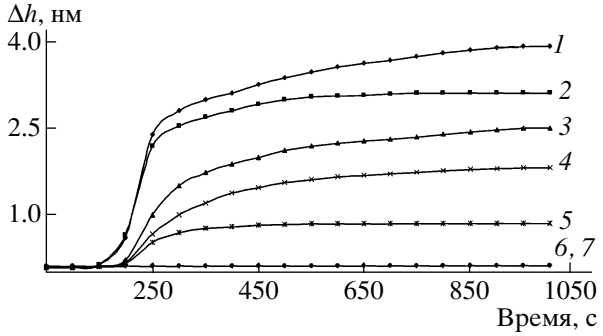


Рис. 17. Динамика сорбции различных биополимеров на поверхности стеклянных слайдов, модифицированных наноразмерными слоями ПАНИ: *1* – цитохром С, *2* – казеин, *3* – миоглобин, *4* – IgG, *5* – поли-*L*-лизин, *6* – ДНК из тимуса теленка, *7* – калиевая соль полиуридиновой кислоты. Использовали 0.01%-ные растворы биополимеров в 0.1 М фосфатно-солевом буфере (pH 7.2). Скорость подачи раствора 2 мкл/мин.

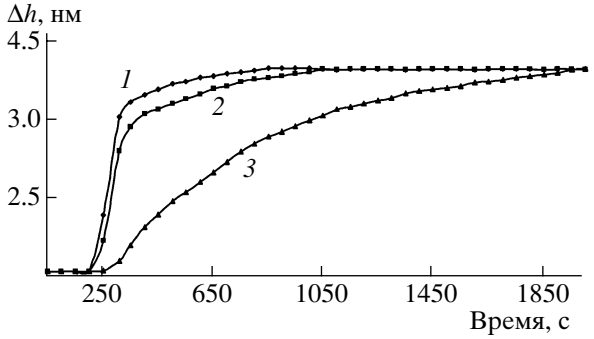


Рис. 18. Динамика сорбции цитохрома С на поверхности стеклянных слайдов, модифицированных ПАНИ, при различных значениях pH подвижной фазы. Использовали 0.01%-ные растворы белка в фосфатно-солевом буфере при pH 8.0 (*1*), 7.2 (*2*) и 5.8 (*3*). Скорость подачи раствора 2 мкл/мин.

Выше были рассмотрены примеры применения пористых неорганических матриц, модифицированных наноразмерными слоями полимеров в качестве сорбентов для биосепарации и в качестве носителей для иммобилизации биокатализаторов (ферментов). Весьма распространенными биоматериалами являются и плоские матрицы, применяющиеся в качестве типичных "рабочих тел" биосенсоров, биочипов и ряда других биоаналитических и диагностических устройств. Характеристики подобных систем обычно получают с помощью физических и химических методов изучения поверхности, таких как плазмонный резонанс [25], пьезоэлектрический эффект [26], SELDI-TOF масс-спектрометрия [27] и других.

Весьма перспективным для исследования процессов сорбции и молекулярного узнавания на плоских матрицах в режиме реального времени оказался недавно разработанный спектральный корреляционный метод, основанный на сопоставлении сигналов от двух интерферометров, встроенных в оригинальную оптическую схему [28]. В качестве "рабочего тела" в данном методе используется плоская стеклянная пластинка толщиной ~0.1 мм. Сорбция каких-либо молекул на внешней поверхности пластины сопровождается изменением интерференционной картины и дает информацию об изменении толщины поверхностного адсорбционного слоя в режиме реального времени. Этот метод был использован для исследования сорбции белков на ПАНИ, для чего поверхность стеклянной пластинки была модифицирована нанесением наноразмерного слоя этого полимера. На рис. 17 приведены результаты измерения сорбции ряда биополимеров на такой пластинке. Видно, что процесс сорбции протекает достаточно быстро и практически завершается через ~12 мин. Эффективная толщина Δh адсорбционных слоев белков может достигать 4 нм. В полном соответствии с рассмотренными выше данными, полученными хроматографическими методами с использованием пористых сорбентов, модифицированных ПАНИ, ДНК и высокомолекулярный синтетический полинуклеотид (калийная соль полиуридиловой кислоты) практически не сорбируются, в то время как белки связываются с поверхностью ПАНИ. Величина сорбции зависит от природы белка, хотя прямой связи с ММ белка проследить не удалось. Для одного и того же белка (цитохром-*C*) показана зависимость сорбции от pH среды (рис. 18) и обратимость сорбции при различных pH (рис. 19). Таким образом, данные, полученные с помощью спектрального корреляционного метода с использованием плоских матриц, модифицированных нанослоями полимеров, с одной стороны, позволяют объяснять и предсказывать свойства сорбентов для жидкостной хроматографии биополимеров; с другой стороны, их можно рассматривать в качестве научной основы для создания биосенсоров и других биоаналитических устройств.

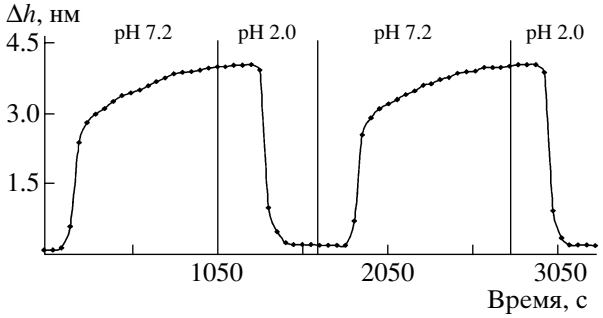


Рис. 19. Динамика pH-зависимой обратимой сорбции цитохрома С из 0.01%-ного раствора в 0.1 М фосфатно-солевом буфере (pH 7.2). Десорбцию проводили с использованием 0.01 М водной соляной кислоты.

ПОЛИМЕРНЫЕ МИКРОЧАСТИЦЫ И ОБОЛОЧКИ НА НАНОЧАСТИЦАХ

Развитие методов нанотехнологии сделало возможным получение нового класса люминесцентных полупроводниковых нанокристаллов, или QDs, которые являются перспективной альтернативой органическим красителям в биологических исследованиях, основанных на измерении параметров флуоресценции [29]. Они весьма перспективны для введения меток разного цвета и одновременной идентификации различных биологических объектов [30]. Примером таких частиц являются нанокристаллы (CdSe)ZnS, представляющие собой неорганические частицы, содержащие центральное ядро из CdSe, определяющее параметры флуоресценции, и оболочку из ZnS, обеспечивающую высокий выход флуоресценции [31]. Широкий спектр диаметров нанокристаллов (2–8 нм) дает возможность получать флуоресценцию в диапазоне длины волн от зеленой (510 нм) до красной (680 нм). Нанокристаллы (CdSe)ZnS также характеризуются уникальными люминесцентными свойствами: высоким квантовым выходом, фотостабильностью, которые открывают новые возможности применения данных нанокристаллов в различных видах биоанализа (иммуноферментный анализ, микрофлуориметрия и другие). Однако отсутствие функциональных групп, недостаточная химическая и фотостабильность в воде ограничивают их применение в биоанализе [32]. Базируясь на результатах наших исследований по созданию наноструктурированных объектов, для решения этих проблем было предложено два пути: включение нанокристаллов в полимерные микрочастицы и получение полимерной оболочки нанокристаллов.

Путь 1. Включение нанокристаллов необходимо осуществлять в полимерные микрочастицы, удовлетворяющие требованиям для их применения в биоанализе, таким как узкое распределение частиц по размерам, воспроизводимые коллоидно-химические свойства, высокая стабильность при хранении и агрегативная устойчивость в физиологических растворах, наличие на поверхности биологически активных веществ или функциональных групп, позволяющих ковалентно связывать белковые молекулы [33]. Предварительные исследования показали, что наиболее перспективными являются частицы на основе сополимера акролеина со стиролом, содержащие на поверхности альдегидные группы, которые могут в одну стадию ковалентно взаимодействовать с первичными аминогруппами белковых молекул. При этом встраивание звеньев стирола позволяет снизить образование полуацетальных групп, образующихся при взаимодействии соседних альдегидных групп акролеина [34]. Сополимерные частицы получали методом безэмульгаторной радикальной сополимеризации акролеина и стирола с соотношениями мономеров 1 : 1, 5 : 1, 10 : 1 в присутствии персульфата калия [35]. Наибольшая скорость роста диаметра частиц и минимальный диаметр частиц дисперсии отмечены в случае максимального (10 : 1) содержания акролеина в исходной смеси (рис. 20). В этом же случае отмечена и более рыхлая структура частиц полимерной дисперсии, чем при соотношении мономеров 1 : 1 (рис. 21). Характеристики полученных частиц приведены в таблице. Как видно, все полимерные дисперсии характеризуются высокой коллоидной стабильностью, содержат альдегидные группы и могут быть использованы в качестве маркера в биоаналитических тестах.

Было найдено, что включение нанокристаллов в полимерные микрочастицы после синтеза является оптимальным способом инкапсулирования нанокристаллов [35]. Введение нанокристаллов в полимерные микрочастицы не влияло на их коллоидно-химические свойства, а дисперсии, полученные при соотношении мономеров 1 : 1 и 1 : 10, имели высокую интенсивность флуоресценции, которая сохранялась в течение трех месяцев (рис. 22). При соотношении мономеров 1 : 5 дис-

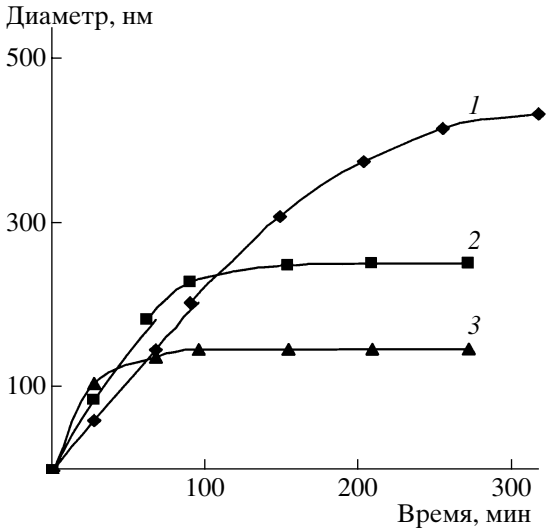


Рис. 20. Зависимость диаметра частиц от продолжительности сополимеризации акролеина и стирола при соотношении мономеров акролеин : стирол 1 : 1 (*1*), 5 : 1 (*2*) и 10 : 1 (*3*).

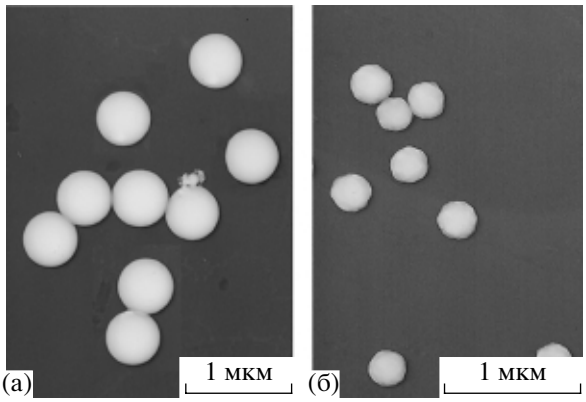


Рис. 21. Микрофотографии частиц, полученных сополимеризацией акролеина и стирола при соотношении акролеин : стирол 1 : 1 (а) и 10 : 1 (б).

персии характеризовались относительно невысокой интенсивностью флуоресценции, и в дальнейшем исследование их свойств не проводилось.

Разработанная методика позволяет вводить в микросферы известное количество нанокристаллов разных цветов с заданным соотношением интенсивностей флуоресценции каждого цвета. Такие спектрально кодированные объекты полезны при разработке многомерных методов анализа большого количества соединений, например, при анализе генов или в медицинской диагностике.

Полученные полимерные микрочастицы с нанокристаллами, содержащие альдегидные группы, которые могут вступать в реакции с белками, представляют большой интерес при их использовании в качестве флуоресцентных носителей в различных видах биоаналитических тестов. Принцип работы таких тестов основан на специфическом, высокоаффинном взаимодействии между детектируемым лигандом и реагентом, содержащим антилиганд, к которому могут быть отнесены реакции антиген–антитело и многие другие [36]. Эти взаимодействия положены в основу иммунохимических методов [37], гибридизационного анализа нуклеиновых кислот [38], маркирования компонентов клеточных мембран [39] и т.п. Существуют различные методы проведения анализов с участием полимерных микрочастиц, такие как реакция латексной агглютинации в планшете, на стекле, на фильтре, в объеме, стрип-тесты, микрочипы и другие [40]. Инструментальное детектирование результатов таких методов дает возможность избежать влияния субъективного фактора на регистрацию окончания биоспецифической реакции и повысить чувствительность метода. Полимерные микрочастицы выступают в качестве носителей лигандов и служат для усиления сигнала и, следовательно, позволяют снизить величину минимальной определяемой концентрации антилиганда в анализируемом образце [41]. В частности, нами были получены конъюгаты сополимерных микросфер с включенными нанокристаллами и моноклональными антителами к антигену возбудителя чумы, которые тестировали в реакции латексной агглютинации в планшете как наиболее простом и хорошо отработанном методе регистрации результата взаимодействия антител и антигена [42]. Результаты анализа при наблюдении в УФ-свете представлены на рис. 23. Найдено, что при ис-

Характеристики дисперсий микрочастиц на основе сополимера акролеина со стиролом

Мольное соотношение акролеин : стирол	Диаметр, нм	Содержание стирола в сополимере, %	Концентрация альдегидных групп, мкмоль/г
1 : 1	420	48	19.8
5 : 1	250	14.3	25.5
10 : 1	145	8.1	32.1

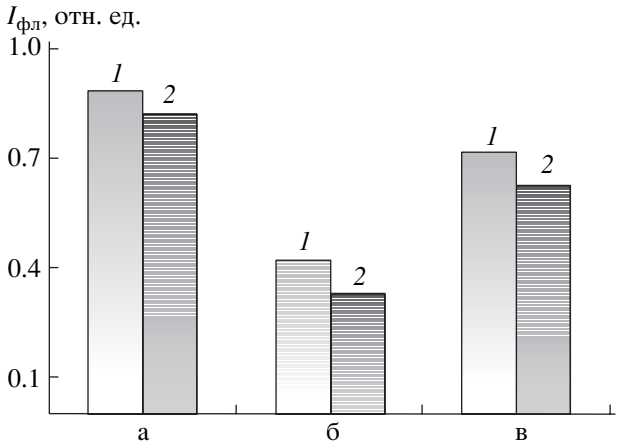


Рис. 22. Интенсивность флуоресценции частиц, полученных при сополимеризации акролеина и стирола при соотношении мономеров 1 : 1 (а), 5 : 1 (б) и 10 : 1 (в) сразу после введения нанокристаллов (*1*) и через 3 месяца (*2*).

пользовании сополимерных частиц с нанокристаллами, полученных при соотношении мономеров 1 : 1 и концентрации добавленных антител 4.8 мг/мл, минимально детектируемая концентрация составляет 15 нг/мл, что хорошо коррелирует с результатами иммуноферментного анализа (1 нг/мл) при более простой процедуре проведения реакции латексной агглютинации.

Путь 2. Для формирования полимерной оболочки на наночастицах могут быть использованы два подхода. В первом случае получают двуслойную композицию на поверхности наночастицы, где первый слой образован молекулами низкомолекулярного соединения, связанного с поверхностью дисульфидной связью, а второй представляет собой длинноцепные полимерные молекулы, на которые в дальнейшем могут быть иммобилизованы лиганды для молекулярного узнавания [43]. Наши исследования показали, что наиболее перспективными для создания первого слоя являются соединения с тиольными группами. В частности, использование цистеина и смеси меркаптоуксусной кислоты с меркаптоэтанолом уже позволяет получить достаточно устойчивые дисперсии нанокристаллов (QDs) в воде [44]. Однако потеря коллоидной устойчивости во времени ставит задачу получения второго стабилизирующего слоя. Для этих целей были выбраны полимеры, такие как хитозан, поли-*L*-лизин, полиаллиламин, содержащие функциональные группы (аминогруппы), которые после активации карбодиимидом образуют прочную связь с карбоксильными группами меркаптосоединений первого слоя. Полученные двуслойные наночастицы характеризуются высокой коллоидной стабильностью и фотостабильностью в водных растворах в диапазоне pH 6.0–11.0 и интенсивностью флуоресценции 85–95%, сохраняя свои свойства, как минимум, в течение трех месяцев.

Во втором случае оболочка формируется за счет гидрофобного взаимодействия триоктилфосфиноксида, который стабилизирует нанокристаллы в процессе их получения, с амфифильными полимерами [45]. Использование таких соединений, как сополимеры меркаптоундецила с тетраэтиленгликолем и малеинового ангидрида с октадеценом (с последующим добавлением сшивающего агента, такого как гексаметилендиамин), позволяет создать прочную гидрофильную оболочку вокруг нанокристаллов [44]. Водные дисперсии полученных полимерсодержащих нанокристалов коллоидно-устойчивы и обладают достаточно высокой интенсивностью флуоресценции (80–90%).

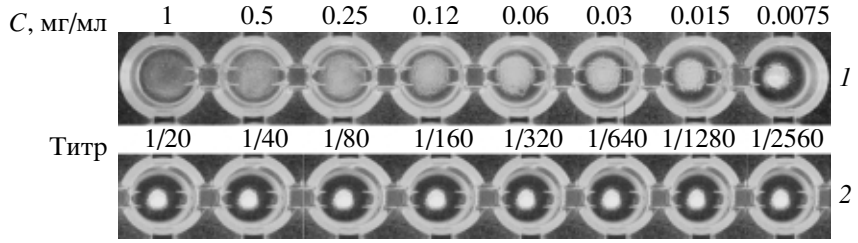


Рис. 23. Изображение в УФ-свете реакции латексной агглютинации частиц сополимера акролеина со стиролом (1 : 1) с включенными нанокристаллами, сенсибилизированных моноклональными антителами к антигену возбудителя чумы (0.8 мг/г полимера): *1* – при добавлении антигена (начальная концентрация антигена c = 1 мг/мл), *2* – при добавлении нормальной кроличьей сыворотки в качестве отрицательного контроля (начальный титр сыворотки 1 : 20).

Формирование полимерной оболочки на наночастицах даст возможность использовать их для визуализации образования комплекса лиганд–антилиганд, а малый размер таких наночастиц (5–10 нм) даст возможность применять их в анализах как in vitro, так и in vivo для маркирования клеток, кодирования ДНК, направленной доставки наночастиц в клетки и т.п. [46]. В частности, они были использованы для разработки нового диагностикума на раковые заболевания с применением конъюгатов полимермодифицированных наночастиц с белком барстаром [47].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ivanov A.E., Saburov V.V., Zubov V.P.* // Adv. Polym. Sci. 1992. V. 104. P. 287.
2. *Иванов А.Е., Белов С.В., Зубов В.П.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 334.
3. *Капустин Д.В., Вихров А.А., Горохова И.В., Генералова А.Н., Калязина О.В., Мурзабекова Т.Г., Зубов В.П.* // Изв. РАН. 2005. Т. 54. № 2. С. 443.
4. *Saburov V.V., Muydinov M.R., Zubov V.P., Kapustin D.V.* // Proc. Third Int. Symp. on Bioorganic Chemistry. Dagomys, Russia, 1995. P. 107.
5. *Муйдинов М.Р.* Дис. … д-ра хим. наук. М.: Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, 2006.
6. *Давранов А.А., Кирюхин Д.П., Муйдинов М.Р., Баркалов И.М.* // Химия высоких энергий. 1989. Т. 23. № 4. С. 323.
7. *Володина В.И., Тарасов А.И., Спасский С.С.* // Успехи химии. 1970. Т. 39. № 2. С. 276.
8. *Libert J., Bredas J.L.* // Synth. Met. 1995. V. 69. № 1–3. P. 121.
9. *Monkman A.P., Reynolds J.R., Tanner D.V., Ruiz J.P., Wang J., Pomeranz M.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 32. № 6. P. 2395.
10. *Anderson M.R., Matters B.R., Reis H., Kaner R.B.* // Science. 1991. V. 252. № 5011. P. 1412.
11. *Lu W.-K., Elsenbaumer R.L., Wessling B.* // Synth. Met. 1995. V. 71. № 1–3. P. 2163.
12. *Karyakin A.A., Maltsev I.A., Lukachova L.V.* // J. Electrinal. Chem. 1996. V. 402. № 1–2. P. 217.
13. *Капустин Д.В., Ягудаева Е.Ю., Завада Л.Л., Жигис Л.С., Зубов В.П., Ярошевская Е.М., Плобнер Л., Лайзер Р.-М., Брем Г.* // Биоорган. химия. 2003. Т. 29. № 3. С. 310.
14. *Ponzio E.A., Echevarria R., Morales M.G., Barbero C.* // Polymer. Int. 2001. V. 50. P. 1183.
15. *Wu S., Zeng F., Shen J.* // Polym. Int. 1998. V. 47. P. 335.
16. *Zhu C., Wang C., Yang L., Bai C., Wang F.* // Appl. Phys. A. 1999. V. 68. P. 435.
17. *Nicolau Y.F., Ermolieff A.* // Synth. Met. 1995. V. 71. P. 2073.
18. *Орлов А.В., Киселева С.Г., Юрченко О.Ю., Карпачева Г.П.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 12. С. 2089.
19. *Duic L., Mandic Z., Kovac K.* // Electrochim. Acta. 1995. V. 40. P. 1684.
20. *Ягудаева Е.Ю.* Дис. … канд. хим. наук. М.: Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, 2003.
21. *Сабуров В.В.* Дис. … канд. хим. наук. М.: Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, 1989.
22. *Pittman A.G.* // Fluoropolymers / Ed. by Wall L.A. New York; London; Sydney; Toronto: Wiley-Inetrscience, 1972. P. 446.
23. *Ponzio E.A., Echevarria R., Morales G.M., Barbero C.* // Polym. Int. 2001. V. 50. P. 1180.
24. *Капустин Д.В., Сабуров В.В., Завада Л.Л., Евстратов А.В., Барсамян Г.Б., Зубов В.П.* // Биоорган. химия. 1997. Т. 42. № 11. С. 868.
25. *Liedberg B., Nylander C., Lundstrom I.* // Biosens. Bioelectron. 1995. № 10. P. 1.
26. *Yang Y.H., Buckley M.J., Dudoit S., Speed T.* // J. Comput. Graphical Stat. 2002. V. 11. P. 108.
27. *Issaq H.J., Veenstra T.D., Conrads T.P., Felschaw D.* // Biochem. Biophys. Res. Commun. 2002. V. 292. № 3. P. 587.
28. *Nikitin P.I., Gorshkov B.G., Nikitin E.P.* // Sens. Actuators. B. 2005. № 111–112. P. 500.
29. *Gerion D., Pinaud F., Williams S.C., Parak W.J., Zachet D., Weiss S., Alivisators A.P.* // J. Phys. Chem. 2001. V. 105. № 37. P. 8861.
30. *Bruchez M., Moronne M., Gin P., Weiss S., Alivisatos A.P.* // Anal. Chim. Acta. 1996. V. 332. № 2–3. P. 269.
31. *Alivisatos A.P.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 132. P. 13226.
32. *Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.C.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 19. P. 8706.

33. *Bang L.B.* Uniform Latex Particles. Indianapolis: Seradin Inc., 1984.

34. *Slomkowski S.* // Progr. Polym. Sci. 1998. V. 23. P. 815.

35. *Generalova A.N., Sizova S.V., Zubov V.P.* // Abstrs 1 NACBO Int. Nanobiotechnology Conference. Urbino, Italy, 2006. P. 35.

36. Microspheres: Medical and Biological Applications / Ed. by Rembaum A., Tokes Z. Boca Raton: CRC Press, 1988.

37. Иммунология / Под ред. Пола У. М.: Мир, 1987. Т. 1.

38. *Шабарова З.А., Богданов А.А.* Химия нуклеиновых кислот и их компонентов. М.: Просвещение, 1987.

39. *Abell L.L., Levy B.B., Brodie B.S.* // J. Biol. Chem. 1952. V. 195. № 1. P. 357.

40. *Bangs L.B.* Latex Course. Indianapolis: Bangs Laboratories Inc., 1996. № 4.

41. *Medcalf E.A., Newman D.J., Gilboa A., Gorman E.G., Price C.P.* // J. Immunol. Methods. 1990. V. 129. № 1. P. 89.

42. *Lukin Yu.V., Pavlova I.S., Generalova A.N., Zubov V.P., Zhorov O.V., Martsev S.P.* // J. Molecular Recognition. 1998. V. 11. № 1–6. P. 185.

43. *Bruchez M., Alivisatos A.P.* // Science. 1998. V. 281. № 5385. P. 2013.

44. *Sizova S.V., Generalova A.N., Zubov V.P.* // Abstrs 1 NACBO Int. Nanobiotechnology Conference. Urbino, Italy, 2006. P. 67.

45. *Hong R., Fischer N.O., Emrick T., Rotello V.M.* // Chem. Mater. 2005. V. 17. № 18. P. 4617.

46. *Alivisatos A.P.* // Nature Biotechnol. 2004. V. 22. № 1. P. 47.

47. *Deyev S.M., Waibel R., Lebedenko E.N., Schbiger A., Pluckthum A.* // Nature Biotechnol. 2003. V. 21. № 12. P. 1486.

Modification of Solids with Polymer Nanolayers as a Process for Manufacture of Novel Biomaterials

V. P. Zubov[a], D. V. Kapustin[a], A. N. Generalova[a], E. Yu. Yagudaeva[a], A. A. Vikhrov[a], S. V. Sizova[a], and M. R. Muidinov[b]

[a] *Shemyakin Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, ul. Miklukho-Maklaya 16/10, Moscow, 117997 Russia*

[b] *Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

e-mail: kapustin@ibch.ru

Abstract—The results of study on the chemical deposition of polymeric coatings of a nanoscale thickness on porous and flat inorganic matrices and encapsulation of nano- and microparticles in polymer shells are discussed. Procedures for the deposition of homogeneous defect-free coatings are detailed using polytetrafluoroethylene, polyaniline, and their derivatives as an example. The matrices modified with nanosized polytetrafluoroethylene and polyaniline layers are promising biomaterials for one-step isolation of nucleic acids from complex biological mixtures (cell and tissue lysates, whole blood, plant feedstock), as well as for high-performance chromatography of proteins and other biopolymers. Approaches to the fabrication of polymer shells on luminescent nanocrystals of (CdSe)ZnS via the inclusion of the nanocrystals in micrometer-sized particles based on acrolein–styrene copolymers and the formation of polymer shells directly on nanoparticles are discussed. It was shown that polymer-functionalized luminescent nanocrystals hold promise as bioanalytical reagents.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 12, с. 2085–2091

УДК 541(64+49):547.39

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N,N,N,N-ТРИМЕТИЛ[МЕТАКРИЛОИЛОКСИЭТИЛ]АММОНИЙ МЕТИЛСУЛЬФАТА В РАСТВОРЕ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ И СВОЙСТВА ОБРАЗУЮЩИХСЯ КОМПЛЕКСОВ[1]

© 2007 г. Ю. В. Шулевич*, О. Ю. Ковалева*, А. В. Навроцкий*, Ю. А. Захарова, А. Б. Зезин**, И. А. Новаков***

**Волгоградский государственный технический университет*
400131 Волгоград, пр. Ленина, 28
***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.*
Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Изучены особенности радикальной полимеризации N,N,N,N-триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата в присутствии додецилсульфата натрия и свойства комплексов, являющихся продуктом такой полимеризации или полученных на их основе. Показано, что введение достаточно больших количеств поверхностно-активного вещества в полимеризационную среду вызывает изменение скорости полимеризации и оказывает существенное влияние на свойства образующихся продуктов, приводя к значительному уменьшению их молекулярной массы и к сильному расширению области существования растворимых комплексов.

Полимерные комплексы, образованные ионогенными полиэлектролитами и противоположно заряженными ПАВ, интенсивно исследуют в течение последних десятилетий [1, 2]. Устойчивый интерес к таким системам обусловлен их необычными свойствами и возможностями практического применения в области экологии [3, 4], медицины и фармацевтики [5]. Использование полимерных комплексов для решения разнообразных практических задач обусловлено наличием в них мицелл ПАВ, связанных с полимерным клубком солевыми связями и обладающих значительной солюбилизирующей способностью по отношению к органическим соединениям различной природы. Общепринятым способом получения полимерных комплексов является смешение водных растворов полиэлектролита и ПАВ. Закономерности формирования комплексов и их свойства изучены достаточно подробно и описаны во многих работах [6–12].

В то же время для комплексов, образованных противоположно заряженными полиэлектролитами, известен и другой способ синтеза – матричная полимеризация [13, 14]. Роль матрицы в этом случае могут выполнять полианионы и поликатионы, а также высокодисперсные частицы металлов и коллоидные частицы иной природы [13], в частности мицеллы ПАВ.

Цель настоящей работы – изучение особенностей полимеризации N,N,N,N-триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата в растворе противоположно заряженного ПАВ – додецилсульфата натрия и свойств полимерных комплексов, являющихся продуктом такой полимеризации или полученных на их основе.

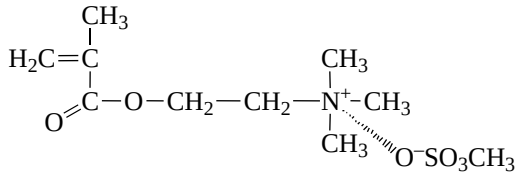
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве мономера использовали N,N,N,N-триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфат, который синтезировали путем алкилирования свежеперегнанного диметиламиноэтилметакрилата (“Aldrich”) диметилсульфатом (Научно-производственное предприятие КФ). Растворитель ацетон. По данным элементного анализа, мономер содержал C 41.30, H 6.20, N 5.20,

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-97630-р_офи).

E-mail: viskositat@vstu.ru (Шулевич Юлия Владимировна).

S 11.92 мас. %, что полностью соответствует теории (C 40.29, H 6.75, N 5.22, O 35.78, S 11.94 мас. %). Структурная формула синтезированного мономера представлена ниже.



Анионным ПАВ служил додецилсульфат натрия (**ДДС**) ("Merck"). Полученный мономер и ПАВ очищали перекристаллизацией из ацетона и этанола соответственно и сушили в вакууме ($p_{ост}$ = 1.5–2.0 мм рт. ст., $T = 20 \pm 0.5$°C) до постоянной массы.

Полимеризацию осуществляли в изотермических условиях в атмосфере аргона при 50°C. В качестве инициатора использовали персульфат калия. Кинетику полимеризации изучали калориметрическим методом на микрокалориметре ДАК-1-2М в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения. Текущие значения конверсии мономера и скорость полимеризации рассчитывали с учетом теплового эффекта полимеризации Q (56.8 кДж/моль) [15]. Опыты проводили при начальной концентрации мономера $[M_0]$ 2 моль/л, инициатора – 0.001 моль/л в диапазоне концентраций ДДС от 0 ("обычная" радикальная полимеризация с образованием гомополимера) до 0.7 моль/л. Определение начальной скорости полимеризации проводили не менее 3 раз для каждого кинетического опыта и рассчитывали среднее значение скорости. Состав продуктов полимеризации Z_0 характеризовали отношением мольной концентрации ДДС к мольной концентрации мономера в системе.

УФ-спектры снимали на спектрофотометре СФ-26 в интервале длины волн 190–220 нм, толщина кюветы 1 см.

Молекулярно-массовые характеристики комплексов, полученных как полимеризацией в присутствии ДДС, так и смешением водного раствора гомополимера, заранее синтезированного в отсутствие ПАВ и водного раствора ДДС, определяли методом статического лазерного рассеяния света с помощью широкоуглового фотометра рассеянного лазерного света "PhotoCor FC" ("PhotoCor", США) с He-Ne-лазером мощностью 10 мВт и длиной волны 630 нм в качестве источника света. Растворы перед измерениями тщательно обеспыливали путем фильтрования через мембранные фильтры Millipore с размером пор 0.2–0.45 мкм. Инкремент показателя преломления растворов dn/dc определяли с помощью дифференциального рефрактометра "Chromatix KMX-16" фирмы "Milton Roy" с He-Ne-лазером мощностью 2 мВт и длиной волны 630 нм в качестве источника света. При измерениях dn/dc в качестве раствора сравнения использовали растворитель, приведенный в диализное равновесие с раствором. ММ находили методом двойной экстраполяции Зимма. Ошибка в определении ММ не превышала 15%.

Для сравнения предельных составов комплексов разбавленные (0.05%) растворы полимерных комплексов, полученных полимеризацией, или раствор гомополимера титровали раствором ДДС известной концентрации, добавляя его по каплям при интенсивном перемешивании. Состав реакционной смеси Z характеризовали отношением мольной концентрации ПАВ к мольной концентрации мономерных звеньев полиэлектролита в системе. После добавления каждой порции ПАВ измеряли оптическую плотность раствора A при длине волны 490 нм на фотоэлектроколориметре КФК-3. Мутность растворов τ рассчитывали по формуле $\tau = 2.3A/l$, где l – длина кюветы (см), равная 3. Считали, что максимальный состав реакционной смеси, при котором система остается прозрачной (мутность близка к нулю), соответствует предельному составу водорастворимых комплексов, отвечающему максимальному содержанию ПАВ в системе, при котором комплексы сохраняют свою растворимость в водных средах.

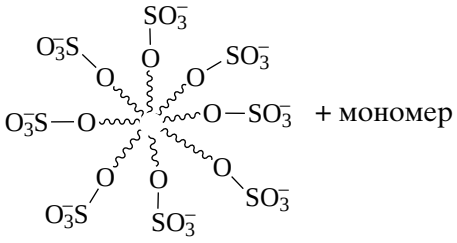
При приготовлении растворов комплексов учитывали, что концентрация комплексов в растворе ограничена снизу критической концентрацией ассоциации ДДС в присутствии поликатиона (**ККА**), ниже которой существование комплексов вообще невозможно, и сверху – значением концентрации кроссовера полимера, которая для гомополимера, по данным динамического светорассеяния, составила 0.1%. Все растворы комплексов исследовали как минимум через сутки после приготовления.

ККМ и ККА додецилсульфата натрия определяли методом солюбилизации маслорастворимого красителя Oil Yellow OB. Находили ККМ додецилсульфата натрия, используя растворы разной концентрации (10^{-6}–10^{-2} моль/л). Для определения ККА готовили растворы, содержащие 1.76×10^{-2} осново-моль/л гомополимера или полимеризаты различного состава (Z_0 = 0–0.35), разбавленные до той же концентрации полиэлектролита и содержащие различное количество ДДС (5×10^{-6}–5×10^{-4} моль/л). К полученным растворам добавляли избыток красителя (5 мг красителя на 5 мл раствора). Растворы выдерживали до достижения постоянной оптической плотности раствора при λ = 346 нм (максимум поглощения красителя). Избыток красителя отделяли от растворов центрифугированием на препаративной центрифуге при скорости вращения ротора 10000 об/мин в течение 10 мин и измеряли оптическую плотность полученных растворов на фотоэлектроколориметре КФК-3. Начиная с некоторой концентрации ПАВ в системе оптическая плотность растворов резко возрастала вследствие солюбилизации маслорастворимого красителя мицеллами ПАВ, образующимися в отсутствие или в присутствии полимера. Эти концентрации ДДС принимали за ККМ или ККА соответственно.

РЕЗУЛЬТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что при концентрации ПАВ выше ККМ в растворе образуются мицеллы [16], способные солюбилизировать из водных сред органические соединения [17, 18], а также образовывать смешанные мицеллы с другими поверхностно-активными соединениями. Ионогенные мономеры также проявляют в водных средах поверхностную активность и способны к образованию ассоциатов [19, 20].

Добавление ДДС к раствору противоположно заряженного мономера должно сопровождаться их взаимодействием и приводить либо к включению молекул мономера в мицеллы ПАВ с образованием смешанных мицелл [17, 21], либо к сорбции мономера на поверхности мицелл за счет электростатических взаимодействий, как показано на схеме 1 А и Б соответственно.



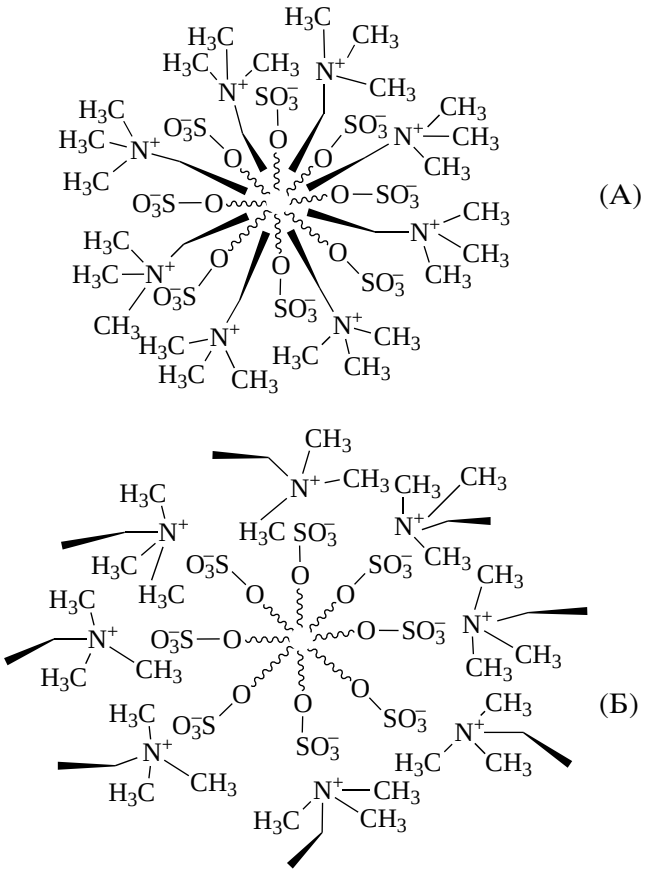


Схема 1

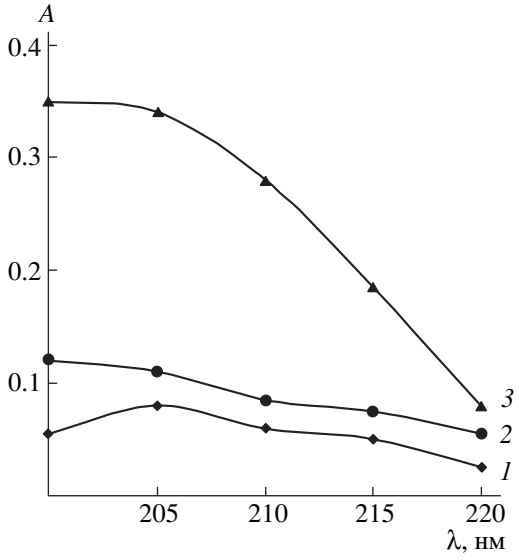


Рис. 1. УФ-спектры водных растворов: *1* – мономер, [М] = 5×10^{-5} моль/л; *2* – ДДС, [ДДС] = $5 \times$ $\times 10^{-5}$ моль/л; *3* – смесь мономер–ДДС, [М] = = [ДДС] = 5×10^{-5} моль/л.

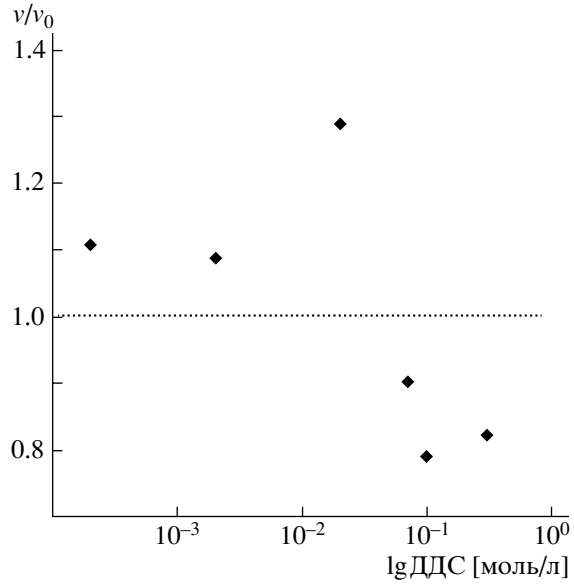


Рис. 2. Зависимость приведенной начальной скорости полимеризации мономера [v/v_0] от концентрации ДДС.

Действительно, как видно из рис. 1, смешение компонентов способствует существенному неаддитивному возрастанию оптической плотности смеси: УФ-спектр эквимольной смеси мономера и ДДС в области 200–210 нм не является суперпозицией спектров мономера и ДДС, и оптическая плотность при длине волны, соответствующей максимуму поглощения мономера (λ = 205 нм), возрастает в ~2 раза. Согласно работе [22], такой эффект может быть вызван сильными межмолекулярными взаимодействиями, которые приводят к образованию устойчивых смешанных ассоциатов даже при концентрации ДДС значительно ниже ККМ (схема 1 А).

На рис. 2 показана зависимость приведенной начальной скорости полимеризации мономера, v/v_0 (v – скорость полимеризации в присутствии ПАВ, а v_0 – скорость полимеризации мономера в отсутствие ПАВ) от концентрации ДДС в полимеризационной среде. Видно, что в области малых концентраций ПАВ скорость полимеризации практически не зависит от концентрации ДДС, несколько возрастает при [ДДС] = 0.05 моль/л, а затем падает. Последний эффект, скорее всего, обусловлен понижением подвижности молекул мономера при включении их в мицеллы ДДС, как показано на схеме 1 А.

Полимеризат, полученный в присутствии ДДС, по-видимому, представляет собой смесь гомополимера и мицелл ДДС, поскольку большая собственная ионная сила раствора должна препятствовать связыванию ПАВ с полиэлектролитом [23]. Разбавление такого полимеризата должно приводить к образованию комплексов за счет понижения ионной силы раствора. Гомополимер, синтезированный в отсутствие ДДС, также способен к связыванию ПАВ и образованию полимерного комплекса в разбавленных растворах. Методом солюбилизации маслорастворимого красителя Oil Yellow OB нами были измерены значения ККА в системах поликатион–ДДС для полимеров, полученных как в присутствии, так и в отсутствие ДДС. Зависимости оптической плотности растворов, содержащих Oil Yellow OB и поликатион, при λ = 346 нм от концентрации ДДС приведены на рис. 3. Для сравнения на том же рисунке представлена зависимость оптической плотности растворов свободного ДДС от его концентрации. Резкое возрастание оптической плотности происходит вследствие солюбилизации красителя при образовании мицелл ПАВ, т.е. при концентрации ПАВ выше ККА или ККМ соответственно (помечены стрелками). Видно, что значение ККМ додецилсульфата натрия составляет 8×10^{-3} моль/л, что хорошо согласуется с литературными данным [24]. Значение ККА додецилсульфата на-

трия в присутствии 1.76×10^{-2} осново-моль/л полимера, определенное по солюбилизации того же красителя, оказывается примерно на два порядка ниже ККМ и составляет 5×10^{-5} моль/л, независимо от того, как был получен поликатион – в присутствии или в отсутствие ДДС. Это свидетельствует об одинаково сильной способности поликатионов, полученных различными путями, связывать ПАВ. Указанное значение ККА хорошо коррелирует с литературными данными для разных систем полиэлектролит–противоположно заряженный ПАВ [25]. Приведенные данные означают, что при концентрации ДДС в системе более 5×10^{-5} моль/л в растворе происходит образование комплексов. Более того, поскольку связывание полиэлектролитов с противоположно заряженными ПАВ при $Z < 1$ отличается высокой кооперативностью [11, 25], можно полагать, что равновесная концентрация ПАВ практически совпадает с ККА. Следовательно, в разбавленных растворах поликатионов при достаточно высоких концентрациях ДДС (выше 10^{-3} моль/л) концентрация несвязанного ПАВ оказывается ничтожно малой по сравнению с общей концентрацией ПАВ в системе, и состав образующихся комплексов, характеризуемый отношением числа ионов ПАВ к числу мономерных звеньев полиэлектролита в частице комплекса, совпадает с составом реакционной среды.

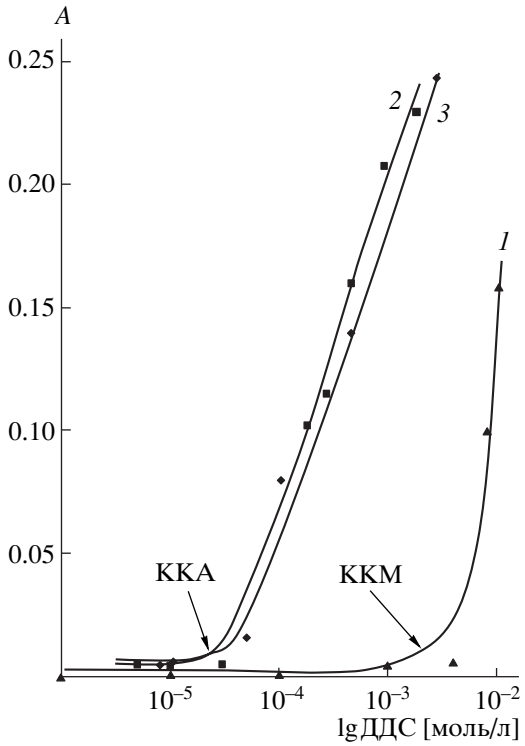


Рис. 3. Зависимость оптической плотности A водных растворов, содержащих краситель Oil Yellow OB, от концентрации ДДС: *1* – в отсутствие полимера; *2* – в присутствии гомополимера, концентрация полимера 1.76×10^{-2} осново-моль/л, [NaCl] = 0.05 моль/л; *3* – полимер, полученный в присутствии ДДС, концентрация полимера 1.76×10^{-2} осново-моль/л, [NaCl] = = 0.05 моль/л.

Исследование молекулярно-массовых характеристик продуктов полимеризации методом статического светорассеяния в области разбавленных растворов (концентрация поликатионов не превышала 0.1%) показало, что присутствие значительных количеств ДДС в полимеризацинной среде (0.05 моль/л ДДС и более) оказывает сильное влияние на ММ продуктов полимеризации. Из данных, приведенных в таблице, видно, что добавление ДДС к мономеру в количестве 0.05 и 0.5 моль/л приводит к существенному понижению ММ образующихся продуктов полимеризации, уменьшению второго вириального коэффициента A_2 и среднеквадратичного радиуса инерции макромолекул R_g, что вызвано гидрофобизацией полимера при образовании комплекса с ПАВ, добавленным в полимеризационную среду.

Важной характеристикой полимерного комплекса является предельный состав водорастворимых комплексов, который определяет верхнюю границу области существования водорастворимых комплексов. Заметим, что в условиях

Молекулярно-массовые характеристики полимеров, полученных при различной концентрации ДДС в полимеризационной среде

[ДДС], моль/л	Z_0	$M_w \times 10^{-6}$	$A_2 \times 10^4$, см^3 моль/г^2	R_g, нм
0	0	12.10	2.925	229
0.05	0.025	2.00	2.278	104
0.50	0.250	3.00	1.880	116

Примечание. $[M]_0$ = 2 моль/л, [NaCl] = 0.05 моль/л, T = 20°C.

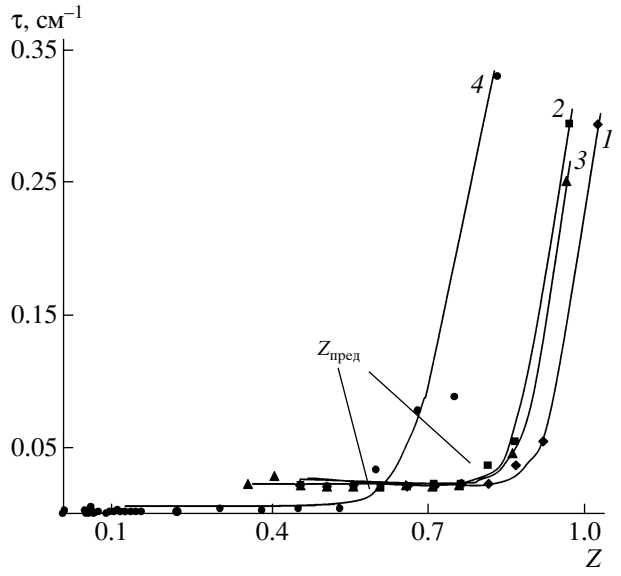


Рис. 4. Зависимость мутности τ растворов полимерного комплекса от состава реакционной среды Z: Z_0 = 0.35 (*1*), 0.25 (*2*), 0.15 (*3*) и 0 (*4*). Концентрация полиэлектролита 1.76×10^{-2} основомоль/л, [NaCl] = 0.05 моль/л.

эксперимента предельный состав комплекса совпадает с экспериментально определяемым предельным составом реакционной среды $Z_{пред}$, который соответствует максимальному содержанию ПАВ в частице комплекса, сохраняющей свою растворимость в водных средах. Увеличение количества ПАВ сверх $Z_{пред}$ приводит к фазовому разделению в системе, в результате которого в осадок выделяется не растворимый в водных средах стехиометричный комплекс ($Z = 1$), а в растворе остается комплекс предельного состава [6].

Предельные составы комплексов на основе гомополимера, синтезированного в отсутствие ДДС, и полимера, полученного в присутствии различных количеств ДДС, определяли методом турбидиметрического титрования. В последнем случае раствором ДДС титровали разбавленные растворы полимеров, которые уже содержали ПАВ в количестве, характеризуемом составом полимеризационной среды Z_0. На рис. 4, на котором представлены результаты турбидиметрического титрования, состав смеси Z включает суммарное количество ДДС, введенного как в полимеризационную среду, так и добавленного в систему в процессе турбидиметрического титрования. Видно, что до определенного состава реакционной среды $Z_{пред}$ (отмечено стрелками) повышение содержания ДДС в системе не приводит к изменению мутности раствора. При увеличении Z сверх $Z_{пред}$ возрастает мутность системы вследствие образования нерастворимых комплексов. Для полимера, синтезированного в присутствии ДДС, предельный состав комплексов равен 0.85, а для полимера, полученного в отсутствие ПАВ, $Z_{пред}$ составляет 0.52. Столь существенная разница в предельных составах, вероятно, связана с изменением микроструктуры полиэлектролита, образовавшегося в процессе полимеризации под контролем мицелл ДДС, и свидетельствует о том, что присутствие ДДС в полимеризационной среде действительно существенно влияет на свойства образующихся продуктов.

Таким образом, приведенные данные показывают, что полимеризация N,N,N,N-триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата в присутствии додецилсульфата натрия сопровождается изменением брутто-скорости процесса и заметным уменьшением ММ продукта полимеризации. Установлено, что полимеризация водорастворимых ионогенных мономеров в присутствии противоположно заряженных ПАВ является альтернативным способом получения комплексов полиэлектролит–ПАВ и позволяет получать водорастворимые комплексы, значительно обогащенные ионами ПАВ, по сравнению с комплексами, образованными гомополимером.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Goddard E.D.* Interaction of Surfactants with Polymers and Proteins / Ed. by Goddard E.D., Ananthapadmanabhan K.P. London; Tokyo: CRS Press Inc; Boca Raton: Ann Arbor, 1993. P. 171.

2. *Lindman B., Thalberg K.* Interaction of Surfactants with Polymers and Proteins / Ed. by Goddard E.D., Ananthapadmanabhan K.P. London; Tokyo: CRS Press Inc, Boca Raton; Ann Arbor, 1993. P. 203.

3. *Кабанов В.А., Зезин А.Б., Касаикин В.А.* // Успехи химии. 1991. № 3. С. 595.

4. *Petzold G., Nebel A., Buchhammer H.-M., Lunkwitz K.* // Colloid Polym. Sci. 1998. V. 276. № 2. P. 125.

5. *Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 5. С. 759.

6. *Захарова Ю.А., Отдельнова М.В., Алиев И.И., Вассерман А.М., Касаикин В.А.* // Коллоид. журн. 2002. Т. 64. № 2. С. 170.

7. *Касаикин В.А., Ефремов В.А., Захарова Ю.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // Докл. РАН. 1997. Т. 354. № 4. С. 498.

8. *Отдельнова М.В., Захарова Ю.А., Ивлева Е.М., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1524.

9. *Shimizu T.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. № 32. P. 8228.

10. *Fukui H., Hatano K., Kamio K., Miyake M., Tamura T., Hayakawa K.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. № 32. P. 8218.

11. *Hayakawa K., Kwak J.C.T.* // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 19. P. 3866.

12. *Литманович Е.А., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // Докл. РАН. 2000. Т. 373. № 3. С. 350.

13. *Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 3. С. 562.

14. *Polowinski S.* // Prog. Polym. Sci. 2002. V. 27. P. 537.

15. *Шулевич Ю.В.* Дис. … канд. хим. наук. Волгоград: Волгоградский гос. техн. ун-т, 2005.

16. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992.

17. *Миттел К.Л.* Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии. М.: Мир, 1980.

18. *Zakharova J.A., Otdelnova M.V., Aliev I.I., Motyakin M.V., Wasserman A.M., Zezin A.B., Kabanov V.A.* // Polym. Adv. Technol. 2006. V. 17. P. 914.

19. *Батракова Е.В., Орлов Е.Н., Егоров В.В., Зубов В.П., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 2. С. 87.

20. *Егоров В.В., Зайцев С.Ю., Зубов В.П.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1587.

21. *Батракова Е.В., Орлов В.Н., Егоров В.В.* // Коллоид. журн. 1985. Т. 47. № 1. С. 131.

22. *Свердлова О.В.* Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1973.

23. *Kasaikin V.A., Wasserman A.M., Zakhrova J.A.* // Colloids and Surfaces. 1999. V. 147. P. 169.

24. *Абрамзон А.А.* Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1975.

25. *Третьякова А.Я., Билалов А.В., Барабанов В.П.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 5. С. 86.

Specifics of Polymerization of Trimethyl(methacryloyloxyethyl)ammonium Methyl Sulfate in a Sodium Dodecyl Sulfate Solution and the Properties of Resultant Complexes

Yu. V. Shulevich[a], O. Yu. Kovaleva[a], A. V. Navrotskii[a], Yu. A. Zakharova[b], A. B. Zezin[b], and I. A. Novakov[a]

[a] Volgograd State Technical University, pr. Lenina 28, Volgograd, 400131 Russia

[b] Department of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

e-mail: viskositat@vstu.ru

Abstract—The specifics of polymerization of trimethyl(methacryloyloxyethyl)ammonium methyl sulfate in the presence of sodium dodecyl sulfate and the properties of complexes that appear as polymerization products or are formed from these products were studied. It was found that the addition of the surfactant to the polymerization medium in sufficiently large amounts changes the polymerization rate and has a substantial effect on the properties of the products, reducing their molecular mass and greatly extending the range of existence of soluble complexes.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 12, с. 2092–2106

УДК 541(49+64):535.37

ПРЕИМУЩЕСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДНК, ОСНОВАННОГО НА КОНКУРЕНТНОМ ВЫТЕСНЕНИИ ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО КРАСИТЕЛЯ[1]

© 2007 г. М. В. Жирякова, В. А. Изумрудов

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

Взаимодействие катионных (био)полимеров с ДНК может вызывать перенос интеркалированного катионного красителя бромистого этидия из двойной спирали в раствор, что сопровождается тушением флуоресценции зонда. Эффективное вытеснение этидия из нуклеиновой кислоты, обнаруженное при изучении кооперативного электростатического связывания ДНК с солями полимерных оснований, положено в основу разработки флуоресцентного метода изучения полиэлектролитных комплексов ДНК. На примере широкого круга модельных поликатионов продемонстрирована плодотворность этого подхода для оценки кооперативности взаимодействия, получения pH-зависимых профилей реакций образования комплексов и конкурентного связывания, создания систем с заданной и контролируемой стабильностью в водно-солевых средах, что может быть особенно важным для конструирования эффективных полиэлектролитных средств доставки генетического материала в клетку.

ВВЕДЕНИЕ

Катионный краситель бромистый этидий (**БЭ**) широко используется в качестве флуоресцентного зонда для идентификации нативной ДНК и для прокрашивания нуклеиновых кислот при проведении гель-электрофореза. Это обусловлено способностью БЭ самопроизвольно встраиваться (интеркалировать) в двойную спираль, что сопровождается резким увеличением интенсивности флуоресценции I этидия [1]. Возгорание флуоресценции обусловлено тем, что при фотовозбуждении свободного (не связанного с ДНК) зонда в растворе происходит тушение его флуоресценции по безызлучательному пути, включающему в себя взаимодействие протона аминогруппы с растворителем, а будучи интеркалированным между парами оснований двойной спирали ДНК, катион этидия экранируется от контакта с растворителем, что практически полностью предотвращает тушение флуоресценции по механизму переноса протона [2] или растворенным кислородом. Это приводит к увеличению времени жизни в возбужденном состоянии от 1.8 нс (в воде) до 23 нс [3] и уменьшению константы тушения в 30 раз [4]. Комплексы ДНК · БЭ характеризуются весьма высокой устойчивостью ($K_c \sim 10^6$ моль/л [1]), обусловленной специфическими взаимодействиями плоских этидиевых катионов с основаниями ДНК, и не разрушаются даже в концентрированных растворах низкомолекулярных солей [1, 5]. БЭ встраивается в двойную спираль без нарушения уотсон-криковской схемы спаривания оснований. Однако, чтобы интеркаляция произошла, пары оснований должны раздвинуться, что отражается в последовательном увеличении шага спирали и уменьшении гибкости цепи по мере добавления красителя [6]. Встраивание молекул БЭ подчиняется принципу исключения ближайших соседей: каждое второе место (ближайший сосед вдоль оси двойной спирали ДНК) остается свободным из-за нарушения геометрии нуклеотидов, примыкающих к интеркалятором [7]. Другими словами, стопкообразное расположение пар оснований с характерным расстоянием 3.4 Å сохраняется, но место каждой третьей пары становится занятым молекулой интеркалятора. Таким обра-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00228а).

E-mail: izumrud@genebee.msu.su (Изумрудов Владимир Алексеевич).

зом, стехиометрия насыщения составляет одну молекулу БЭ на четыре молекулы нуклеотида (на две пары оснований) и практически не зависит от содержания пар гуанин–цитозин, последовательности нуклеотидов в ДНК, молекулярной массы ДНК или ионной силы раствора [1]. Значение интенсивности флуоресценции также достигает максимума при этом соотношении. При дальнейшем добавлении красителя величина I перестает расти и даже несколько снижается, что объясняют либо конформационными изменениями спирали при взаимодействии с молекулами БЭ, находящимися в избытке, либо энергетическими переходами между молекулами красителя [5]. Интенсивность флуоресценции комплекса ДНК · БЭ практически не меняется в широком интервале изменения кислотности среды ($4.0 < pH < 11.0$), а достижение граничных значений pH, соответствующих началу кислотной и щелочной денатурации ДНК (т.е. расплетанию двойной спирали), приводит к тушению [1]. Именно на этом свойстве красителя основано использование БЭ как индикатора на наличие двуспиральности в структуре нуклеиновых кислот и для оценки доли двутяжевых участков в них.

Первые попытки использования флуоресцентных свойств БЭ для изучения взаимодействия ДНК с положительно заряженными партнерами были предприняты почти 30 лет назад в работах по связыванию природных олигомерных аминов, главным образом спермина и спермидина [8, 9]. Их добавление к раствору комплекса ДНК · БЭ приводило к тушению флуоресценции, что позволило авторам оценить константы связывания по концентрации тушителя, при которой значение I падало в 2 раза. Для спермидина с тремя аминогруппами в молекуле эта величина составила 3×10^5 моль/л, тогда как для спермина, имеющего на одну аминогруппу больше, она оказалась на порядок более высокой, 5×10^6 моль/л [8]; это хорошо согласуется с длиной кооперативного участка связывания, который для сильно заряженных полиэлектролитов составляет 4–6 звеньев. В работах [8, 9] не рассматривался вопрос о том, чем обусловлено наблюдаемое тушение – вытеснением молекул БЭ или изменением их локального окружения в процессе связывания. Между тем, такая информация важна и необходима для корректного анализа результатов флуоресцентных измерений.

Новый импульс в развитие данного подхода добавил все возрастающий интерес ученых, работающих на стыке полимерной химии, молекулярной биологии и медицины, к созданию средств доставки генетического материала в ядра клеток. Способность катионных полимеров или положительно заряженных липидов, образующих с ДНК соответственно полиэлектролитные комплексы (полиплексы) или липидные комплексы (липоплексы), делает актуальной разработку наиболее эффективных и нетоксичных носителей на их основе. Для оптимизации синтеза полимерных носителей необходимо выявить влияние структуры и молекулярных характеристик поликатионов на физико-химические свойства полиплексов и установить их взаимосвязь с эффективностью доставки целевой ДНК в клетку. Успешное решение этой задачи во многом определяется наличием простого, доступного, чувствительного и высокоинформативного метода, позволяющего проводить сравнительную экспресс-оценку связывания различных катионных (био)полимеров с ДНК в буферных растворах, при физиологических условиях, а также при изменении pH, ионной силы и температуры. В работе, опубликованной 12 лет назад [10], экспериментально доказана способность солей различных полимерных оснований эффективно вытеснять интеркалированные молекулы БЭ в результате кооперативного электростатического связывания с ДНК. Там же изложены основы метода наблюдения за образованием полиплексов и их устойчивостью в водно-солевых средах вплоть до полной диссоциации. Вслед за этой публикацией появилось множество статей по использованию флуоресценции БЭ для изучения связывания ДНК с различными катионными полимерами и олигомерами, например основными полипептидами [11–13], линейными и разветвленными полиаминами [14–17], катионными дендримерами [17, 18]. Некоторые из перечисленных публикаций, а также другие работы по этой теме нашли свое отражение в обзоре [19]. В настоящее время тушение флуоресценции БЭ стало рутинным приемом, который широко используется в качестве доказательства связывания положительно заряженных партнеров с ДНК, причем круг объектов таких исследований непрерывно расширяется, включая в себя, например, полибетаины [20] или катионные амфифильные соединения [21–23], заслуживающие отдельного рассмотрения.

В настоящей работе мы ставили перед собой задачу продемонстрировать преимущества и потенциальные возможности метода, которые выходят далеко за рамки его обычного применения как способа качественной оценки сродства различных партнеров к ДНК. С этой целью мы систематизировали основные результаты, полученные и опубликованные нами на протяжении последних лет, и дополнили их новыми данными. Плодотворность и перспективность подхода уже находит свое подтверждение в модельных исследованиях, призванных оптимизировать синтез эффективных средств доставки генетического материала невирусной природы. Так, с помощью разрабатываемых экспериментальных приемов были получены и проанализированы pH-зависимые профили реакций ДНК с поликатионами, что позволило выявить значимость протонирования аминогрупп поликатиона, включенного в состав комплекса, как фактора, существенно повышающего эффективность доставки генетического материала в клетки [24].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Препараты NaCl, HCl и NaOH имели квалификацию х.ч. Буферные растворы с ионной силой 0.02 моль/л и различными значениями pH готовили из образцов биологических буферов MES, HEPES, CAPS, CHES, TRIS фирмы "Sigma" (США). Во всех экспериментах растворителем служила бидистиллированная вода.

Препарат БЭ получен от фирмы "Sigma" (США). Концентрацию растворов БЭ определяли спектрофотометрически с помощью мольного коэффициента экстинкции ε_{480} = 5600 л/(моль см) [25].

Использовали препарат натриевой соли ДНК из тимуса теленка (~10000 пар оснований) фирмы "Sigma" (США) без дополнительной очистки. Концентрацию фосфатных групп ДНК [P] в растворе определяли спектрофотометрически, исходя из мольного коэффициента экстинкции ε_{260} = 6500 л/(моль см) [26].

Поли-N-этил-4-винилпиридиний бромид (**ПЭП**) со среднечисленной степенью полимеризации P_n = 10, 20, 40 и средневесовой степенью полимеризации P_w = 100, 1300 получали исчерпывающим алкилированием 10%-ных метанольных растворов поли-4-винилпиридина соответствующих степеней полимеризации ("Aldrich", США) пятикратным избытком бромистого этила при нагревании до 60°C в течение 20 ч в герметично запаянной ампуле [27]. Продукты реакции осаждали в сухой диэтиловый эфир. Степень алкилирования полученных образцов, которую определяли из ИК-спектров по полосам поглощения алкилированного (ν = 1640 см$^{-1}$) и неалкилированного (ν = 1600 см$^{-1}$) звеньев, составляла более 95% [15].

Частично алкилированный поли-4-винилпиридиний бромид (ПЭП-β) с разной степенью алкилирования β синтезировали алкилированием фракции поли-4-винилпиридина со средневесовой степенью полимеризации P_w = 100 бромистым этилом по методике получения ПЭП. Аликвоты отбирали из реакционной смеси каждые 2 ч и осаждали в сухой эфир. Полученные таким методом образцы имели степени алкилирования β = 25 и 45%.

3,6-Ионен бромид синтезировали реакцией Меншуткина из 1,3-дибромпропана и N,N,N',N'-тетраметилгексаметилендиамина согласно методике [28]. Молекулярная масса образца соответствовала средней степени полимеризации 35, т.е. 70 ионным зарядам на молекулу.

Поли-N,N-диметилдиаллиламмоний хлорид (**ПДМДАА**) со средневесовой степенью полимеризации P_w = 1200 использовали в виде 40 мас. % водного раствора производства фирмы "Wako Pure Chemical Industries" (Япония).

Поли-N,N-диметиламиноэтилметакрилат (**ПДМАЭМ**) получали радикальной полимеризацией 50%-ного бензольного раствора мономера. M_w, определенная светорассеянием в метаноле при 25°C, соответствовала средневесовой степени полимеризации P_w = 700.

Разветвленный полиэтиленимин (**ПЭИ**) применяли в виде 50 мас. % водного раствора производства фирмы "Scientific Polymer Products" (США). В молекуле полимера содержалось в среднем 1200 аминогрупп.

Использовали гидробромид поли-*L*-лизина со средневесовой степенью полимеризации P_w = 1000 и гистон H1 из тимуса теленка фирмы "Sigma" (США), а также полипропилениминовый дендример третьей генерации (DAB-Am-16) фирмы "Al-

drich" (США), содержащий 16 первичных аминогрупп и 14 третичных аминогрупп, находящихся соответственно на периферии молекулы и в ее внутренней сфере.

Методы исследования

Спектрофотометрические измерения проводили на УФ-спектрофотометре "Hitachi 150-20" (Япония) и ИК-спектрофотометре "Specord M-80" (Германия) в термостатированных ячейках при температуре 25°C и непрерывном перемешивании.

Флуориметрические измерения осуществляли с помощью спектрофлуориметра фирмы "Jobin Yvon-3CS" (Франция) в термостатируемой кварцевой ячейке (25°C) при непрерывном перемешивании раствора. Длина волны возбуждения составляла 535 нм, длина волны регистрации 595 нм.

Растворы ДНК и БЭ смешивали непосредственно в кювете, конечная концентрация фосфатных групп ДНК [P] = 4×10^{-5} моль/л, концентрация бромистого этидия [БЭ] = 1×10^{-5} моль/л. Интерполиэлектролитные комплексы ДНК с поликатионами получали титрованием раствора комплекса ДНК · БЭ растворами полиаминов, добавляя очередную порцию титранта с интервалом в 2 мин. Титрование полученных комплексов растворами низкомолекулярных электролитов осуществляли в той же ячейке параллельно с титрованием комплекса ДНК · БЭ.

Потенциометрическое титрование водных растворов полиаминов и смесей полиаминов с ДНК проводили на pH-метре "MultiLab 540" (Германия) с помощью стеклянного каломельного комбинированного электрода "Metler Toledo" в термостатируемой ячейке (25°C) в атмосфере аргона. 10 мл раствора полиамина концентрации 3×10^{-3} моль/л или эквимольную смесь полиамина с ДНК титровали 0.1 моль/л раствором HCl. Порции титранта (5 мкл) добавляли с помощью микрошприца "Hamilton" и снимали показания с интервалом 3 мин, достаточным для установления постоянных значений pH.

Седиментационные измерения осуществляли с помощью аналитической ультрацентрифуги "Spinco-E" фирмы "Beckman" (США) при скорости вращения ротора 48000 об/мин и температуре 25°C. Седиментационные профили регистрировали по изменению оптической плотности растворов при длине волны $\lambda = 260$ нм, а в опытах с бромистым этидием – при $\lambda = 510$ нм. Концентрация ДНК в седиментационных измерениях составляла 4×10^{-4} моль/л. Профили снимали через 20 мин после начала вращения ротора.

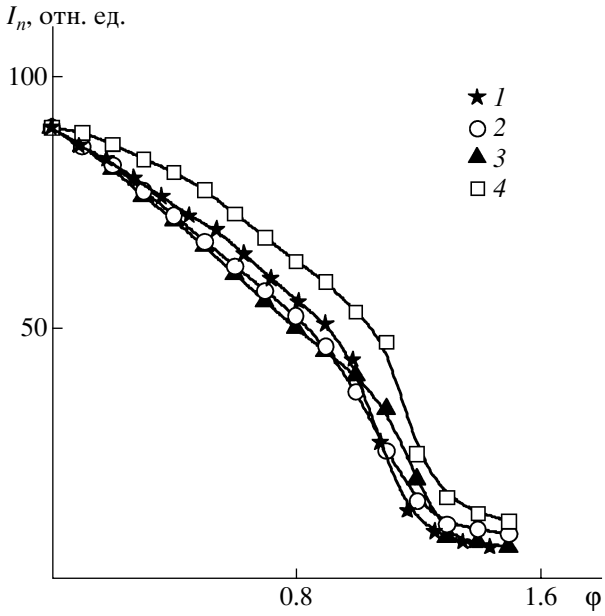


Рис. 1. Зависимость интенсивности флуоресценции I_n от соотношения φ для смесей растворов комплекса ДНК · БЭ и полиаминов ПЭП (*1*), 3,6-ионен (*2*), ПДМДАА (*3*), гистон H1 (*4*). pH 9.0.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кооперативность электростатического связывания ДНК с поликатионами

Типичные кривые флуориметрического титрования раствора комплекса ДНК · БЭ растворами катионных полимеров представлены на рис. 1 в виде зависимостей интенсивности флуоресценции I_n от мольного отношения φ звеньев поликатиона и фосфатных групп ДНК, φ = = [поликатион]/[P]. Кривые состоят из двух практически линейных участков. Состав смеси, соответствующий точке излома, обозначим через φ_{cr}.

Рассмотрим состояние исследованных систем до и после точки излома на примере системы ДНК–БЭ–ПЭП, у которой $\varphi_{cr} \approx 0.9$ (рис. 1, кривая *1*). Титрование в области $\varphi < \varphi_{cr}$ сопровождается изменением спектра поглощения (рис. 2, кривые *2–6*) и появлением изобестической точки при длине волны $\lambda = 510$ нм, которая смещена по от-

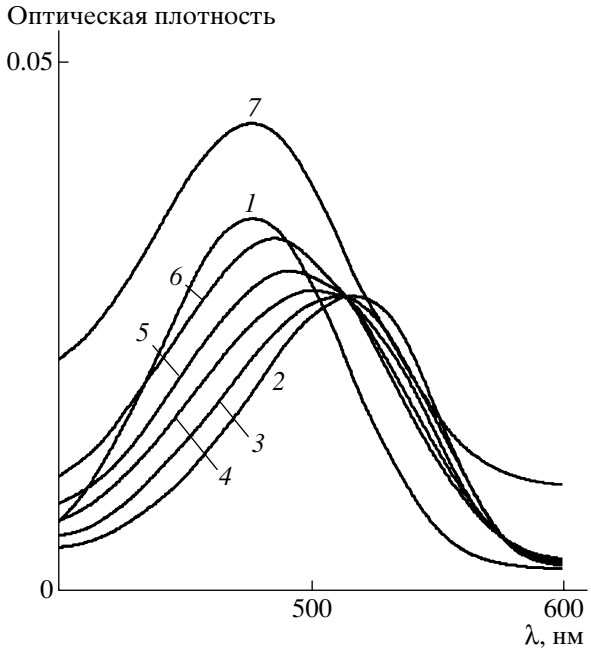


Рис. 2. Спектры поглощения свободного БЭ (*1*), комплекса ДНК · БЭ (*2*) и смесей комплекса ДНК · БЭ с ПЭП (*3–7*). φ = 0.2 (*3*), 0.4 (*4*), 0.6 (*5*), 0.8 (*6*) и 1.0 (*7*). P_w(ПЭП) = 100, pH 9.0.

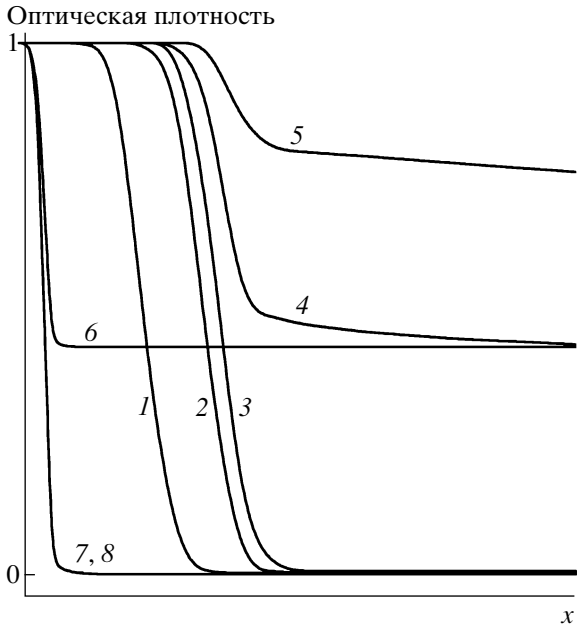


Рис. 3. Седиментационные профили комплекса ДНК · БЭ (*1*) и системы (ДНК · БЭ)–ПЭП (*2–8*). φ = 0.2 (*2*), 0.4 (*3*), 0.6 (*4*), 0.8 (*5*), 1.0 (*6*), 1.2 (*7*) и 1.5 (*8*). P_w(ПЭП) = 100, pH 9.0.

ношению к изобестической точке, присущей спектрам смесей ДНК и БЭ (λ_0 = 500 нм) [5]. Несовпадение величин λ и λ_0 указывает на сосуществование двух состояний, которые не соответствуют свободному красителю. Одно из указанных состояний разумно приписать молекулам зонда, интеркалированным в свободные участки ДНК, а другое – молекулам, встроенным в связанные с ПЭП участки ДНК. Доказательством этому служат седиментограммы смесей компонентов, полученные сканированием при λ = 510 нм (рис. 3). При введении ПЭП в раствор комплекса ДНК · БЭ вплоть до φ = 0.5 обнаруживается единственный пик растворимого комплекса (ДНК · БЭ)–ПЭП (рис. 3, кривые *2*, *3*). Затем в системе появляются быстро седиментирующие частицы другого комплекса, доля которых возрастает с увеличением φ, а доля растворимого комплекса (ДНК · БЭ)–ПЭП при этом падает (кривые *4*, *5*). При $\varphi \approx \varphi_{cr} \approx 0.9$ практически весь БЭ обнаруживается в быстро седиментирующей фракции (кривая *5*).

Поведение системы резко меняется при $\varphi > \varphi_{cr}$. На спектрах поглощения появляется полоса с максимумом при λ = 480 нм (рис. 2, кривая *7*), характерная для свободного БЭ (кривая *1*). В то же время на седиментограммах обнаруживается фракция неседиментирующих молекул несвязанного БЭ, доля которого увеличивается с ростом φ (рис. 3, кривые *6–8*). Иными словами, крутой участок кривой *1* флуориметрического титрования (рис. 1) обусловлен вытеснением зонда из комплекса.

Проведенные нами аналогичные опыты с другими поликатионами показали, что все системы претерпевают одни и те же изменения и лишь несущественно отличаются друг от друга значением характеристического состава φ_{cr}. При его достижении во всех смесях наблюдалось фазовое разделение, о чем свидетельствовали появление опалесценции и увеличение оптической плотности, обусловленное светорассеянием (рис. 2, кривая *7*). Выделение этидия из комплекса происходит в узком интервале изменения состава смеси вблизи точки эквивалентности зарядов, что разумно объяснить хорошо известным коллапсом молекул ДНК – переходом их в компактную форму, который осуществляется при тех же степенях нейтрализации нуклеиновой кислоты и протекает как высоко кооперативный процесс [29, 30]. Связывание ДНК с ПЭП сопровождается только незначительным изменением амплитуд положи-

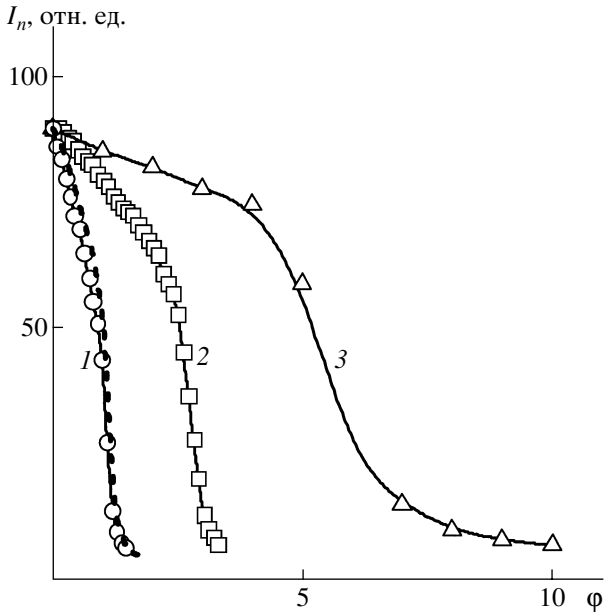


Рис. 4. Зависимость интенсивности флуоресценции I_n от соотношения φ в смесях растворов комплекса ДНК · БЭ и ПЭП-β разной степени алкилирования β = 98 (*1*), 45 (*2*) и 25% (*3*). Штриховая кривая соответствует соотношению φ, рассчитанному с учетом только заряженных алкилированных звеньев ПЭП-β. P_w(ПЭП) = 100, pH 9.0.

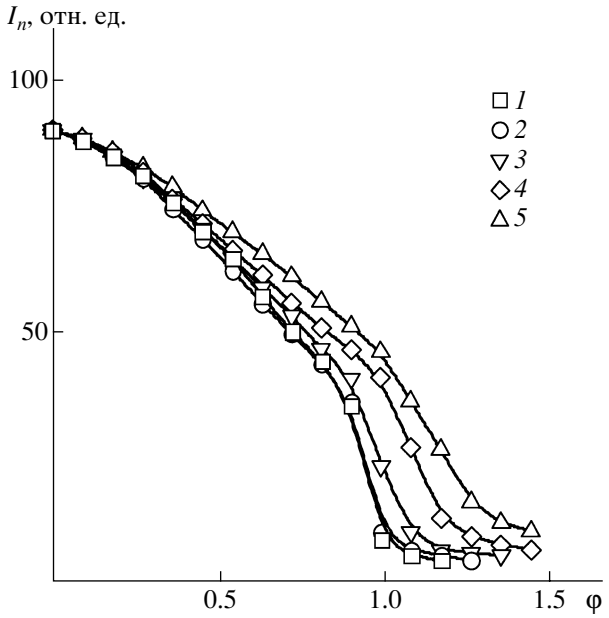


Рис. 5. Зависимость интенсивности флуоресценции I_n от соотношения φ в смесях растворов комплекса ДНК · БЭ и ПЭП разной степени полимеризации P = 1300 (*1*), 100 (*2*), 40 (*3*), 20 (*4*) и 10 (*5*). pH 9.0.

тельной и отрицательной полос (275 и 247 нм) при сохранении симметрии спектра кругового дихроизма [10]. Анализ УФ-спектров комплексов ДНК и ПЭП также указывает на преимущественно электростатический характер связывания компонентов, не осложненный в заметной степени специфическим взаимодействием ПЭП с основаниями ДНК [31].

Из совокупности приведенных данных следует, что процесс вытеснения интеркалированного БЭ из ДНК на крутых участках кривых рис. 1 (при $\varphi > \varphi_{cr}$) в основном регулируется электростатическими взаимодействиями. Весомым аргументом в пользу этого служат результаты титрования раствора ДНК · БЭ растворами поликатионов с разной плотностью заряда на цепях [16], в частности ПЭП-β различной степени алкилирования β (рис. 4). Состав смеси φ = [поликатион]/[P] рассчитывали исходя из средней массы звена ПЭП-β. Полученные таким образом кривые *1–3* свидетельствуют о снижении эффективности тушения и росте значений φ_{cr} при уменьшении β. Однако если принять во внимание, что в условиях опытов при pH 9.0 неалкилированные пиридиновые звенья ПЭП-β депротонированы, и пересчитать концентрацию поликатиона с учетом только заряженных алкилированных звеньев ПЭП-β, то все данные с хорошим приближением описываются одной кривой (рис. 4, штриховая кривая), практически совпадающей с кривой титрования исчерпывающе алкилированным ПЭП (рис. 4, кривая *1*). Аналогичная картина наблюдалась в растворах блочных или привитых сополимеров 2-триметиламиноэтилметакрилата различного состава, где для всех поликатионов ярко выраженное тушение флуоресценции происходило при φ ≈ 0.8–1.0 [32]. Таким образом, вытеснение интеркалированного этидия является следствием кооперативного электростатического взаимодействия ДНК с катионным полимером.

К такому же выводу можно придти, анализируя влияние длины цепи полиамина на флуоресценцию БЭ [16]. Уменьшение степени полимеризации исчерпывающе алкилированного ПЭП от 1300 до 100 (рис. 5, кривые *1*, *2*) практически не сказывалось на тушении, тогда как дальнейшее укорачивание цепи приводило к смещению кривых в сторону больших φ и их сглаживанию. Такое снижение эффективности тушения является результатом вполне предсказуемого ослабления

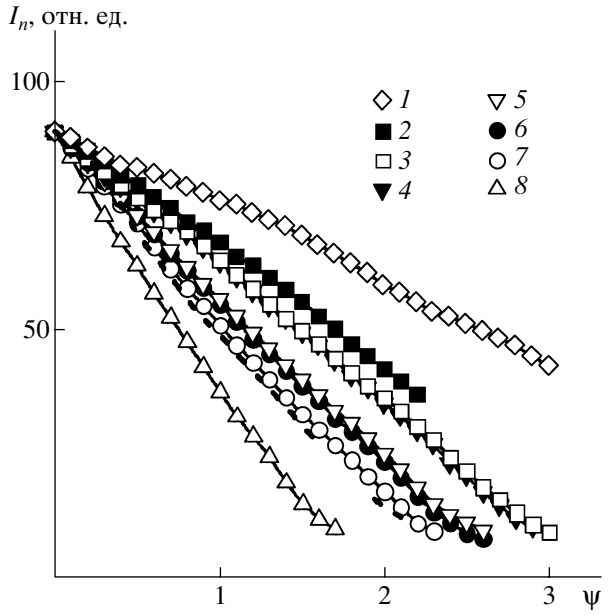


Рис. 6. Зависимость интенсивности флуоресценции I_n от соотношения ψ = [все аминогруппы]/[P] в смесях растворов комплекса ДНК · БЭ и ПЭИ при pH 9.5 (*1*), 9.0 (*2*), 8.5 (*3*), 8.0 (*4*), 7.5 (*5*), 7.0 (*6*), 6.5 (*7*) и 6.0 (*8*). Штриховая кривая соответствует титрованию комплекса ДНК · БЭ полипропиленииминовым дендримером DAB-Am-16.

электростатического взаимодействия при переходе от высокомолекулярных образцов к олигомерам, состоящим из двадцати (кривая *4*) и, особенно, десяти заряженных звеньев (кривая *5*). Невысокая кооперативность связывания ДНК с указанными олигомерами отражается вырождением крутого участка на кривой тушения. Подобная сглаженность присуща флуоресцентным кривым, характеризующим ассоциацию низкомолекулярных олигоаминов (аналогов спермина) с ДНК из тимуса теленка [9, 33]. Таким образом, кооперативность электростатического связывания ДНК с противоположно заряженными полимерами может быть, по крайне мере качественно, оценена по виду флуориметрической кривой.

Отсутствие на этой кривой крутого участка, свидетельствующее о невысокой кооперативности связывания, может быть вызвано не только малой длиной поликатиона, но и стерическими затруднениями и(или) частичным разрушением ионных пар в комплексе.

Так, большое число разветвлений в молекуле полиэтиленимина стерически препятствует образованию высокоупорядоченной системы солевых связей с ДНК. Соответственно кривые флуориметрического титрования данным полиамином, представленные в виде зависимости I_n от состава смеси ψ, учитывающего все аминогруппы ПЭИ, имеют сглаженный вид (рис. 6) с минимальным тушением флуоресценции в щелочных средах (pH 9.5, кривая *1*). Последовательное нарастание эффективности тушения при уменьшении pH (кривые *2–8*) обусловлено протонированием первичных, вторичных и третичных аминогрупп ПЭИ. Тем не менее, даже при pH 6.0, когда между компонентами образуется подавляющее большинство солевых связей и эффективность тушения приближается к максимально возможной, крутой участок на кривой не появляется (кривая *8*). Отсутствует он и на кривой титрования высокоразветвленным полипропиленииминовым дендримером DAB-Am-16 третьего поколения, содержащим 16 первичных аминогрупп на поверхности (рис. 6, штриховая кривая). Известно, что стерические затруднения снижают полноту электростатического связывания жесткой двуспиральной молекулы ДНК с такими дендримерами, ограничивая его в основном взаимодействием фосфатных групп ДНК с аминогруппами на поверхности молекулы, тогда как для гибкой полиакриловой кислоты оказываются доступными и третичные аминогруппы, находящиеся во внутренней сфере дендримера [34]. Напротив, линейные полиамины, содержащие аминогруппы одного из перечисленных выше типов, обладают способностью кооперативно вытеснять краситель из двойной спирали. Это следует из характерного немонотонного хода флуоресцентных кривых, полученных титрованием раствора ДНК · БЭ при pH ≤ 8 раствором ПДМАЭМ с третичными аминогруппами в макромолекуле (рис. 7, кривые *1–3*) или при pH ≤ 9 раствором гидробромида поли-*L*-лизина, несущего в цепи первичные аминогруппы (кривые *6*, *7*).

Данные по тушению раствором ПДМАЭМ при различных pH (рис. 7, кривые *1–5*) или раствором ПЭП при разной концентрации хлористого натрия (рис. 8) убедительно показывают, что частичное разрушение солевых связей в комплексах за счет депротонирования полиамина или в результате введения соли может приводить не только к снижению эффективности тушения, но и к качественному изменению вида флуоримет-

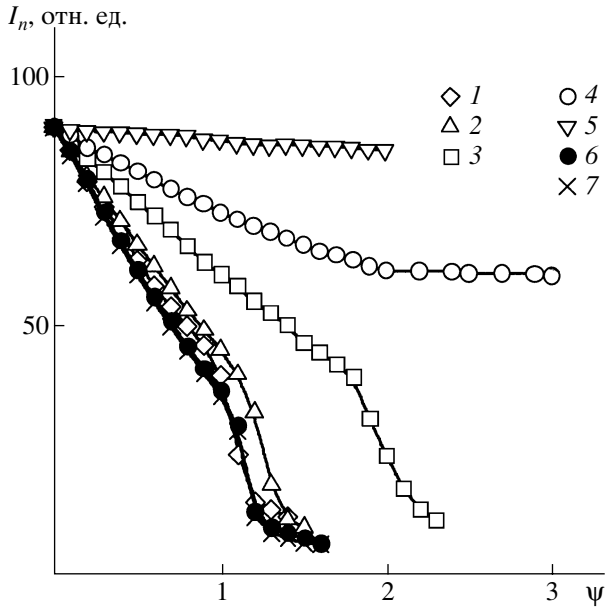


Рис. 7. Зависимость интенсивности флуоресценции I_n от соотношения ψ = [все аминогруппы]/ [P] в смесях растворов комплекса ДНК · БЭ с ПДМАЭМ (*1*–*5*) и поли-*L*-лизином (*6*, *7*) при pH 6.0 (*1*, *6*), 7.0 (*2*), 8.0 (*3*), 8.5 (*4*) и 9.0 (*5*, *7*).

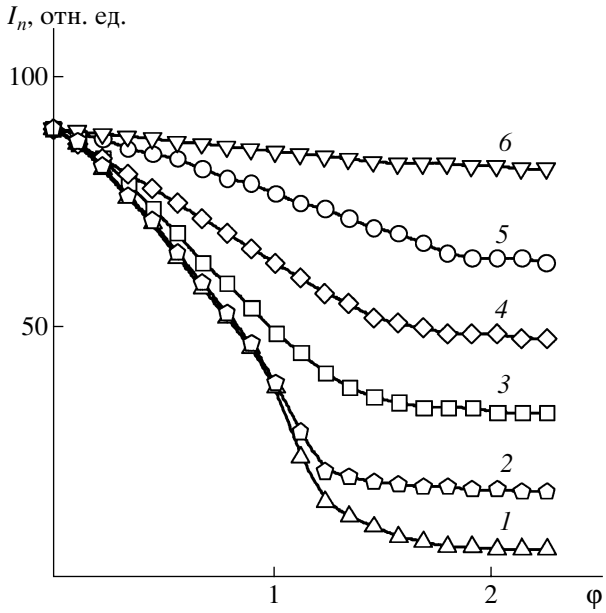


Рис. 8. Зависимость интенсивности флуоресценции I_n от соотношения φ в смесях растворов комплекса ДНК · БЭ с ПЭП при [NaCl] = 0 (*1*), 0.05 (*2*), 0.10 (*3*), 0.15 (*4*), 0.20 (*5*) и 0.25 моль/л (*6*). pH 7.0.

рических кривых. Подщелачивание среды при титровании раствором ПДМАЭМ, как и повышение ионной силы при титровании раствором ПЭП, сопровождается последовательным нарастанием интенсивности флуоресценции, которое особенно сильно сказывается на состоянии крутого участка. В результате этот участок полностью исчезает при pH > 8.2 или при [NaCl] > > 0.07 моль/л. Вид кривых, полученных при pH 8.5 (рис. 7, кривая *4*) или в 0.15 моль/л NaCl (рис. 8, кривая *4*), весьма схож с видом кривой титрования ДНК · БЭ олигомерным амином, в частности коротким полипептидом KALA [13], который неспособен существенно компактизовать молекулу ДНК. Во всех случаях тушение флуоресценции осуществляется только на первом участке титрования, а затем состояние интеркалированного БЭ практически не меняется.

pH-профили реакции комплексообразования и конкурентных реакций в растворах ДНК

Из сравнения кривых, представленных на рис. 6 и 7, следует, что pH-зависимости электростатического связывания ПЭИ и ПДМАЭМ с ДНК различаются. Так, в щелочных средах вводимый ПДМАЭМ вообще не тушит флуоресценцию, тогда как ПЭИ продолжает оказывать заметное воздействие на интеркалированный БЭ (ср. соответствующие кривые, полученные при pH 9.0). В то же время поли-*L*-лизин существенно превосходит ПЭИ как тушитель, причем кривая титрования этим полипептидом при pH 9.0 практически совпадает с кривой титрования полиамином ПДМАЭМ при pH 6.0 (рис. 7). Иными словами, значения степени превращения θ в реакциях между ДНК и катионным партнером, которая определяется как отношение числа образующихся солевых связей к максимально возможному их количеству [34], зависят от pH и отличаются друг от друга.

Если степень превращения θ пропорциональна эффективности тушения, то из данных флуориметрического титрования, проведенного для каждого поликатиона при различных значениях pH, можно получить pH-профили соответствующих реакций комплексообразования и провести их сравнительную оценку. В общем случае условие пропорциональности выполняется на начальном участке флуоресцентных кривых, обычно вплоть до ψ = 1, где введение поликатиона сопровождается линейным уменьшением I_n. Для повышения чувствительности определения расчет степени

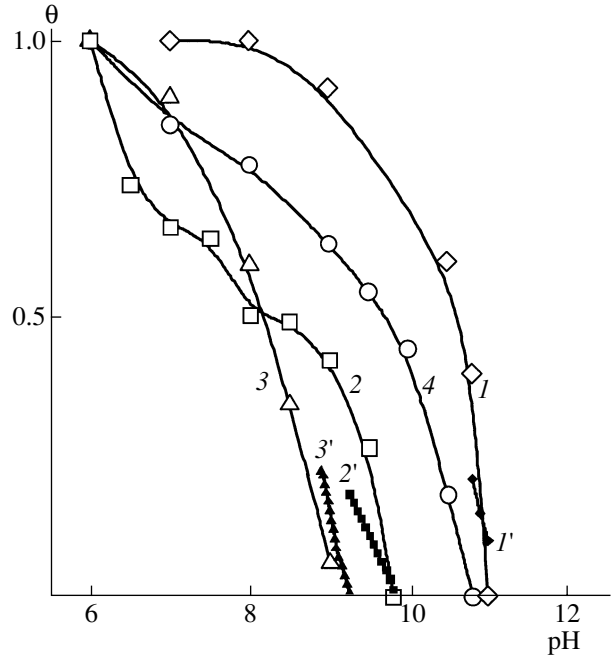


Рис. 9. pH-профили реакций ДНК с поли-*L*-лизином (*1*, *1*'), ПЭИ (*2*, *2*'), ПДМАЭМ (*3*, *3*') и дендримером DAB-Am-16 (*4*), полученные из флуориметрических кривых (*1–4*) и кривых потенциометрического титрования (*1*'–*3*').

превращения разумно проводить при таком составе смеси ДНК и поликатиона, при котором тушение осуществляется наиболее эффективно. Значение θ становится равным единице, когда при фиксированном составе смеси интенсивность флуоресценции достигает своего минимального значения и не меняется при дальнейшем подкислении среды. Тогда величины θ могут быть рассчитаны по формуле

$$\theta = \frac{I_c - I_n}{I_c - I_0}, \qquad (1)$$

где I_c – интенсивность флуоресценции комплекса ДНК · БЭ, I_n – интенсивность флуоресценции смеси ДНК с выбранным полиамином при данном pH, а I_0 – минимальная интенсивность флуоресценции смеси того же состава, найденная из флуоресцентных кривых при подкислении среды.

На рис. 9 приведены полученные таким образом зависимости θ от pH для ПЭИ (кривая *2*) и ПДМАЭМ (кривая *3*), которые определяли из флуоресцентных кривых, представленных на рис. 6 и 7 при фиксированном составе смеси $\psi = 1$. Для построения профиля реакции ДНК с поли-*L*-лизином (рис. 9, кривая *1*) использовали кривые *6* и *7* рис. 7, а также кривые титрования, полученные в более щелочных средах. Видно, что pH-профили реакций комплексообразования группируются в щелочной области, причем кривая для поли-*L*-лизина с первичными аминогруппами в цепи и высоким значением pK_b = 10.4 занимает крайне правую позицию (кривая *1*), тогда как левая позиция кривой *3* в этой группе согласуется с относительно низким pK_b = 6.2 ПДМАЭМ, несущего в цепи третичные аминогруппы. Во всех случаях зависимости смещены в щелочные среды, если сравнивать с кривыми нейтрализации соответствующего свободного полиамина. Это не удивительно, поскольку присутствие сильно заряженного полианиона, в нашем случае ДНК, способствует протонированию полиамина или, что то же, образованию интерполимерных солевых связей [35].

В принципе pH-профиль интерполиэлектролитной реакции можно получить из кривой потенциометрического титрования эквимольной смеси полианиона и полиамина, как подробно изложено в работе [34]. Однако такой подход пригоден для описания только начальной стадии реакции ($\theta < 0.25$), когда расчет степени превращения θ корректен. Мы провели потенциометрическое титрование смесей ДНК с полиаминами, рассчитали значения θ указанным способом и получили зависимости θ от pH для различных пар ДНК–полиамин [15]. Найденные таким образом pH-профили реакций ДНК с теми поликатионами, которые мы использовали для флуориметрического титрования при различных pH, представлены на рис. 9. Видно, что эти зависимости (кривые *1*'–*3*') достаточно хорошо совпадают с начальными участками соответствующих флуоресцентных кривых (кривые *1–3*). Это совпадение указывает на пригодность флуоресцентного метода для определения pH-профилей реакций с участием ДНК.

Помимо порядка следования pH-профилей реакций по оси абсцисс, располагающихся в соответствии со значениями pK_b полиаминов (рис. 9, кривые *1–3*), веским аргументом в пользу флуоресцентного подхода служит вид этих профилей. Так, разветвленные цепи ПЭИ содержат примерно равное количество первичных, вторичных и третичных аминогрупп, причем основности первичных и вторичных аминогрупп практически

совпадают, но значительно отличаются от основности третичных аминогрупп. Соответственно профиль этой реакции (рис. 9, кривая *2*) имеет немонотонный вид с двумя ярко выраженными участками. Правую ветвь, располагающуюся в щелочных средах, разумно отнести к протонированию первичных и вторичных аминогрупп ПЭИ, включенного в комплекс с ДНК, тогда как третичные аминогруппы поликатиона протонируются и образуют солевые связи с ДНК в нейтральных средах, что отражается левой ветвью кривой *2*. Ничего подобного не наблюдается при взаимодействии ДНК с поликатионами, имеющими в цепях аминогруппы одного типа. Как и в случае поли-*L*-лизина (кривая *1*), профиль реакции с ПДМАЭМ (кривая *3*) имеет гладкий вид с монотонным возрастанием θ при подкислении среды, хотя сам профиль располагается существенно левее по оси абсцисс, что обусловлено упомянутой разницей в основности первичных и третичных аминогрупп.

Примечательно, что полученный тем же способом профиль реакции ДНК с полипропилениминовым дендримером DAB-Am-16 (рис. 9, кривая *4*) явно немонотонен. Как и в случае ПЭИ (кривая *2*), он состоит из двух разнесенных по шкале pH участков, которые можно отнести к протонированию первичных и третичных аминогрупп дендримера в комплексе. Характерно, что число тех и других групп в молекуле DAB-Am-16 практически одинаково, а вклад протонирования третичных групп, которое осуществляется в нейтральных средах, в глубину превращения оказывается существенно ниже (кривая *4*). Этот результат хорошо соответствует сделанному в работе [34] выводу о практическом исключении третичных аминогрупп, находящихся во внутренней сфере дендримера, из электростатического взаимодействия с фосфатными группами ДНК вследствие стерических затруднений. Полученный нами pH-профиль свидетельствует об участии таких групп в электростатическом связывании дендримера с ДНК только в нейтральных средах и в сравнительно небольшом количестве.

Совокупность изложенных данных указывает на пригодность разрабатываемого нами флуоресцентного метода для построения зависимостей θ от pH в смесях ДНК с различными катионными партнерами и их сравнительной оценки. К преимуществам такого подхода следует отнести возможность получения полного pH-профиля интерполиэлектролитной реакции и широкий рабочий интервал изменения кислотности среды, который ограничивается лишь областью существования комплекса ДНК · БЭ, соответствующей $4 < pH < 11$ [1]. Оба обстоятельства позволяют распространить применимость метода на подавляющее большинство синтетических полиаминов и эффективно связывающиеся с ДНК катионные биополимеры.

Хорошей иллюстрацией сказанному могут служить результаты исследования взаимодействия ДНК с поли-*L*-гистидином [36]. Значение I_0 в уравнении (1) находили из кривой титрования комплекса ДНК · БЭ полипептидом при pH 4. Полученный из флуоресцентных кривых pH-профиль реакции располагался в слабо кислых средах. Приведенные данные могут иметь большое значение для подтверждения механизма биологического действия этого и других имидазольных полимеров, использование которых существенно повышает эффективность доставки генетического материала в клетки. Выявленная флуоресцентным методом способность имидазольных групп полиплекса протонироваться при значениях pH, которые характерны для среды внутри лизосом и эндосом, свидетельствует в пользу гипотезы о действии таких групп как своеобразных насосов протонов [37]. В соответствии с данной гипотезой после захвата полиплекса клеткой по механизму эндоцитоза он попадает в слабо кислую среду эндосом или лизосом. При этом полиамин ведет себя как губка, которая всасывает протоны и соответствующее количество противоионов (Cl^-) из внешней среды, что приводит к повышению осмотического давления, набуханию лизосом и эндосом и их последующему разрушению с выходом трансгенного материала в цитозоль, что обеспечивает успешность его доставки в целом. Аналогичные флуоресцентные измерения, проведенные с частично алкилированными поли-N-алкил-4-винилпиридиниевыми катионами, показали, что в присутствии сильнозаряженной молекулы ДНК неалкилированные пиридиновые группы полиамина протонируются в слабо кислых средах со сдвигом на две-три единицы pH в нейтральную область по сравнению с поли-4-винилпиридином. Иными словами, полиамины с ароматическими третичными аминогруппами в цепи тоже могут активно воздействовать на лизосомы и эндосомы,

что подтвердили биологические тесты. Введение неалкилированных звеньев в поли-N-алкил-4-винилпиридиниевые катионы резко (на порядок) повышало эффективность транспорта [24].

В уже цитированной работе [36] и одновременно в работе по исследованию связывания алифатических ионенов с ДНК [38] мы предложили использовать флуоресцентный подход для получения pH-профилей конкурентных интерполиэлектролитных реакций. Для этого в раствор ДНК · БЭ вводили эквимольное (по ионогенным группам) количество полианиона-конкурента и титровали смесь поликатионом при различных pH. Поскольку и в этом случае в достаточно широком начальном интервале объемов титранта кривые титрования остаются линейными, интенсивность флуоресценции смеси можно поставить в однозначное соответствие с составом комплекса ДНК–поликатион. Отношение тушения флуоресценции в системе ДНК–поликатион–полианион-конкурент $(I_c - I_n)_1$ к таковому в отсутствие полианиона-конкурента $(I_c - I_n)_0$ при фиксированном составе смеси φ численно равно доле связей θ, образованных поликатионом с ДНК в конкурентной реакции:

$$\theta = \frac{(I_c - I_n)_1}{(I_c - I_n)_0} \qquad (2)$$

Таким образом, использование флуоресцентного подхода позволяет судить о селективности связывания поликатиона с ДНК в присутствии полианиона-конкурента и выявлять факторы, влияющие на нее. При увеличении степени полимеризации полиакрилатного аниона связывание ионена с ДНК переставало доминировать, и предпочтительным становилось взаимодействие ионена с полиакрилатом-конкурентом, а при добавлении в тройную смесь хлористого натрия усиливалась тенденция к комплексообразованию цепей ионена с нуклеиновой кислотой [38]. Если в присутствии полистиролсульфонатного аниона взаимодействие поли-*L*-гистидина с ДНК полностью блокировалось во всем изученном диапазоне pH, то наличие в смеси менее сильного конкурента, в частности полиакрилатного аниона, приводило к распределению заряженного полипептида между ним и ДНК, причем селективность связывания с ДНК возрастала с уменьшением длины цепи конкурента [36]. Степень полимеризации ионеновых поликатионов оказывала большое влияние на равновесие конкурентной реакции в их смесях с ДНК и полиметакрилатным анионом [39]. Олигомерные ионены не проявляли склонности к селективному связыванию с каким-либо из этих полианионов, но по мере увеличения длины цепей появлялась, а затем резко усиливалась их способность к "молекулярному узнаванию". Селективность связывания достаточно высокомолекулярных ионенов зависела от плотности заряда, причем ионены с большим расстоянием между зарядами в цепи предпочтительно связывались с ДНК, тогда как более сильнозаряженные ионены селективно связывались с полиметакрилатным анионом.

Результаты изучения конкурентных интерполиэлектролитных реакций имеют важное значение, в частности, для моделирования процесса высвобождения ДНК из ее комплекса с поликатионом-носителем внутри клетки, в котором могут участвовать отрицательно заряженные конкуренты различной природы [36]. Исследование этого ключевого этапа доставки ДНК может перейти на качественно новую ступень с применением и дальнейшим развитием обсуждаемого нами флуоресцентного метода. Как детально изложено в работах [36, 38], обработка данных по тушению, полученных для тройных смесей, позволяет не только устанавливать отношение констант связывания поликатиона с каждым из полианионов, но и вычислять абсолютные значения указанных констант. Выявление корреляции между константой связывания поликатиона с ДНК и его пригодностью для транспорта нуклеиновой кислоты может составить основу для конструирования носителей, способных высвобождать связанный генетический материал внутри живой клетки при изменении среды.

Стабильность полиэлектролитных комплексов ДНК в водно-солевых средах

Интеркаляция БЭ приводит к частичному раскручиванию двойной спирали и ее удлинению [1, 5], что может сопровождаться заметным ослаблением электростатического взаимодействия ДНК с катионным партнером. Так, последовательное вымывание гистонов из комплекса (ДНК · БЭ)–гистон осуществляется в градиенте концентрации соли и происходит в интервале 0.2–0.6 моль/л NaCl, а в отсутствие БЭ тот же результат достигается при значительно более высокой ионной силе

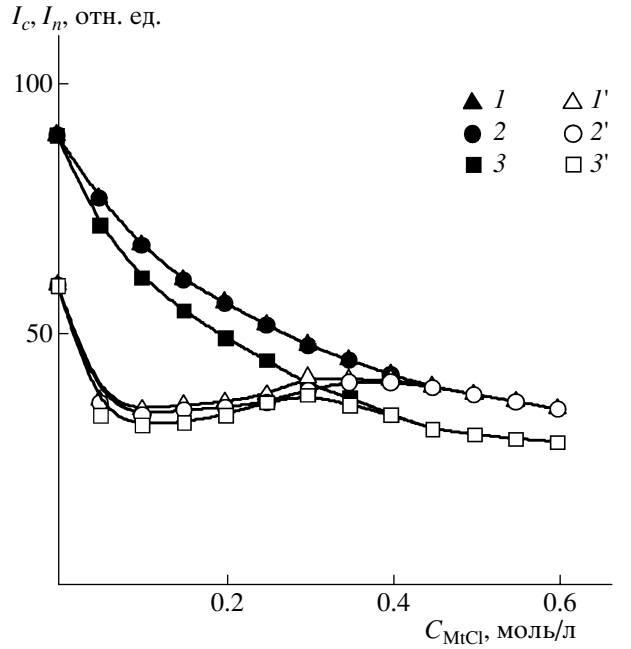


Рис. 10. Зависимость интенсивности флуоресценции I_c растворов комплекса ДНК · БЭ (*1–3*) и растворов (ДНК · БЭ)–ПЭП состава φ = 0.8 (*1'–3'*) I_n от концентрации соли C_{MtCl}. Mt = Na (*1*, *1'*), K (*2*, *2'*) и Li (*3*, *3'*); P_n(ПЭП) = 40; pH 9.0.

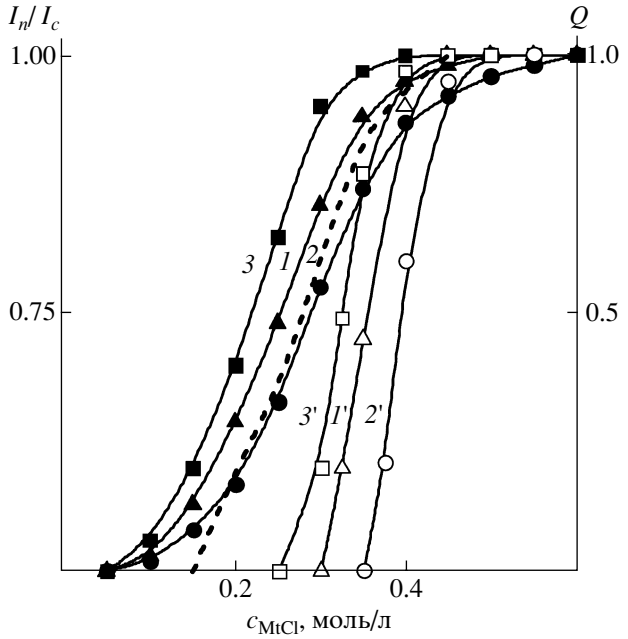


Рис. 11. Зависимость относительной интенсивности флуоресценции I_n/I_c раствора комплекса (ДНК · БЭ)–ПЭП с φ = 0.8 (*1–3*) и определенной из седиментограмм доли Q выделившегося из комплекса ДНК–ПЭП поликатиона (*1'–3'*) от концентрации соли C_{MtCl}. Mt = Na (*1*, *1'*), K (*2*, *2'*) и Li (*3*, *3'*). P_n(ПЭП) = 40, pH 9.0. Штриховая кривая – профиль разрушения комплекса (ДНК · БЭ)–ПЭП, полученный из седиментограмм.

0.4–1.4 моль/л NaCl. Это, в частности, означает, что разрабатываемый флуоресцентный подход лишь с оговорками может быть использован для определения количественных параметров связывания ДНК с поликатионами. Тем не менее приведенные выше данные показывают, что он вполне применим для сравнительного анализа сродства различных положительно заряженных объектов к ДНК.

Как следует из кривых флуориметрического титрования ДНК · БЭ раствором ПЭП при различных концентрациях добавленной соли (рис. 8), интенсивность флуоресценции БЭ может служить индикатором состояния полиэлектролитного комплекса в водно-солевых средах. Обработка данных титрования с помощью приема, который мы использовали для получения pH-профилей, т.е. путем измерения значений I_n при фиксированном составе смеси и построения на их основе профиля разрушения полиэлектролитного комплекса [40], не приводит к удовлетворительному результату, поскольку не учитывает влияние ионной силы на флуоресценцию интеркалированного этидия. Число мест связывания красителя в комплексе ДНК · БЭ не меняется даже в концентрированных растворах низкомолекулярных солей [1, 5]. Тем не менее интенсивность флуоресценции раствора ДНК · БЭ существенно падает уже на первых этапах введения низкомолекулярного электролита (рис. 10, кривые *1–3*), что обусловлено конформационными изменениями двойной спирали с экспонированием молекул интеркалированного БЭ в раствор [1]. Поэтому данные флуоресцентных измерений смесей полиэлектролитов в водно-солевых растворах, например ДНК и ПЭП (рис. 10, кривые *1'–3'*), следует нормировать на значения интенсивности флуоресценции I_c комплекса ДНК · БЭ, полученные в тех же условиях и при той же концентрации соли. При такой поправке существенно изменяется вид кривых титрования (рис. 11, кривые *1–3*), хотя очевидно, что диапазон ионной силы, соответствующий возгоранию флуоресценции, при этом не меняется.

Для ответа на вопрос о том, насколько адекватно полученные кривые отражают процесс диссоциации полиэлектролитного комплекса, мы

провели седиментационные исследования смесей ДНК и ПЭП. Анализ седиментограмм показывает, что практически в том же интервале изменения ионной силы происходит выделение из комплекса (ДНК · БЭ)–ПЭП в раствор свободных цепей поликатиона, доля Q которых растет (рис. 11, штриховая кривая). Это соответствие позволяет использовать данные флуоресцентных измерений для количественной оценки глубины разрушения солевых связей в присутствии интеркалятора и построения соответствующих профилей разрушения полиэлектролитного комплекса. Характерно, что разрушение комплексов ДНК–ПЭП, определенное из седиментограмм их водно-солевых растворов, не содержащих БЭ, осуществляется при более высокой ионной силе (рис. 11, кривые *1'–3'*). Следовательно, наличие интеркалированного красителя ослабляет электростатическое связывание ДНК с поликатионом подобно тому, как это наблюдалось для комплексов ДНК с гистонами. Отметим, что интеркаляция БЭ понижает стабильность полиэлектролитного комплекса, но не приводит к изменению ряда связывания с ним катионов щелочных металлов. Как следует из кривых *1–3* и *1'–3'* на рис. 11, для комплексов (ДНК · БЭ)–ПЭП и комплексов ДНК–ПЭП такой ряд одинаков и имеет вид $Li^+ > Na^+ > K^+$, совпадающий с рядом связывания этих катионов с ДНК [41].

Таким образом, стабильность комплексов ДНК с поликатионами удобно оценивать по кривым флуориметрического титрования смесей (ДНК · БЭ)–поликатион растворами низкомолекулярных солей. С помощью этого подхода мы выявили влияние различных факторов на устойчивость полиэлектролитных комплексов в водно-солевых растворах [15, 16]. Установлено [16], что степень полимеризации и плотность заряда цепи полиамина, а также структура N-алкильных заместителей его аминогрупп могут существенно влиять на диссоциацию комплекса, которая к тому же зависит от природы вводимого низкомолекулярного электролита. Так, по способности разрушать комплекс ДНК–ПЭП катионы и анионы располагаются в ряды $Ca^{++} > Mg^{++} \gg Li^+ > Na^+ > K^+ \gg (CH_3)_4N^+$ и $I^- > Br^- > Cl^- \gg F^-$, которые совпадают с уменьшением сродства тех же противоионов к ДНК и катионному партнеру. Другим важным фактором, который может определять стабильность комплексов ДНК, является структура аминогрупп поликатиона [15]. Диссоциация полиэлектролитных комплексов, образованных поликатионами с четвертичными аминогруппами, не зависит от pH и наиболее подвержена действию вводимой соли, тогда как первичные аминогруппы обеспечивают наивысшую стабильность комплекса в широком интервале изменения pH. Полиамины с третичными аминогруппами образуют с ДНК комплексы с промежуточной устойчивостью, которая существенно зависит от pH.

Недавно мы использовали тот же экспериментальный подход для исследования устойчивости комплексов ДНК с полибетаинами в солевых средах [20, 42]. Высокая чувствительность метода позволила экспериментально доказать существование комплексов в нейтральных и слабощелочных средах, когда разноименно заряженные группы в бетаиновых группировках образуют наиболее прочные ионные пары. Этот фактор определяет относительно невысокую устойчивость полиэлектролитных комплексов в нейтральных средах, которую можно контролировать изменением длины алкильного спейсера между зарядами в бетаиновом звене. Существенно, что в слабокислых средах комплексы полибетаинов с ДНК значительно упрочнялись из-за протонирования карбоксилатных групп, приводящего к разрушению бетаиновых ионных пар и превращению полибетаина в высокозаряженный поликатион. Такой результат указывает на перспективность использования полибетаинов как носителей генного материала, способных обеспечивать выход целевой ДНК из эндосом и лизосом в цитозоль по описанному выше механизму насоса протонов.

Приведенные данные могут составить основу для создания полиэлектролитных систем с заданной и контролируемой стабильностью в водно-солевых средах, что особенно важно для конструирования эффективных средств доставки генетического материала в клетку.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С учетом изложенных данных кратко перечислим основные достоинства разрабатываемого флуоресцентного подхода, делающие его особенно перспективным для исследования полиэлектролитных комплексов на основе ДНК.

Использование метода позволяет избегать дорогостоящей и трудоемкой процедуры ковалентного связывания флуоресцентной метки с ДНК, которая часто приводит к значительному повреждению двойной спирали.

Метод универсален, поскольку он не предполагает использования специальных поликатионов-тушителей и пригоден для исследования широкого круга катионных (био)полимеров различной структуры.

С помощью разрабатываемого подхода возможно проведение экспресс-оценки сродства различных поликатионов с ДНК простым измерением интенсивности флуоресценции растворов.

Метод позволяет предсказывать поведение тройных полиэлектролитных систем и осуществлять тонкий контроль за равновесием и кинетикой конкурентных реакций в смесях растворов комплексов ДНК и полианионов различной химической природы.

Продемонстрированные в работе возможности получения полных профилей реакций комплексообразования и конкурентных интерполиэлектролитных реакций открывают пути решения важной практической задачи, связанной с созданием полиэлектролитных систем, содержащих ДНК, которые обладают контролируемой стабильностью и способны доставлять генетический материал в ядра клеток.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Le Pecq J.-B., Paoletti C.* // J. Mol. Biol. 1967. V. 27. № 1. P. 87.
2. *Pasternack R.F., Caccam M., Keogh B., Stephenson T.A., Williams A.P., Gibbs E.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 18. P. 6835.
3. *Burns V.W.F.* // Arch. Biochem. Biophys. 1969. V. 133. № 2. P. 420.
4. *Лакович Дж.* Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986.
5. *Angerer L.M., Moudrianakis E.N.* // J. Mol. Biol. 1972. V. 63. № 3. P. 505.
6. *Nordmeier E.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 14. P. 6045.
7. *Зенгер В.* Принципы структурной организации нуклеиновых кислот. М.: Мир, 1987.
8. *Morgan A.R., Lee J.S., Pulleyblank D.E., Murray N.L., Evans D.H.* // Nucleic Acids Res. 1979. V. 7. № 3. P. 547.
9. *Stewart K.D.* // Biochem. Biophys. Res. Commun. 1988. V. 152. № 3. P. 1441.
10. *Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Каргов С.И., Жирякова М.В., Кабанов В.А.* // Докл. РАН. 1995. Т. 342. № 5. С. 626.
11. *Plank C., Tang M.X., Wolfe A.R., Szoka F.C.* // Hum. Gene Ther. 1999. V. 10. № 2. P. 319.
12. *Dufourcq J., Neri W., Henry-Toulme N.* // FEBS Lett. 1998. V. 421. № 1. P. 7.
13. *Wyman T.B., Nicol F., Zelphati O., Scaria P.V., Plank C., Szoka F.C., jr.* // Biochemistry. 1997. V. 36. № 10. P. 3008.
14. *Toncheva V., Wolfert M.A., Dash P.R., Oupicky D., Ulbrich K., Seymour L.W.* // Biochim. Biophys. Acta. 1998. V. 1380. № 3. P. 354.
15. *Izumrudov V.A., Zhiryakova M.V., Kudaibergenov S.E.* // Biopolymers. Nucleic Acid Sciences. 1999. V. 52. № 2. P. 94.
16. *Izumrudov V.A., Zhiryakova M.V.* // Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 200. № 11. P. 2533.
17. *Chen W., Turro N.J., Tomalia D.A.* // Langmuir. 2000. V. 16. № 1. P. 15.
18. *Tang M.X., Szoka F.C., jr.* // Gene Ther. 1997. V. 4. № 8. P. 823.
19. *Read M.L., Bettinger T., Oupicky D.* Methods in Molecular Medicine / Ed. by Findeis M.A. Totowa; New York: Humana Press Inc., 2001. V. 65. P. 131.
20. *Izumrudov V.A., Domashenko N.I., Zhiryakova M.V., Davydova O.V.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 37. P. 17391.
21. *Izumrudov V.A., Zhiryakova M.V., Goulko A.V.* // Langmuir. 2002. V. 18. № 26. P. 10348.
22. *Xu Y., Szoka F.C., jr.* // Biochemistry. 1996. V. 35. № 18. P. 5616.
23. *Eastman S.J., Siegel C., Tousignant J., Smith A.E., Cheng S.H., Scheule R.K.* // Biochim. Biophys. Acta. 1997. V. 1325. № 1. P. 41.
24. *San Juan A., Letourneur D., Izumrudov V.A.* // Bioconjugate Chemistry. 2007. V. 18. № 3. P. 922.
25. *Waring M.J.* // J. Mol. Biol. 1965. V. 13. № 1. P. 269.
26. *Olins D.E., Olins A.L., von Hippel P.H.* // J. Mol. Biol. 1967. V. 24. № 2. P. 157.

27. *Izumrudov V.A., Bronich T.K., Saburova O.S., Zezin A.B., Kabanov V.A.* // Macromol. Chem., Rapid Commun. 1988. V. 9. № 1. P. 7.

28. *Rembaum A., Baumgartner W., Eisenberg A.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1968. V. 6. № 3. P. 159.

29. *Manning G.S.* // Biopolymers. 1980. V. 19. № 1. P. 37.

30. *Manning G.S.* // Biopolymers. 1981. V. 20. № 6. P. 1261.

31. *Miller I.R., Bach D.* // Biopolymers. 1968. V. 6. № 2. P. 169.

32. *Oupicky D., Koňák Č., Ulbrich K.* // J. Biomaterials Sci. 1999. V. 10. № 5. P. 573.

33. *Basu H.S., Schwietert H.C.A., Feuerstein B.G., Marton L.J.* // Biochem. J. 1990. V. 269. № 2. P. 329.

34. *Kabanov V.A., Zezin A.B., Rogacheva V.B., Gulyaeva Zh.G., Zansochova M.F., Joosten J.G.H., Brackman J.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 6. P. 1904.

35. *Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 183.

36. *Zelikin A.N., Trukhanova E.S., Putnam D.A., Izumrudov V.A., Litmanovich A.A.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 45. P. 13693.

37. *Boussif O., Lezoualc'h F., Zanta M.A., Mergny M.D., Scherman D., Demeneix B., Behr J.-P.* // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1995. V. 92. № 16. P. 7297.

38. *Зеликин А.Н., Труханова Е.С., Изумрудов В.А., Литманович А.А.* // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 9. С. 1595.

39. *Trukhanova E.S., Izumrudov V.A., Litmanovich A.A., Zelikin A.N.* // Biomacromolecules. 2005. V. 6. № 6. P. 3198.

40. *Izumrudov V.A., Zhiryakova M.V., Akritskaya N.I.* Advanced Macromolecular and Supramolecular Materials and Processes / Ed. by Geckeler K.E. New York; Boston; Dordrecht; London; Moscow: Kluwer Academic / Plenum Publ., 2003. P. 277.

41. *Кузнецов И.А., Каргов С.И., Козлов А.Г.* // Молек. биология. 1984. Т. 18. № 6. С. 1583.

42. *Izumrudov V.A., Domashenko N.I., Zhiryakova M.V., Rakhnyanskaya A.A.* // Macromol. Chem., Rapid Commun. 2005. V. 26. № 13. P. 1060.

A Fluorescent Method Based on the Competitive Displacement of Intercalated Dyes for the Study of DNA Polyelectrolyte Complexes: Advantages and Perspectives

M. V. Zhiryakova and V. A. Izumrudov

Faculty of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

e-mail: izumrud@genebee.msu.su

Abstract—The interaction of cationic (bio)polymers with DNA may cause the transfer of the intercalated cationic dye ethidium bromide from the double helix to solution. This effect is accompanied by probe fluorescence quenching. The effective displacement of ethidium from nucleic acid that has been discovered in the study of the cooperative electrostatic binding of DNA to salts of polymeric bases forms the basis of the fluorescent method useful for the investigation of polyelectrolyte complexes of DNA. By the example of a wide range of model polycations, this approach is shown to be fruitful for estimation of the cooperative character of interactions, construction of pH-dependent profiles of complexation reactions and competitive binding, and creation of systems with desired and controlled stability in aqueous–saline solutions. This evidence is of special importance for the design of polyelectrolyte means effective for delivery of genetic materials to the cell.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 12, с. 2107–2138

УДК 541.64:539.3

ЭВОЛЮЦИЯ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ПЛАСТИЧНОСТИ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРОВ ПОСЛЕ 50-Х ГОДОВ XX ВЕКА[1]

© 2007 г. Э. Ф. Олейник, С. Н. Руднев, О. Б. Саламатина

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Рассмотрена эволюция представлений о механизмах пластической деформации твердых полимеров, кристаллов, стеклообразных и частично кристаллических, за последние 50 лет. Наиболее плодотворным оказалось постепенное смещение акцентов в подходе к низкотемпературной пластической деформации от представлений о разворачивании цепей как лимитирующей кинетической стадии процесса, т.е. от представлений о каучукоподобном характере деформации к концепциям, характерным для деформационной физики неполимерных твердых тел, прежде всего металлов. В обиход полимерной науки введены такие механизмы, как зарождение и рост дислокаций в цепных кристаллах, возникновение и развитие мелкомасштабных незавершенных сдвигов в стеклах, взаимное стеснение деформации аморфной и кристаллической фаз в частично кристаллических полимерах. Анализ литературных данных показал, что разворачивание цепей, безусловно, происходит при деформации твердых полимеров, однако оно, как правило, не лимитирует общую кинетику пластического процесса, по крайней мере, при умеренных деформациях. В стеклообразных полимерах конформационные перегруппировки в цепях не происходят прямо, а идут как подстройка формы макромолекул к мелкомасштабным сдвиговым смещениям, являющимся активными центрами пластичности. Цепной характер и гибкость макромолекул на зарождение таких смещений влияют слабо. Возникновение локальных сдвигов на ранних стадиях нагружения является наиболее трудной стадией деформации цепных стекол. Рассмотрены вопросы совместного протекания полимерных и неполимерных процессов при деформировании твердых макромолекулярных тел, а также особенности, возникающие в связи с цепной природой макромолекул.

1. ВВЕДЕНИЕ

Настоящая статья представляет собой расширенную версию доклада, сделанного на юбилейной конференции, посвященной 100-летию академика Валентина Алексеевича Каргина (Москва, январь 2007 г.). В.А. Каргин, основоположник и организатор полимерной науки в СССР, проявлял значительный интерес к механическому поведению полимерных материалов [1–3] и к механизмам их деформации. Классическим стало его высказывание о природе больших деформаций в стеклообразных полимерах [2]: "…аморфный полимер в стеклообразном состоянии обнаруживает способность к очень большим деформациям. Эти деформации, на первый взгляд, представляются в основном остаточными, так как после прекращения действия растягивающих сил образец сокращается лишь на величину деформации, соответствующей поднимающемуся участку кривой напряжение–деформация. Однако они имеют ту же природу, что и высокоэластическая деформация, т.е. являются результатом выпрямления скрученных макромолекул". Модель деформации стеклообразных полимеров, в основе которой лежит представление о разворачивании скрученных цепей как ключевого физического процесса получила название "вынужденной высокоэластичности" (**ВВЭ**) [2].

Механизм деформации с выпрямлением скрученных макромолекул был предложен для объяснения механических свойств каучуков [4–7] в начале 30-х годов прошлого века. Картина разворачивания цепей в силу своей простоты и наглядности сразу же стала популярной в поли-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32481) и Отделения химии и наук о материалах РАН (Программа фундаментальных исследований № 3).

E-mail: efoleinik@center.chph.ras.ru (Олейник Эдуард Федорович).

мерном сообществе и была перенесена на деформацию твердых полимеров, частично кристаллических и даже полимерных кристаллов [8, 9].

Распрямление скрученных макромолекул, несомненно, происходит при деформации цепных структур. Без такого распрямления невозможно изменение формы и размеров клубков, а значит и полимерного тела как целого. Вопрос лишь в том, является ли разворачивание лимитирующей стадией общего пластического отклика твердого цепного образца? Если да, то для описания кинетики деформации необходимо адекватно и количественно представить механизмы разворачивания на молекулярном уровне и в виде кинетических уравнений. Если нет, то следует направить усилия на поиск каких-то других перегруппировок, контролирующих общую скорость деформации.

Трудности в представлении деформации твердых полимеров в рамках модели разворачивания цепей как лимитирующей стадии деформации появились давно. Так, в 1967 г. в работе [10] была количественно описана деформация частично кристаллического найлона-11 в терминах дислокационной пластичности без разворачивания цепей, а в работах [11, 12] – механическое поведение других полимеров.

В прекрасном обзоре 1974 г. [13] подробно рассмотрены классические кристаллографические, неполимерные механизмы пластичности цепных кристаллов и убедительно продемонстрировано, что представления о дислокациях и их скольжении по кристаллической решетке хорошо согласуются с поведением цепных объектов. Экспериментальные факты, рентгеновские измерения в первую очередь [14–17], убедительно продемонстрировали, что полимерные кристаллы, ПЭ прежде всего, деформируются пластически при умеренных степенях вытяжки по классическим кристаллографическим механизмам. Лимитирующей стадией при возникновении пластичности в кристаллах может быть либо зарождение дислокаций, либо преодоление сопротивления решетки их скольжению (барьеры Пайерлса), но, отнюдь, не разворачивание цепей. Лишь при значительных общих деформациях $\varepsilon_{деф}$ картина может измениться. Кристаллический порядок при больших $\varepsilon_{деф}$ нарушается, и разворачивание цепей идет уже безотносительно к типу и морфологии исходной структуры. В этом случае процессы распутывания цепей могут стать контролирующими в кинетике деформации.

Противоречия с моделью ВВЭ появились и при изучении деформации стеклообразных полимеров [2, 18]. Наиболее известную теоретическую модель ВВЭ, в которой разворачивание цепей происходит за счет изгибов скелета по механизму конформационных перестроек, предложил Robertson [19]. Она неплохо описывает деформацию не слишком жесткоцепных стекол при близких к T_c температурах, но показывает, что пластическое течение развивается не так, как в каучуках. Течение в стеклах идет не через движения длинных кинетических сегментов цепей (10–12 звеньев в каучуке) [2], а через возбуждение отдельных, некоррелированных конформационных изломов в скелете. Макроскопическая пластичность цепного стекла появляется как результат увеличения концентрации таких единичных изгибов. Образование протяженных молекулярных сегментов в новом конформационном состоянии не является необходимым условием для реализации пластического течения.

Сравнение теории с экспериментом для ПММА и ПС [20] показало, что удовлетворительное совпадение наблюдается лишь при $T_{деф} = 0.75–0.95\ T_c$. Деформацию при более низких температурах модель не описывает. Несмотря на хорошие работы по деформации полимерных стекол, выполненные в это же время в СССР [21], их развитие не привело к количественному описанию кинетики низкотемпературной пластичности. К сожалению, такая ситуация сохраняется до сих пор.

В течение последнего десятилетия появились данные по термодинамике пластичности стеклообразных полимеров [22–32]. Оказалось, что полимерные стекла запасают при деформировании значительную внутреннюю энергию, и величину этой энергии $\Delta U_{деф}$ не удается представить в терминах изменения конформационного состава цепей. Термодинамические измерения деформации полимерных стекол и термостимулированного возврата остаточной деформации прямо противоречат модели ВВЭ. Кроме того, модель не может объяснить такие хорошо известные для полимерных стекол деформационные явления, как зуб текучести и деформационное размягчение, локализацию деформации в полосах сдвига и многие

другие. Поэтому сегодня приходится констатировать, что модель ВВЭ завела область в тупик.

Параллельно с ВВЭ в литературе появились работы, в основном зарубежные [20, 33–39], в которых пластическую деформацию стеклообразных полимеров не рассматривали как процесс, в котором главенствующей является стадия распутывания цепей. В этих работах акцент сделан не на изменении размеров и формы клубков под действием внешней силы, а на возникновении под напряжением таких дефектов, как локальные сдвиговые смещения, линейные дефекты типа дислокаций, свободно-объемные "дырки" и др. [35–39].

Такой подход совсем не удивляет. Во-первых, пластическое течение легко протекает в полимерных стеклах при очень низких $T_{деф}$ (при температурах жидкого азота и даже гелия [40]), когда тепловая активация крупномасштабных движений цепей не может реализоваться. Во-вторых, появились металлические стекла, демонстрирующие пластичность неполимерного типа [41–44] во многих макропроявлениях, однако похожую на деформацию стеклообразных полимеров. Подобие пластических процессов в стеклах цепной и нецепной природы показывает, что особенности пластичности макромолекулярных объектов совсем не обязательно должны контролироваться разворачиванием цепей.

Изучение кинетики релаксации различных свойств полимерных и неполимерных стекол [45, 46], удельного объема прежде всего, выявили интересный факт: кинетические законы релаксации при малых внешних возмущениях оказались одинаковыми для совершенно разных стекол, независимо от их химической природы. Такой результат естественно ведет к предположению о том, что механизмы релаксации структурных нарушений в любых стеклах определяются не их химическим строением, а физической структурой, упаковкой (глобальной и локальной), дефектностью упаковки и др. Это значит, что цепная природа полимерных стекол не влияет или влияет слабо на их структурную релаксацию при небольших отклонениях от равновесия.

Такие же соображения справедливы и для пластичности стеклообразных полимеров. Времена релаксации мелкомасштабных движений в стеклообразном состоянии ниже T_c для низкомолекулярных и полимерных стекол практически равны, поскольку определяются одинаковыми межмолекулярными потенциалами. Не удивительно поэтому, что модули сдвига цепных и низкомолекулярных изотропных стекол не отличаются друг от друга [47].

Изучение термодинамики деформации стекол, построенных из сравнительно жестких цепей (полностью ароматических в основной цепи сополиэфиров [48, 49]), показали, что повышенная жесткость цепей не снижает их способность к пластической деформации (макроскопическая текучесть в них возникает при более низком уровне напряжений, чем в гибкоцепных стеклах, ПС и ПММА, например), чего следовало бы ожидать в рамках модели ВВЭ. Такое поведение сополиэфиров связано, возможно, с существованием ЖК-состояния в стеклообразной фазе. Все эти факты поставили под сомнение основную идею ВВЭ, т.е. представление о том, что разворачивание цепей контролирует пластичность твердых полимеров.

Конечно, специфические полимерные эффекты при деформации цепных стекол не могут не существовать. Однако разворачивание клубков в стекле становятся важными не на ранних стадиях деформации, а лишь после того, как завершаются другие, более трудные стадии процесса. Термодинамические измерения на большой группе стеклообразных полимеров [28, 29, 49] показали, что уже при малых $\varepsilon_{деф}$ в них идут процессы, подобные зарождению дислокаций и их размножению в кристаллах. Именно эти процессы определяют способность стеклообразных полимеров к развитию пластичности и кинетику последней.

Основная цель настоящей статьи – рассмотреть общую картину имеющихся в литературе по полимерам общефизических, твердотельных подходов к пластической деформации цепных кристаллов и стекол. Мы не будем следовать хронологии возникновения различных представлений, а сконцентрируемся на важнейших физических концепциях, понимание и введение которых в деформационную картину привели сегодня, по нашему мнению, к необходимости пересмотра традиционных взглядов на деформацию твердых цепных структур. Мы покажем, как неполимерные структурные перестройки, возникая в цепных системах, могут встраиваться в картину деформации макромолекулярных тел, и продемон-

стрируем, как пластическая деформация цепного материала начинается с развития неспецифичных для полимеров процессов появления мелкомасштабных деформационных дефектов, так называемых локализованных сдвигов, и как затем разворачивание цепей подстраивается к ним.

2. АНАЛИЗ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ СТРУКТУРНЫХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ, СУЩЕСТВЕННЫХ ДЛЯ ПЛАСТИЧНОСТИ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРОВ

2.1. Молекулярная подвижность в твердых телах

Пластическая деформация является процессом массопереноса, который определяет изменение формы твердого тела под действием внешней силы и должен происходить обязательно с участием каких-то атомных (молекулярных) движений. Кроме того, подвижность необходима при возврате (релаксации во времени или при повышении температуры) накопленной в теле деформации. Поэтому рассмотрим прежде всего характер подвижности в твердых телах и возможное участие движений различных типов в процессе изменения формы тела при нагружении и разгрузке, т.е. деформации.

Хорошо известно, что переход через $T_{пл}$ при охлаждении расплава вещества ведет к кардинальному изменению в нем молекулярной (атомной) динамики. При кристаллизации (плавлении) происходят и динамические, и структурные изменения, поэтому деформационный отклик кристаллического материала должен существенно отличаться от отклика того же материала в расплаве выше $T_{пл}$. Именно поэтому механизмы деформации кристаллов существенно отличаются от механизмов, действующих в расплавах. Однако при температурах лишь немного ниже $T_{пл}$ деформация все-таки может идти по жидкоподобным механизмам, что, однако, невозможно при низких $T_{деф}$ [50].

При застекловывании материала никаких структурных изменений в расплаве не происходит. Стекло представляет собой замороженный расплав. Поэтому существует точка зрения [21], что деформация в стекле должна развиваться по тем же механизмам, что и в жидком расплаве, только гораздо медленнее. Однако такое утверждение ошибочно. Деформация является кинетическим процессом, и изменение молекулярной динамики при охлаждении расплава через интервал стеклования должно оказывать и оказывает существенное влияние на механизм деформации стекла. Накопленные к сегодняшнему дню результаты показывают, что это так; низкотемпературная пластичность стекла идет через специфические твердотельные, кристаллоподобные, а не жидкоподобные перестройки структуры.

Главное, что происходит при затвердевании материала при охлаждении ниже $T_{пл}$ или T_c, – это полное вымораживание диффузионных мод подвижности, т.е. исчезновение трансляционных движений. Только мелкомасштабные движения, не допускающие трансляционных перемещений крупных фрагментов структуры (цепи), возможны в твердых полимерах. Специфические цепные движения, например β-типа, не способны обеспечить значительных молекулярных перемещений вдоль оси цепи [23, 50].

Но как же тогда происходит деформационный массоперенос, трансляционная подвижность для которого необходима? Здесь существенны два фактора – механическая и термическая активация. При близких к $T_{пл}$ или T_c температурах величина $kT_{деф}$ достаточна для преодоления барьеров, препятствующих возникновению пластичности, и направленная диффузия (массоперенос) возникает под действием напряжения. Такой процесс похож на массоперенос в расплаве, и его поэтому относят к классу жидкоподобных. Они хорошо описываются диффузионной теорией Эйринга [8, 18, 50]. Однако известно, что пластическое течение в твердых телах идет и при очень низких температурах, даже при температурах жидкого азота и гелия. Так, для полиимидов пластичность наблюдается при 4–5 K [40]. Тепловой энергии при столь низких $T_{деф}$ недостаточно для массопереноса, и значит низкотемпературная пластичность должна развиваться в основном через механическую активацию.

Хорошо известные для твердых полимеров цепные движения δ-, γ-, β- и α'-типов [50, 51] не способны обеспечить необходимый для развитой пластичности массоперенос. Движения γ-типа связаны лишь с поворотами боковых фрагментов цепей, а движения β-типа возможны в стеклах только потому, что не вызывают заметного трансляционного смещения концов цепей [23, 52,

53]. Они способны обеспечить некоторый массоперенос перпендикулярно оси цепи, однако значительное удлинение клубков, всегда возникающее при средних и больших макродеформациях образца, не может быть обусловлено β-движениями. Другими словами, доля пластической макродеформации за счет только β-движений в цепях полимерных стекол вряд ли может быть значительной.

Картина ограниченной подвижности в твердых телах приводит к двум важным выводам.

1. Связанные с пластическим массопереносом молекулярные движения обязательно должны быть твердотельными, т.е. мелкомасштабными; крупномасштабные движения α- или смешанного α, β-типа вымораживаются ниже T_c или $T_{пл}$.

2. Для возникновения пластической деформации в стекле (неполимерном и полимерном) должна появиться подвижность, связанная с рождением и развитием в теле под нагрузкой структурных дефектов нового, не существующего в бездефектной исходной структуре типа так же, как это происходит в кристаллах.

Под действием напряжений новые структурные особенности, дефекты, обеспечивающие в дальнейшем деформационный массоперенос, должны возникать в кристаллах и стеклах с самого начала их деформирования. Это подтверждается экспериментом, поскольку рост внутренней энергии $\Delta U_{деф}$ твердого тела при нагружении обычно начинается на ранних стадиях процесса [28, 29, 54]. Естественно ожидать, что новые пластические дефекты будут рождаться вблизи "плохих" атомных конфигураций, локальная упаковка в которых понижена. В работе [50] эти области структуры стекла называются "квазиточечными дефектами".

Именно по такому сценарию зарождается деформация кристаллов, где под действием внешнего напряжения вблизи дефектов решетки появляются дислокации [52], структуры, не существующие в совершенном (бездефектном), недеформированном кристалле. Движения линейных дефектов, скольжение их по решетке определяют пластическую деформацию кристаллов. Элементарные шаги скольжения дислокаций (векторы Бюргерса) всегда малы, т.е. дислокация движется мелкими шагами и такие движения (скольжение) не вызывает больших структурных возмущений окружающего дислокацию объема материала. В кристалле таких шагов может быть много, и образец способен накопить большие деформации даже при движении одной дислокации, несмотря на малость каждого отдельного ее шага. Однако перемещение одинаковыми шагами невозможно в стеклах, где возникает более сложная ситуация.

Стекла – это твердые тела, модули упругости которых составляют ≈0.6 от модулей соответствующих кристаллов [36, 55]. Поэтому тепловая молекулярная (атомная) подвижность в стеклах ограничена почти так же, как в кристаллах. В стеклах имеется принципиальная возможность существования дислокационных линий [34]. В литературе существуют модели дислокационной пластичности стекол, в том числе и полимерных [39, 50], однако их применение встречает две трудности, которые не удается преодолеть до сих пор.

Во-первых, в стекле скольжение дислокационной линии вряд ли возможно, поскольку ближайшее структурное окружение (перед линией и за ней) разное [34]. Это значит, что энергия дислокационной линии должна меняться при ее смещении, что запрещено. Во-вторых, все попытки обнаружить (микроскопия различного рода, методы рассеяния излучения) дислокации в стеклах экспериментально оказались пока безуспешными, тогда как в кристаллах они видны очень хорошо. Эти соображения и результаты привели сегодня большинство исследователей к заключению, что пластическая деформация стекол не идет по дислокационным механизмам.

Часто принимается, что пластическое течение в стеклах является набором отдельных, независимых элементарных событий диффузионного типа, и механизм таких событий подобен механизму сдвиговой вязкости и диффузии в жидкостях [53]. Однако рассматривая пластичность твердых аморфных тел и молекулярные движения, ответственные за такой процесс, полезно вспомнить одно высказывание [34, 56]: "Важно понять, что пластическое течение в аморфных твердых телах не может быть результатом произвольных, независимых локальных молекулярных (атомных) сдвигов. Элементарные сдвиги стремятся к корреляции. Когда происходит элементарный сдвиг в данном месте структуры материала, вероятность

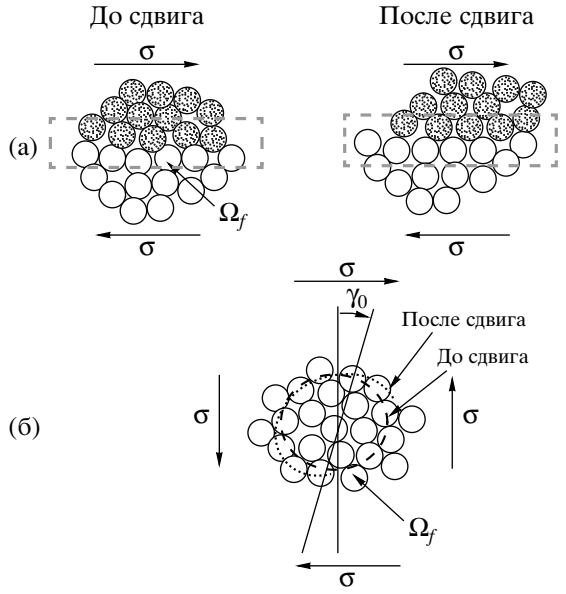


Рис. 1. Две предельные формы [57, 58, 60] сдвиговых перегруппировок, возникающие при деформировании (сдвиг) неупорядоченного слоя мыльных пузырьков на поверхности воды: а – "концентрированный" локальный сдвиг, б – перегруппировка диффузионного типа. Пунктирной и штриховой линиями выделен объем материала, в котором происходит собственно атомная перегруппировка. Ω_f – объем области трансформации, γ_0 – инкремент сдвига, σ – напряжение сдвига.

следующего такого события должна быть выше в месте, расположенном близко к первому". Такая мысль возникла из картины пластичности кристаллов, которая, как хорошо известно, является кооперативным процессом [34, 56]. ВВЭ и ее теоретическое рассмотрение [19] не учитывают кооперативного характера пластичности и поэтому не способны адекватно описать реальный процесс. Некоторые важные следствия кооперативности в пластической деформации материалов мы рассмотрим в разделе 2.3.

Структура возможных носителей пластической деформации в стеклах была впервые предложена авторами работ [57, 58]. Они деформировали неупорядоченный слой мыльных пузырей на поверхности воды (по аналогии с моделью Брэгга [59], в которой были обнаружены дислокации в упорядоченных кристаллоподобных упаковках пузырей) и выявили две предельные формы структурных перестроек (рис. 1). Первая форма – так называемые концентрированные перестройки (рис. 1а), где трансляционный перенос происходит через небольшое пространственно локализованное взаимное перемещение двух атомных слоев малого размера (выделено пунктиром). Вторая (рис. 1б) – пример переноса диффузионно-сдвигового типа, происходящего при низких напряжениях. Трансформация происходит в объеме Ω_f при действии сдвигового напряжения σ. Важно, что приращение объема в диффузионной перестройке заметно больше такового в концентрированной трансформации. Это значит, что диффузионная, локальная сдвиговая трансформация сильнее возмущает окружающей ее материал, что трудно осуществить в твердом, плотно упакованном теле. В объеме Ω_f материал возмущен произошедшей перегруппировкой (атомы смещены по отношению к их исходным положениям). В этом смысле деформационную трансформацию первого типа (рис. 1а) можно назвать твердотельной, а второго – жидкоподобной (рис. 1б).

Рождение при механическом нагружении локализованных сдвигов малого масштаба (сдвиговых трансформаций (**СТ**) [60]), дефектов, не существующих в исходной структуре отожженного стекла, стало сейчас общепризнанной картиной пластической деформации последних. Сдвиговые перестройки типа СТ в стеклах называют "незавершенными сдвигами" [61] по аналогии с дислокациями в кристаллах, захваченными препятствиями и не вышедшими поэтому на поверхность кристалла. Важно отметить, что элементарные перемещения в таком локализованном атомном слое малы, как и в кристаллах.

Появление деформационных дефектов типа СТ в стеклах, структурно возбужденных локальных состояний, обязательно приводит к повышению внутренней энергии образца. Эксперименты по термодинамике деформации стеклообразных полимеров [25–29] показали, что доля запасаемой в образцах энергии неупругой деформации $\Delta U_{\text{ну}}$ составляет значительную часть внешней механической работы $W_{\text{ну}}$, затраченной на деформирование. Такая доля особенно велика (достигает 100% [62, 63]) в самом начале неупругого процесса, сразу за пределом линейной упругости. Следовательно, вся внешняя работа деформирования в этот момент расходуется на рождение СТ, и именно такое зарождение контролирует общую кинетику пластичности материала в дальнейшем. Измеренные величины запасаемой в полимерных стеклах неупругой энергии показали, что кон-

формационные превращения в цепях не способны обеспечить наблюдаемый экспериментально уровень запасания $\Delta U_{ну}$. Да конформационных превращений еще и нет на столь ранних стадиях деформирования (см. раздел 2.3).

За счет чего запасается избыточная энергия при деформировании стекла? СТ является возбужденным локальным образованием (малый масштаб таких образований виден на рис. 1, а также подтверждается данными компьютерного моделирования сдвигового течения [57, 58, 60]), дефектом в исходной структуре стекла, и повышенный уровень его энергии по сравнению с локальной структурой до деформации не вызывает сомнения. В работе [64] рассмотрен вопрос о возникновении полей упругих напряжений вокруг дефектов, которые можно представить как малые "включения" Eshelby в структуру материала. Такие "включения" имеют отличные от окружения упругие характеристики, что неминуемо ведет к возникновению полей механических напряжений и деформаций в окружающей СТ матрице. Появление этих полей есть ни что иное, как способ запасания избыточной энергии в материале.

Повышение энергии стекла при появлении СТ имеет двоякую природу. "Внутри" СТ изменяются в среднем межатомные расстояния, что ведет к возбуждению (повышению энтальпии локальной структуры [50]). Кроме того, СТ является с механической точки зрения как бы посторонним "включением", и вокруг каждой СТ из-за несовместности смещений внутри и во вне ее возникают поля напряжений (деформаций), повышающие потенциальную энергию системы. Возможные механизмы атомных перемещений в цепях при возникновении локализованных сдвигов в материале рассмотрены в работе [65].

Таким образом, представление о появлении СТ в стеклах хорошо согласуется с экспериментальными результатами по термодинамике деформации [25–29] и убедительно показывает, что на ранних стадиях нагружения деформационные процессы в стеклообразных полимерах контролируются зарождением мелкомасштабных сдвигов, но не распутыванием клубков. Следует ожидать, что в образовании СТ участвуют лишь малые фрагменты цепей, смещения которых не слишком сильно "напрягают" валентные и торсионные углы цепного скелета. Такая картина деформации полностью противоречит модели ВВЭ.

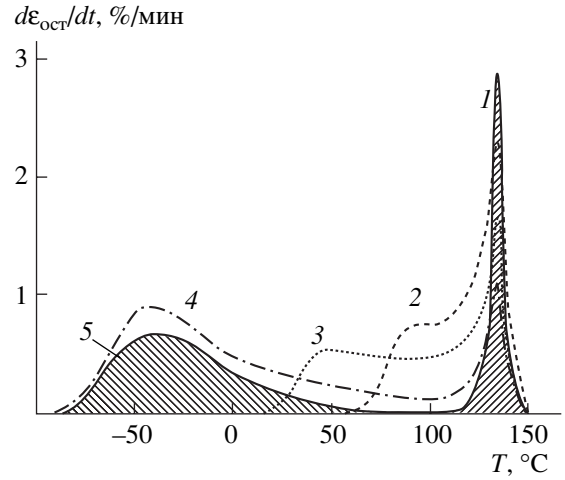


Рис. 2. Кривые ТСВ для стеклообразного эпоксиаминного сетчатого полимера (ЭАСП), деформированного при разных $T_{деф}$ [29]: *1* – $T_{деф} = 150°C > T_c = 140°C$, образец охлаждали после деформации при постоянной длине до $T_{комн}$, $\varepsilon_{ост} = 4\%$; *2* – $T_{деф} = 60°C$, $\varepsilon_{ост} = 11\%$; *3* – $T_{деф} = 20°C$, $\varepsilon_{ост} = 9\%$; *4* – $T_{деф} = –85°C$, $\varepsilon_{ост} = 12\%$; *5* – $T_{деф} = –85°C$, $\varepsilon_{ост} = 4.5\%$.

Вернемся к вопросу о молекулярной подвижности в цепях, ответственной за макроскопическое пластическое течение стеклообразного полимера. Важная роль макромолекулярных движений в деформации таких объектов подчеркивается во многих работах [23, 50, 66]. Однако как было отмечено выше, локальные движения δ-, γ- и β-типов сами по себе не способны обеспечить значительный массоперенос при деформации. Более того, измерения термостимулированного возврата (**ТСВ**) остаточной деформации $\varepsilon_{ост}$ в ряде стеклообразных полимеров [25–29] показали, что накопление остаточной деформации при нагружении не чувствительно к цепным движениям γ- и β-типов. Это хорошо видно на рис. 2 [27, 28]. Деформированные при разных $T_{деф}$ образцы ведут себя при ТСВ похоже, независимо от того, где находится $T_{деф}$ – выше или ниже T_β или T_γ. В данном случае $T_{деф} = –85°C < T_\beta = \approx –70°C$. При малых $\varepsilon_{ост}$ (рис. 2, кривая *5*) ТСВ наблюдается только при $T < T_c$. В области расстекловывания образца ($T_c = 140°C$) возврат полностью отсутствует.

Принято считать, что способность полимерных стекол к пластической деформации исчерпы-

вается при T_β, ниже которой молекулярные движения скелета невозможны [23, 50]. Смещение фрагментов скелета – необходимое условие пластического массопереноса, и лишь β-движения способны, по мнению многих исследователей, участвовать в массопереносе, поскольку они являются самым низкотемпературным видом движений, включающим в себя изгибы цепи. Однако экспериментальные результаты (рис. 2 [27, 28]) показывают, что это не так. Пластическая деформация продолжает развиваться при температурах ниже T_β и T_γ, и термостимулированный возврат $\varepsilon_{ост}$, обратный по отношению к пластическому течению массоперенос, также идет при $T < T_\gamma < T_\beta$. Перенос массы при нагружении не "чувствует", есть ли в цепях переходы γ- или β-типа. Накопление и возврат $\varepsilon_{ост}$, макроскопический маркер протекания неупругого деформационного процесса в стекле, продолжается ниже температур этих релаксационных переходов.

ТСВ протекает в отсутствие внешней деформирующей силы и как бы не "помнит", по какому механизму $\varepsilon_{ост}$ возникла в исследуемом образце. При возврате $\varepsilon_{ост}$ энергия активации движений γ- или β-типа оказывается точно такой же, как и в недеформированном образце [67]. Новые виды молекулярных движений при возврате не появляются, и это значит, что цепные γ- или β-движения не чувствительны к механическому состоянию образца.

Такую картину деформации и термостимулированной релаксации $\varepsilon_{ост}$ в стеклообразных полимерах можно интерпретировать следующим образом. В материале возникает ситуация, когда "деформирующие" типы движений включаются в процесс массопереноса только при действии внешней силы, т.е. пластическое течение сильно активировано механически. Эти "деформирующие" движения безразличны к наличию или отсутствию в стекле броуновского движения γ- или β-типа. Несомненно, такие "деформирующие" движения связаны с возникающими в стекле СТ. Однако снятие деформирующего напряжения выключает из игры "деформирующие" молекулярные движения, которые становятся невозможными без механической активации. При термостимулированном возврате СТ отжигаются, т.е. возвращаются к исходной локальной структуре тогда, когда достигнутый при нагревании уровень тепловой энергии kT позволяет преодолеть барьер возврата данного СТ в "недеформированное" состояние. Нужны ли для такого процесса броуновские движения скелета? Этот вопрос остается пока открытым. Вполне возможно, что при нагревании деформированного стекла идут параллельно два независимых процесса – отжиг СТ и размораживание соответствующих броуновских движений цепи. Отжиг накопленных образцом СТ, по-видимому, не нуждается в цепных броуновских движениях, во всяком случае, эксперимент отчетливо указывает на это [25–29, 68]. Однако изучение ТСВ в ЖК-стеклах ароматических сополиэфиров [49] показало, что β-движения участвуют в возврате $\varepsilon_{ост}$, и степень такого участия зависит от количества $\varepsilon_{ост}$, накопленной в образце.

Образование СТ при деформировании всегда связано с перестройками локальной структуры материала. Новая атомная конфигурация в СТ обязательно ведет к изменению структуры матрицы, окружающей эту СТ. Возникшая СТ "организует" вокруг себя новую атомную конфигурацию, степень возмущения которой зависит от $\varepsilon_{ост}^{лок}$, количества деформации, накопленной в данной СТ. Следовательно, релаксация СТ обязательно требует преодоления барьера возврата, высота которого также обусловлена величиной $\varepsilon_{ост}^{лок}$: чем выше $\varepsilon_{ост}^{лок}$, тем выше барьер. Это связано с ростом возмущения окружающей СТ структуры стекла при возрастании $\varepsilon_{лок}^{i}$. Эксперименты (ДСК, ТСВ) показывают, что распределение барьеров возврата ΔE по высоте очень широкое [28, 29]. На рис. 3 приведена активационная схема возникновения и отжига СТ в деформированном стеклообразном полимере [28, 32].

Завершая этот раздел, можно сказать, что пока остается неясным, как специфическая молекулярная подвижность цепей участвует в деформации при нагружении и отжиге $\varepsilon_{ост}$ при ТСВ. Однако совершенно ясно, что "деформирующая" молекулярная подвижность не связана с движениями протяженных сегментов цепей.

2.2. Накопление неупругой деформации и конформационные превращения в цепных структурах

Цепи в клубках полимера меняют свои конформации по ходу деформирования образца. За

счет этого происходит изменение формы клубков, которое идет не с начала деформирования, а по мере накопления макродеформаций $\varepsilon_{деф}$ в материале. Вопрос о том, при каких величинах $\varepsilon_{деф}$ начинаются изменения конформационного состава клубков, всегда стоял перед исследователями.

Изучение деформации частично кристаллических полимеров с мягкой аморфной фазой при $T_{деф} = T_{комн} > T_c$ [69], ПЭ в первую очередь, показало, что процесс начинается с разворачивания цепей в каучукоподобной аморфной фазе. Кристаллиты включаются в него при достижении макроскопического предела текучести и затем контролируют общую кинетику пластичности. В частично кристаллических полимерах со стеклообразной аморфной фазой, например ПЭТФ, при $T_{комн}$ процесс протекает иначе. Пластичность начинается с деформации аморфной фазы, однако идет через зарождение и накопление СТ, а не за счет разворачивания цепей. Не ясно пока, когда в процесс включаются кристаллиты. Некоторые результаты [49] указывают на то, что кристаллиты ПЭТФ при $T_{деф} = T_{комн}$ начинают деформироваться заметно позже достижения образцом макроскопического предела текучести. Такая же ситуация возникает и в частично кристаллических ароматических сополиэфирах со стеклообразной аморфной фазой [49].

Общая картина возникновения конформационных превращений в цепях стеклообразных полимеров сейчас достаточно ясна. В работе [70] изучали распределение торсионных углов в скелете ПК при деформировании ($T_{комн}$, одноосное сжатие) с помощью метода ЯМР. Оказалось, что распределение по торсионным углам не меняется до макроскопической деформации образца $\varepsilon_{деф} \approx 68\%$, т.е. далеко за макроскопическим пределом текучести ($\varepsilon_y \approx 10\%$). При меньших $\varepsilon_{деф}$ идет лишь перераспределение конформеров вдоль цепи при постоянном общем конформационном составе клубка, как было предсказано М.В. Волькенштейном.

Переход ПК в стационарное пластическое течение происходит при $\varepsilon_{деф} \approx 30$–$35\%$ [28, 29]. Это значит, что конформационные превращения в цепях практически не участвуют в зарождении СТ. Подобная ситуация наблюдается и для других стеклообразных полимеров [25–29, 48, 49].

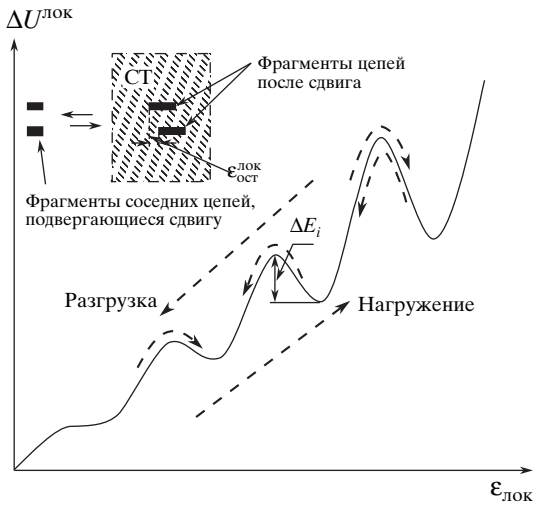


Рис. 3. Активационная схема СТ, существующих в неупруго деформированном полимерном стекле [28, 32]. $\Delta U^{лок}$ – энергия образования СТ, ΔE_i – высота барьера возврата для $СТ_i$, заштрихованная область – матрица с возмущенной структурой.

Проведенное недавно моделирование пластической деформации стеклообразной системы, построенной из цепей $–CH_2–$ [71, 72], привело к интересным результатам. Оказалось, что при деформировании сильно меняется подвижность цепного скелета, но его конформационный состав остается неизменным вплоть до $\varepsilon_{деф} \approx 50\%$. Некоторые результаты этой работы приведены на рис. 4 и свидетельствуют о том, что конформационные перестройки в цепях при невысоких $\varepsilon_{деф}$ не являются главенствующими.

Изучение термодинамики пластичности полужестких полимерных стекол (полностью ароматических сополиэфиров [49]) показало, что повышенная жесткость цепей и отсутствие крупномасштабных конформационных перестроек при деформации не увеличивают пластическое сопротивление этих материалов вплоть до $\varepsilon_{деф} \approx$ $\approx 60\%$ (сжатие, $T_{комн}$), т.е. в выбранных условиях деформирования ни жесткость цепи, ни затрудненность конформационных перестроек не мешают зарождению СТ и их развитию.

Конечно, кинетика разворачивания цепей и сопротивление сетки зацеплений деформационным процессам в цепных стеклах могут изменить картину пластичности материала при больших деформациях. Во всяком случае, лимитирующая стадия процесса – другая. Сегодня кинетика и тер-

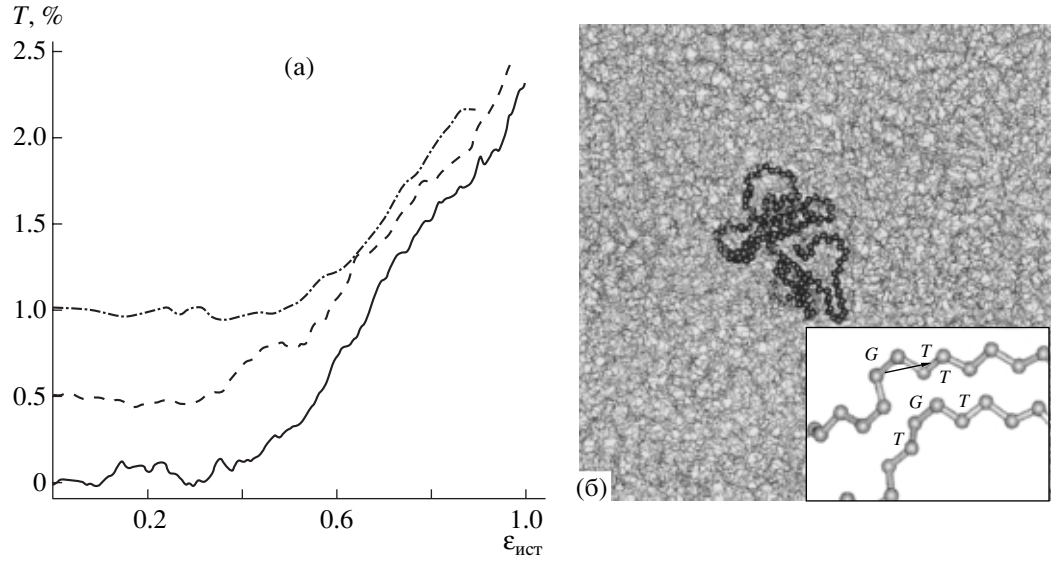


Рис. 4. Появление *транс*-конформеров в стеклообразном ПЭ в ходе деформирования при разных скоростях нагружения (а) и их перераспределение в цепи при деформации $\varepsilon_{деф} < 0.5$ (б). Одна цепь в расчетной ячейке выделена [71]. $T_{деф}$ = 100 K, $\varepsilon_{ист}$ – логарифмическая деформация по Генки, *G* и *T* – *гош*- и *транс*-конформеры [72].

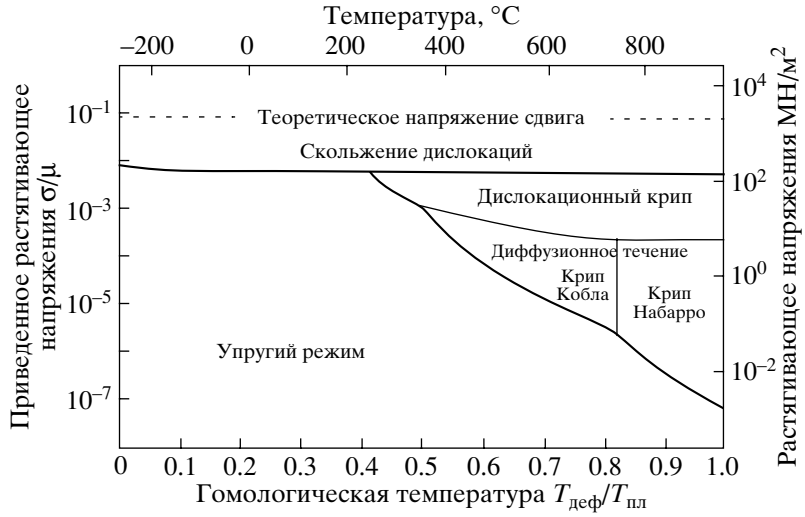


Рис. 5. Карта механизмов пластической деформации для поликристаллического серебра ($d\varepsilon/dt = 10^{-2}$ с$^{-1}$) [73].

модинамика полимерных стекол при больших деформациях изучены мало. Это не позволяет пока представить в полной мере их механизм. Однако ясно, что разворачивание цепей на начальных этапах нагружения не является стадией, контролирующей кинетику пластичности.

2.3. Низко- и высокотемпературные процессы пластичности твердых тел

Ashby сформулировал схему анализа пластичности кристаллов, введя представление о картах механизмов деформации [73, 74]. На рис. 5 такая карта показана для поликристаллического серебра при разных условиях деформирования ($T_{деф}$, $\sigma_{деф}$) [73]. Координатами являются приведенное растягивающее напряжение $\sigma_{деф}$, нормированное на модуль сдвига μ, и гомологическая температура деформации $T_{деф}/T_{пл}$. Все пространство карты подразделяется на области с четкими границами. Внутри каждой области (точнее в ее центре) доминирует один механизм пластичности (рассматривается стационарное пластическое течение).

На границе области два механизма вносят одинаковый вклад в общий процесс.

При низком уровне действующих напряжений материал дает только упругий отклик, при самом высоком уровне, близком к теоретической сдвиговой прочности кристалла, течение возможно лишь путем дислокационного скольжения при всех $T_{деф}$. При $T_{деф} > 0.4–0.5\ T_{пл}$ и относительно высоких напряжениях течение идет по механизму дислокационного крипа, и в уравнении для пластичности появляется коэффициент диффузии. Диффузионные процессы становятся возможными потому, что тепловая энергия kT оказывается достаточной для переползания дислокаций, т.е. перехода скольжения в другую плоскость кристалла. Это всегда сопровождается рождением вакансий, которые способны диффундировать по решетке. За счет миграции вакансий в кристаллах возникает диффузионный массоперенос.

Перенос массы через переползание дислокаций означает появление в твердом теле диффузионных, жидкоподобных транспортных процессов. Следует отметить, что скольжение дислокаций по плоскостям кристалла не исчезает при диффузионном крипе. Просто в кристаллах появляется дополнительный процесс переползания дислокаций, и именно он, как самый трудный и медленный, контролирует общую скорость пластического течения материала. Однако наибольшее количество пластической деформации все-таки накапливается в материале путем скольжения дислокаций.

При еще более высоких температурах $T_{деф} \geq \geq 0.7–0.8\ T_{пл}$ пластичность кристаллических металлов идет по механизму диффузии атомов и вакансий. Диффузионный массоперенос становится возможен из-за высоких kT и ведет к ньютоновскому вязкостному течению [73, 74]. Приложенное напряжение вызывает диффузионный поток атомов вещества к растянутой поверхности образца (там химический потенциал атомов меньше). В поликристаллических образцах диффузия наиболее интенсивно идет у острых углов зерен поликристалла. Кинетика диффузионного течения описывается уравнением Эйринга, в основе которого лежат независимые, некооперативные элементарные диффузионные события [53].

В работе [73] рассмотрены десятки кристаллов металлов и оксидов металлов, деформационные карты для которых во многом схожи. В итоге возникает довольно общая картина: при $T_{деф} \leq 0.4T_{пл}$ в кристаллических материалах существует только дислокационная пластичность. При $T_{деф} \geq 0.7–0.8\ T_{пл}$ течение определяет диффузионный механизм массопереноса. При промежуточных температурах совместно действуют механизмы дислокационного скольжения и диффузионного движения вакансий, возникающих в результате смены дислокациями плоскостей скольжения. Другими словами, в зависимости от $T_{деф}$ в кристаллах доминируют два типа деформационных процессов – твердотельный (дислокационный) и жидкоподобный (диффузионный, вязкостный).

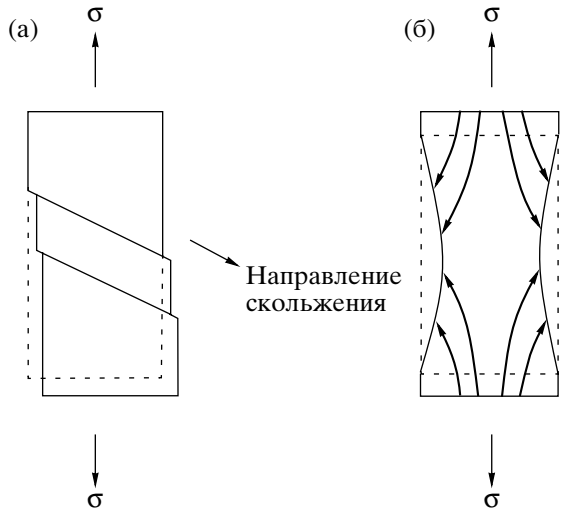


Рис. 6. Гетерогенная (а) и гомогенная (б) моды макроскопической деформации твердого материала в режиме одноосного растяжения [52]: линиями в гетерогенной моде течения обозначены полосы сдвига (полосы Чернова–Людерса), в которых концентрируется наибольшая доля всей пластической деформации образца; стрелками в гомогенной моде течения показаны направления диффузии атомов (молекулярных групп) в образце; в противоположном направлении диффундируют вакансии.

Твердотельный механизм приводит, как правило, к макроскопически гетерогенному характеру течения, при котором деформация локализуется в узких областях материала (полосы Чернова–Людерса [75]), а большая часть образца не вовлекается в деформацию (при не слишком больших $\varepsilon_{деф}$). При высоких $T_{деф}$ материал течет макроскопически гомогенно. Схематически эти две разные моды пластичности кристаллов показаны на рис. 6 [52].

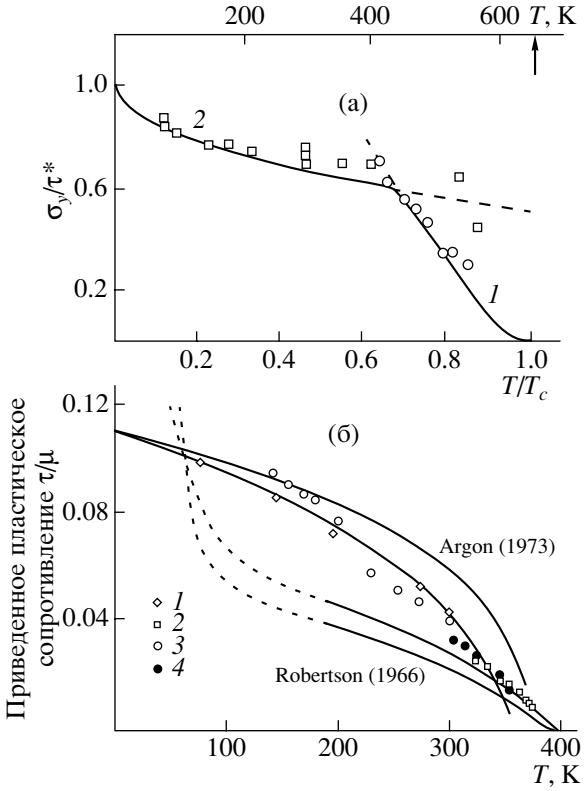


Рис. 7. Сравнение теоретических моделей Аргона [20] и Робертсона [19] с экспериментом для металлических (а) и полимерных стекол (б) [60]: а – металлические стекла $Pd_{80}Si_{20}$ (*1*) и $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$ (*2*), τ^* – порог пластического сопротивления материала, σ_y – предел текучести; б – приведенное сдвиговое пластическое сопротивление τ/μ (μ – модуль сдвига) для ПС (*1* (Argon), *2* (Robertson)) и ПММА (*3* (Argon), *4* (Robertson)); точки – экспериментальные данные, кривые – предсказания моделей.

В работе [76] была предпринята попытка построить деформационные карты для металлических стекол. Для них нет такого обширного объема экспериментальных данных, как для кристаллов, однако имеющиеся результаты отчетливо показывают, что картина в стеклах и кристаллах во многом сходна. При $T_{деф} \le 0.5$–$0.7\ T_c$ пластичность идет по твердотельному механизму, и для метглассов характерна гетерогенная мода течения, например образование полос сдвига. При повышенных $T_{деф}$ деформация развивается гомогенно и идет по диффузионному механизму, поэтому не удивительно, что жидкоподобная высокотемпературная деформация метглассов неплохо описывается диффузионным уравнением Эйринга (в работе [77] дан обзор моделей, в основе которых лежат различные модификации уравнения Эйринга). Однако следует отметить, что такое описание формально; получаемые в этом анализе параметры являются эффективными. Низкотемпературная мода не может быть описана диффузионной моделью, что и наблюдается в действительности.

Пока отсутствуют попытки построения деформационных карт для пластичности органических материалов, полимерных в том числе, однако во всех полимерных стеклах при нагружении отчетливо проявляются две моды деформации – гетерогенная низкотемпературная и гомогенная высокотемпературная. Граница между ними находится также вблизи $T_{деф}/T_c \approx 0.7$–0.8 [50]. Для многих стеклообразных полимеров в условиях $T_{деф} = T_{комн}$ пластичность протекает ниже критической температурной границы 0.7–0.8 T_c. Это значит, что гетерогенная мода деформации – вполне ожидаемое явление. На рис. 7 приведены примеры, показывающие существование двух разных мод пластичности в металлических и полимерных стеклах [60].

Низкотемпературная мода деформации – характерный твердотельный процесс пластичности. При ее описании нельзя обойтись без учета кооперативности участвующих в массопереносе перегруппировок. В настоящее время нет полной теоретической модели для процессов твердотельной низкотемпературной деформации в стеклообразных материалах. В работах [78, 79] предложена модель развития деформационного фронта в рамках теории о растущей сдвиговой трещине. Модель совпадает со многими экспериментальными результатами.

2.4. Общность макроскопических проявлений пластичности в твердых телах

Твердые тела различного химического строения, кристаллические и аморфные, демонстрируют много качественно подобных черт в макроскопическом механическом поведении. К общим в низкотемпературной деформации твердых материалов относятся следующие явления.

1. Подобие формы и характера диаграмм σ–ε.

2. Существование зуба текучести.

3. Деформационное размягчение (спад напряжения после достижения макроскопического максимума ε_y диаграммы σ–ε).

4. Неоднородность, локализация деформации в узких зонах (полосах) сдвига.

5. Эффект Баушингера.

6. Переходные явления при скачкообразном изменении скоростей нагружения (разгрузки).

На рис. 8 схематически показаны все перечисленные явления и эффекты.

Локализация деформации характерна также для геологических процессов, происходящих в земной коре. На рис. 8е видно, что экваториальные сдвиги между Южной Америкой и Африкой в самом узком месте Атлантического океана достигают более тысячи километров [80]. Из приведенных примеров становится очевидным, что локализация деформации в любом твердом теле есть путь, в котором тело стремится участвовать в изменении своей формы и размеров с минимальными энергетическими затратами, сводя к минимуму объем материала, возмущенный деформационной перестройкой структуры.

Следует заметить, что сегодня все упомянутые выше явления хорошо поняты и описаны количественно только для кристаллов. Кратко рассмотрим существующие физические объяснения для каждого из этих явлений.

Подобие диаграмм σ–ε для твердых тел любой природы и структуры (рис. 8а). Диаграммы σ–ε для большинства твердых тел подобны не только по форме. На каждой из стадий диаграммы в деформируемом теле возникают похожие структурные перестройки. Так, начальная стадия деформирования отражает упругий отклик тела без изменения симметрии в расположении атомов (молекул). Упругая деформация аффинна и происходит при малых напряжениях. Смещения атомов малы, и материал сохраняет устойчивость.

При увеличении напряжения и деформации в материале начинаются структурные изменения, связанные с неупругостью (запаздывающей упругостью). Они готовят материал к макроскопическому пластическому течению. Затем наступает такое течение через проявление механической нестабильности (зуб текучести, шейка или полосы Чернова–Людерса), которое переходит в стационарное течение. Последующие стадии деформации связаны с упрочнением материала, когда его сопротивление изменению формы повышается за счет изменений структуры. Все эти процессы наблюдаются при нагружении любого твердого тела.

Конечно, для тел различной природы механизмы и количественные характеристики каждого из упомянутых процессов, характер атомных смещений разные (ковалентная связность атомов в цепь допускает в гибкоцепных полимерах кроме упругого лишь поворотный, конформационный тип смещений). Структурные перестройки в твердых материалах, определяющие форму диаграмм σ–ε, идут всегда. Выявление вида и характера этих перестроек позволяет посмотреть на механический отклик любых твердых тел с единой точки зрения.

Зуб текучести и деформационное размягчение (рис. 8а). Явление включает в себя два разных эффекта, а именно превышение действующего на образец напряжения $\sigma_{макс}$ (напряжения в максимуме зуба) – уровня, достаточного для стационарного пластического течения $\sigma_{теч}$, и падение напряжения после достижения $\sigma_{макс}$ в условиях продолжающегося роста деформации $\varepsilon_{деф}$. Последнее явление принято называть деформационным размягчением. Для кристаллов этот феномен можно объяснить в рамках разных механизмов, однако все объяснения базируются на дислокационной концепции развития пластичности и не требуют изменения структуры (симметрии) решетки. Здесь мы рассмотрим один из дислокационных механизмов [81], преимуществом которого является возможность его обобщения на стеклообразные полимеры.

Пластическая деформация $\varepsilon_{пл}$ накапливается в кристаллах в основном за счет скольжения дислокаций. Если в образце имеется N дислокаций, и каждая из них скользит в среднем на расстояние $\bar{a}$, то в образце накопится деформация

$$\varepsilon_{пл} = \mathbf{b}N\bar{a} \quad (1)$$

($\mathbf{b}$ – вектор Бюргерса). Скорость пластической деформации при этом записывается как

$$\dot{\varepsilon}_{пл} = \mathbf{b}N\bar{u}, \quad (2)$$

где $\bar{u}$ – средняя скорость скольжения дислокации.

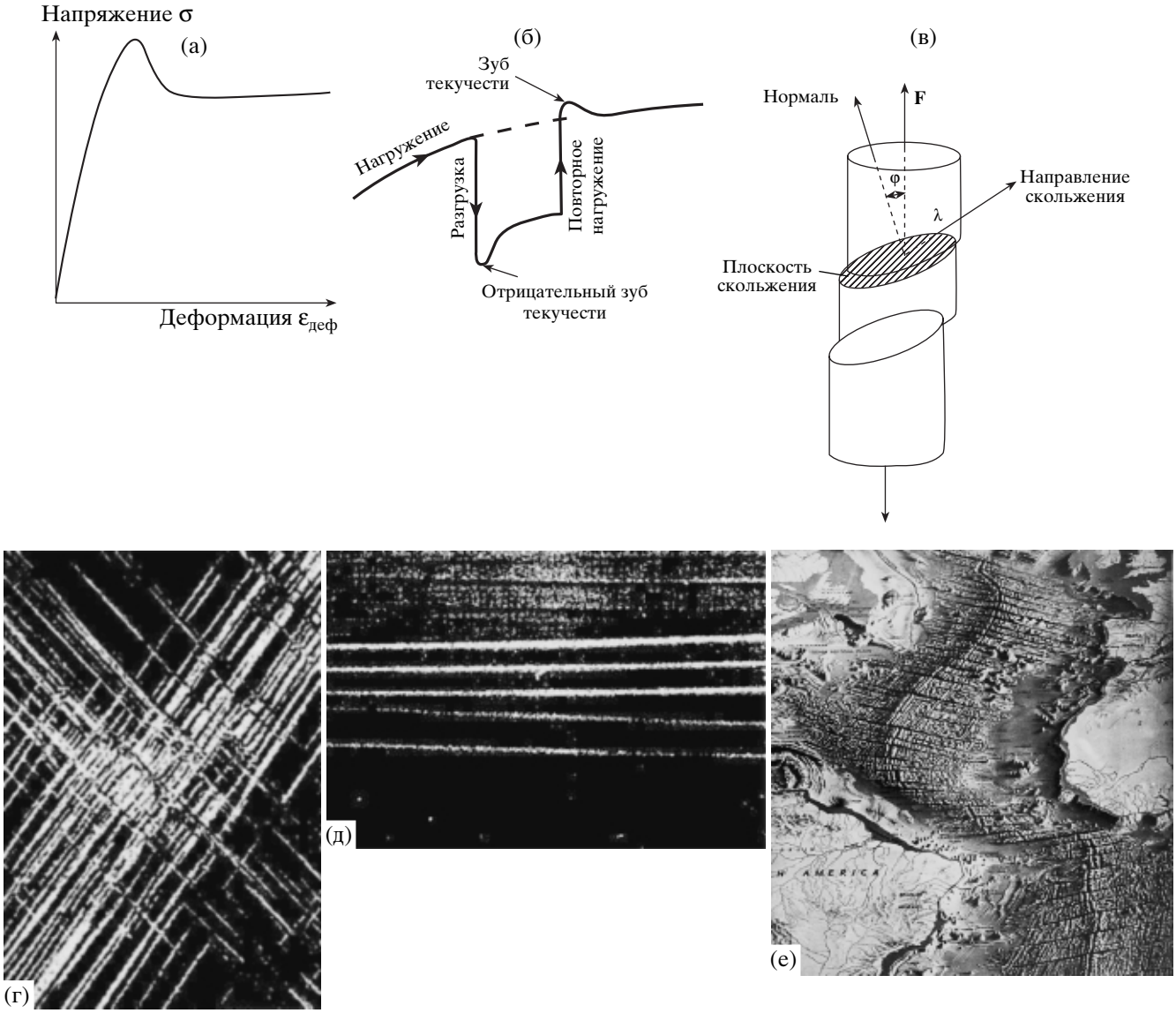


Рис. 8. Некоторые примеры макроскопических особенностей проявления пластических процессов в твердых телах: а – типичная диаграмма σ–ε; б – переходные эффекты [52]; в – скольжение по плоскостям монокристалла (*F* – сила) [52]; г, д – полосы сдвига в полимерном (ПС [50]) и металлическом стекле; е – полосы сдвига в среднеатлантическом хребте [78].

В выражении (2) величины N и $\bar{u}$ зависят от действующего напряжения σ, причем эксперимент показывает, что они возрастают с ростом σ [52]. Знание законов изменения N и $\bar{u}$ с увеличением σ позволяет предсказать форму кривой σ–ε на любой ее стадии. Каждому уровню напряжения соответствует определенная концентрация дислокаций, и каждой скорости деформации $\dot{\varepsilon}_{пл}$ соответствует своя скорость движения дислокаций.

Если кристалл до деформации содержит мало дислокаций (что обычно бывает в хорошо отожженных кристаллах), то при низком уровне действующих напряжений они не способны обеспечить требуемой деформации $\varepsilon_{пл}$. Поэтому для повышения $\varepsilon_{пл}$ и $\dot{\varepsilon}_{пл}$ должно увеличиться напряжение. При новом, более высоком уровне напряжений дислокации быстро размножаются и быстрее движутся. Напряжение перестает возрастать, когда скорость деформирования образца становится равной скорости приложения внеш-

ней силы (скорости перемещения зажимов испытательной машины). Это происходит в точке верхнего предела текучести σ_y, ε_y. Однако при таких напряжениях (выше $\sigma_{теч}$) размножение дислокаций, которые скользят, продолжается и макродеформация образца $\varepsilon_{пл}$ возрастает. Возникает избыточная по сравнению со стационарной концентрация дислокаций. Напряжение должно упасть, чтобы концентрация подвижных дислокаций приблизилась к величине, необходимой и достаточной для развития стационарного течения, а скорость их движения сравнялась бы со скоростью приложения внешней силы. Эти процессы в кристалле и приводят к падению напряжения от $\sigma_{макс}$ при росте $\varepsilon_{деф}$, т.е. к появлению деформационного размягчения [69, 75].

В этом простом объяснении возникновении зуба текучести и деформационного размягчения для нас важно, что зуб текучести есть чисто кинетическое явление. Для его появления не нужно никаких структурных перестроек в кристалле. Высота зуба (а значит и величина деформационного размягчения) зависит от концентрации подвижных дислокаций в образце до деформации и их способности размножаться и "разгоняться" при росте напряжения. Если начальная концентрация дислокаций мала, то зуб высокий (размножение идет быстро), а если велика, то зуб может не появиться совсем (размножение не нужно). Поэтому вид диаграмм σ–ε существенно зависит от термической предыстории образца: отжиг совершенствует кристалл, удаляет из него дислокации, и зуб текучести становится высоким. При закалке дефектность кристалла повышается и зуб текучести низкий.

Теперь поговорим о стеклах. Отчетливо выраженный зуб текучести может появляться во всех полимерных [82] и металлических стеклах [35, 60]. Высота его в стеклообразных полимерах, так же как и в кристаллах, зависит от термической предыстории [83]. В модели роста сдвиговой трещины [78, 79] описываются ситуации, приводящие к появлению или отсутствию зуба текучести. В работе [84] было показано, что зуб является характеристикой, внутренне присущей (intrinsic) стеклообразным полимерам. И наконец, спадающая правая ветвь зуба, как и в кристаллических металлах, всегда связана с появлением полос сдвига в образце. Чем выше зуб, тем легче деформация локализуется в зонах и полосах сдвига.

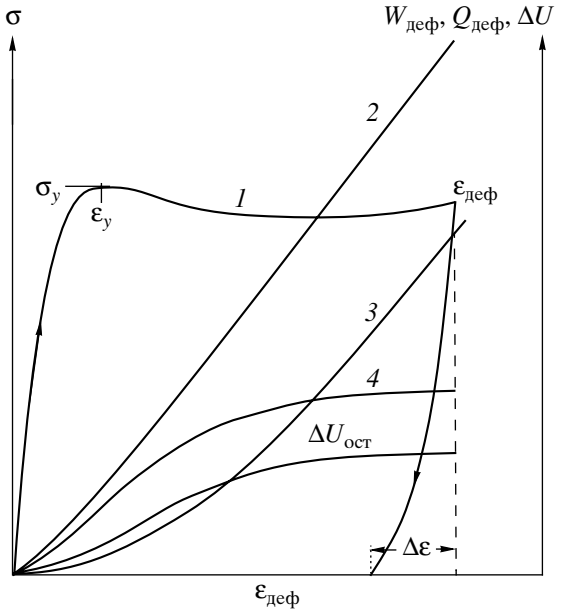


Рис. 9. Схема зависимостей напряжения σ (*1*), работы $W_{деф}$ (*2*), теплоты $Q_{деф}$ (*3*) и запасаемой образцом внутренней энергии $\Delta U_{деф}$ (*4*) от деформации $\varepsilon_{деф}$ стеклообразного полимера [29]. $\Delta U_{ост}$ – внутренняя энергия, запасенная образцом после его разгрузки. $\Delta\varepsilon$ – деформация, уходящая из образца при разгрузке. σ_y и ε_y – напряжение и деформация в пределе текучести.

Однако простое перенесение дислокационной картины возникновения зуба текучести с кристаллов на стекла невозможно. Дело в том, что в стеклах нет классических дислокаций, и дислокационные линии, даже если они и есть, не могут двигаться в аморфных твердых телах по плоскостям скольжения ввиду их отсутствия. Тем не менее параллели между механизмами возникновения зуба в кристаллах и стеклах, по нашему мнению, можно провести. Появление зуба в кристаллах фактически обусловлено превышением в ходе деформации текущей концентрации подвижных дислокаций $[D]_{тек}$ их стационарной концентрации, т.е. $[D]_{тек} > [D]_{стац}$. Поэтому, если стационарная концентрация носителей пластичности существует в стеклах, то концепцию пересыщения можно применить и к ним. Другими словами, для использования дислокационной аналогии в стеклах необходимо доказать, что они содержат носители деформации, и существует их стационарная концентрация.

Результаты по деформации стеклообразных органических полимеров позволяют ответить на оба эти вопроса [28, 85]. На рис. 9 показаны ти-

пичные кривые затрат внешней механической работы $W_{деф}$ на изменение формы и размеров образца, выделение тепла $Q_{деф}$ в материале при деформации и изменение внутренней энергии $\Delta U_{деф}$ образца. Вид кривой $\Delta U_{деф} = f(\varepsilon_{деф})$ позволяет понять многие важные черты процесса. Рост $\Delta U_{деф}$ при увеличении $\varepsilon_{деф}$ на ранних стадиях свидетельствует о накоплении в теле высокоэнергетических дефектов структуры, все время возникающих в ходе нагружения. При средних деформациях накопленная энергия выходит на постоянный уровень, что отражает стационарность процесса по энергии и концентрации ее носителей [25–29, 32]. Существование механической стационарности было продемонстрировано для полимерных стекол, например в работе [86].

Коснемся теперь возможности существования дискретных носителей пластической деформации в стеклах. К сожалению, пока никому не удалось наблюдать такие носители экспериментально, однако достаточно убедительный ответ на этот вопрос дает компьютерное моделирование.

В литературе существует множество работ по моделированию пластической деформации в стеклообразных материалах, однако проблемы зарождения и структуры носителей деформации в них касаются лишь немногие авторы [57, 58, 85]. Продемонстрируем некоторые результаты на примере работ [68, 85]. На рис. 10 показаны важные черты сдвиговой деформации компьютерного леннард-джонсового атомного двумерного стекла. Исходный "образец" (рис. 10а) содержит 539 сферических частиц двух размеров, взаимодействие между которыми определяется потенциалом Леннард–Джонса. Выбор атомного стекла для моделирования обусловлен тем, что цепное строение существенно затушевывает визуализацию перестроек структуры, ответственных за процесс [87]. Сосуществование в компьютерном образце частиц двух размеров не допускает кристаллизацию материала при всех условиях компьютерного эксперимента. Специальные опыты показали, что при $T_{деф}$ система находится в стеклообразном состоянии и плотно упакована.

Видно, что при возрастании внешней силы (сдвигового напряжения τ) система на макроскопическом уровне переходит от чисто упругого отклика к пластическому течению (рис. 10б). Рисунки 10в–10д демонстрируют перестройки атомной структуры по ходу деформирования. Сначала появляется область СТ-I, где концентрируется вся неупругая деформация сдвига, накопленная к этому моменту образцом, т.е. первый локализованный элементарный акт пластичности. Весь материал вне локальной области сдвига деформирован упруго, и координаты атомов немедленно возвращаются к исходным при разгрузке. Этого не происходит с новой возникшей областью СТ-I. Брутто-деформация образца достигает $\gamma \approx 0.025$, хотя в СТ-I она гораздо выше. При снятии с образца нагрузки координаты атомов в области СТ-I не возвращаются к исходным. Этому препятствуют барьеры возврата, возникшие из-за изменения атомной структуры в пространстве СТ-I и вблизи него. Другими словами, вся макроскопическая остаточная деформация образца сконцентрирована в геометрически малой локальной области стекла.

Дальнейшее макродеформирование приводит к появлению второй области локализованного сдвига СТ-II (рис. 10г), которая обладает теми же свойствами, что и первая. Интересно, что она возникает не за счет роста первой, а появляется в стороне от нее. Первая область при этом испытывает лишь небольшие изменения структуры. Общая деформация образца $\gamma \approx 0.05$.

Приведенные результаты показывают, что пластическая деформация накапливается в материале на начальной стадии деформирования путем возникновения независимых локализованных СТ, т.е. гетерогенно. Именно локализованные области концентрированной неупругой деформации представляют собой, по нашему мнению, "элементарные" дискретные носители пластичности в стекле. Анализ показал [60, 85], что эти СТ невелики по размеру, и затрагивают лишь 2–3 ближайшие координационные сферы. Именно в СТ и вблизи них концентрируется вся неупругая, избыточная энергия деформации (рис. 10в, 10г). Остальная часть образца содержит лишь упругую составляющую избыточной энергии, которая мгновенно исчезает при разгрузке образца (превращается в тепло).

Моделирование проводили на системе со сравнительно малым числом атомов и поэтому на рис. 10в, 10г видно рождение только двух (СТ-I и СТ-II) независимых локальных пластических событий, несущих $\varepsilon_{ну}^{лок}$, однако пока не видно огра-

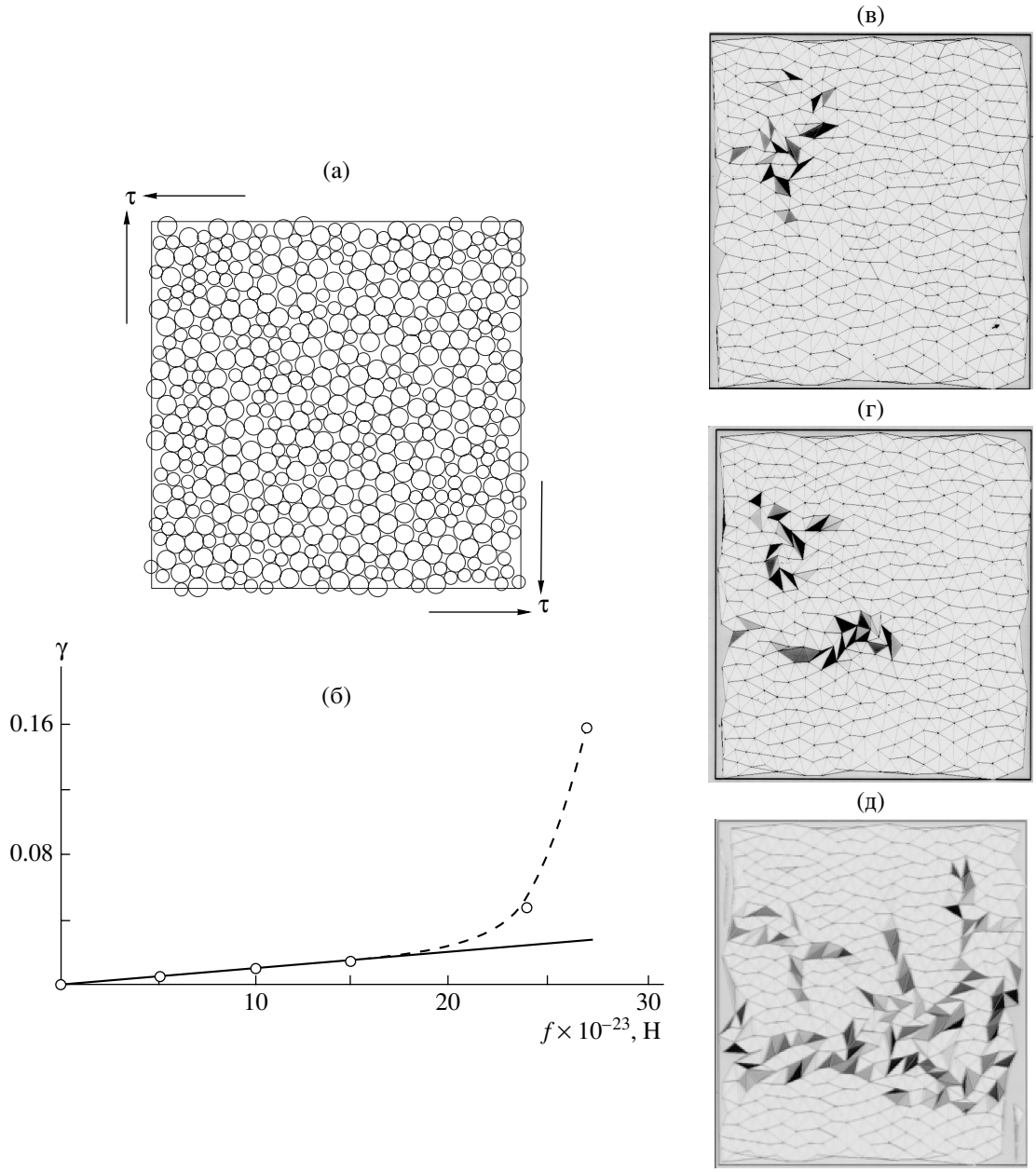


Рис. 10. Исходная модельная двухкомпонентная стеклообразная система для компьютерного моделирования деформации [68, 85] (а); компьютерная диаграмма сила f – деформация сдвига γ (б); перестройка структуры компьютерного стекла по ходу деформирования: появление СТ-I (в); СТ-I и СТ-II (г); СТ-III (д). Точки – центры атомов, треугольники – результат разбиения Делоне; по изменению площадей треугольников Делоне определяли локальную деформацию γ: $\gamma = 1.0$ (черные треугольники), 0.5 (темно-серые), 0.3 (светло-серые) и <0.02 (белые), τ – напряжение сдвигв.

ничений, которые не позволили бы в дальнейшем наблюдать появление большего числа дискретных СТ на системе с большим числом атомов.

Анализ приведенных данных показал, что в СТ-I и СТ-II не возникает дилатация, однако во многих случаях она имеет место [88–90]. Этот вопрос для стеклообразных тел требует более подробного изучения.

Итак, моделирование начальных стадий пластической деформации простого органического стекла показало, что деформация идет через возникновение локализованных СТ, каждая из которых несет в себе $\varepsilon_{ну}^{лок}$ и избыточную внутреннюю энергию $\Delta U_{ну}^{лок}$. Процесс зарождения носителей пластичности является основным, самым кинети-

чески трудным в общем механизме пластичности стекол. Эта схема деформации полностью соответствует имеющимся экспериментальным данным [25–29, 50].

Существование физических носителей пластической деформации в стеклах позволяет представить появление зуба текучести в них в рамках дислокационноподобной схемы. Совершенно естественно считать, что текущая концентрация $[CT]_{тек}$ в стекле при некоторых условиях деформирования может превысить стационарную $[CT]_{стац}$ за счет высокой скорости рождения и слияния носителей при высоких напряжениях. В ходе нагружения $[CT]_{тек}$ должна снизиться до $[CT]_{стац}$. Это, как и в кристаллах, должно приводить к спаду напряжения при растущей макродеформации, т.е. к деформационному размягчению.

Рассмотрим теперь последнюю стадию пластической деформации компьютерного стекла (рис. 10д). В кристалле дислокации движутся по решетке, завершая свой путь на его поверхности, что и дает картину полос сдвига (полосы Чернова–Людерса [91]. Полосы сдвига – это пересечение поверхности кристалла с плоскостями скольжения, дошедшими до его поверхности. Вблизи поверхности возникает скопление дислокаций. Скольжение в стекле невозможно ввиду разупорядоченности его структуры, однако полосы сдвига, очень похожие на таковые в кристаллах, появляются и в стеклах, полимерных и металлических [60, 82] (рис. 8г, д). Для объяснения этого явления нами был предложен другой, отличный от кристаллов механизм "движения" СТ (точнее, перемещения границы СТ) в стекле [25–29].

Рост макроскопической $\varepsilon_{деф}$ в стеклах может происходить только за счет увеличения концентрации СТ до перехода процесса в стационарный режим. Каждая СТ несет в себе локальную, обычно небольшую неупругую сдвиговую деформацию $\varepsilon_{ну}^{лок}$, и для накопления в образце значительных макродеформаций $\varepsilon_{деф}$ он должен иметь достаточную концентрацию СТ. Рост запасенной $\Delta U_{деф}$ в экспериментах по термодинамике пластичности стеклообразных полимеров подтверждает такое развитие процесса [25–29].

Существующим в деформированном стекле СТ термодинамически выгодно укрупняться, и когда при большой концентрации СТ в блоке материала расстояние между ними становится малым, каждое зарождение новой СТ приводит к слиянию нескольких (двух или более) уже существующих СТ. Это ведет к росту размера СТ, еще более значительным перестройкам атомной (молекулярной) структуры стекла, повышению $\varepsilon_{ну}^{лок}$ в укрупненной СТ и как следствие – к увеличению барьеров возврата СТ. Кроме слияния, возможно, существует и перемещение зоны по механизму роста сдвиговой трещины [78, 79].

Процесс слияния СТ происходит до тех пор, пока "граница" новой, возникшей после нескольких актов слияния СТ-III не пересечется с поверхностью образца, на которой и появляется полоса сдвига. Такое слияние видно из моделирования (рис. 10д): слившиеся СТ как бы перкалируют через образец, доходя до его границ. По сути дела предложенный процесс представляет собой рост СТ и их гибель (частичную) при выходе границы укрупнившейся СТ на поверхность образца. Общая деформация образца достигает $\gamma \approx 0.12$ (рис. 10д).

Такое слияние вновь рождающихся СТ с уже существующими в образце приводит к появлению локализованной и достаточно крупномасштабной деформационной структуры, а следовательно – к существенным атомным перестройкам в стеклообразной "матрице" вокруг "большой" СТ. Такие перестройки уже не могут удовлетворяться за счет только упругих смещений в макромолекулах (растяжение связей, раскрытие валентных углов и упругое изменение торсионных углов цепи). Крупномасштабная перестройка структуры цепей вблизи СТ требует теперь значительных смещений цепных фрагментов, которые могут произойти только с включением конформационного механизма изменения размеров цепей. Возможная схема такого процесса показана на рис. 11, где видно, как возникают новые, более растянутые конформеры во фрагментах цепей при слиянии СТ. Образовавшиеся СТ-I (б) и СТ-II (в) сливаются, если следующая СТ-III (д) появляется вблизи двух первых. В результате слияния возникает "большая" СТ-III (зона сдвига). Полимерные клубки или их части в объединенной СТ не могут подстроиться к возникшему инкременту $\Delta\varepsilon_{ну}^{лок}$ упруго. Подстройка (аккомодация $\Delta\varepsilon_{ну}^{лок}$) требует удлинения клубков

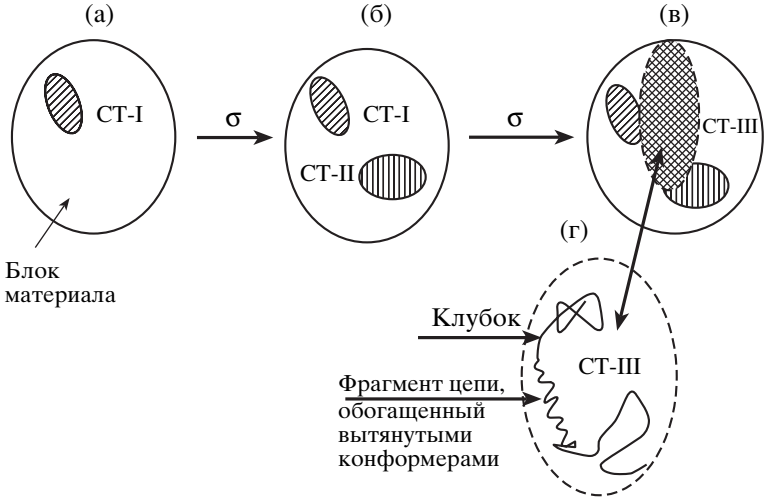


Рис. 11. Схема процесса слияния (объединения) СТ при деформации стеклообразного полимера. Пояснения в тексте.

за счет возникновения новых, вытянутых конформеров (г). Выход края зоны на поверхность образца проявляется в виде полосы сдвига.

Подчеркнем, что инкремент $\varepsilon_{ну}^{лок}$, а значит и инкремент $\varepsilon_{деф}$, появляется в образце лишь при рождении новых СТ. Общая $\varepsilon_{ну}$ образца является суммой $\varepsilon_{ну}^{лок}$. Слияние, по-видимому, не вносит дополнительного $\Delta\varepsilon_{ну}^{лок}$, а лишь аккумулирует локальные инкременты, накопленные до слияния, т.е. при рождении СТ-I и СТ-II. Следовательно, конформационная стадия деформации стеклообразного полимера не несет в себе дополнительного $\Delta\varepsilon_{ну}$. Слияние происходит легко, и кинетически лимитирующей стадией пластичности материала продолжает оставаться зарождение СТ. Стационарность общего пластического процесса наступает тогда, когда скорости гибели СТ и зарождения новых СТ сравниваются. Конечно, восстановление структуры (возврат) новой, увеличенной СТ более труден, чем для "малых" существующих до слияния СТ-I, СТ-II. Такие крупные СТ отжигаются лишь вблизи T_c при термостимулированном возврате $\varepsilon_{ост}$. Увеличение барьера возврата связано с ростом возмущения окружающей СТ структуры стекла вокруг "увеличенной" СТ.

Предложенная схема развития пластичности в стеклах не противоречит никаким известным сегодня экспериментальным результатам, но в отличие от всех существующих сейчас теоретических моделей объясняет и накопление $\Delta U_{деф}$ при деформации, и стационарность процесса по запасаемой энергии. К сожалению, имеющиеся в литературе теоретические модели игнорируют запасание $\Delta U_{деф}$ при нагружении стеклообразных полимеров.

Факт существования СТ на "доконформационной" стадии деформирования стеклообразных полимеров, т.е. при малых $\varepsilon_{деф}$, доказан экспериментально [62, 63]. На рис. 12 приведены кривые ТСВ деформированных образцов стеклообразного эпоксиаминного сетчатого полимера (**ЭАСП**) [25]. Отчетливо видно, что до появления конфор-

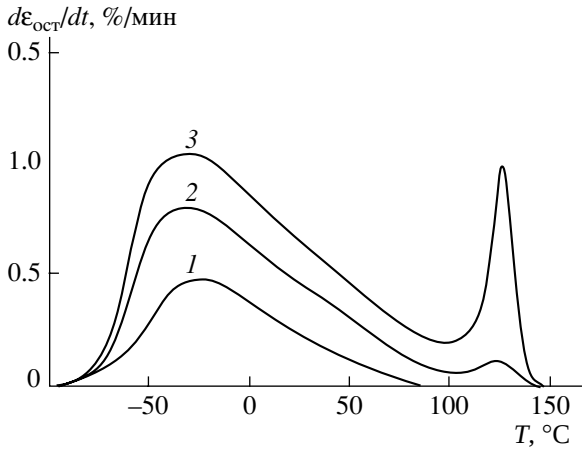


Рис. 12. Кривые ТСВ остаточной деформации для стеклообразного ЭАСП [29]. $\varepsilon_{ост}$ = 12 (*1*), 21 (*2*) и 25% (*3*). $T_{деф}$ = –85°C, T_c = 138°C.

мационного пика возврата при T_c в образце присутствует остаточная, неконформационная компонента деформации, возврат которой происходит ниже T_c даже при очень низких $T_{деф}$. Точно такую же картину мы обнаружили при деформации ПК, ПММА, ПС и других полимеров [25–29]. Было показано, что эта низкотемпературная компонента возврата ($\varepsilon_{ост}^{НТВ}$) связана с отжигом СТ, поскольку отжиг $\Delta U_{ну}$, запасаемой стеклом при деформировании, также обусловлен этим процессом.

Завершая настоящий раздел, подчеркнем, что введение представлений о существовании мелкомасштабных элементарных "шагов" неупругой деформации в стеклах, т.е. рождение СТ, позволяет объяснить, пока лишь качественно, важные деформационные особенности полимерных стекол. Картина охватывает весь процесс неупругого отклика полимерных стекол. По-видимому, она справедлива и для металлических стекол, хотя в них, конечно, отсутствует стадия конформационных перегруппировок, обязательная для макромолекулярных структур.

В рамках предложенной модели ясно видно место цепных конформационных перестроек в деформации стекол. Первая стадия деформации – зарождение носителей пластичности СТ, и здесь цепной характер материала еще не играет существенной роли, поскольку локальные перемещения цепных фрагментов малы. Эта стадия, одинаковая для любых стекол, цепных и не цепных, является самой трудной в общем деформационном процессе и контролирует скорость развития неупругости и пластичности в материале, во всяком случае до начала деформационного упрочнения. Накопление СТ – тоже неполимерный процесс, поскольку идет только через зарождение новых СТ. И лишь позже, когда на локальном уровне возникают более значительные перемещения цепных фрагментов, появляются новые локальные конформеры в цепях. Это – вторая стадия деформации. Однако в конформационных переходах не участвуют длинные сегменты цепей; конформационные превращения включают в себя, по-видимому, вращение вокруг одной-двух связей. Иначе трудно понять легкость, высокую скорость такого процесса. Эксперимент показывает [25–29, 32], что конформационные перестройки идут легко и не контролируют общую кинетику деформации, т.е. распутывание цепей – это подстройка их формы к неполимерному процессу зарождения и роста СТ, как было указано выше.

Приведенная картина справедлива, конечно, не для слишком больших $\varepsilon_{деф}$. При таких деформациях могут появиться другие процессы, способные контролировать кинетику процесса, однако мы ничего пока не знаем об этом.

Переходные явления и эффект Баушингера (рис. 8б). Переходные явления наблюдаются при быстром изменении скорости деформации в стадии стационарного течения. После таких "переключений" скорости на диаграммах σ–ε возникает прямой или обратный (отрицательный) зуб текучести и изменение величины $\sigma_{теч}$. Эти эффекты известны для кристаллов и стекол. Переходные явления в стеклообразных полимерах изучены в работах [84, 92, 93]. В кристаллах переходные процессы связаны с изменениями концентрации подвижных дислокаций в ходе нагружения или разгрузки с новой скоростью [52]. Механизм появления зуба текучести в этом случае точно такой же, как описан выше. Стационарные концентрация и скорость движения дислокаций при новой скорости нагружения (разгрузки) должны измениться по сравнению с начальными (первое нагружение), что и ведет к новому значению $\sigma_{теч}$. Зуб возникает потому, что концентрация подвижных дислокаций в образце становится больше (меньше) стационарной и потом подстраивается к новой $[D]_{стац}$.

Аналогичные процессы наблюдаются и в стеклах, где носителями пластической деформации являются СТ. После изменения скорости нагружения (разгрузки) материал стремится к новому значению $\sigma_{теч}$, соответствующему новой скорости зарождения и слияния СТ. Это изменение ведет к новой величине $[СТ]_{стац}$ и всегда обусловливает возникновение зуба. (Под [СТ] здесь понимается $\Sigma_i[\varepsilon_{ну}^{лок}]_i$.)

Эффект Баушингера, анизотропия деформационного упрочнения, проявляется в том, что если материал был нагружен в одном направлении и в нем прошла некоторая неупругая деформация, то деформирование в обратном направлении идет легче, при меньших напряжениях. Эффект существует и в кристаллах, и в стеклах, в том числе в полимерных [93]. В кристаллах он связан с особенностями скольжения дислокаций [94], а

именно с остановкой скользящих дислокаций препятствиями. При обратном деформировании дислокации движутся легче, поскольку препятствия не мешают их скольжению.

В стеклах носители деформации физически не движутся, однако движется граница СТ за счет их слияния и соответствующего расширения. Возможно, что при слиянии некоторые СТ как бы наталкиваются на препятствия, не позволяющие границам расширятся. Такие препятствия могут иметь технологическое или деформационное происхождение. Однако пока не удалось подтвердить такую картину экспериментально. Количественные данные по изучению эффекта Баушингера в полимерных стеклах практически отсутствуют и поэтому природу явления обсуждать рано.

Обнаруженный экспериментально в стеклообразном ПВХ сильный эффект Баушингера [93] авторы объясняют возникновением внутренних напряжений при прямом деформировании образца, которые снижают необходимое для течения в обратном направлении напряжение. Это объяснение, безусловно, правильное и для кристаллов, и для стекол, но для нас важны причины, приводящие к появлению внутренних напряжений, которые пока остаются неясными.

Локализация деформации в полосах сдвига. Одно из наиболее интересных явлений в низкотемпературной пластичности твердых тел – гетерогенное развитие деформации на макроскопическом масштабе образца. Пластическая деформация возникает в каком-то месте образца, и при дальнейшем нагружении накапливается в узких его зонах (рис. 8в, 8г). Макродеформация почти не накапливается вне зоны полос сдвига, хотя с ростом $\varepsilon_{деф}$ число видимых полос возрастает. Это явление типично для всех типов твердых тел и поэтому не зависит от упорядоченности структуры или цепного характера материала.

На рис. 8в, 8г даны примеры локализации деформации в узких полосах для полимерного и металлического стекол. В кристаллах появление полос связано с существованием плоскостей легкого скольжения. В стеклах полосы ярко выражены, несмотря на отсутствие атомных (молекулярных) плоскостей. Для стеклообразных полимеров полосы подробно описаны в работах [60, 82, 95], а для метглассов – в работах [42–44, 96]. Механическая теория зарождения и роста полос, возрастания скорости пластического течения в них по сравнению с материалом вне полосы развита, например, в работе [97].

Движение фронта полос сдвига в стеклообразных полимерах некоторые авторы считают свидетельством существования и движения дислокаций в стеклах [39, 50]. Отметим также, что выраженная локализация пластической деформации в полосах сдвига является очевидным свидетельством кооперативности пластичности при низких $T_{деф}$. Пластичность в полосе развивается так, что уже прошедшие деформационные перестройки структуры облегчают зарождение новых пластических перегруппировок вблизи существующих. Присутствующие в материале СТ как бы “притягивают” следующие акты деформации в зону своего влияния. Такая кооперативность связана не со структурой вещества, в частности его упорядоченностью, а обусловлена возникновением полей напряжений вокруг носителей деформации. Именно эти поля способствуют упомянутому выше “стягиванию” локальных деформаций в плоскую зону перед растущей СТ. Естественно, что локализация более ярко выражена при низких $T_{деф}$, поскольку высокие температуры уменьшают кооперативность процесса.

Природа локализации деформации в полосах понята и описана на количественном уровне только для кристаллов [81]. Эффект объяснен в терминах градиента плотности подвижных дислокаций. Скорость же таких дислокаций сильно зависит от локального напряжения на линии скольжения. Когда градиент плотности дислокаций достигает критического значения, локальное напряжение становится достаточно большим и допускает генерацию новых дислокаций (размножение) в этой области материала, что в свою очередь приводит к росту зоны пластичности со скоростью, заметно превышающей ее в других областях образца. Именно так возникает полоса Людерса–Чернова в кристаллах металлов. Таким образом, развитие неоднородного течения происходит за счет ускоренного развития начальных геометрических нерегулярностей в образце путем концентрации напряжения и ускоренного размножения дислокаций в узкой зоне [79]. Другими словами, за гетерогенное развитие деформации в кристаллах отвечают дислокации, меха-

низмы их размножения и поля напряжений перед растущим фронтом.

Качественно подобную картину можно представить и для стекол. Существование градиента концентрации СТ в образцах также должно приводить к росту локальных напряжений на линиях, ограничивающих СТ, и как следствие – к ускоренному зарождению новых СТ и их слиянию. Другими словами, гетерогенность в пластической деформации стекол также есть процесс ускоренного развития существующих в исходном образце геометрических неоднородностей.

В работе [36] рассмотрены поля напряжений, возникающие вблизи локальной зоны деформации в стеклах. Рассматривая движение этой зоны (полосы) сдвига как процесс, аналогичный движению дислокаций в кристаллах, автору удалось показать, что возникающие локальные поля микронапряжений повышают вероятность зарождения следующего микросдвига (СТ) в плоской зоне перед растущим фронтом полосы. Локальные поля как бы стремятся "стянуть" акты зарождения (т.е. роста полос по механизму нуклеации новых СТ) в одну узкую зону. "Стягивание" приводит к "плоскостному" на микро-, но не наноуровне типу развития гетерогенной деформации и в кристалле, и в стекле, т.е. к образованию полос сдвига.

Итак, представленная в разделе 2 кристаллоподобная картина развития некоторых специфических явлений в деформации стекол, по нашему мнению, является наиболее важной частью настоящей статьи. Такие соображения не высказывались ранее, поэтому мы решили подвести некоторый промежуточный итог предложенным здесь концепциям.

Все перечисленные проявления пластической деформации в стеклообразных полимерах, если их пытаться интерпретировать в рамках кристаллических, дислокационно-подобных аналогий, обусловлены существованием дискретных носителей пластической деформации и стационарного течения в обоих классах твердых тел. Эксперимент недвусмысленно показывает, что в полимерных стеклах развивается стационарное пластическое течение [86], существует стационарность по $\Delta U_{деф}$ и по концентрации СТ [29]. Если в стеклах есть такая стационарность, то легко представить ситуацию, когда определенные условия деформирования приведут к превышению текущей концентрации $[СТ]_{тек}$ над $[СТ]_{стац}$. Отсюда немедленно возникают физические причины для падения напряжения после $\sigma_{макс} = \sigma_y$ (верхний предел текучести) при росте $\varepsilon_{деф}$, т.е. деформационное размягчение и переходные явления. Поэтому, по нашему мнению, обращения к дислокационной картине для объяснения экспериментально наблюдаемого подобия в пластическом поведении стекол и кристаллов не является формальным приемом, а отражает физическую реальность. В работах [23, 98] показано, что в стеклообразных полимерах деформация на микроуровне развивается дискретными шагами, т.е. "переносится" не непрерывно. Такое развитие деформации также встраивается в дислокационную картину.

Завершая раздел об общности ряда макроскопических проявлений в пластической деформации кристаллических и стеклообразных твердых тел, целесообразно еще раз подчеркнуть некоторые важные моменты.

1. Количественное представление всех перечисленных выше специфических для пластичности явлений достигнуто пока лишь для кристаллов.

2. Зуб текучести и деформационное размягчение, переходные явления, локализация деформации в стеклах в принципе не описываются моделью ВВЭ и диффузионными представлениями о процессе, т.е. моделью Эйринга. Фактически существование всех этих явлений в стеклообразных полимерах несомненно свидетельствует о неадекватности модели ВВЭ.

3. Возможно, модель ВВЭ способна правильно отражать деформационный процесс при высоких $T_{деф}$, когда коллективный характер пластичности "размывается" высоким kT. Может оказаться также, что конформационные перестройки в цепях полимерного стекла станут стадией, контролирующей скорость процесса при $T_{деф}$, близких к T_c.

4. Деформационное упрочнение и возникающие при этом структурные перестройки в стекле способны изменить активационные параметры различных стадий пластического процесса, однако наши представления о механизмах пластичности полимеров при больших $\varepsilon_{деф}$ сегодня слишком скудны для решения этого вопроса. Эксперимент показывает [25–29], что в пластичности полимер-

ных стекол при высоких $T_{деф}$ и больших $\varepsilon_{деф}$ СТ все-таки принимают участие, поскольку они наблюдаются всегда, когда $T_{деф}$ хоть немного ниже T_c. Однако пока не ясно, остается ли зарождение СТ лимитирующей стадией при высоких $T_{деф}$.

Общность описанных в этом разделе макропроявлений пластичности в кристаллах и стеклах очевидна. Однако к переносу дислокационной картины с кристаллов на стекла следует относиться с осторожностью. Конкретные механизмы для каждого явления должны отличаться в обоих классов материалов. Тем не менее предлагаемый путь расширения некоторых черт пластических механизмов, действующих в кристаллах, на стеклообразные материалы может помочь созданию общей картины пластичности твердых тел разной структуры.

Накопление дислокаций приводит к существенным изменениям многих физических свойств кристаллов [91, 94]. Сегодня мы знаем, что появление СТ и изменение их концентрации также способно влиять на макросвойства стекла. Так, от количества СТ зависят вид диаграммы $\sigma-\varepsilon$ (чем больше СТ, тем ниже идет диаграмма), интенсивность деформационного размягчения, ориентация цепей (поскольку она происходит в возбужденном, насыщенном высокоэнергетическими СТ материале), зарождение трещин, крейзов и др. Явление rejuvenation, по нашему мнению, также связано с существованием и изменением концентрации СТ, обусловленным предысторией материала.

Таким образом, измерение концентрации СТ в стеклах является одной из важнейших задач, стоящих перед физикой пластичности твердых аморфных тел. Есть ли сегодня какие-нибудь экспериментальные маркеры концентрации СТ в стеклах? Да, есть. Практически вся запасенная при деформировании энергия содержится в $\varepsilon_{ост}^{НТВ}$ (низкотемпературная, ниже T_c, компонента возврата) [28, 29, 32]. Это значит, что именно $\varepsilon_{ост}^{НТВ}$ связана с присутствием СТ в образце и поэтому является мерой их концентрации в деформированном стекле.

5. Данные по моделированию деформации в неполимерных стеклах [60, 68, 85], леннард-джонсоновских и метглассах, наталкивают на мысль о том, что деформационные механизмы в обоих классах материалов во многом похожи. Это относится к зарождению СТ, однако на стадии ориентации подобие должно исчезать, поскольку в цепных структурах ориентация идет совсем не так, как в атомных стеклах. Следовательно, поиск СТ в деформации металлических стекол является сегодня очень интересной и важной задачей.

Все сказанное выше демонстрирует насущную потребность изучения структуры СТ прямыми экспериментальными методами. Это трудная и совершенно не решенная сегодня задача, но она обязательно должна быть решена.

3. ОСОБЕННОСТИ ПЛАСТИЧНОСТИ ЦЕПНЫХ СТРУКТУР

Сложные, многоступенчатые процессы пластической деформации в твердых полимерах включают в себя стадии, подобные таковым в неполимерных материалах. В качестве примеров можно упомянуть скольжение дислокаций по плоскостям цепных кристаллов, зарождение и слияние СТ в стеклах и многое другое. Однако такие процессы не могут быть полностью отождествлены с аналогичными процессами в нецепных структурах. Макромолекулярное строение привносит ряд особенностей в пластичность полимерных объектов. В настоящем разделе мы рассмотрим некоторые аспекты этой проблемы.

3.1. Скольжение дислокаций в полимерных кристаллах

Кристаллографические процессы в цепных кристаллах не приводят к разрывам цепей и оставляют без изменений симметрию решетки. Это возможно только тогда, когда основным деформационным процессом является скольжение по плоскостям, параллельным осям цепей. Наиболее характерные моды скольжения для цепных кристаллов показаны на рис. 13 [99]. Именно скольжение по плоскостям полимерных кристаллов вносит доминирующий вклад в их низкотемпературную деформацию по сравнению с двойникованием и мартенситными превращениями [69]. При высоких $T_{деф}$ диффузионный перенос дырок (вакансий) и атомов также приводит к деформации без разрывов цепей.

Пластичность полимерных кристаллов, как и любых других, должна удовлетворять нескольким условиям. Известно [100], что недефицитная пластическая деформация в поликристаллах лю-

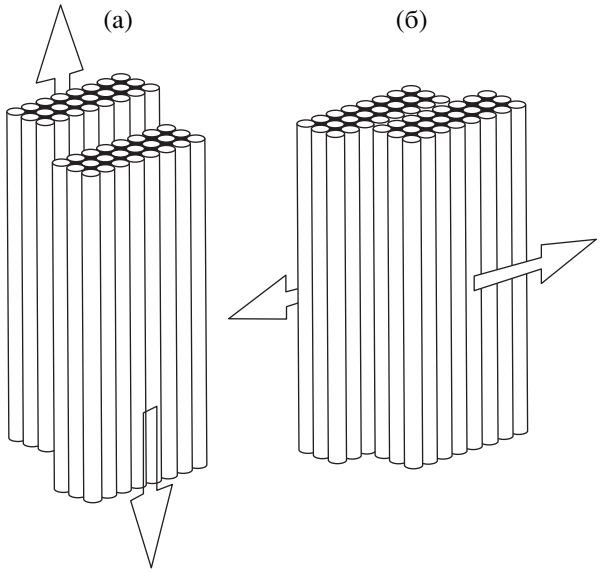


Рис. 13. Два типа дислокационного скольжения в цепных кристаллах [99]: а – продольное и б – поперечное. Стрелками показано направление скольжения.

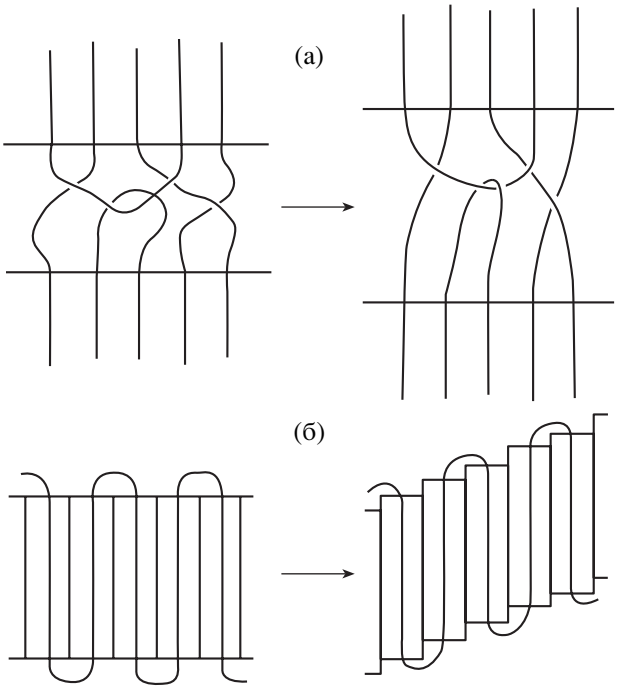


Рис. 14. Схема конформационных перестроек в аморфной фазе частично кристаллического полимера (а) и в полимерном кристаллите (б) [102].

бой ориентации требует пяти независимых систем скольжения, но ограничения, обусловленные ковалентным характером связности в цепи, допускают в полимерных кристаллах лишь три независимые системы скольжения. Цепи мало растяжимы в направлении их главных осей. Другими словами, полная аккомодация деформации в цепных кристаллах невозможна. Именно такая дефицитность скольжения часто приводит к нарушению сплошности и зарождению микротрещин в областях с ограниченными возможностями скольжения [101], поэтому цепные монокристаллы хрупки.

Две дополнительные системы скольжения, необходимые для полной аккомодации деформации в молекулярных кристаллах, дает аморфная фаза. Следовательно, недефицитная пластическая деформация возможна только в частично кристаллических полимерах.

Полимерные кристаллы в большинстве случаев имеют складчатую структуру, и складки существенно влияют на развитие кристаллографических деформационных процессов [102] (рис. 14). Они не должны разрываться при деформации. Этому условию удовлетворяют складки, лежащие в плоскостях скольжения, однако их распутывание происходит только тогда, когда в деформируемом кристалле возникают кавитации [101]. На рис. 15 схематически показаны различия в деформации скольжением для полимерных и неполимерных кристаллов.

За пластичность полимерных кристаллов отвечают винтовые дислокации, хотя краевые тоже могут играть важную роль [103]. Лимитирующей стадией деформации кристаллов может быть либо зарождение дислокаций, либо сопротивление решетки их движению (барьеры Пайерлса, дефекты решетки). В деформации цепных кристаллов ситуация та же. Так, зарождение винтовых дислокаций на поверхности ламели лимитирует скорость пластичности ПЭ, однако в квазимонокристалле найлона-6 контролирующим общую скорость пластичности механизмом оказалось скольжение дислокаций [103, 104]. Тем не менее имеющиеся данные позволяют заключить, что именно зарождение дислокаций в большинстве случаев лимитирует кинетику пластичности полимерных кристаллов.

Интересной особенностью пластичности кристаллов ПЭ и, возможно, общей особенностью цепных кристаллов является зависимость пластического сопротивления от толщины ламелей

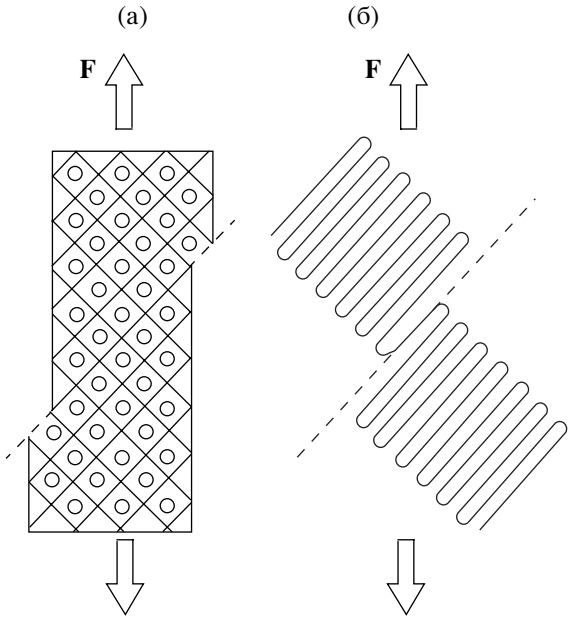


Рис. 15. Различия в скольжении неполимерных молекулярных (а) и цепных складчатых кристаллов (б) [99].

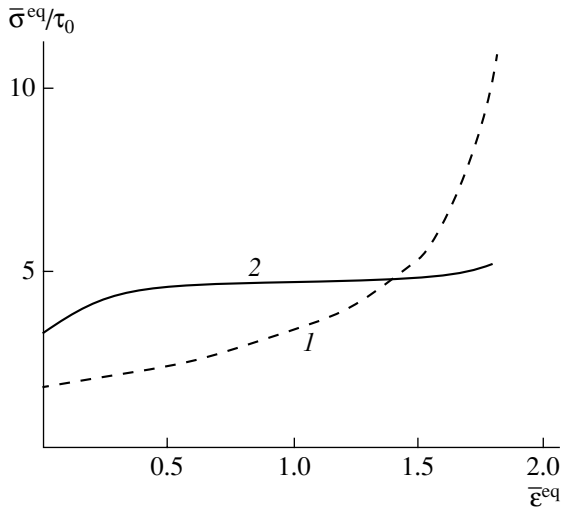


Рис. 16. Зависимости нормированных эквивалентных напряжений σ^{eq}/τ_0 в аморфной (*1*) и кристаллической фазах ПЭ (*2*) от эквивалентной деформации ε^{eq} [69, 108].

[105, 106]. Напряжение σ_y частично кристаллического ПЭ растет до толщины ламелей 40 нм, а затем перестает от нее зависеть. Представления о классической кристаллографической пластичности не могут объяснить это явление. В работах [105, 106] его интерпретация связана с особенностями структуры ламелей ПЭ [103].

Таким образом, цепное строение макромолекул не препятствует развитию в полимерных кристаллах кристаллографических процессов. Гибкость цепей достаточна, чтобы не препятствовать их развитию, однако макромолекулярность привносит ряд существенных особенностей в эти процессы.

3.2. Роль мягкой аморфной компоненты в пластичности частично кристаллических полимеров

Деформация частично кристаллического полимера с мягкой аморфной фазой ($T_{деф} > T_c$) начинается с изменения формы клубков и отрезков цепей в аморфной фазе. Каучукоподобные прослойки между кристаллитами ПЭ – самые податливые участки структуры материала. Именно они меняют свои размеры при малых внешних напряжениях. Однако этот процесс вскоре завершается. Ковалентная связность цепей, проходящих через аморфную и кристаллическую фазы, начинает стеснять деформацию обеих фаз уже при малых $\varepsilon_{деф}$. Напряжения в аморфной фазе быстро возрастают, передаются кристаллической фазе, где они вскоре достигают значений, при которых начинается пластическое течение кристаллитов. Кристаллиты ПЭ вступают в пластический процесс при достижении макроскопического предела текучести материала ($\varepsilon_y \approx 15$–20%). С этого момента пластическая деформация кристаллитов начинает контролировать кинетику деформации всего образца. Такой контроль доминирует вплоть до полного распада кристаллитов [69, 103].

На рис. 16 показан рост эквивалентного напряжения в кристаллической и аморфной компонентах ПЭ ($T_{деф} = T_{комн}$) [107, 108]. Деформация всей структуры протекает в условиях сильного взаимного стеснения обеих фаз, и это является важнейшей особенностью пластического процесса в частично кристаллических цепных материалах. Стеснение в частично кристаллических полимерах с мягкой аморфной фазой существует всегда при достаточной степени их кристалличности, однако степень стеснения существенно зависит от морфологии материала. Для частично кристаллического ПЭ характерен очень высокий уровень стеснения, поскольку материал построен из тонких ламелей, разделенных аморфной фазой

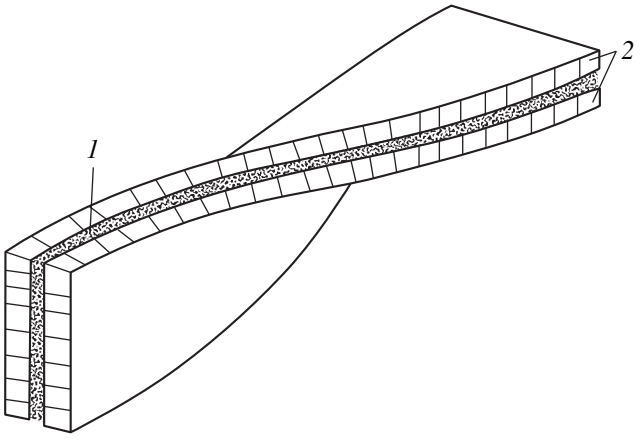


Рис. 17. Морфология частично кристаллического ПЭ [69, 103]: *1* – аморфная, *2* – кристаллическая фаза.

[69, 103, 109]. На рис. 17 показана эта морфология. Мягкие прослойки зажаты между более жесткими ламелями, площадь каждой из которых достаточно велика. Тесная связь аморфных прослоек с кристаллитами приводит к быстрому исчерпанию их способности к пластическому деформированию, основной модой которого является межламелярный сдвиг [69, 110]. Ситуация напоминает пластическую деформацию в поликристаллических металлах с мелкими зернами. Пластическое течение в любом зерне стеснено соседними зернами, и деформационные процессы протекают с переносом дислокаций через границы зерен.

Важно отметить, что каучукоподобная аморфная фаза в ПЭ ведет себя механически совсем не так, как полностью аморфный ПЭ в каучукоподобном состоянии (расплав) [69, 109]. Это обусловлено деформационным стеснением. В случае другой морфологии материала степень и характер стеснения могут быть иными.

Еще одна важная особенность частично кристаллических цепных структур – возможность структурной подстройки мягкой аморфной фазы к кристаллографической деформации кристаллитов.

При стесненной деформации цепи в аморфной фазе ПЭ ориентируются, материал уплотняется, в нем возникает достаточно высокая степень порядка [69, 109], что допускает прохождение дислокаций от одного кристаллита к другому через "структурированную" аморфную фазу предположительно по механизму скольжения, подобному таковому в кристаллитах.

3.3. Цепные особенности деформации стекол

Как уже было отмечено ранее, в деформации стеклообразных полимеров сосуществуют механизмы, характерные для цепных и нецепных низкомолекулярных материалов. В низкотемпературной пластичности ключевой является стадия зарождения СТ, локализованных носителей деформации малого масштаба. Накопление макроскопической неупругой деформации $\varepsilon_{ну}$ идет за счет рождения новых СТ, которые в дальнейшем сливаются. Зарождение СТ мало чувствительно к цепному строению молекул и к гибкости цепей. Типично цепные черты процесса возникают на стадии слияния СТ, когда микросмещение становится значительным и цепи могут подстраиваться к ним только путем изменения конформационного состава в пользу более вытянутых конформеров. Имеющиеся результаты показывают, что в нормальных условиях нагружения конформационная подстройка цепей идет достаточно легко как в гибкоцепных [28, 29, 68], так и в полужесткоцепных полимерах [48, 49]. В работах [78, 79] предложен механизм накопления $\varepsilon_{ну}$ за счет роста сдвиговой трещины.

Конформационные превращения в цепях при деформировании стекла при низких $T_{деф}$ никогда не реализуются как результат прямых переходов из *гош-* или *цис-* в *транс*-состояния. Для этого не достаточно механической активации. Новые конформации в цепях появляются через неполимерный процесс слияния СТ, и лишь после (в момент) слияния цепи меняют свою длину и форму по конформационным механизмам. Без СТ не идет пластическая деформация и не возникают конформационные перестройки [68]. Первым результатом действия напряжений после завершения стадии линейной упругости (чаще всего вместе с ней) оказывается появление СТ. И только они ответственны за накопленную образцом запаздывающе-упругую и пластическую деформации. Далее концентрация СТ достигает стационарного для данных условий нагружения ($T_{деф}$ и $\dot{\varepsilon}$) значения, и предположительно на этой стадии каждый акт слияния рождает новые *транс*-конформеры в малых участках цепи. Но детали такого механизма остаются в основном неизвестными.

При высокотемпературной деформации стеклообразных полимеров, вплоть до T_c, пластичность реализуется тоже путем рождения и слияния СТ. На это указывают прямые термодинамические результаты, данные ДСК и ТСВ [25–29, 32, 68]. Однако концентрация СТ при высоких $T_{деф}$ мала (что следует из малых величин $\Delta U_{деф}$ и $\varepsilon_{ост}^{НТВ}$). Возможно, в этих условиях происходит прямое (под действием внешнего напряжения) распутывание цепей через конформационные перестройки, т.е. при высоких $T_{деф}$ возможно сосуществование двух механизмов пластической деформации – через распутывание цепей и через рождение и слияние СТ. Однако разворачивание цепей при этом идет все равно не так, как в каучуках, а, по-видимому, по механизму Робертсона [19] с участием в разворачивании очень коротких фрагментов цепи. Сопоставление теоретических и экспериментальных результатов по высокотемпературной пластичности полимерных стекол [60] допускает протекание обоих процессов. Чем ближе $T_{деф}$ к T_c, тем более значительна доля "каучукоподобного", "жидкоподобного" механизма пластичности.

В низкотемпературной пластичности огромную роль играет неупругая компонента деформации (anelasticity [50]), называемая иногда запаздывающе-упругой $\varepsilon_{зу}$ [111]. В отечественной литературе по полимерам природа и свойства этой компоненты почти не обсуждаются, и речь обычно ведется о сосуществовании упругой и пластической компонент [1, 2]. Однако давно известна важная роль $\varepsilon_{зу}$ в металлофизике [50, 91, 112]. В зарубежной литературе по полимерам значение этой компоненты деформации и ее свойства обсуждаются широко [50, 113].

Деформация во всех твердых телах слабо зависит от скорости приложения нагрузки и очень сильно – от уровня приложенного напряжения [73, 74]. После завершения линейной упругости, а чаще вместе с ней, при низком уровне действующих напряжений в твердых телах начинаются наиболее серьезные структурные перестройки [37–39]. Именно в этой промежуточной области деформаций, от предела гуковской упругости $\varepsilon_{гук}$ до деформации предела текучести ε_y, в стеклах зарождаются СТ, которые в дальнейшем определяют все поведение материала под нагрузкой и после разгрузки. Стекло переходит в новое термодинамическое состояние, возбужденное по отношению к исходному, и дальнейшие процессы в стекле – ориентация, образование и рост крейзов, трещин, крип, релаксация деформации и напряжения, протекают уже в таком, содержащем СТ, материале. Лишь понимание свойств этого состояния дает ключ к описанию дальнейшего его поведения.

Все существующие в материале СТ связаны именно с запаздывающе-упругой компонентой деформации. Эта деформация не истинно пластическая, потому что существует только в твердом состоянии вещества. Нагревание деформированного стекла до верхней границы интервала стеклования полностью стирает память об СТ и $\varepsilon_{зу}$. Однако СТ с большими значениями $\varepsilon_{зу}^{лок}$, т.е. испытавшие несколько актов слияния, могут существовать в разгруженном полимере при $T \ll T_c$ очень долго. Компонента деформации $\varepsilon_{зу}$ играет в стеклообразных полимерах важную роль. Именно ее количество определяет концентрацию СТ в образце, а значит уровень $\Delta U_{ну}$ и механическое поведение стекла при больших деформациях.

Было показано [114], что накопление $\varepsilon_{зу}$ и появление соответствующих СТ в ряде стеклообразных полимеров (ПК, ПММА, ПС) снижает жесткость (модуль запаса G') деформированного образца и увеличивает модуль потерь G'' при низких частотах. Интересно отметить, что конформационная компонента деформации $\varepsilon_{конф}$ при ее умеренном содержании не вызывает таких эффектов.

Еще один новый пример влияния $\varepsilon_{зу}$ (концентрации СТ) на механическое поведение полимерных стекол показан на рис. 18. Видно, что предварительное сжатие образца (рис. 18а, кривая *1*) приводит к изменению вида диаграммы σ–ε при повторном сжатии образца в перпендикулярном направлении (рис. 18а, кривая *2*). Существенно снижаются начальный модуль упругости, предел текучести и работа деформации $W_{деф}$, т.е. СТ, возникшие при первом нагружении, активны в последующих нагружениях и заметно облегчают повторное деформирование образца. После первого сжатия нет необходимости создавать новые СТ, и образец теперь не требует для течения высоких σ. Частичный отжиг СТ (рис. 18б, кривые *1–4*) изменяет диаграммы σ–ε. Видно,

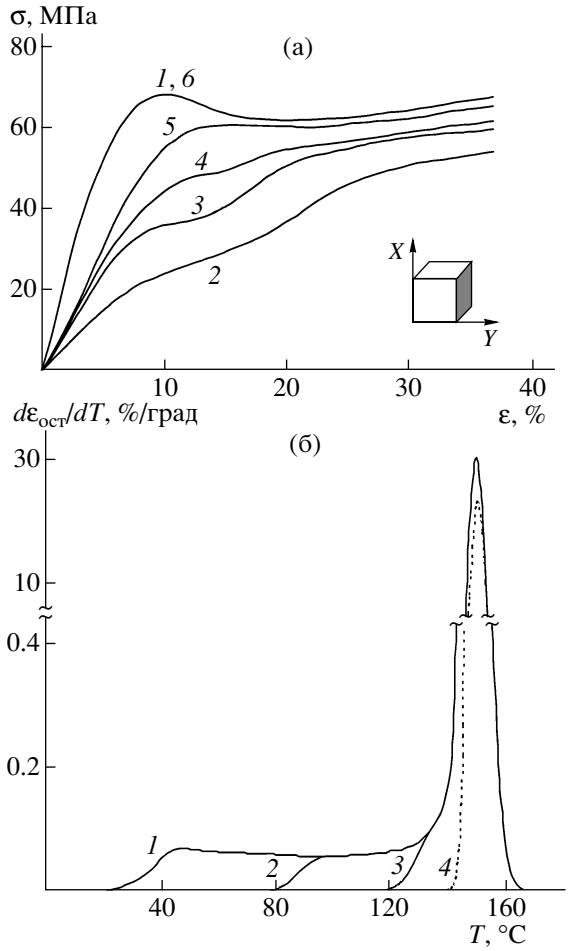


Рис. 18. а – диаграммы σ–ε (одноосное сжатие, $T_{деф} = T_{комн}$) для ПК в зависимости от условий деформирования и отжига образца: *1* – исходный образец, сжатие в направлении *X*; *2* – повторное сжатие образца 1 в направлении *Y*; *3*–*6* – сжатие образца 1 в направлении *Y* после частичного отжига $\varepsilon_{ост}$ при 80 (*3*), 120 (*4*) и 140°C (*5*) и после полного отжига $\varepsilon_{ост}$ при 160°C (*6*); вставка – направления деформирования. б – кривые ТСВ остаточной деформации пластически деформированного ($T_{деф} = T_{комн}$, $\varepsilon_{ост}$ = = 30.5%) исходного ПК (*1*) и после отжига деформированного образца при 80 (*2*), 120 (*3*) и 140°C (*4*) с последующим охлаждением до $T_{комн}$. $\varepsilon_{ост}$ = 28.1 (*2*), 24.9 (*3*) и 14.9% (*4*).

что чем меньше СТ остается в ПК после отжига, тем выше идет диаграмма. Полный отжиг всех СТ восстанавливает исходную диаграмму (рис. 18а, кривая *6*).

Полученные результаты объясняют необычное нехрупкое поведение образцов ПС и ПК после их предварительного деформирования, как это описано в работе [115].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представления о неупругой деформации твердых полимеров за несколько последних десятилетий претерпели серьезные, зачастую принципиальные изменения. Естественные в начале макромолекулярной эры понятия о главенстве разворачивания макромолекул при деформации сейчас уступают место моделям возникновения под действием напряжения специфических, твердотельных, т.е. мелкомасштабных дефектов, дальнейшее развитие которых и определяет деформационный процесс. Концепции, известные для пластичности неполимерных твердых тел, пришли в область полимеров, и это не удивляет. В макромолекулярных твердых телах при температурах заметно ниже $T_с$ или $T_{пл}$ плотность молекулярной упаковки столь высока (т.е. макромолекулы достаточно гибки, чтобы не препятствовать реализации плотнейших упаковок), что не допускает крупномасштабной подвижности цепей или их длинных фрагментов. Крупномасштабная динамика не возникает в таких условиях на разумных временах эксперимента даже в условиях действия внешних механических сил.

Деформационный массоперенос возникает только через рождение и движение малых фрагментов структуры, таких же по масштабу, как в низкомолекулярных органических соединениях. Цепные движения типа β, γ и, возможно, δ, по-видимому, не способны или ограниченно способны обеспечить достаточно большие для массопереноса трансляции цепи. Поэтому в твердом макромолекулярном теле внешнее напряжение должно способствовать рождению новых, не существующих в начальном состоянии материала, мелкомасштабных дефектов. Только их движение (развитие) способно обеспечить пластическую деформацию. В цепных кристаллах такими новыми структурами являются дислокации, скольжение которых по решетке малыми шагами обеспечивает пластичность.

В полимерных стеклах классические дислокации не могут испытывать скольжение. Однако без локализованных в блоке цепного стекла сдвиговых смещений пластичность не может развиваться. Мелкомасштабные сдвиги (СТ) рождаются в стекле под действием напряжения. Их рождение не вызывает сомнений, поскольку вместе с нарастанием деформации стеклообразные образ-

цы накапливают избыточную внутреннюю энергию, что невозможно без возникновения возбужденных структур.

Рождение, накопление и рост таких структур управляют пластичностью стеклообразных полимеров, и, вероятно, других стеклообразных тел. Эксперимент демонстрирует физическое перемещение сдвигового фронта в стеклообразных полимерах [39, 50], которое формально выглядит как движение дислокационных линий в кристаллах. Однако оно не может быть скольжением в отсутствие регулярной решетки. Это обстоятельство привело к идее о том, что каждый акт движения является по сути зарождением новой СТ. Слияние новой и уже существующих в теле СТ приводит к росту протяженности ее границы, т.е. к расширению СТ и пластическому течению.

Картина движения фронта сдвига в стеклах формально дислокационноподобна [39, 50] и, по-видимому, позволяет обратиться к дислокационным аналогиям. Механизмы движения дислокаций в кристаллах и СТ в стеклах, конечно, разные, что, однако, не запрещает использование упомянутых аналогий. Именно это сделано в настоящей статье для объяснения некоторых специфических твердотельных явлений в пластичности стеклообразных полимеров (возникновение зуба текучести и деформационного размягчения, локализация деформации в полосах сдвига, переходные явления при резкой смене скорости деформирования).

Появление дислокаций в кристалле заметно меняет многие его макроскопические свойства. Аналогичного поведения следует ожидать и от стекол при накоплении в них СТ, что и обнаружено экспериментально. От концентрации СТ заметно зависит механический отклик стеклообразных полимеров (модуль сжатия, характер диаграммы σ–ε, динамический модуль потерь). В то же время конформационная составляющая деформации, присутствующая в деформированном образце, практически не влияет на указанные характеристики полимерного стекла.

Важно, что термодинамическое состояние и кристаллов, и стекол меняется в самом начале их нагружения. Поэтому все последующие механические явления, развивающиеся в твердых телах, такие как возникновение очагов разрушения и крейзообразования в полимерах, ориентация, релаксация напряжения и деформации, деформационное упрочнение, следует связывать не с исходным, а с возбужденным структурным состоянием тела.

Привлечение твердотельной картины для описания пластических процессов в цепных структурах является, по нашему мнению, важным и весьма положительным шагом в развитии области. Нет сомнения в том, что в будущем будет происходить взаимное обогащение представлений о пластических процессах в разных классах твердых тел, цепных и не цепных, кристаллических и аморфных. По-видимому, дальнейшее развитие представлений о пластичности будет идти по этому пути.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Каргин В.А.* Избранные труды. Проблемы науки о полимерах. М.: Наука, 1986.
2. *Каргин В.А., Слонимский Г.Л.* Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Химия, 1967.
3. *Kargin V.A., Slonimsky G.L.* Encyclopedia of Polymer Science and Technology. New York: Wiley, 1968. V. 8. P. 445.
4. *Guth E., Mark H.* // Monatsh. Chem. 1934. V. 65. P. 93.
5. *Karrer E.* // Protoplasma. 1933. V. 18. P. 475.
6. *James H.M., Guth E.* // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. № 10. P. 455.
7. *Ullhman R.* // Encyclopedia of Material Science and Technology / Ed. by Cahn R.W., Hansen P., Kramer E.J. Weinheim: VCH Publ., 1993. V. 12. P. 357.
8. *Аскадский А.А.* // Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 687.
9. *Гуль В.Е., Кулезнев В.Н.* Структура и механические свойства полимеров. М.: Лабиринт, 1994.
10. *Dey B.N.* // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. № 11. P. 4144.
11. *Cherry B.W., McGinley P.L.* // J. Appl. Polym. Sci., Symp. 1971. V. 17. P. 59.
12. *Cherry B.W., McGinley P.L.* // J. Macrom. Sci., Chem. 1972. V. 6. № 4. P. 811.
13. *Bowden P.B., Young R.J.* // J. Mater. Sci. 1974. V. 9. P. 2034.
14. *Yong R.J., Bowden P.B., Ritchie J., Rider J.G.* // J. Mater. Sci. 1973. V. 8. P. 23.

15. *Lewis D., Whiller E.J., Maddams W.F., Preedy J.E.* // J. Polym. Sci. A-1. 1972. V. 10. № 2. P. 369.

16. *Hay I.L., Keller A.* // Kolloid Z. Z. Polymere. 1965. V. 204. № 1. P. 43.

17. *Gleiter H., Argon A.S.* // Phil. Mag. 1971. V. 24. P. 71.

18. *Бартенев Г.М.* // Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 570.

19. *Robertson R.E.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. № 10. P. 3950.

20. *Argon A.S.* // Phil. Mag. 1974. V. 28. P. 839.

21. *Лазуркин Ю.С., Фогельсон Р.Ф.* // Журн. техн. физики. 1951. Т. 21. № 3. С. 267.

22. *Берштейн В.А., Егоров В.М., Разгуляева Л.Г., Степанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2278.

23. *Берштейн В.А., Егоров В.М.* Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. Гл. 6.

24. *Годовский Ю.К.* Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982. Гл. 4, 5.

25. *Oleinik E.F.* // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 80. № 1. P. 49.

26. *Oleinik E.F.* // Polym. J. 1987. V. 19. № 1. P. 105.

27. *Oleinik E.F.* // Prog. Colloid. Polym. Sci. 1989. V. 80. P. 140.

28. *Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шеногин С.В.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.

29. *Oleinik E.* // High Performance Polymers / Ed. by Baer E., Moet S. Munshen: Hanser Verlag, 1990. P. 60.

30. *Godovsky Yu.K.* Thermophysical Properties of Polymers. Berlin: Springer, 1993. Ch. 7.

31. *Salamatina O.B., Hohne G.W.H., Rudnev S.N., Oleinik E.F.* // Thermochim. Acta. 1994. V. 247. P. 1.

32. *Oleinik E.F., Salamatina O.B., Rudnev S.N., Shenogin S.V.* // Polym. Adv. Technol. 1995. V. 6. № 1. P. 1.

33. *Bowden P.B., Raha S.* // Phil. Mag. 1970. V. 22. P. 463.

34. *Gilman J.J.* // Dislocation Dynamics / Ed. by Rosenfeld A.R., Hahn G.T., Bement A.L.Jr., Jaffe R.I. New York: McGraw Hill, 1968. P. 3.

35. *Берри Б.С.* // Металлические стекла / Под ред. Гилман Дж.Дж., Лими Х.Дж. М.: Металлургия, 1984. Гл. 7.

36. *Ли Дж.М.* // Металлические стекла / Под ред. Гилман Дж.Дж., Лими Х.Дж. М.: Металлургия, 1984. Гл. 9.

37. *Escaig B.* // Ann. Phys. 1978. V. 3. № 2. P. 207.

38. *Escaig B.* // Helv. Phys. Acta. 1983. V. 56. № 3. P. 293.

39. *Escaig B.* // Polym. Eng. Sci. 1984. V. 24. № 10. P. 737.

40. *Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А.* Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.

41. Glassy Metals II / Ed. by Beck H, Güntherodt H.J. Berlin; New York; Tokyo: Springer, 1983.

42. *Safaric D.J., Cady C.M., Schwarz R.B.* // Acta Materialia. 2005. V. 53. P. 2193.

43. *Asaro R.J., Suresh S.* // Acta Materialia. 2005. V. 53. P. 3369.

44. *Ramamurty U., Jaha S., Kawamura Y., Chattopadhyhy K.* // Acta Materialia. 2005. V. 53. P. 705.

45. *Kovacs A.J.* // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1981. V. 371. P. 38.

46. *Bulatov V.V., Gusev A.A., Oleinik E.F.* // Macromol. Chem., Suppl. 1984. № 6. P. 305.

47. *Haward R.N.* // The Physics of Glassy Polymers / Ed. by Haward R.N. London: Appl. Sci. Publ., 1973. Ch. 1.

48. *Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Парамзина Т.В., Кравченко М.А., Шантарович В.П., Олейник Э.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 11. С. 1815.

49. *Руднев С.Н., Саламатина О.Б., Котомин С.В., Жиженков В.В., Егоров Е.А., Олейник Э.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 11. С. 1927.

50. *Perez J.* Physics and Mechanics of Amorphous Polymers. Rotterdam; Brookfield: A.A. Balkema, 1998.

51. *Colmenero J., Alegria A., Alberdi J.M., Del Val J.J., Ucar G.* // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. № 8. P. 3995.

52. *Krausz A.S., Eyring H.* Deformation Kinetics. New York: Wiley, 1985. Ch. 2.

53. *Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.

54. *Bever M.B., Holt D.L., Titchener A.L.* // Progr. Mater. Sci. 1973. V. 17. № 1. P. 5.

55. *Li J.C.M.* // Plastic Deformation of Amorphous and Semi-Crystalline Materials / Ed. by Escaig B., G'Sell C. Les. Ulis: Les Editor de Physique, 1982. P. 112.

56. *Гилман Дж.Дж.* // Физика прочности и пластичности / Под ред. Гордиенко Л.К. М.: Металлургия, 1972. С. 7.

57. *Argon A.S., Kuo H.Y.* // Mater. Sci. Eng. 1979. V. 39. № 1. P. 101.

58. *Argon A.S., Shi L.T.* // Phil. Mag. A. 1982. V. 46. № 2. P. 275.

59. *Брэгг Л., Най Дж.* // Фейнмановские лекции по физике/Под ред. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. М.: Мир, 1966. Т. 7. С. 273.

60. *Argon A.S.* // Encyclopedia of Material Science and Technology / Ed. by Cahn R.W., Hansen P., Kramer E.J. Weinheim: VCH Publ., 1993. V. 6. P. 461; *Argon A.S.* // Glass: Science and Technology / Ed. by Uhlman D.R., Kreidl N.J. New York: Acad. Press, 1980. V. 5. P. 79.

61. Структурные уровни пластической деформации и разрушения. Сб. статей / Под ред. Панина В.Е. Новосибирск: Наука, 1990.

62. *Shenogin S.V., Hohne G.W.H., Oleinik E.F.* // Thermochim. Acta. 2002. V. 391. P. 13.

63. *Шеногин С.В., Hohne G.W.H., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Олейник Э.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 1. С. 30.

64. *Eshelby J.D.* // Proc. Roy. Soc. A. 1957. V. 241. P. 1226.

65. *Brown N.* // J. Mater. Sci. 1983. V. 18. № 8. P. 2241.

66. *Leferbvre J.M., Escaig B.* // Polymer. 1993. V. 34. № 3. P. 518.

67. *Шеногин С.В., Назаренко С.И., Руднев С.Н., Олейник Э.Ф., Hohne G.W.H.* // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 12. С. 2087.

68. *Oleinik E.F., Rudnev S.N., Salamatina O.B., Shenogin S.V., Kotelyanskii M.I., Paramzina T.V., Nazarenko S.I.* // e-Polymers. 2006. № 029.

69. *Олейник Э.Ф.* // Высокомолек. соед. С. 2003. Т. 45. № 12. С. 2137.

70. *Utz M., Atallah A.S., Robyr P., Widman A., Ernst R.R., Suter U.W.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 20. P. 6191.

71. *Copaldi F.M., Boyce M.C.* // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89. № 17. P. 175–505–1.

72. *Copaldi F.M., Boyce M.C., Rutledge G.C.* // Polymer. 2004. V. 45. № 7. P. 1391.

73. *Ashby M.F.* // Acta Metallurg. 1972. V. 20. № 7. P. 887.

74. *Frost H.J., Ashby M.F.* Deformation Mechanism Maps. Oxford: Pergamon Press, 1982.

75. *Шульце Г.* Металлофизика. М.: Мир, 1971.

76. *Spaepen F.* // Acta Metallurg. 1975. V. 25. P. 407.

77. *Richton J., Ahzi S., Daridon L., Remond Y.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 4. С. 582.

78. *Берлин Ал.Ал., Гринева Н.С., Алексанян Г.Г., Карпенко Ю.П., Маневич Л.И.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 2504.

79. *Берлин Ал.Ал., Гринева Н.С., Карпенко Ю.П., Маневич Л.И.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266 № 2. С. 384.

80. The National Geographic Magazine. Ocean Floor Maps. Reprint 1974.

81. *Cambell J.D., Cooper R.H., Fischhof T.J.* // Dislocation Dynamics / Ed. by Rosenfeld A.R., Hahn G.T., Bement A.L., jr., Jaffe R.I. New York: McGraw Hill, 1968. P. 723.

82. *Bowden P.B.* // The Physics of Glassy Polymers / Ed. by Haward R.N. London: Appl. Sci. Publi., 1973. P. 279.

83. *Flick J.R., Petrie S.E.B.* // Structure and Properties of Amorphous Polymers / Ed. by Walton A.G. Amsterdam: Elsevier, 1980. P. 145.

84. *G'Sell C., Jonas J.I.* // J. Mater. Sci. 1981. V. 16. № 10. P. 1956.

85. *Котелянский М.И.* Дис. … канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ РАН, 1993.

86. *Nanzai Y.* // Polym. Eng Sci. 1990. V. 30. № 2. P. 96.

87. *Mott P.H., Argon A.S., Suter U.W.* // Phil. Mag. A. 1993. V. 67. № 4. P. 931.

88. *Берлин Ал.Ал., Ротенбург Л., Басэрст Р.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 6.

89. *Берлин Ал.Ал., Ротенбург Л., Басэрст Р.* // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 9. С. 1284.

90. *Берлин Ал.Ал., Мазо М.А., Синельников Н.Н.* // Докл. РАН. 1998. Т. 359. № 2. С. 175.

91. *Бернштейн М.Л., Займовский В.А.* Механические свойства металлов. М.: Металлургия, 1979.

92. *Brown N., Ward I.M.* // J. Polym. Sci. A-2. 1968. V. 6. № 3. P. 607.

93. *Rider J.G., Hargreaves E.* // J. Polym. Sci. A-2. 1969. V. 7. № 5. P. 829.

94. *Макклинток Ф., Аргон А.* Деформация и разрушение материалов. М.: Мир, 1970.

95. *Li J.C.M.* // Polym. Eng Sci. 1984. V. 24. № 10. P. 370.

96. *Lott D.A.* // Modell. Simul. Mater. Sci. Eng. 1997. V. 5. P. 317.

97. *Argon A.S., Bessonov M.I.* // Polym. Eng Sci. 1977. V. 17. № 3. P. 174.

98. *Песчанская Н.Н., Синани А.Б., Степанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1513.

99. Introduction a la Mecanique des Polymeres/Ed. by G'Sell C., Haudin J.M. France: INPL–MECAMAT–APPOLIOR–FIRTECH, 1993.

100. *Parks D.M., Ahzi S.* // J. Mech. Phys. Solids. 1990. V. 38. P. 533.

101. *Galeski A.* // Progr. Polym. Sci. 2003. V. 28. P. 1643.

102. *Gaucher-Miri V., Seguela R.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 4. P. 1158.

103. *Lin L., Argon A.S.* // J. Mater. Sci. 1994. V. 29. № 2. P. 294.

104. *Lin L., Argon A.S.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 7. P. 4011.

105. *Kazmierczak T., Galeski A., Argon A.S.* // Polymer. 2005. V. 46. № 21. P. 8926.

106. *Argon A.S., Galeski A., Kazmierczak T.* // Polymer. 2005. V. 46. № 25. P. 11798.

107. *Lee B.J., Argon A.S., Ahzi S.* // J. Mech. Phys. Solids. 1993. V. 41. № 10. P. 1651.

108. *Lee B.J., Argon A.S., Parks D.M., Ahszi S., Bartczak Z.* // Polymer. 1993. V. 34. № 17. P. 3555.

109. *Bartczak Z., Galeski A., Argon A.S., Cohen R.E.* // Polymer. 1996. V. 37. № 11. P. 2113.

110. *Haudin J.M.* // Plastic Deformation of Amorphous and Semi-Crystalline Materials / Ed. by Escaig B., G'Sell C. Les. Ulis: Les Editor de Physique, 1982. P. 291.

111. *Работнов Ю.Н.* Механика деформируемого твердого тела. М.: Наука, 1988. С. 480.

112. *Новик А., Берри Б.* Релаксационные явления в кристаллах. М.: Атомиздат, 1975.

113. *David L., Quinson R., Gauthier C., Perez J.* // Polym. Eng Sci. 1997. V. 37. № 23. P. 1639.

114. *Олейник Э.Ф., Шеногин С.В., Парамзина Т.В., Руднев С.Н., Шантарович В.П., Азаматова З.К., Pakula T., Fischer E.W.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 1944.

115. *Meijer H.E.H., Govaert L.E.* // Progr. Polym. Sci. 2005. V. 30. № 8–9. P. 915.

Evolution in Concepts Concerning the Mechanism of Plasticity in Solid Polymers after the 1950s

E. F. Oleinik, S. N. Rudnev, and O. B. Salamatina

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

e-mail: efoleinik@center.chph.ras.ru

Abstract—The evolution of fundamental concepts concerning the mechanisms of plastic deformation in solid polymers, crystals (both glassy and semicrystalline) over the recent five decades has been reviewed. The most effective approach to the description of cold plastic deformation is a gradual drift away from the chain straightening mechanism as a limiting kinetic stage of the process (or in other words, from the picture of the rubbery character of deformation) to concepts that are characteristic of the deformation physics of nonpolymer solids, primarily metals. Various nonpolymeric mechanisms, such as nucleation and growth of dislocations in polymer crystals, formation and evolution of short-scale undeveloped shear transformations in glasses, and mutual deformation constrain of amorphous and crystalline phases in semicrystalline polymers, are considered. An analysis of the published data shows that deformation in solid polymers is undoubtedly accompanied by chain straightening but, in most cases, this process does not control the overall kinetics of plasticity, at least, at small and moderate strains. In glassy polymers, conformational chain rearrangements proceed as shape fitting of macromolecules to short-scale shear transformations that serve as active sites of plasticity. The chain character and flexibility of macromolecules have a slight effect on the nucleation of the above transformations. The development of local shears at the early stages of loading presents the thorniest stage of deformation. Problems concerning the joint development of polymer and nonpolymer processes during deformation of macromolecular solids and the specific features related to the polymer structure of macromolecules are discussed.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 12, с. 2139–2172

УДК 541.64:539.199

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ[1]

© 2007 г. А. В. Субботин*, А. Н. Семенов**

**Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук*
119991 Москва, Ленинский пр., 29
***Institut Charles Sadron*
6 rue Boussingault, 67083 Strasbourg Cedex, France

Исследованы свойства и самоорганизация одиночных гребнеобразных макромолекул в растворе. Обсуждены упругие свойства полимерной цепи с большой плотностью боковых фрагментов, образующей цилиндрическую щетку, и, в частности, вычислена ее персистентная длина. Рассмотрены случаи щеток с гибкими и с жесткими боковыми фрагментами, а также щеток с двумя типами несовместимых боковых фрагментов. Показано, что щетки со стержнеобразными боковыми привесками обладают большей жесткостью. Кроме того, рассмотрена гребнеобразная макромолекула с гидрофобной основной цепью и гидрофильными боковыми группами. Такая макромолекула в селективном растворителе формирует глобулу с гидрофобным ядром и растворимой оболочкой. Особенностью образующейся глобулы является ее способность принимать несферические пространственные формы. Подробно обсуждены проблемы, связанные с устойчивостью и трансформацией формы глобулы.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные цепи сложной архитектуры привлекают большое внимание исследователей как с точки зрения фундаментальной науки, в силу способности таких макромолекул к самоорганизации, так и для решения прикладных задач, где они могут быть использованы в качестве структурных элементов при создании новых конструкционных и функциональных материалов. В настоящей работе рассмотрены гребнеобразные макромолекулы, в исследовании которых за последние десятилетия достигнут значительный прогресс. Гребнеобразная цепь состоит из основной цепи, составляющей скелет макромолекулы, и длинных боковых привесок. Основная цепь и боковые группы могут быть как гибкими, так и жесткими – мезогенными (рис. 1). Наличие у гребнеобразных полимеров мезогенных групп приводит к возможности ЖК-упорядочения их растворов и расплавов. Комбинация ЖК-упорядоченности и полимерной вязкоупругости делает такие системы привлекательными для их применения. В последние десятилетия идет активное изучение гребнеобразных ЖК-полимеров. Это относится и к макромолекулам, состоящим из гибкой основной цепи с мезогенными боковыми фрагментами, и к цепям с жестким скелетом и гибкими боковыми фрагментами [1, 2]. В настоящей работе мы ограничимся только свойствами одиночных макромолекул в растворе.

Важными характеристиками гребнеобразных полимеров являются такие параметры, как длина боковых фрагментов, плотность прививки, а также химическая природа основной цепи и боковых фрагментов. Различие химической природы блоков, формирующих гребнеобразную цепь, может приводить к разделению их на микроуровне и, как результат, к появлению большого разнообразия пространственных структур.

Далее остановимся на двух типах объектов. Первый объект – гребнеобразная цепь с большой плотностью боковых привесок, имеющая форму цилиндрической щетки. Вследствие объемного взаимодействия боковых цепей цилиндрические щетки обладают большой жесткостью и могут образовывать лиотропные жидкие кристаллы. Другим объектом рассмотрения является глобу-

[1] Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32641).

E-mail: Subbotin@ips.ac.ru (Субботин Андрей Валентинович).

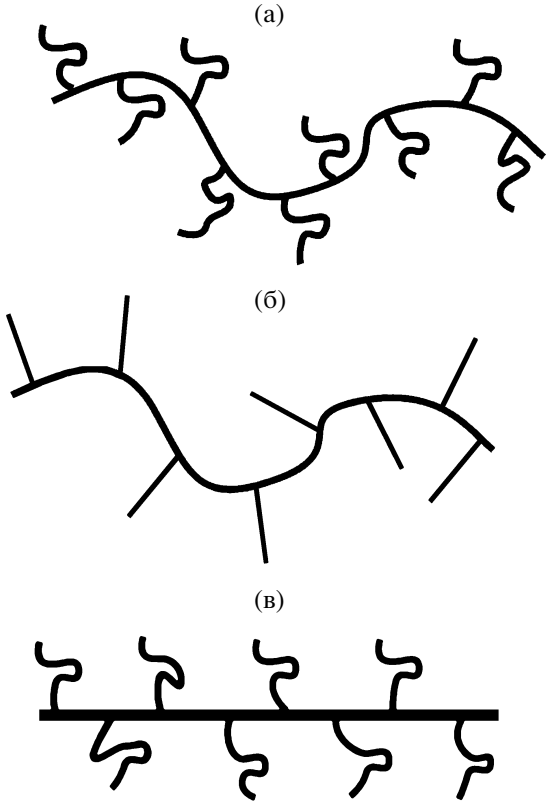


Рис. 1. Схематическое представление различных типов гребнеобразных макромолекул: а – макромолекула с гибким скелетом и гибкими боковыми фрагментами, б – макромолекула с гибким скелетом и стержнеобразными боковыми фрагментами, в – макромолекула с жестким скелетом и гибкими боковыми фрагментами – волосатый стержень.

ла, сформированная длинной гидрофобной цепью с гидрофильными боковыми группами. Такая глобула состоит из гидрофобного ядра и состоящей из боковых привесок гидрофильной оболочки. Будет детально проанализирован случай глобулы с большой поверхностной плотностью боковых групп, при которой происходит структуризация ее поверхности.

ТЕОРИЯ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ЩЕТОК

Остановимся на рассмотрении гребнеобразных полимеров с большой плотностью боковых привесок. Гребнеобразная цепь формирует цилиндрическую щетку, когда гауссов размер ее боковых цепей превышает расстояние между двумя последовательными точками прививки этих цепей к остову (рис. 2). Впервые синтез цилиндрических щеток был осуществлен методом радикальной полимеризации макромономеров и описан в работах [3–5]. В процессе дальнейших исследований обнаружена способность растворов цилиндрических щеток к ЖК-упорядочению [6], что указывало на наличие у них большой жесткости. Этот факт также нашел свое подтверждение из анализа зависимости радиуса инерции формируемых щетками клубков, полученной на основе данных рассеяния, от ММ боковых групп [7–11].

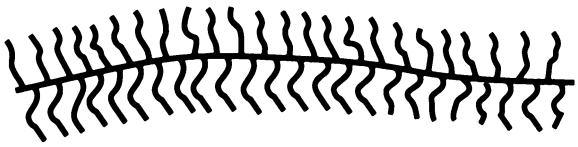


Рис. 2. Схематическое представление цилиндрической щетки с гибкими боковыми группами.

К числу первых теоретических работ по цилиндрическим щеткам следует отнести работу Т.М. Бирштейн с сотрудниками [12] и работу G. Fredrickson [13], которые базировались на скейлинговом подходе. В работе [12] предполагалось, что обусловленная объемным взаимодействием боковых цепей жесткость щетки является малой в силу перераспределения боковых групп при изгибе с вогнутой стороны на выпуклую. На основании этого было сделано заключение, что персистентная длина λ щетки примерно равна ее диаметру, т.е. $\lambda \simeq D$. Как следует из теории жесткоцепных полимеров [14], образование ЖК-растворов в этом случае невозможно. Более детальные расчеты, проделанные в работе [13] для случая хорошего растворителя, показали, что объемное взаимодействие боковых фрагментов на самом деле приводит к более сильной зависимости персистентной длины щетки от молекулярной массы M бокового фрагмента и описывается скейлинговым законом $\lambda \propto M^{15/8}$. Учитывая то обстоятельство, что диаметр щетки в хорошем растворителе растет с увеличением M согласно закону $D \propto M^{3/4}$ и отношение персистентной длины щетки к ее диаметру для достаточно длинных боковых фрагментов является большим, т.е. $\lambda/D \sim M^{9/8} \gg 1$, была предсказана принципиальная возможность ЖК-упорядочения растворов цилиндрических щеток. Этот результат впослед-

ствии был подтвержден прямым наблюдением лиотропного поведения [6]. Вместе с тем скейлинговый подход не позволял получить численные значения для коэффициента пропорциональности между персистентной длиной и ММ. Также оставался не решенным вопрос о влиянии жесткости боковых фрагментов на персистентную длину щетки.

Цилиндрические щетки достаточно широко были исследованы компьютерными методами [15–21]. Работа [15] посвящена изучению гребнеобразных полимеров методом Монте-Карло. Авторы обнаружили увеличение жесткости щетки за счет объемного взаимодействия боковых фрагментов, тем самым качественно подтвердив результаты скейлингового анализа. Более детальное исследование цилиндрических щеток с использованием численного моделирования было проведено в работах [16–19]. Эти исследования, однако, показали более медленный рост персистентной длины от ММ, чем предсказывала скейлинговая теория. Последний факт можно объяснить слишком короткой длиной боковых цепей, не позволявшей выйти на асимптотическую зависимость. Таким образом, вопрос согласования скейлинговой теории с результатами численного моделирования упирается в более точную количественную оценку зависимости персистентной длины от ММ. Частично эта задача рассматривалась в работе [22] путем численного решения уравнений самосогласованного поля. Авторы показали, что константа пропорциональности между персистентной длиной и молекулярной массой боковых фрагментов численно является очень малой величиной. Похожий результат был получен в более ранней работе [23], в которой для вычисления персистентной длины цилиндрической щетки использован аналитический подход, основанный на методе среднего поля. Зависимость персистентной длины щетки от жесткости боковых привесок исследована в работах [18, 19]. Был обнаружен рост жесткости щетки с увеличением жесткости боковых привесок.

В последнее время большое внимание уделяется щеткам, адсорбированным на поверхности [24–27]. Особенностью таких двумерных щеток является их склонность к спонтанному искривлению [25]. Этот эффект получил свое объяснение на основе аналитических расчетов [24, 26] и подтвердился при численном моделировании [27].

В настоящей работе мы остановимся на изучении упругих свойств цилиндрических щеток с гибкими и стержнеобразными боковыми группами, а также щеток с двумя типами боковых групп в рамках приближения среднего поля. Общие подходы к исследованию полимерных щеток на основе методов статистической физики и использования аналогии между конформацией растянутой цепи и траекторией классической частицы во внешнем потенциале разработаны в статьях [28–32]. Здесь эти подходы применяются к цилиндрическим щеткам, включая изогнутые щетки. Получены количественные оценки для персистентной длины цилиндрических щеток с гибкими и стержнеобразными боковыми группами. Излагаемые результаты частично были опубликованы в работах [23, 33, 34].

Упругость цилиндрических щеток, содержащих гибкие боковые цепи

Рассмотрим следующую модель цилиндрической щетки. Будем полагать, для основной цепи персистентный механизм гибкости персистентной длиной λ_0. Боковые цепи имеют линейную плотность прививки $\sigma = 1/b$, причем $\lambda_0\sigma > 1$, и моделируются цепочкой из M бусинок, связанных между собой пружинками с модулем упругости $\kappa = 3k_BT/a^2$ (далее примем k_BT за единицу энергии). Взаимодействие между бусинками будем описывать в рамках второго вириального приближения с энергией взаимодействия $f(c) = \frac{1}{2}vc^2$, где c – концентрация бусинок. Второй вириальный коэффициент v может быть выражен через исключенный объем w и параметр Флори χ: $v = w(1 - 2\chi)$ [35].

Вначале рассмотрим прямолинейную щетку и вычислим свободную энергию ее боковых фрагментов. Используя цилиндрическую систему координат (r, φ, z), где ось z направлена вдоль основ-

ной цепи, запишем свободную энергию в расчете на единицу длины остова в виде

$$F = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} r dr \Big[-g(r, \varphi) \ln Z_M(r, \varphi|\mu) - \\ - \mu(r, \varphi) c(r, \varphi) + g(r, \varphi) \ln g(r, \varphi) + \\ + \frac{\nu}{2} c^2(r, \varphi) \Big] \quad (1)$$

Здесь $g(r, \varphi)$ – функция распределения свободных концов с нормировкой

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} r dr g(r, \varphi) = 1/b, \quad (2)$$

а $\mu(r, \varphi) = \nu c(r, \varphi)$ – самосогласованное поле. Статистическая сумма $Z_n(r, \varphi)$ боковой цепи в поле $\mu(r, \varphi)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial Z_n(r, \varphi)}{\partial n} = \frac{a^2}{6} \nabla^2 Z_n(r, \varphi) - \mu(r, \varphi) Z_n(r, \varphi), \quad (3)$$

где ∇^2 – оператор Лапласа.

В силу объемного взаимодействия при большой плотности прививки боковые цепи становятся вытянутыми в радиальном направлении, причем расстояние между концами цепи превосходит соответствующий равновесный размер цепи $\sim aM^{1/2}$. Последнее обстоятельство позволяет использовать аналогию между траекторией полимерной цепи и траекторией классической частицы в поле потенциала $\mu(r, \varphi)$ и представить статистическую сумму в виде

$$Z_n(r, \varphi) \simeq Z_0 \exp(-nE - S(r, \varphi)), \quad (4)$$

где E имеет смысл энергии частицы, а $S(r, \varphi)$ – функции действия. После подстановки статсуммы (4) в уравнение (3) получаем приближенное уравнение для функции $S(r, \varphi)$:

$$\frac{a^2}{6} (\nabla S(r, \varphi))^2 = \mu(r, \varphi) - E \quad (5)$$

Решение уравнения (5) можно записать в виде интеграла вдоль траектории цепи [36, 37]

$$S(r, \varphi) = \frac{\sqrt{6}}{a} \int_{A(r_0, \varphi_0)}^{B(r_M, \varphi_M)} ds \sqrt{\mu(r(s), \varphi(s)) - E}, \quad (6)$$

причем уравнение траектории выглядит следующим образом:

$$\frac{dr}{dn} = \frac{a^2}{3} \frac{\partial S(r, \varphi)}{\partial r}, \quad \frac{d\varphi}{dn} = \frac{a^2}{3r^2} \frac{\partial S(r, \varphi)}{\partial \varphi} \quad (7)$$

Для прямолинейной щетки, имеющей цилиндрическую симметрию, определенные выше функции не зависят от φ. Далее полагая, что траектория цепи (частицы) начинается в точке $r_0 = 0$ и заканчивается в точке $r_M = r'$, а также учитывая связь параметра E с длиной траектории r', т.е. $E = E(r')$, находим свободную энергию

$$F = 2\pi \int_0^{\infty} r' dr' g(r') \Big[\ln g(r') + ME(r') + \\ + \frac{\sqrt{6}}{a} \int_0^{r'} dr \sqrt{\mu(r) - E(r')} \Big] - \frac{\pi}{\nu} \int_0^{\infty} r dr \mu^2(r) \quad (8)$$

Неизвестные функции $g(r)$, $E(r)$, $\mu(r)$ можно определить из условий экстремума функционала свободной энергии:

$$\frac{\delta F}{\delta g(r)} = 0, \quad \frac{\delta F}{\delta E(r)} = 0, \quad \frac{\delta F}{\delta \mu(r)} = 0,$$

которые приводят к системе уравнений

$$ME(r) + \frac{\sqrt{6}}{a} \int_0^r dr' \sqrt{\mu(r') - E(r)} + \ln \frac{g(r)}{\Lambda} = 0 \quad (9)$$

$$\frac{\sqrt{6}}{2a} \int_0^r \frac{dr'}{\sqrt{\mu(r') - E(r)}} = M \quad (10)$$

$$\frac{\sqrt{6}}{2a} \int_r^{\infty} \frac{r' g(r') dr'}{\sqrt{\mu(r') - E(r)}} = \frac{r}{\nu} \mu(r) \quad (11)$$

Из первого уравнения в результате дифференцирования по r находим

$$E(r) = \mu(r) - \frac{a^2}{6}\left(\frac{g'(r)}{g(r)}\right)^2 \quad (12)$$

Пренебрегая поправкой, связанной с трансляционной энтропией концов, приходим к хорошо известным уравнениям для полимерных щеток, когда $E(r) = \mu(r)$ [28–32].

Для упрощения дальнейших вычислений воспользуемся приближением Александра–де Жена и предположим, что все свободные концы боковых цепей расположены на одинаковом расстоянии D от оси. В этом случае $E(r) = E = \text{const}$, а свободная энергия запишется в упрощенной форме

$$F = \frac{1}{b}ME + \frac{\sqrt{6}}{ab}\int_0^D dr\sqrt{\mu(r) - E} - \frac{\pi}{v}\int_0^D rdr\mu^2(r) \quad (13)$$

После взятия вариационной производной F по $\mu(r)$ приходим к уравнению

$$\frac{1}{\sqrt{\mu(r) - E}} = \frac{2\sqrt{6}\pi bar}{3v}\mu(r) \quad (14)$$

Его решение имеет вид

$$\mu(r)/E = \frac{1}{3}\sqrt[3]{\frac{3v^2}{16(abr)^2E^3} + \frac{1}{27} + \sqrt{\left(\frac{3v^2}{16(abr)^2E^3} + \frac{1}{27}\right)^2 - \frac{1}{729}}} + \sqrt[3]{\frac{3v^2}{16(abr)^2E^3} + \frac{1}{27} - \sqrt{\left(\frac{3v^2}{16(abr)^2E^3} + \frac{1}{27}\right)^2 - \frac{1}{729}}} \quad (15)$$

Используя далее уравнение (10), в котором полагаем что $r = D$, и минимизируя свободную энергию по D, окончательно получаем

$$E = 0.587\left(\frac{v}{a^2bM}\right)^{1/2}, \quad D = 0.563a\left(\frac{vM^3}{a^2b}\right)^{1/4} \quad (16)$$

Условие применимости модели $D > aM^{1/2}$ приводит к ограничению на длину боковых привесок $M > \frac{a^2b}{v}$. Свободная энергия в расчете на единицу длины основной цепи равна

$$F = \frac{1.172}{b}\left(\frac{vM}{a^2b}\right)^{1/2} \quad (17)$$

Это значение очень близко к более точному результату, полученному с учетом распределения свободных концов [32],

$$F = \frac{1.128}{b}\left(\frac{vM}{a^2b}\right)^{1/2}$$

Исходя из свободной энергии (17), можно найти натяжение основной цепи τ, которое равно

$$\tau \simeq \frac{0.586}{b}\left(\frac{vM}{a^2b}\right)^{1/2}$$

и возрастает с увеличением длины боковых цепей. Последнее обстоятельство может приводить к обрыву основной цепи, если длина боковых фрагментов достаточно велика. Таким образом, существует ограничение на длину боковых фрагментов, которые можно привить к остову.

Перейдем к рассмотрению изогнутой цилиндрической щетки с радиусом изгиба R. В этом случае распределение концентрации боковых звеньев зависит не только от расстояния до основной цепи r, но и от полярного угла φ. Как следствие, траектории боковых цепей перестают быть прямолинейными. Кроме того, форма поперечного сечения щетки в общем случае становится отличной от круговой, а ее центр может смещаться относительно основной цепи. Для упрощения вычисления свободной энергии будем рассматривать слабый изгиб ($R \gg D$) и предполагать сечение щетки круговым с центром симметрии, расположенным на основной цепи. Функция $S(r, \varphi)$ находится из уравнения (6), в котором элемент длины траектории равен

$$ds = \sqrt{dr^2 + r^2d\varphi^2} \simeq dr\left(1 + \frac{r^2}{2}\left(\frac{d\varphi}{dr}\right)^2\right) \quad (18)$$

Используя далее малое отклонение траекторий цепи от прямых линий, имеем

$$S(r,\varphi) \simeq \frac{\sqrt{6}}{a}\int_0^D dr\left[\sqrt{\mu(r,\varphi)-E(\varphi)} + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{8r^2\sqrt{\mu(r,\varphi)-E(\varphi)}}\left(\int_0^r dr'\frac{\frac{\partial\mu(r',\varphi)}{\partial\varphi}}{\sqrt{\mu(r',\varphi)-E(\varphi)}}\right)^2\right] \quad (19)$$

Это позволяет записать свободную энергию в виде

$$F = \int_0^{2\pi} d\varphi g(\varphi)\left(1+\frac{D}{R}\cos\varphi\right)[ME(\varphi)+S(r,\varphi)] - \quad (20)$$
$$-\frac{1}{2\nu}\int_0^{2\pi} d\varphi\int_0^D r dr\left(1+\frac{r}{R}\cos\varphi\right)\mu^2(r,\varphi),$$

где функцию распределения свободных концов $g(\varphi)$ можно определить из условия самосогласования и нормировки:

$$g(\varphi) = Ac(D,\varphi) = \frac{A}{\nu}\mu(D,\varphi),$$
$$\int_0^{2\pi} g(\varphi)\left(1+\frac{D}{R}\cos\varphi\right) = \frac{1}{b} \quad (21)$$

Константа A находится из последнего уравнения. Экстремумы свободной энергии (20) определяются из уравнений

$$\frac{g(\varphi)}{\sqrt{\mu(r,\varphi)-E(\varphi)}}\left(1+\frac{D}{R}\cos\varphi\right) =$$
$$= \frac{2\sqrt{6}\pi bar}{3\nu}\mu(r,\varphi)\left(1+\frac{r}{R}\cos\varphi\right) \quad (22)$$

$$\frac{\sqrt{6}}{2a}\int_0^D \frac{dr\left(1+\frac{r^2}{2}\left(\frac{d\varphi}{dr}\right)^2\right)}{\sqrt{\mu(r,\varphi)-E(\varphi)}} = M, \quad (23)$$

которые могут быть решены в рамках теории возмущений. Так, для функций $E(\varphi)$ и $g(\varphi)$ в первом порядке получаем следующие выражения:

$$E(\varphi) = 0.587\left(\frac{\nu}{a^2bM}\right)^{1/2}\left[1-0.061\frac{D}{R}\cos\varphi\right],$$
$$g(\varphi) = \frac{1}{2\pi b}\left[1-0.037\frac{D}{R}\cos\varphi\right] \quad (24)$$

Минимизация свободной энергии по диаметру D показывает, что в рамках требуемой точности она совпадает с соответствующим равновесным значением (16). После подстановки найденных функций в уравнение (20) находим поправку к свободной энергии

$$\Delta F = 0.0014\left(\frac{\nu M^2}{abR^2}\right) = \frac{\lambda}{2R^2} \quad (25)$$

Отсюда определяем персистентную длину

$$\lambda = 0.0028\left(\frac{\nu M^2}{ab}\right) \quad (26)$$

Она квадратично зависит от ММ бокового фрагмента, $\lambda \propto M^2$. Коэффициент пропорциональности в этой зависимости является численно малым. Длина боковых привесок в формуле (26) должна удовлетворять условию $M > \frac{a^2b}{\nu}$.

Цилиндрические щетки с двумя типами боковых цепей

Перейдем к рассмотрению цилиндрических щеток с более сложной архитектурой. В данном разделе проанализируем щетки с двумя типами чередующихся химически не совместимых боковых групп A и B. Плотность свободной энергии взаимодействия боковых звеньев в такой щетке в рамках второго вириального приближения записывается в виде

$$f_{\text{int}} = \frac{1}{2}\sum_{i,\,j\,=\,\text{A, B}} \nu_{ij}c_i(r,\varphi)c_j(r,\varphi), \quad (27)$$

где c_A – концентрация звеньев боковых цепей типа A, c_B – концентрация звеньев B. Вириальные коэффициенты ν_{ij} в этом случае могут быть выражены через параметр взаимодействия Флори χ_{AS} между звеньями типа A и растворителем, параметр взаимодействия χ_{BS} между звеньями типа B и растворителем, а также параметр взаимодействия χ_{AB} между звеньями типа A и B:

$$\nu_{AA} = w(1-2\chi_{AS}), \quad \nu_{BB} = w(1-2\chi_{BS}),$$
$$\nu_{AB} = w(1+\chi_{AB}-\chi_{AS}-\chi_{BS}) \quad (28)$$

Далее предположим, что

$$\Delta\chi \equiv \chi_{AS} - \chi_{BS} \ll \chi \equiv \chi_{AS}, \quad \chi_{AB} \ll 1$$

В силу несовместимости цепей A и B можно ожидать их разделения внутри макромолекулы на две области.

Рассмотрим ситуацию, когда щетка имеет однородную структуру, т.е. c_i не зависит от φ. Если предположить, что оба типа боковых цепей имеют одно и то же число сегментов M, свободная энергия в расчете на единицу длины основной цепи записывается в виде

$$F = \frac{1}{2b}M(E_A + E_B) + \frac{\sqrt{6}}{2ab}\sum_{i=A,B}\int_0^D dr\sqrt{\mu_i(r) - E_i} + \\ + 2\pi\sum_{i=A,B}\int_0^D rdr\left(-\mu_i(r)c_i(r) + \frac{v_{ii}}{2}c_i^2(r)\right) + \\ + 2\pi\int_0^D rdr v_{AB}c_A(r)c_B(r) + \frac{1}{b}\ln\frac{1}{2\pi}, \quad (29)$$

причем

$$\frac{\sqrt{6}}{2a}\int_0^D \frac{dr}{\sqrt{\mu_A(r) - E_A}} = M, \quad \frac{\sqrt{6}}{2a}\int_0^D \frac{dr}{\sqrt{\mu_B(r) - E_B}} = M \quad (30)$$

Здесь μ_A и μ_B – молекулярные поля для звеньев A и B, $\mu_A = v_{AA}c_A + v_{AB}c_B$, $\mu_B = v_{BB}c_B + v_{AB}c_A$. Уравнения для функции $\mu_A(r)$ и $\mu_B(r)$ с учетом самосогласования находятся из условия экстремума свободной энергии:

$$\frac{1}{\sqrt{\mu_A - E_A}} = \frac{4\sqrt{6}\pi bar}{3}\frac{v_{BB}\mu_A - v_{AB}\mu_B}{v_{AA}v_{BB} - v_{AB}^2} \\ \frac{1}{\sqrt{\mu_B - E_B}} = \frac{4\sqrt{6}\pi bar}{3}\frac{v_{AA}\mu_B - v_{AB}\mu_A}{v_{AA}v_{BB} - v_{AB}^2} \quad (31)$$

Используя введенные выше малые параметры, из уравнений (31) находим потенциалы $\mu_A(r)$ и $\mu_B(r)$, а из уравнений (30) – значения параметров E_A и E_B. После соответствующих вычислений выражение для свободной энергии принимает вид

$$F = \frac{1.172}{b}\left(\frac{w(1-2\chi)M}{a^2b}\right)^{1/2} \times \\ \times\left(1 + \frac{1}{2}\frac{\Delta\chi}{1-2\chi} + \frac{1}{4}\frac{\chi_{AB}}{1-2\chi}\right) + \frac{1}{b}\ln\frac{1}{2\pi} \quad (32)$$

Другой случай соответствует полному разделению боковых цепей вдоль угла φ. Пусть доля углового сектора, занимаемая полимером A, составляет $\psi_A = \psi$, а доля сектора полимера B – $\psi_B = 1 - \psi$. Свободная энергия в этом случае равна

$$F = \frac{1}{2b}M(E_A + E_B) + \frac{\sqrt{6}}{2ab}\sum_{i=A,B}\int_0^{D_i} dr\sqrt{\mu_i(r) - E_i} + \\ + 2\pi\sum_{i=A,B}\psi_i\int_0^{D_i} rdr\left(-\mu_i(r)c_i(r) + \frac{v_{ii}}{2}c_i^2(r)\right) + \\ + \frac{1}{b}\ln\frac{1}{2\pi} + \frac{1}{2b}\ln\frac{1}{\psi_A\psi_B} + F_b, \quad (33)$$

где F_b – энергия границы между секторами, которую приближенно можно записать как

$$F_b \simeq 2\int_0^D dr\int_{-\infty}^{\infty} dx\left[\frac{a^2}{24}\frac{(\nabla_x c_A(r,x))^2}{c_A(r,x)} + \right. \\ \left. + \frac{a^2}{24}\frac{(\nabla_x c_B(r,x))^2}{c_B(r,x)} + w\chi_{AB}c_A(r,x)c_B(r,x)\right] \quad (34)$$

Здесь $dx = rd\varphi$, а x обозначает локальную координату, направленную перпендикулярно границе между секторами, которая предполагается плоской. Кроме того, $c_A(r, x) \longrightarrow c_A(r)$, $c_B(r, x) \longrightarrow 0$ при $x \longrightarrow \infty$ и $c_B(r, x) \longrightarrow c_B(r)$, $c_A(r, x) \longrightarrow 0$ при $x \longrightarrow -\infty$. В первом приближении можно положить $c_A(r, x) + c_B(r, x) \simeq \frac{\mu(r)}{w(1-2\chi)}$, где поле $\mu(r)$ определяется уравнением (15). Энергия границы после минимизации равна

$$F_b \simeq \frac{a}{w(1-2\chi)}\left(\frac{\chi_{AB}}{6(1-2\chi)}\right)^{1/2}\int_0^D \mu^{3/2}(r)dr \simeq \\ \simeq \frac{0.93}{b}\left(\frac{w(1-2\chi)}{a^3bM}\right)^{1/4}\left(\frac{\chi_{AB}}{(1-2\chi)}\right)^{1/2} \quad (35)$$

Из условия экстремума свободной энергии (33) получаем уравнения для $\mu_A(r)$ и $\mu_B(r)$

$$\frac{1}{\sqrt{\mu_i - E_i}} = \frac{4\sqrt{6}\pi bar\psi_i}{3} v_{ii}\mu_i, \quad i = \text{A, B} \qquad (36)$$

Решая эту систему уравнений и используя далее уравнения (30), находим потенциалы $\mu_A(r)$, $\mu_B(r)$ и параметры E_A и E_B. Подстановка значений последних в уравнение (33) с учетом энергии границы (35) приводит к следующему выражению для свободной энергии:

$$F = \frac{0.414}{b}\left(\frac{M}{a^2 b}\right)^{1/2}\left(\frac{\sqrt{v_{AA}}}{\sqrt{\psi_A}} + \frac{\sqrt{v_{BB}}}{\psi_B}\right) + \\ + \frac{1}{b}\ln\frac{1}{2\pi} + \frac{1}{2b}\ln\frac{1}{\psi_A\psi_B}\frac{1}{2} + \\ + \frac{0.93}{b}\left(\frac{w(1-2\chi)}{a^2 bM}\right)^{1/4}\left(\frac{\chi_{AB}}{1-2\chi}\right)^{1/2} \qquad (37)$$

После минимизации (37) по ψ_A и ψ_B окончательно получаем свободную энергию

$$F = \frac{1.172}{b}\left(\frac{w(1-2\chi)M}{a^2 b}\right)^{1/2}\left(1 + \frac{1}{2}\frac{\Delta\chi}{1-2\chi} + \right. \\ \left. + 0.794\left(\frac{a^2 b}{w(1-2\chi)M^3}\right)^{1/4}\left(\frac{\chi_{AB}}{(1-2\chi)}\right)^{1/2}\right) + \\ + \frac{1}{b}\ln\frac{1}{2\pi} + \frac{1}{b}\ln 2 \qquad (38)$$

Сравнивая выражения для свободной энергии в случае перемешанных (32) и разделенных (38) боковых цепей, приходим к условию внутримолекулярного разделения между цепями при $M \gg 1$

$$\chi_{AB} > \chi^*_{AB} = 2.366\sqrt{\frac{a^2 b(1-2\chi)}{wM}} \qquad (39)$$

Основной вклад в смешение вносит трансляционная энергия свободных концов. Если остов достаточно длинный, то в силу одномерности системы могут существовать участки вдоль цепи, которые имеют различную ориентацию угловых секторов ψ_A и ψ_B вдоль угла φ. Такое поведение, в частности, наблюдалось при численном моделировании [21].

Рассмотрим более детально равновесную пространственную конформацию участка щетки, в которой имеет место разделение между боковыми цепями разных типов. Очевидно, что из-за нарушения симметрии такой участок может иметь спонтанную кривизну. Свободная энергия щетки с учетом кривизны равна

$$F = \int_{-\pi\psi}^{\pi\psi} d\varphi g_A(\varphi)\left(1 + \frac{D_A}{R}\cos\varphi\right)\times \\ \times [ME_A(\varphi) + S_A(r, \varphi) + \ln g_A(\varphi)] + \\ + \int_{\pi\psi}^{\pi(\psi+1)} d\varphi g_B(\varphi)\left(1 + \frac{D_B}{R}\cos\varphi\right)\times \\ \times [ME_B(\varphi) + S_B(r, \varphi) + \ln g_B(\varphi)] - \\ - \frac{1}{2w}\int_{-\pi\psi}^{\pi\psi} d\varphi \int_0^{D_A} rdr\left(1 + \frac{r}{R}\cos\varphi\right)\frac{\mu_A^2(r, \varphi)}{1-2\chi} - \\ - \frac{1}{2w}\int_{-\pi\psi}^{\pi\psi} d\varphi \int_0^{D_A} rdr\left(1 + \frac{r}{R}\cos\varphi\right)\frac{\mu_B^2(r, \varphi)}{1-2\chi} \qquad (40)$$

Энергия границ при этом не учитывается. Функции распределения свободных концов имеют следующую нормировку:

$$\int_{-\pi\psi}^{\pi\psi} d\varphi g_A(\varphi)\left(1 + \frac{D_A}{R}\cos\varphi\right) = \frac{1}{2b}, \\ \int_{\pi\psi}^{\pi(\psi+1)} d\varphi g_B(\varphi)\left(1 + \frac{D_B}{R}\cos\varphi\right) = \frac{1}{2b} \qquad (41)$$

В результате процедуры минимизации, которая может быть выполнена рассмотренными выше методами, свободная энергия записывается в виде ряда по кривизне

$$F = F^{(0)} + \frac{F^{(1)}}{R} + \frac{F^{(2)}}{R^2} \qquad (42)$$

Соответствующие параметры разложения равны

$$F^{(1)} = 0.0033\frac{a}{b}\left(\frac{w(1-2\chi)M^2}{a^2b}\right)^{1/4}\frac{\Delta\chi}{(1-2\chi)},$$
$$F^{(2)} = 0.0014\frac{w(1-2\chi)M^2}{ab} \quad (43)$$

После минимизации свободной энергии (42) по R находим значение радиуса спонтанной кривизны

$$R^* = -0.848b\left(\frac{w(1-2\chi)}{a^2b}\right)^{3/4}\frac{(1-2\chi)M^{5/4}}{\Delta\chi}, \quad (44)$$

т.е. щетка имеет тенденцию к изгибу, не связанному с тепловыми флуктуациями.

Упругость цилиндрических щеток, содержащих стержнеобразные боковые цепи

В данном разделе мы рассмотрим цилиндрическую щетку, у которой боковые привески являются стержнями длины L и диаметра d. Будем предполагать, что стержни прикреплены шарнирно к основной цепи с плотностью $1/b$, причем $d < b \ll L$. В рамках приближения среднего поля свободная энергия стержня равна сумме ориентационной энергии и энергии стерического взаимодействия, $F = F_{orient} + F_{ster}$. Обозначим функцию распределения стержня по ориентациям через $f(\mathbf{n})$, причем $\int d\mathbf{n}\, f(\mathbf{n}) = 1$. Здесь $\mathbf{n}$ – единичный вектор, характеризующийся сферическими углами (θ, φ), где θ – полярный угол между стержнем и осью цепи, а φ – азимутальный угол. Ориентационная энергия стержня равна

$$F_{orient} = \int f(\mathbf{n}) \ln f(\mathbf{n}) d\mathbf{n} \quad (45)$$

Для вычисления стерической части свободной энергии вначале рассмотрим два стержня с фиксированными полярными углами θ_1 и θ_2 и координатами точек подвески z_1 и z_2. Пусть для определенности $z = z_2 - z_1 > 0$. Стержни могут пересечься, если $\theta_1 < \theta_2$ и $z < LB(\theta_1, \theta_2)$, где

$$B(\theta_1, \theta_2) = \begin{cases} \cos\theta_1 - \sin\theta_1 \operatorname{ctg}\theta_2, & 0 \le \theta_1 < \theta_2 \le \pi - \theta_1 \\ \sin\theta_2 \operatorname{ctg}\theta_1 - \cos\theta_2, & \pi - \theta_2 \le \theta_1 < \theta_2 < \pi \end{cases} \quad (46)$$

В этом случае исключенный азимутальный угол, создаваемый одним из стержней для другого стержня, может быть найден из простых геометрических соображений:

$$\psi_z(\theta_1, \theta_2) = \frac{2d}{z}|\operatorname{ctg}\theta_1 - \operatorname{ctg}\theta_2| \quad (47)$$

Вероятность того, что стержни не пересекаются, приближенно равна

$$p(z) \cong 1 - \int f(\mathbf{n}_1) f(\mathbf{n}_2) \delta(\varphi_1 - \varphi_2) \psi_z(\theta_1, \theta_2) d\mathbf{n}_1 d\mathbf{n}_2 \quad (48)$$

Полная свободная энергия стерического взаимодействия имеет вид

$$F_{ster}^{tot} \cong -\ln \prod_{\{z_1, z_2\}} p(|z_1 - z_2|) \quad (49)$$

Здесь произведение берется по всем парам стержней, между которыми возможно взаимодействие. Последующее разложение логарифмической функции в ряд позволяет записать стерическую энергию в расчете на один стержень:

$$F_{ster} \simeq \frac{1}{2}\sum_{\{z\}}\int f(\mathbf{n}_1) f(\mathbf{n}_2) \times \delta(\varphi_1 - \varphi_2)\psi_z(\theta_1, \theta_2) d\mathbf{n}_1 d\mathbf{n}_2 \quad (50)$$

Суммирование в формуле (50) распространяется только на те стержни, с которыми взаимодействует данный.

Далее ограничимся щетками с высокой плотностью прививки, когда стержни имеют тенденцию выстраиваться перпендикулярно основной цепи и слабо отклоняются от угла $\theta = \pi/2$. После использования замены $\theta \longrightarrow \pi/2 - \theta$ свободная энергия стерического взаимодействия приближенно записывается в виде (для функции распределения будем использовать то же обозначение f)

$$F_{ster} \simeq 2\pi\frac{d}{b}\ln\left(\frac{L\theta_0}{b}\right)\int f(\theta) f(\theta')|\theta - \theta'| d\theta d\theta' \quad (51)$$

Здесь θ_0 – характерный угол отклонения стержня от перпендикулярного направления. Он может быть найден самосогласованным образом:

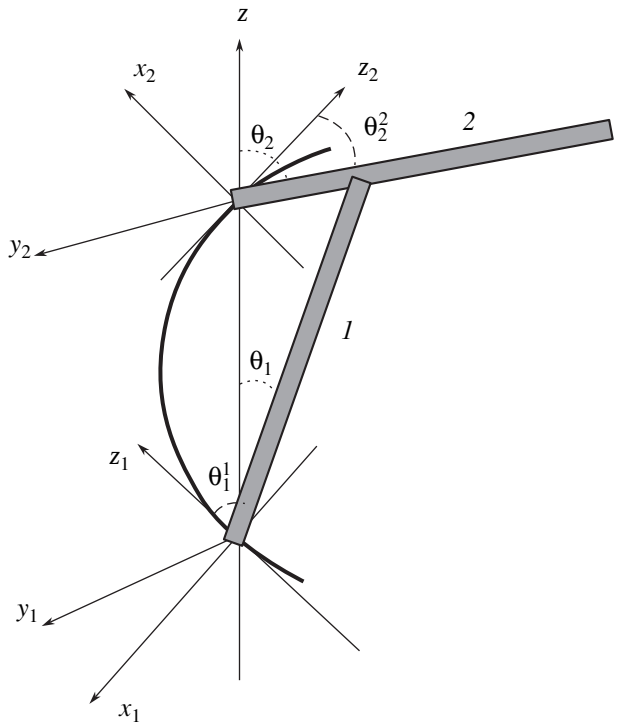


Рис. 3. Взаимодействие двух стержней в изогнутой щетке. Пояснения в тексте.

$$\theta_0 \simeq 2\pi\int_0^\infty \theta f(\theta) d\theta$$

Полная свободная энергия стержня равна

$$F = 2\pi\int f(\theta)\ln f(\theta) d\theta + \\ + \frac{2\pi d}{b}\ln\left(\frac{L}{b}\right)\int f(\theta) f(\theta')|\theta - \theta'| d\theta d\theta' \quad (52)$$

В данном случае опущена зависимость свободной энергии от параметра θ_0, который стоит под знаком логарифма. Минимизация свободной энергии приводит к уравнению

$$\ln\left(\frac{f(\theta)}{\Lambda}\right) + \frac{2d}{b}\ln\left(\frac{L}{b}\right)\int f(\theta')|\theta - \theta'| d\theta', \quad (53)$$

где Λ – множитель Лагранжа. Дважды дифференцируя уравнение (53) по θ, приходим к дифференциальному уравнению

$$\left(\frac{f'}{f}\right)' + \frac{4d}{b}\ln\left(\frac{L}{b}\right) f = 0 \quad (54)$$

Умножая последнее уравнение на f'/f и интегрируя его, получаем функцию распределения

$$f(\theta) = \frac{1}{8\pi^2}\frac{\frac{d}{b}\ln\left(\frac{L}{b}\right)}{\mathrm{ch}^2\left(\frac{d}{2\pi b}\ln\left(\frac{L}{b}\right)\theta\right)} \quad (55)$$

Параметр ориентационного порядка стержней в этом случае является отрицательным и близким к –1/2, если стержни достаточно длинные,

$$\eta \simeq -\frac{1}{2} + \frac{3}{2}\langle\theta^2\rangle = -0.5 + 48.7\frac{b^2}{d^2\ln^2(L/b)} \quad (56)$$

Такой результат подтверждает правильность используемого предположения относительно предпочтительной ориентации стержней перпендикулярно главной цепи. Характерный угол отклонения стержней от перпендикулярного направления $\theta_0 \simeq 2.178\frac{b}{d\ln(L/b)}$. Свободная энергия стержня (уравнение (52)) в логарифмическом приближении равна

$$F \simeq \ln\left[\frac{d}{b}\ln\left(\frac{L}{b}\right)\right] \quad (57)$$

Отсюда находим натяжение основной цепи

$$\tau \simeq \frac{1}{b}\left(1 + \frac{1}{\ln(L/b)}\right)$$

В случае длинных стержней оно стремится к не зависящему от L пределу. Такое поведение согласуется с результатами численного моделирования [18].

Перейдем к вычислению персистентной длины щетки. Предположим, что она изогнута с радиусом кривизны $R \gg L$. Рассмотрим два взаимодействующих стержня и введем три системы координат, которые связаны с этими стержнями (рис. 3). Одна из систем координат, которую обозначим Z_0, определяется таким образом, что ось z совпадает с линией, соединяющей точки прикрепления стержней к основной цепи. Ось x направлена вдоль радиуса кривизны и пересекает ось z по центру отрезка, соединяющего точки прикрепления стержней к основной цепи. Наконец, ось y перпендикулярна плоскости (xz). Две другие си-

стемы координат Z_i, $i = 1, 2$, связаны с каждым из стержней отдельно. Оси z_i в этих системах направлены по касательной к оси изогнутого цилиндра, оси x_i – вдоль радиуса кривизны, а оси y_i перпендикулярны плоскости (x_iz_i).

Зная связь между базисными векторами ($\mathbf{e}_x$, $\mathbf{e}_y$, $\mathbf{e}_z$) системы Z_0, базисными векторами ($\mathbf{e}_x^1$, $\mathbf{e}_y^1$, $\mathbf{e}_z^1$) системы Z_1 и базисными векторами ($\mathbf{e}_x^2$, $\mathbf{e}_y^2$, $\mathbf{e}_z^2$) системы Z_2, можно выразить сферические углы (θ_1, φ_1) стержня 1 и углы (θ_2, φ_2) стержня 2 в системе Z_0 через соответствующие углы $(\theta_1^1, \varphi_1^1)$ стержня 1 в системе Z_1 и углы $(\theta_2^2, \varphi_2^2)$ стержня 2 в системе Z_2. Если обозначить угол между осями z_1 и z_2 через $\Theta \approx z/R$, где z – расстояние между стержнями по цепи, то преобразование между базисными векторами имеет вид

$$\begin{aligned}
\mathbf{e}_z^1 &= \cos(\Theta/2)\mathbf{e}_z + \sin(\Theta/2)\mathbf{e}_x \\
\mathbf{e}_x^1 &= -\sin(\Theta/2)\mathbf{e}_z + \cos(\Theta/2)\mathbf{e}_x \\
\mathbf{e}_y^1 &= \mathbf{e}_y \\
\mathbf{e}_z^2 &= \cos(\Theta/2)\mathbf{e}_z - \sin(\Theta/2)\mathbf{e}_x \\
\mathbf{e}_x^2 &= \sin(\Theta/2)\mathbf{e}_z + \cos(\Theta/2)\mathbf{e}_x \\
\mathbf{e}_y^2 &= \mathbf{e}_y
\end{aligned} \tag{58}$$

Единичные векторы ориентации $\mathbf{n}_1$ и $\mathbf{n}_2$ первого и второго стержня соответственно записываются через базисные векторы:

$$\begin{aligned}
\mathbf{n}_1 &= \cos\theta_1^1\mathbf{e}_z^1 + \sin\theta_1^1\cos\varphi_1^1\mathbf{e}_x^1 + \sin\theta_1^1\sin\varphi_1^1\mathbf{e}_y^1 = \\
&= \cos\theta_1\mathbf{e}_z + \sin\theta_1\cos\varphi_1\mathbf{e}_x + \sin\theta_1\sin\varphi_1\mathbf{e}_y \\
\mathbf{n}_2 &= \cos\theta_2^2\mathbf{e}_z^2 + \sin\theta_2^2\cos\varphi_2^2\mathbf{e}_x^2 + \sin\theta_2^2\sin\varphi_2^2\mathbf{e}_y^2 = \\
&= \cos\theta_2\mathbf{e}_z + \sin\theta_2\cos\varphi_2\mathbf{e}_x + \sin\theta_2\sin\varphi_2\mathbf{e}_y
\end{aligned} \tag{59}$$

Далее используя уравнения (58), (59) и малость параметра Θ, получаем соотношения между углами

$$\begin{aligned}
\theta_1 &= \theta_1^1 + \frac{\Theta}{2}\cos\varphi_1^1 + \frac{\Theta^2}{8}\operatorname{ctg}\theta_1^1\sin^2\varphi_1^1, \\
\varphi_1 &= \varphi_1^1 - \frac{\Theta}{2}\operatorname{ctg}\theta_1^1\sin\varphi_1^1 \\
\theta_2 &= \theta_2^2 - \frac{\Theta}{2}\cos\varphi_2^2 + \frac{\Theta^2}{8}\operatorname{ctg}\theta_2^2\sin^2\varphi_2^2, \\
\varphi_2 &= \varphi_2^2 + \frac{\Theta}{2}\operatorname{ctg}\theta_2^2\sin\varphi_2^2
\end{aligned} \tag{60}$$

Исключенный азимут $\psi_z(\theta_1^1, \varphi_1^1)$, создаваемый для первого стержня расположенным на расстоянии z по цепи вторым стержнем, приближенно равен

$$\psi_z(\theta_1^1, \theta_2^2, \varphi_1^1) = \frac{2d}{z}\left|\theta_1^1 - \theta_2^2 + \frac{z}{R}\cos\varphi_1^1\right| \tag{61}$$

Свободная энергия в расчете на стержень имеет вид

$$\begin{aligned}
F \simeq &\int f(\theta_1^1, \varphi_1^1)\ln f(\theta_1^1, \varphi_1^1)d\theta_1^1 d\varphi_1^1 + \\
&+ \frac{d}{b}\sum_{\{z\}}\frac{1}{z}\int f(\theta_1^1, \varphi_1^1) f(\theta_2^2, \varphi_1^1) \times \\
&\times \left|\theta_1^1 - \theta_2^2 + \frac{z}{R}\cos\varphi_1^1\right| d\theta_1^1 d\theta_2^2 d\varphi_1^1
\end{aligned} \tag{62}$$

Здесь суммирование распространяется на те стержни, с которыми взаимодействует данный стержень. Минимизация энергии (62) приводит к следующему уравнению:

$$\begin{aligned}
&\left(\frac{f'_\theta}{f}\right)' + \frac{2d}{b}\sum_{\{z\}}\frac{1}{z}\left[f\left(\theta + \frac{z}{R}\cos\varphi, \varphi\right) + \right. \\
&\left. + f\left(\theta - \frac{z}{R}\cos\varphi, \varphi\right)\right] = 0
\end{aligned} \tag{63}$$

Для вычисления квадратичной поправки к свободной энергии по кривизне $1/R$ нам достаточно знать разложение функции $f(\theta, \varphi)$ с точностью до линейного по $\cos\varphi/R$ члена, который в силу симметрии уравнения (63) оказывается равным нулю. Таким образом, для нахождения поправки достаточно использовать функцию распределения прямолинейной щетки (55). После соответствующих вычислений находим поправку к свободной энергии за счет изгиба щетки:

$$\Delta F \simeq \frac{\pi}{2}\left(\frac{L\theta_0}{R}\right)^2\int_{-\infty}^{\infty} f^2(\theta)d\theta \simeq \frac{0.01}{\ln(L/b)}\left(\frac{L}{R}\right)^2 \tag{64}$$

Отсюда определяем персистентную длину

$$\lambda = 0.02\frac{L^2}{b\ln(L/b)}, \tag{65}$$

где $L/b \gg 1$. С точностью до логарифмических членов она зависит от длины бокового фрагмента

квадратичным образом. Если сравнить персистентную длину цилиндрических щеток с жесткими и гибкими боковыми фрагментами, длина которых совпадает, т.е. $L = aM$, то, согласно формулам (26) и (65), более жесткими являются щетки со стержнеобразными боковыми группами, что согласуется с результатами численного моделирования [18, 19].

ТЕОРИЯ БЕЛКОВОПОДОБНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ГЛОБУЛ

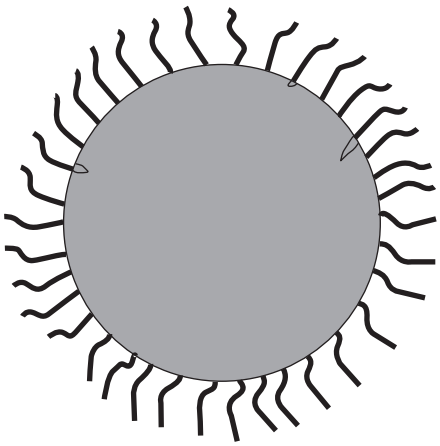
Теория полимерных глобул является одним из классических разделов статистической физики макромолекул. Значительный прогресс был достигнут в изучении глобул, сформированных гомополимерными цепями [38–40]. Однако такие глобулы легко выпадают в осадок и не представляют большого практического интереса. Вместе с тем теория гетерополимерных глобул находится еще в зачаточном состоянии [41]. Для получения функциональных глобул, к которым можно отнести и большинство белков, необходимым условием функционирования является растворимость, т.е. поверхность глобулы должна быть покрыта гидрофильной оболочкой. Растворимые глобулы, таким образом, имеют структуру типа ядро–оболочка. Образовываться они могут только амфифильными макромолекулами, содержащими как растворимые (полярные P), так и нерастворимые (гидрофобные H) блоки. Простейшим примером таких макромолекул являются цепи, первичная структура которых состоит из регулярной или случайной нескореллированной последовательности H- и P-блоков.

Для создания устойчивых растворимых глобул в работах [42, 43] была высказана идея дизайна последовательностей полимерных цепей путем химической модификации или "раскраски" поверхностных мономерных звеньев гомополимерной глобулы, в результате чего эти звенья становятся растворимыми. Полученные последовательности были названы белковоподобными. С помощью компьютерных методов, а также аналитических расчетов показано, что распределение полярных и гидрофобных звеньев в белковоподобных последовательностях подчиняется статистике Лэви [44]. Оказалось, что белковоподобные последовательности образуют более стабильные глобулы, чем регулярные и случайные нескоррелированные последовательности, поскольку энергия их основного состояния ниже. Кроме того, температура перехода клубок–глобула для этих глобул выше, чем для глобул, сформированных нескоррелированными случайными последовательностями, а сам переход является более резким[42–45].

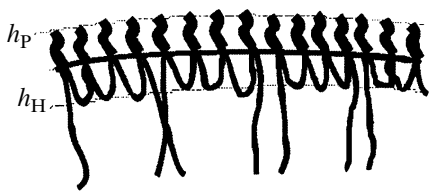
В последнее время наблюдается возрастающий интерес к растворимым глобулам [46–53] и близким к ним по свойствам конечным агрегатам, формируемых амфифильными макромолекулами [54–62]. Влияние водородных связей на переход клубок–глобула в HP-сополимерах рассматривалось в работе [46]. Используя методы динамики Ланжевена, авторы показали, что эти связи приводят к более стабильным глобулам. Вопросы статистики HP-сополимеров, получающихся в результате химической реакции типа H + Z ⟶ P между H-глобулой и находящимся в растворе реагентом Z с учетом кинетики протекания реакции, проанализированы в работе [47]. В работах [48, 49] методами компьютерного моделирования изучались гибкие амфифильные цепи, где каждое мономерное звено включало гидрофильную и полярную группы. Авторы показали, что в зависимости от силы взаимодействия между H- и P-блоками возможно образование стабильных конформаций цепи в виде ожерелья из мицелл, состоящих из гидрофобного ядра и полярной оболочки, а также конформаций в виде цилиндров. Стабильность ожерелий из мицелл для гибких амфифильных цепей была подтверждена аналитическими расчетами в работе [50]. Глобулы, формируемые случайными амфифильными макромолекулами с размороженным беспорядком, при котором между звеньями типа H и P могут существовать переходы, рассмотрены в работе [53]. Для таких цепей переход клубок–глобула оказался более резким, а его ширина уменьшалась с длиной цепи N как $1/N$ (для случая гомополимерной глобулы ширина соответствующего перехода порядка $1/\sqrt{N}$). Подобно растворам конечных агрегатов [60–62], растворимые глобулы со структурой типа ядро–оболочка могут иметь достаточно сложную и отличную от сферической форму. Далее такие глобулы будем называть белковоподобными.

В этой части работы мы остановимся на изучении глобул, которые формируются гребнеобразными амфифильными макромолекулами, состоя-

щими из длинной гидрофобной основной цепи и гидрофильных боковых фрагментов. Будем рассматривать блочную модель макромолекулы, у которой имеет место чередование длинных линейных гидрофобных Н-блоков, содержащих $n \gg 1$ звеньев, и гребнеобразных РН-участков, содержащих ν коротких гидрофильных Р-блоков и $\nu - 1$ коротких Н-блоков, как показано на рис. 4. Предполагается, что число звеньев в Р-блоке равно n_P, а в Н-блоке – n_H, причем $\nu n_H \ll n$. Число длинных линейных Н-блоков и число гребнеобразных участков равно N. Образуемая такой цепью глобула имеет структуру типа ядро–оболочка:



Ядро глобулы формируется гидрофобным скелетом макромолекулы, а внешний слой – гидрофильными цепями, находящимися в контакте с растворителем и практически не проникающими в ее ядро. Гидрофильный слой, имеющий толщину h_P, можно рассматривать как полимерную щетку, концентрация звеньев в которой предполагается малой. Кроме того, оболочка глобулы включает в себя тонкий поверхностный гидрофобный слой толщиной h_H, состоящий из коротких петель, которые соединяют соседние по цепи гидрофильные группы. Предполагается, что h_P и h_H много меньше радиуса глобулы R_0:



Поверхность глобулы представляет собой границу толщины порядка размера статистического сегмента цепи a между растворителем и гидрофобным слоем. Предполагается, что поверхность глобулы характеризуется поверхностным натяжением γ_0.

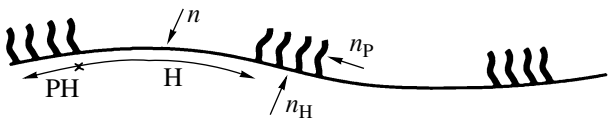


Рис. 4. Структура мультиблок-сополимера, состоящего из последовательности гидрофильных (Н) и гребнеобразных амфифильных (РН) блоков. Блок Н содержит n звеньев, гидрофильные боковые привески блока РН содержат n_P звеньев, а участок основной цепи между двумя последовательными боковыми привесками содержит n_H звеньев.

Наличие у глобулы оболочки приводит к уменьшению эффективного натяжения ее поверхности, которая в общем случае определяется согласно формуле $\gamma = \gamma_0 - \Pi(\sigma)$, где $\Pi(\sigma)$ – поверхностное осмотическое давление, σ – поверхностная плотность цепей в гидрофильном слое. $\Pi(\sigma)$ выражается через свободную энергию (на единицу площади) гидрофильного f_P и поверхностного гидрофобного f_H слоев и равно

$$\Pi(\sigma) = \sigma\left(\frac{\partial f_P}{\partial \sigma} + \frac{\partial f_H}{\partial \sigma}\right) - f_P - f_H$$

Вычисление f_P и f_H для случая хорошего растворителя приведено в Приложении А. Эффективное поверхностное натяжение может быть достаточно малой величиной и принимать отрицательные значения, что в конечном итоге приводит к неустойчивости сферической глобулы.

Анализ устойчивости сферической глобулы, состоящей из гидрофобного ядра и гидрофильной оболочки

Рассмотрим сферическую глобулу радиуса R_0 и вычислим упругую энергию ее ядра. Для этой цели воспользуемся электростатической аналогией (см. Приложение Б) и уравнением (Б.20) для поля Ф, которое характеризует натяжение цепей. Решение относительно функции $\Phi(r)$ в сферических координатах имеет вид

$$\Phi(r) = \frac{r^2}{6} - \frac{R_0^2}{10} \qquad (66)$$

Далее, используя общее выражение для упругой энергии ядра (Б.23), находим соответствующую энергию

$$F_{el} \simeq F_0 = \frac{18\sigma^{*2}V}{5a^2c^*} = \frac{2}{5}N\frac{R_0^2}{na^2} \quad (67)$$

($V = \frac{4\pi}{3}R_0^3$ – объем глобулы).

Перейдем к рассмотрению слабо деформированной глобулы. Будем считать, что уравнение ее поверхности в сферических координатах записывается в виде

$$\mathbf{r}(\mathbf{u}) = R(\mathbf{u})\mathbf{u} = R_0(1 + \zeta(\mathbf{u}))\mathbf{u}, \quad (68)$$

где $\zeta(\mathbf{u}) = \sum_{ls}\xi_{ls}Y_l^s(\theta, \varphi)$, а $Y_l^s(\theta, \varphi)$ – нормированные на единицу сферические функции, $l = 0, 1, 2, \ldots, s = 0, \pm1, \ldots, \pm l$, причем (θ, φ) – сферические углы единичного вектора $\mathbf{u}$. Условие сохранения объема глобулы при ее деформировании приводит к дополнительному ограничению на функцию ζ

$$\int d\mathbf{u}[\zeta + \zeta^2 + \zeta^3/3] = 0 \quad (69)$$

Площадь поверхности глобулы в сферических координатах равна

$$A = \int d\mathbf{u}R^2(\mathbf{u})\sqrt{1 + (\nabla R/R)^2} = A_0 + \Delta A \quad (70)$$

Здесь

$$A_0 = 4\pi R_0^2, \quad \Delta A = \frac{A_0}{8\pi}\sum_{ls}[l(l+1) - 2]\zeta_{ls}^2, \quad (71)$$

а ∇R – градиент функции $R(\mathbf{u})$ по угловым переменным. Выше мы ограничились разложением с точностью до квадратичных членов.

Для нахождения энергии ядра положим $\Phi = r^2/6 + \Psi$, где Ψ удовлетворяет уравнению

$$\nabla^2\Psi = 0 \quad (72)$$

с граничным условием

$$\nabla_\perp\Psi = \frac{V}{A} - \frac{R(\mathbf{u})}{3\sqrt{1 + (\nabla R/R)^2}} \quad (73)$$

Изменение упругой энергии ядра при деформировании глобулы можно выразить через функцию Ψ:

$$\Delta F_{el} = \frac{9F_0}{\int_V r^2 d\mathbf{r}}\int_V d\mathbf{r}\left[\frac{1}{3}\nabla r^2\nabla\Psi + (\nabla\Psi)^2\right] =$$
$$= \frac{9F_0}{\int_V r^2 d\mathbf{r}}\left[\frac{1}{3}\oint_A dA\nabla_\perp\Psi + \right. \quad (74)$$
$$\left. + \oint_A dA_1 dA_2 G^*(1,2)\nabla_\perp\Psi(1)\nabla_\perp\Psi(2)\right]$$

Здесь функция Грина G^* удовлетворяет условиям

$$\nabla^2 G^*(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \frac{1}{V} - \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}), \quad \nabla_\perp G^*(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 0 \quad (75)$$

Для вычисления упругой энергии с точностью до квадратичных членов достаточно знать функцию Грина для сферы радиуса R_0. С точностью до константы эта функция имеет вид

$$G^*(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \frac{1}{4\pi}\left(\frac{x^2 + y^2}{2R^3} + \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} + \right.$$
$$\left. + \sum_{l=1}^{\infty}\sum_{s=-l}^{l}\frac{4\pi(l+1)}{l(2l+1)}\frac{(xy)^l}{R^{2l+1}}Y_l^s(\theta_1\varphi_1)Y_l^s(\theta_2\varphi_2)\right) \quad (76)$$

После проведения соответствующих вычислений находим

$$\Delta F_{el} = \frac{5F_0}{4\pi}\sum_{ls}\left(\frac{1}{l} - 1\right)\zeta_{ls}^2 \quad (77)$$

Для дальнейшего анализа потребуется выражение для упругой энергии эллипсоидальной глобулы объема V с точностью до третьего порядка, поверхность которой задана уравнением

$$R(\mathbf{u}) = R_0\left(1 - \left(\zeta_1^2 + \zeta_2^2 + \frac{\sqrt{5}}{21\sqrt{\pi}}(\zeta_1^3 - 3\zeta_1\zeta_2^2)\right)\times\right.$$
$$\left.\times Y_0^0(\mathbf{u}) + \zeta_1 Y_2^0(\mathbf{u}) + \zeta_2 Y_2^2(\mathbf{u})\right), \quad (78)$$

где

$$Y_0^0(\mathbf{u}) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}, \quad Y_2^0(\mathbf{u}) = \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}}(3\cos^2\theta - 1),$$
$$Y_2^2(\mathbf{u}) = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}}\sin^2\theta\cos 2\varphi$$

Увеличение площади поверхности такой глобулы по отношению к сферической равно

$$\Delta A = A_0\left(\frac{1}{2\pi}(\zeta_1^2 + \zeta_2^2) - \frac{\sqrt{5}}{42\pi\sqrt{\pi}}(\zeta_1^3 - 3\zeta_1\zeta_2^2)\right) \quad (79)$$

Используя уравнение (72) для функции Ψ с граничным условием (73), можно вычислить соответствующие поправки к упругой энергии ядра:

$$F_{el} = F_0\left(1 - \frac{5}{4}\frac{\Delta A}{A_0} + \frac{5\sqrt{5}}{112\pi\sqrt{\pi}}(\zeta_1^3 - 3\zeta_1\zeta_2^2)\right) \quad (80)$$

Теперь рассмотрим выражение для энергии оболочки глобулы, которая в общем случае зависит от кривизны поверхности глобулы и может быть представлена в виде суммы двух слагаемых

$$F_{shell} = F_{surf}[A] + F_{bend}[C_1, C_2] \quad (81)$$

Здесь первый член зависит только от площади поверхности, а второй связан с изгибом поверхности и зависит от главных значений ее кривизны C_1, C_2.

Поверхностное натяжение глобулы определяется через изменение ее поверхностной энергии при увеличении площади при нулевой кривизне

$$\gamma = \frac{\partial F_{surf}[A]}{\partial A} \quad (82)$$

и в общем случае зависит от площади глобулы. Рассмотрим слабо деформированную сферическую глобулу, для которой разложение энергии $F_{surf}[A]$ записывается так:

$$F_{surf}[A_0 + \Delta A] = F_{surf}[A_0] + \gamma_{ref}\Delta A + \frac{1}{2}\mu\frac{(\Delta A)^2}{A_0}, \quad (83)$$

где γ_{ref} – поверхностное натяжение сферической глобулы.

Предполагая, что радиусы кривизны поверхности глобулы больше толщины ее поверхностного слоя, энергию изгиба можно разложить в ряд по кривизне [63–65]:

$$F_{bend}[C_1, C_2] = $$
$$= -\kappa\int C dA + \frac{1}{2}K\int C^2 dA + K_G\int C_1C_2 dA \quad (84)$$

Здесь $C = C_1 + C_2$ – средняя кривизна поверхности, которая в сферических координатах для поверхности, заданной уравнением (68), имеет вид

$$C = \frac{1}{R(1 + (\nabla R/R)^2)^{3/2}}\left[2 + 3\left(\frac{\nabla R}{R}\right)^2 - \left(\frac{\nabla^2 R}{R}\right) - \right.$$
$$- \frac{1}{R^3\sin^2\theta}\frac{\partial^2 R}{\partial\theta^2}\left(\frac{\partial R}{\partial\varphi}\right)^2 - \frac{\cos\theta}{R^3\sin\theta}\left(\frac{\partial R}{\partial\theta}\right)^3 -$$
$$- \frac{1}{R^3\sin^2\theta}\frac{\partial^2 R}{\partial\varphi^2}\left(\frac{\partial R}{\partial\theta}\right)^2 - \frac{2\cos\theta}{R^3\sin^3\theta}\frac{\partial R}{\partial\theta}\left(\frac{\partial R}{\partial\varphi}\right)^2 + \quad (85)$$
$$\left. + \frac{2}{R^3\sin^2\theta}\frac{\partial R}{\partial\theta}\frac{\partial R}{\partial\varphi}\frac{\partial^2 R}{\partial\theta\partial\varphi}\right],$$

κ, K и K_G обозначают соответствующие модули изгиба. Их значения для хорошего растворителя приведены в Приложении А. Спонтанная кривизна поверхности определяется как $C_0 = \kappa/K$. Заметим, что последний член в разложении свободной энергии связан с топологией поверхности (теорема Гаусса–Бонне) и не изменяется при ее деформировании. В дальнейшем будем предполагать, что глобула имеет сферическую топологию, $\int C_1C_2\,dA = 4\pi$, поэтому последний член в разложении (84) будет опускаться, так что энергия изгиба записывается следующим образом:

$$F_{bend}[C] = K\left[-C_0\int C dA + \frac{1}{2}\int C^2 dA\right] \quad (86)$$

Обратимся к случаю слабо деформированной сферической глобулы, поверхность которой задана уравнением (68). После подстановки $R(\mathbf{u})$ в выражение для средней кривизны (85) и использования формулы (86) получаем выражение для

энергии изгиба в виде разложения по амплитудам ζ_{ls}. В квадратичном приближении оно имеет вид

$$F_{\text{bend}} = 8\pi K(1 - C_0R_0) + \\ + \frac{K}{2}\sum_{ls}(l(l+1)-2)(l(l+1)-2C_0R_0)\zeta_{ls}^2 \quad (87)$$

Здесь первый член соответствует энергии сферической глобулы. Теперь можно определить изменение полной свободной энергии глобулы при ее деформировании. Оно включает изменение энергии поверхностного натяжения, энергии изгиба поверхности, а также упругой энергии ядра:

$$\Delta F = \frac{K}{2}\sum_{ls}\left[(l(l+1)-2)\left(\frac{\gamma A_0}{4\pi K} + l(l+1) - 2C_0R_0\right) + \right. \\ \left. + \frac{5F_0}{2\pi K}\left(\frac{1}{l} - 1\right)\right]\zeta_{ls}^2 \quad (88)$$

Анализ этого выражения позволяет заключить, что сферическая глобула становится неустойчивой при $\gamma < \gamma_c$, где

$$\gamma_c = \frac{5}{4A_0}\left[F_0 + \frac{32\pi K}{5}(C_0R_0 - 3)\right], \quad (89)$$

причем неустойчивость возникает по отношению к переходу в эллипсоидальную глобулу. Для определения формы эллипса необходимо знать разложение энергии эллипсоидальной глобулы с точностью до кубического члена по амплитудам ζ_1, ζ_2. После вычисления соответствующей энергии изгиба поверхности, а также используя выражения для энергии натяжения поверхности (83) и упругой энергии ядра (80), окончательно получаем

$$\Delta F = (\gamma_{\text{ref}} - \gamma_c)\Delta A + \frac{\mu(\Delta A)^2}{2A_0} + \\ + \frac{5\sqrt{5}K}{14\sqrt{\pi}}\left(\frac{F_0}{8\pi K} - \frac{16}{5} - \frac{8C_0R_0}{3}\right)(\zeta_1^3 - 3\zeta_1\zeta_2^2) \quad (90)$$

Минимизация этой функции показывает, что превращение сферической глобулы в эллипсоидальную происходит как слабый переход первого рода при

$$\gamma_{\text{tr}} = \gamma_c + \frac{125\pi^2K^2}{49\mu A_0^2}\left(\frac{F_0}{8\pi K} - \frac{16}{5} - \frac{8C_0R_0}{3}\right)^2 \quad (91)$$

Если γ_{ref} немного меньше γ_{tr}, то стабилизируется одноосная эллипсоидальная глобула, которая характеризуется параметром ζ_1 ($\zeta_2 = 0$)

$$\zeta_1 = -\frac{10\pi\sqrt{5\pi}K}{7\mu A_0}\left(\frac{F_0}{8\pi K} - \frac{16}{5} - \frac{8C_0R_0}{3}\right) \quad (92)$$

Эллипсоид является сплюснутым, если упругая энергия ядра сферической глобулы доминирует над энергией изгиба ее оболочки

$$|F_{\text{bend}}| \simeq KC_0CA_0 = 8\pi KC_0R_0,$$

т.е. если

$$\frac{F_0}{|F_{\text{bend}}|} > \frac{8}{3} + \frac{16}{5C_0R_0} \quad (93)$$

В противном случае эллипсоид является вытянутым.

Численный анализ изменения формы глобулы при увеличении площади ее поверхности

Перейдем к изучению изменения формы глобулы при больших деформациях ее поверхности. На первом этапе пренебрежем упругой энергией ядра и будем исходить только из минимизации энергии изгиба поверхности, считая при этом площадь самой поверхности фиксированной. Заметим, что задачи минимизации энергии изгиба рассматривались при изучении везикул [66–71]. Полагая модуль изгиба и спонтанную кривизну постоянными, запишем энергию изгиба в перенормированном виде

$$\tilde{F}_{\text{bend}} = -\int\tilde{C}d\tilde{A} + \frac{1}{2}\int\tilde{C}^2d\tilde{A} + \\ + \tilde{\gamma}\left(\int d\tilde{A} - \tilde{A}\right) + \tilde{P}\left(\int d\tilde{V} - \tilde{V}\right), \quad (94)$$

где $\tilde{\gamma}$ и $\tilde{P}$ – множители Лагранжа, $\tilde{F}_{\text{bend}} = F_{\text{bend}}/K$, $\tilde{C} = C/C_0$, $\tilde{A} = AC_0^2$, $\tilde{V} = VC_0^3$. В общем случае задача минимизации достаточно сложная, поэтому мы ограничимся рассмотрением глобулы, поверхность которой задается вращением кривой $r = r(z)$ вокруг оси z. Для такого тела вращения

элемент площади и элемент объема соответственно имеют вид $d\tilde{A} = 2\pi r\sqrt{1 + r_z'^2}$, $d\tilde{V} = \pi r^2 dz$, а средняя кривизна поверхности равна

$$\tilde{C} = \frac{1}{r(1 + r_z'^2)^{1/2}} - \frac{r_{zz}''}{(1 + r_z'^2)^{3/2}} \quad (95)$$

Устойчивые формы глобулы определяются из уравнения экстремума $\delta\tilde{F}_{bend}/\delta r(z) = 0$, которое записывается в явном виде

$$r_{zzz}''' + \frac{r_z' r_{zz}''}{r} + \frac{(1 + r_z'^2)(1 + 2r_z'^2)}{2r^2 r_z'} - \frac{r_{zz}''^2(1 + 6r_z'^2)}{2r_z'^2(1 + r_z'^2)} - \frac{(1 + r_z'^2)^{3/2}}{rr_z'} + \tilde{\gamma}\frac{(1 + r_z'^2)^2}{r_z'} + \frac{r\tilde{P}}{2}\frac{(1 + r_z'^2)^{5/2}}{r_z'^2} = 0 \quad (96)$$

Сферическая глобула радиуса $\tilde{R}_0$ находится из решения уравнения (96) и задается соотношением $r = \sqrt{\tilde{R}_0^2 - z^2}$, причем радиус $\tilde{R}_0$ связан с параметрами $\tilde{\gamma}$ и $\tilde{P}$ как

$$\tilde{R}_0 = \frac{2}{\tilde{\gamma} + \sqrt{\tilde{\gamma}^2 + 2\tilde{P}}} \quad (97)$$

Энергия изгиба поверхности сферической глобулы равна $\tilde{F}_{bend0} = 8\pi(1 - \tilde{R}_0)$.

Рассмотрим вначале достаточно большие глобулы, радиус которых удовлетворяет условию $\tilde{R}_0 \gg 1$. Для численного изучения эволюции формы глобулы при увеличении ее поверхности выберем радиус сферы, равный $\tilde{R}_0 = 8$ (соответственно площадь равна $\tilde{A}_0 = 4\pi\tilde{R}_0^2 \approx 804$). Далее будем искать несферические решения уравнения (96) путем изменения параметров $\tilde{\gamma}$ и $\tilde{P}$ таким образом, чтобы объем глобулы оставался постоянным. Два нетривиальных решения появляются в точке бифуркации при $\tilde{\gamma} = \frac{5}{32} \approx 0.156$ (см. уравнение (89)), причем одно из решений соответствует вытянутому эллипсоиду (рис. 5, кривая *1* и рис. 6), а другое – сплюснутому (рис. 5, кривая *2* и рис. 7). Заметим, что вытянутый эллипсоид имеет более низкую энергию. По мере увеличения площади поверхности вытянутый эллипсоид плавно переходит в гантелеобразную форму, а затем распадается на две сферические глобулы (упругая энергия ядра здесь не учитывается). Энергия изгиба поверхности при таком переходе монотонно уменьшается. Что касается сплюснутого эллипсоида, то он сначала принимает дискообразную форму, а затем форму двояковогнутого диска.

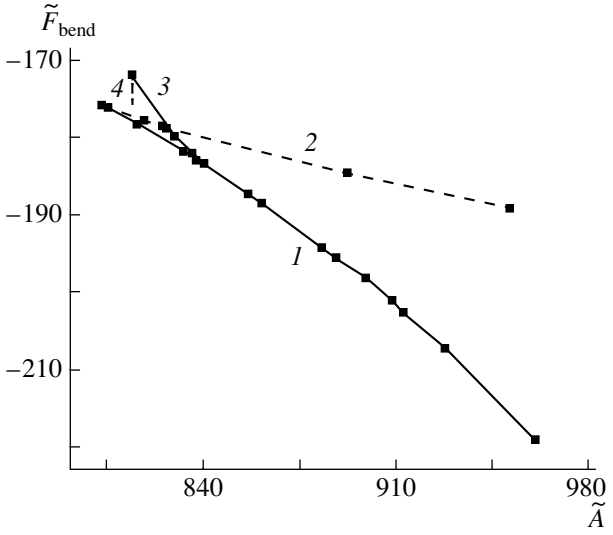


Рис. 5. Зависимость энергии изгиба поверхности большой глобулы от площади ее поверхности: *1* – вытянутый эллипсоид, переходящий в гантелеобразную форму; *2* – сплюснутый эллипсоид, переходящий в дискообразную форму; *3* – неустойчивая грушеподобная форма; *4* – глобула с почкой.

Численные расчеты также показывают существование второй бифуркационной точки и еще одной ветви решений в виде грушевидной формы, которая в итоге переходит в глобулу с почкой (рис. 5, кривые *3*, *4* и рис. 8). Эта ветвь отщепляется от вытянутого эллипсоида. При равных значениях площади поверхности энергия изгиба грушевидной глобулы оказывается выше энергии вытянутой эллипсоидальной глобулы.

Для более детального изучения формы почки при различных значениях площади рассмотрим глобулу очень большого размера, когда ее радиус $\tilde{R}_0 \longrightarrow \infty$. Почку будем характеризовать дополнительной площадью поверхности (по отношению к сферической глобуле) $\Delta\tilde{A} = \tilde{A} - \tilde{A}_0$ и дополнительной энергией изгиба $\Delta\tilde{F}_{bend} = \tilde{F}_{bend} - \tilde{F}_{bend0}$. Результаты численных расчетов формы почки и зависимость энергии от избытка площади

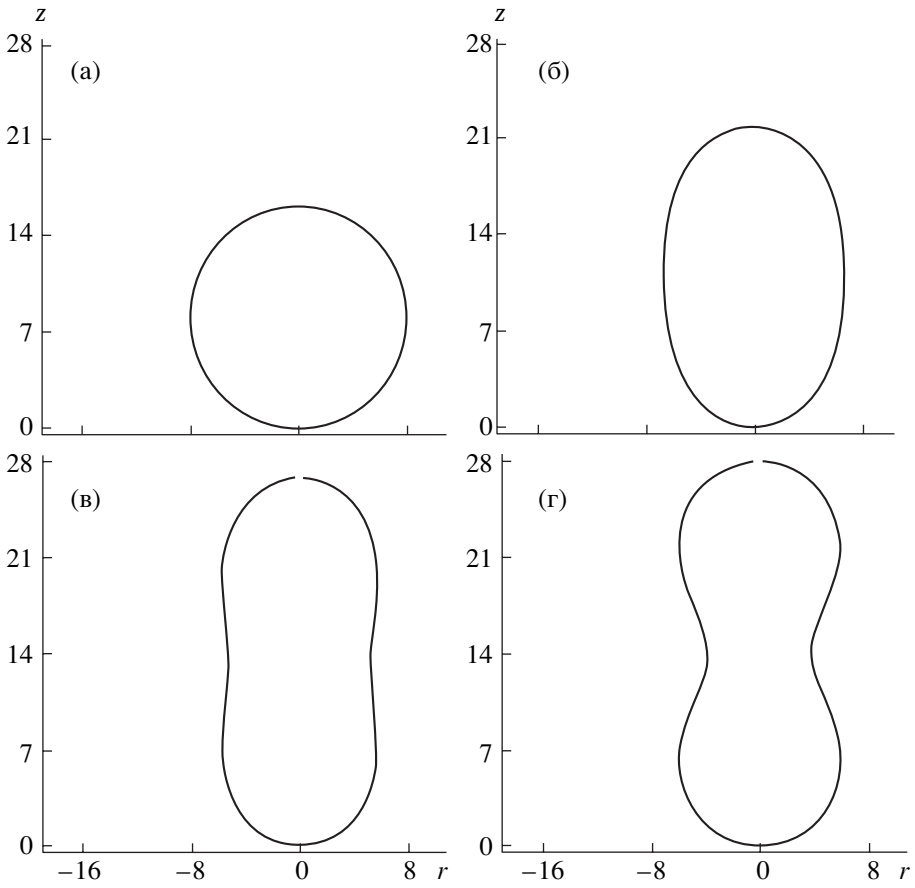


Рис. 6. Изменение формы глобулы при увеличении ее поверхности, происходящее на кривой *1* на рис. 5. $\tilde{A}$ = 804 (а), 838 (б), 909 (в) и 961 (г).

$\Delta\tilde{F}_{\text{bend}}(\Delta\tilde{A})$ представлены соответственно на рис. 9 и 10. Почка появляется в виде решения уравнения (96), где $\tilde{\gamma} = 0$ и $\tilde{P} = 0$, причем в момент появления ее площадь равна $\Delta\tilde{A} = \Delta\tilde{A}^* \approx 65$ и $\Delta\tilde{F}_{\text{bend}}(\Delta\tilde{A}^*) = 0$. При конечном размере глобулы это решение можно ассоциировать со слабо вытянутым эллипсоидом в точке бифуркации, в которой появляется семейство грушеподобных форм. Затем почка немного сжимается, ее площадь уменьшается, а энергия увеличивается. Две промежуточные формы почки показаны на рис. 9а и 9б. Так, при значении площади $\Delta\tilde{A} \approx 10.3$ энергия почки равна $\Delta\tilde{F}_{\text{bend}} \approx 5.7$, а при $\Delta\tilde{A} \approx 6$ $\Delta\tilde{F}_{\text{bend}} \approx 8$. Энергия изгиба достигает своего максимального значения $\Delta\tilde{F}_{\text{bend}} = 9.5$ для почки с минимальной площадью $\Delta\tilde{A} \approx 4.7$. Эта точка является еще одной точкой бифуркации, в которой возникает ветвь решений, соответствующая почкам с меньшей энергией. Две промежуточные формы почки, принадлежащих новой ветви решений, показаны на рис. 9в ($\Delta\tilde{A} \approx 6.6$, $\Delta\tilde{F}_{\text{bend}} \approx 6.8$) и рис. 9г ($\Delta\tilde{A} \approx 12.3, \Delta\tilde{F}_{\text{bend}} \approx 0.3$). Оканчивается данная ветвь на сферической почке с радиусом $\tilde{R} = 1$ ($\Delta\tilde{A} = 4\pi$) и энергией $\Delta\tilde{F}_{\text{bend}} = 0$, которая имеет единственную точку касания с поверхностью. Почки, близкие по форме к сферам, мы будем называть дочерними глобулами.

При увеличении избытка площади поверхности глобулы $\Delta\tilde{A} > 4\pi$ решения появляются только в форме замкнутых поверхностей и, таким образом, имеют только одну точку касания с поверхностью материнской глобулы. Энергия изгиба таких поверхностей становится отрицательной. Если избыток площади слегка превышает 4π, то минимум энергии соответствует сферической до-

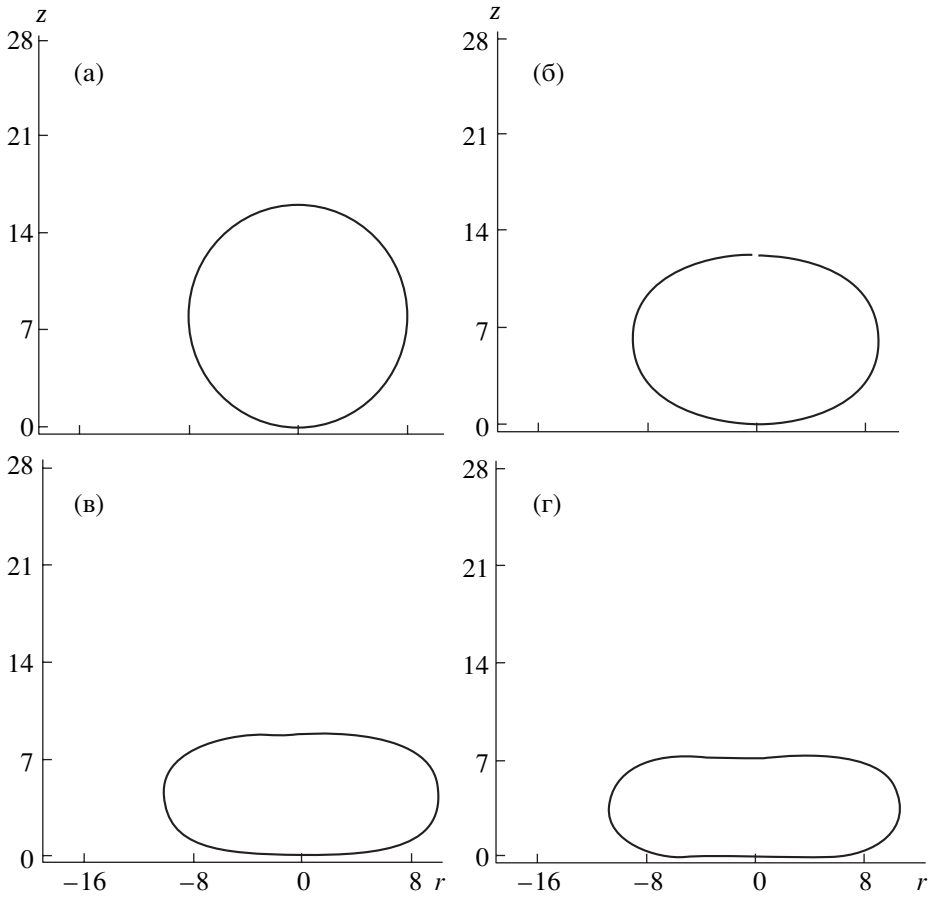


Рис. 7. Изменение формы глобулы при увеличении ее поверхности, происходящее на кривой *2* на рис. 5. $\tilde{A}$ = 804 (а), 826 (б), 893 (в) и 952 (г).

черней глобуле радиуса $\tilde{R} > 1$ с площадью поверхности $\Delta\tilde{A} = 4\pi\tilde{R}$ и энергией $\Delta\tilde{F}_{\text{bend}} = 8\pi(1 - \tilde{R})$. Однако, когда $\Delta\tilde{A} \approx 72$, энергетически выгодной становится гантелеобразная форма (рис. 11б). Далее гантель распадается на две сферы радиуса $\tilde{R} = 2$ ($\Delta\tilde{A} = 32\pi \approx 101$, рис. 11в), а при значении $\Delta\tilde{A} \approx 125$ происходит переход в три связанных между собою сферических глобулы (рис. 11г). Дальнейшее увеличение $\Delta\tilde{A}$ приводит к серии переходов между ожерельями, состоящих из связанных между собой сфер радиуса $\tilde{R} \approx 2$.

Обратимся к глобулам с малым радиусом $\tilde{R}_0$. Численные расчеты показывают, что при значении $\tilde{R}_0 = \tilde{R}_0^* \approx 3.8$ исчезает ветвь решений, приводящих к образованию почки на поверхности глобулы. Для количественного анализа ситуации с $\tilde{R}_0 < \tilde{R}_0^*$, рассмотрим эволюцию глобулы радиуса $\tilde{R}_0 = 1$. Результаты расчета энергии изгиба поверхности глобулы в зависимости от площади показаны на рис. 12. Как и в случае больших глобул, меньшую энергию имеют вытянутые формы. Однако в отличие от больших глобул энергия изгиба малых глобул возрастает с увеличением их поверхности. Таким образом, для глобулы малого размера существует только одна ветвь решений, соответствующая ее распаду на более мелкие глобулы, причем этот распад возможен только при отрицательных значениях поверхностного натяжения.

Структура поверхности глобулы при избытке гидрофильных групп

Далее мы остановимся только на глобулах большого радиуса, $R_0 \gg 1/C_0$, воспользовавшись для их рассмотрения аналитическими методами

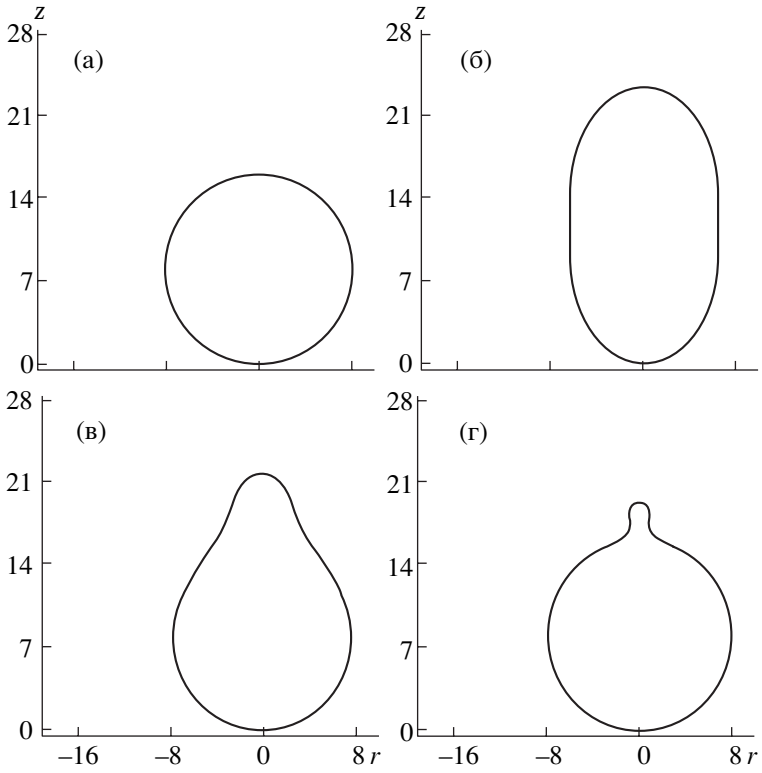


Рис. 8. Переход вытянутой эллипсоидальной формы в грушеподобную. Форма "б" соответствует кривой *1*, формы "в", "г" соответствуют кривой *3* на рис. 5. $\tilde{A}$ = 804 (а), 857 (б), 837 (в) и 815 (г).

анализа. Согласно результатам численных расчетов, увеличение площади поверхности глобулы на величину ΔA приводит к образованию на ней дочерних глобул, близких по форме к сферам радиуса $r_0 = 2/C_0$. Этот результат вытекает из того факта, что энергия изгиба поверхности с площадью ΔA, которая определяется согласно формуле

$$K\left(-C_0C + \frac{1}{2}C^2\right)\Delta A,$$

достигает минимума на множестве сфер радиуса $2/C_0$ и равна $-0.5KC_0^2\Delta A$. Как будет показано ниже, энергия шеек, связывающих дочерние глобулы с материнской, а также упругая энергия ядра дочерних глобул значительно меньше $KC_0^2\Delta A$. Последнее обстоятельство позволяет записать энергию одной дочерней глобулы радиуса r в виде

$$\Delta F \simeq \gamma\Delta A + \frac{\mu}{2A}(\Delta A)^2 + 8\pi K(1 - C_0 r) \qquad (98)$$

($\Delta A = 4\pi r^2$). Минимизация этой энергии по r приводит к уравнению для равновесного размера глобулы

$$-1 + \frac{\gamma r}{KC_0} + \frac{\mu r^3}{KC_0R_0^2} = 0 \qquad (99)$$

Из этого уравнения, а также неравенства $\Delta F \le 0$ можно получить условие для образования дочерних глобул

$$\gamma < \gamma_{tr} \simeq \gamma^*\left(\frac{3r_0}{r^*} - \frac{2r_0^2}{r^{*2}}\right), \qquad (100)$$

где $\gamma^* = 0.5KC_0^2$. Критический радиус дочерней глобулы r^* определяется из уравнения

$$\frac{r_0^4}{r^{*4}} - \frac{r_0^3}{r^{*3}} = \frac{\mu r_0^4}{4KR_0^2} \qquad (101)$$

Условие положительности значения поверхностного натяжения в критической точке $\gamma_{tr} > 0$ приво-

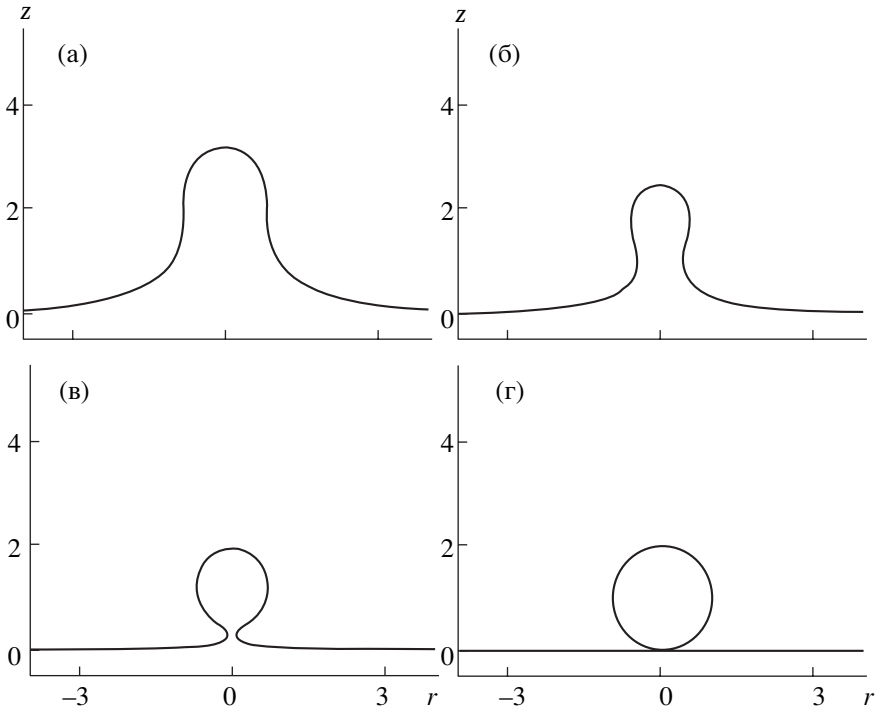


Рис. 9. Формирование и эволюция почки на плоской поверхности. $\Delta\tilde{A}$ = 10.3 (а), 6.0 (б), 6.6 (в) и 12.3 (г).

дит к следующему условию для радиуса материнской глобулы:

$$R_0 \gg r_0\sqrt{\mu\gamma^*} \qquad (102)$$

Формирование дочерней глобулы в данном случае происходит при $\gamma_{tr} \simeq \gamma^*$, причем ее радиус равен $r^* \simeq r_0$.

Другим условием формирования дочерних глобул является требование устойчивости материнской глобулы относительно малых деформаций, т.е. должно выполняться неравенство $\gamma_c < \gamma_{tr}$. Отсюда находим, что для образования дочерних глобул необходимо, чтобы $R_0 < (n^2a^2KC_0^2/c^*)^{1/3}$. Последнее условие совместимо с неравенством (102) только в том случае, если размер длинного гидрофобного блока удовлетворяет неравенству

$$n \gg \frac{r_0^4(c^*)^{1/2}}{aK^{5/4}\mu^{3/4}}$$

Таким образом, мы приходим к следующей картине образования дочерних глобул. При значении γ немного меньше γ^* возникает дочерняя глобула радиуса $r \simeq r_0$. Если γ немного уменьшится, то сначала радиус дочерней глобулы слегка увеличится, а затем появится вторая дочерняя глобула и так далее. При формировании дочерних глобул поверхностное натяжение γ должно оставаться примерно постоянным и близким к

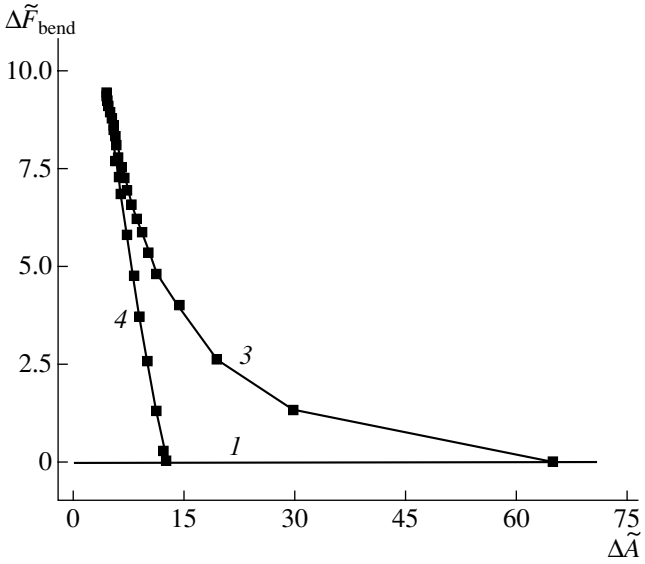


Рис. 10. Зависимость энергии изгиба почки от площади ее поверхности. Номера кривых соответствуют номерам кривых на рис. 5.

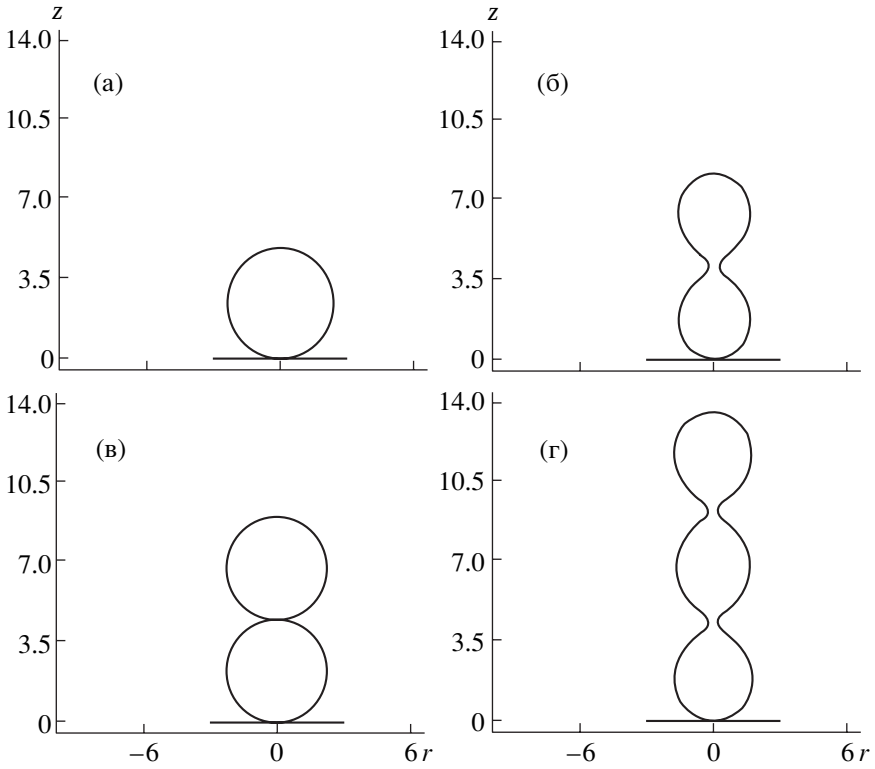


Рис. 11. Формирование и эволюция ожерелья на плоской поверхности при увеличении избытка площади. $\Delta\tilde{A} = 72$ (а, б), $\Delta\tilde{F} = -35$ (а, б) и $\Delta\tilde{A} = 125$ (в, г), $\Delta\tilde{F} = -62$ (в, г). Пояснения в тексте.

значению γ^*. Учитывая тот факт, что $\gamma = \gamma(N/A)$ – это функция поверхностной плотности Р-блоков, условие $\gamma \simeq \gamma^*$ определяет полную поверхность глобулы A (включая поверхность дочерних глобул). В связи с этим можно ввести избыток площади $\Delta A = A - 4\pi R_0^2$, который связан с полным числом дочерних глобул n_g, формирующихся на поверхности материнской глобулы,

$$n_g \simeq \frac{\Delta A}{4\pi r_0^2} \qquad (103)$$

Рассмотрим более детально структуру глобулы, содержащей на поверхности несколько дочерних глобул. Для этого вычислим вклад в свободную энергию, связанный с энергией шеек ΔF_{neck} и упругой энергией ядра ΔF_{el} дочерних глобул. Сначала рассмотрим одну дочернюю глобулу (рис. 13). Если аппроксимировать поверхность материнской глобулы плоскостью, то энергия дочерней глобулы записывается в виде

$$\Delta F \simeq (\gamma - \gamma^*)\Delta A + \Delta F^*_{\text{bend}} + \Delta F_{\text{el}} \qquad (104)$$

Здесь для удобства энергия $\gamma^*\Delta A$ вычтена из первого члена и добавлена ко второму: $\Delta F^*_{\text{bend}} = \Delta F_{\text{bend}} + \gamma^*\Delta A$. Рассмотрим изгибную упругую энергию шейки. Если обозначить минимальный радиус поперечного сечения шейки через b ($b \ll r_0$), то локально шейку можно аппроксимировать поверхностью нулевой кривизны. Эта поверхность задается вращением кривой

$$r(z) = b\,\text{ch}(z/b) \qquad (105)$$

вокруг оси z. При $z < 0$ шейка сопрягается с поверхностью материнской глобулы (рис. 13, область I), а при $z > 0$ с дочерней глобулой (область II). Вычислим вклад этих областей в энергию $\Delta F^*_{\text{bend}} = F_{\text{I}} + F_{\text{II}}$.

Если область I получается вращением кривой $z = z(r)$ вокруг z, то ее энергия равна

$$F_1 \simeq K\int_{\text{I}}\left(\frac{1}{2}C^2 - CC_0\right)2\pi r\,dr + \gamma^*\int_{\text{I}}\pi\left(\frac{dz}{dr}\right)^2 r\,dr \qquad (106)$$

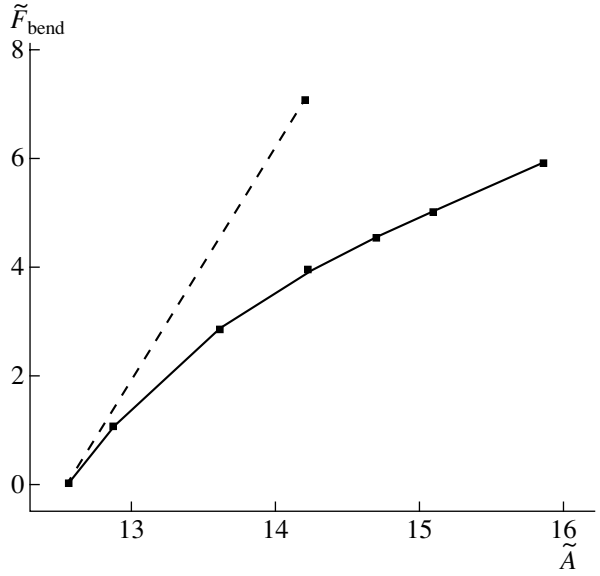


Рис. 12. Зависимость энергии изгиба поверхности малой глобулы от площади ее поверхности. Сплошная линия соответствует вытянутому эллипсоиду, переходящему в гантелеобразную форму, штриховая – сплюснутому эллипсоиду, переходящему в дискообразную форму. $R_0 = 1$.

Здесь первый член связан с кривизной поверхности, а второй – с увеличением площади поверхности относительно плоскости, причем кривизна равна

$$C(r) \simeq \frac{d^2z}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dz}{dr} \qquad (107)$$

После подстановки $C(r)$ в формулу (106) и последующей минимизации приходим к уравнению

$$-\frac{d}{dr}\left(r\frac{d^2z}{dr^2}\right) + \frac{1}{r}\frac{dz}{dr} + \frac{C_0^2 r}{2}\frac{dz}{dr} = 0 \qquad (108)$$

Его следует дополнить граничным условием $r\dfrac{dz}{dr} \longrightarrow 0$ на бесконечности $r \longrightarrow \infty$, а также условием сопряжения с поверхностью (105) в некоторой точке $r \simeq b_1$, которое означает непрерывность уравнений кривых, определяющих соответствующие поверхности вращения, и их первых производных в этой точке

$$b\,\mathrm{ch}(z(b_1)/b) = b_1, \quad z'(b_1)\,\mathrm{sh}(z(b_1)/b) = 1$$

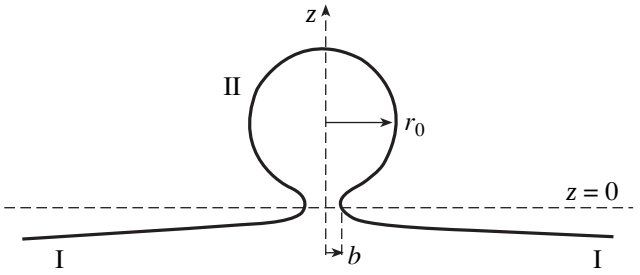


Рис. 13. Структура дочерней глобулы, которая присоединена к материнской глобуле с помощью шейки радиуса b.

Асимптотическое решение уравнения (108) имеет вид

$$z(r) \simeq z_0 + z_1 e^{-\frac{1}{\sqrt{2}}C_0 r} \qquad (109)$$

Вычислив z_0, z_1 и подставив выражение (109) в уравнение (106) для свободной энергии, после минимизации по b_1 получаем

$$F_I \simeq 2\pi K C_0 b(1 + O(C_0 b)) \qquad (110)$$

Рассмотрим область II и предположим, что поверхность дочерней глобулы задается вращением кривой $r = r(z)$ вокруг оси z. Будем считать, что эта кривая близка к кривой $r(z) = \sqrt{z(4C_0^{-1} - z)}$, которая определяет сферу радиуса r_0, а сопряжение поверхности глобулы с поверхностью шейки (105) происходит при $z \simeq 0$, $r(z) \simeq b$. Для оценки вклада в энергию от области II необходимо найти минимум энергии изгиба

$$F_{II} \simeq \frac{K}{2}\int_I (C - C_0)^2 2\pi r\sqrt{1 + r_z'^2}\,dz - \pi b^2\gamma^*, \qquad (111)$$

где область интегрирования определяется условием $0 \le z \le 4C_0^{-1}$. Полагая $C = C_0 + \zeta$, где ζ мало, после минимизации энергии (111) (см. уравнение (96)) и последующей линеаризации полученного выражения по ζ приходим к следующему уравнению:

$$rr_z'\zeta_z' \simeq \zeta(1 - C_0 r\sqrt{1 + r_z'^2}) \qquad (112)$$

Далее, используя приближение $r(z) \simeq \sqrt{z(4C_0^{-1} - z)}$, находим

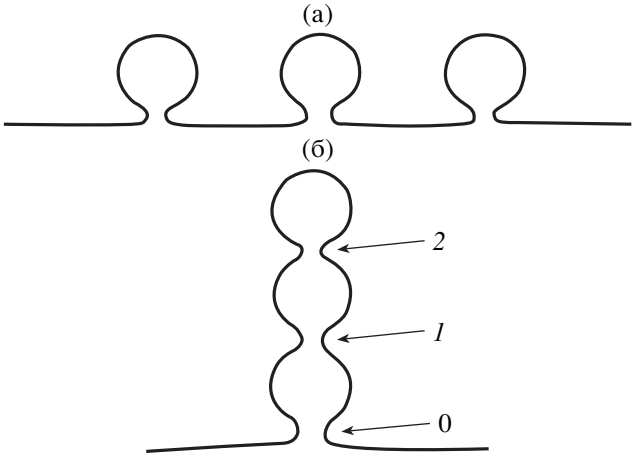


Рис. 14. Структура трех изолированных дочерних глобул (а) и ожерелья, сформированного тремя дочерними глобулами (б). Пояснения в тексте.

$$\zeta \simeq B(z - 2C_0^{-1}) \qquad (113)$$

Параметр B можно найти из граничных условий для кривой $r(z)$, которые имеют вид $r(4C_0^{-1}) = 0$, $r_z'(4C_0^{-1}) = \infty$, $r(0) \simeq b$, $r_z'(0) \simeq 0$. Рассмотрим уравнение для кривизны

$$\frac{1}{r(1 + r_z'^2)^{1/2}} - \frac{r_{zz}''}{(1 + r_z'^2)^{3/2}} - C_0 - \zeta = 0 \qquad (114)$$

и умножим его на rr_z'. Последующее интегрирование полученного выражения дает

$$\frac{r}{\sqrt{1 + (r_z')^2}} - \frac{C_0 r^2}{2} + \int_z^{4C_0^{-1}} \zeta r r_z' dz = 0 \qquad (115)$$

В частности, при $z = 0$

$$b - C_0 b^2/2 + \int_0^{2r_0} \zeta r r_z' dz = 0 \qquad (116)$$

Подставляя в формулу (116) выражение для функции $\zeta(z)$ из уравнения (113) и функцию $r(z) \simeq \simeq \sqrt{z(4C_0^{-1} - z)}$, получаем, что $B \simeq \frac{3}{16} b C_0^3$. Таким образом, окончательно из уравнения (111) находим

$$F_{II} \simeq -\frac{\pi}{8} K C_0^2 b^2 \qquad (117)$$

Поскольку $|F_{II}| \ll F_I$, энергия изгиба равна

$$\Delta F_{bend}^* \simeq F_I \simeq 2\pi K C_0 b \qquad (118)$$

Перейдем к вычислению упругого вклада гидрофобных цепей, проходящих через шейку. Для этого воспользуемся электростатической аналогией и формулой (Б.23). Согласно граничному условию (Б.20), на поверхности глобулы индуцируется поле $E = V/A$. Это означает, что полный "заряд" поверхности дочерней глобулы равен $Q \simeq V(\Delta A/A)$. Поле через поперечное сечение шейки будем считать приближенно постоянным вдоль сечения шейки

$$\frac{\partial \phi}{\partial z} = \frac{Q}{\pi b^2 \mathrm{ch}^2(z/b)}$$

После подстановки последнего выражения в формулу (Б.23) и интегрирования по объему шейки получаем

$$\Delta F_{el} \simeq 16 \frac{N R_0^3}{n a^2 b} \left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2 \qquad (119)$$

Таким образом, полная энергия шейки равна

$$\Delta F_{neck} \simeq 2\pi K C_0 b + 16 \frac{N R_0^3}{n a^2 b} \left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2 \qquad (120)$$

Минимизируя эту энергию по радиусу шейки b, находим

$$b \simeq 8 r_0 \left(\frac{\gamma_{el}}{\gamma^*} \frac{r_0}{R_0}\right)^{1/2}, \quad \Delta F_{neck} \simeq 4 \left(\frac{\gamma_{el}}{\gamma^*} \frac{r_0}{R_0}\right)^{1/2} \gamma^* \Delta A \qquad (121)$$

($\Delta A = 4\pi r_0^2$). Полная энергия дочерней глобулы записывается в виде

$$\Delta F \simeq (\gamma - \gamma^*)\Delta A + \Delta F_{neck} \qquad (122)$$

Она становится отрицательной, если

$$\gamma < \gamma_{tr} \simeq \gamma^* - \Delta\gamma = \gamma^* - 4\gamma^* \left(\frac{\gamma_{el}}{\gamma^*} \frac{r_0}{R_0}\right)^{1/2} \qquad (123)$$

При уменьшении γ происходит серия переходов с образованием сначала одной дочерней глобулы при $\gamma = \gamma_{tr}$, затем двух дочерних глобул при

$\gamma = \gamma_{tr} - \mu\dfrac{\Delta A}{A_0}$ ($\Delta A = 4\pi r_0^2$) и так далее. Появляющиеся глобулы могут располагаться как независимо на поверхности материнской глобулы, так и образовывать структуру в виде ожерелья (рис. 14). Для предсказания реальной картины вычислим свободную энергию для каждого случая в отдельности. Если имеется n_g независимых глобул, то их энергия имеет вид

$$\Delta F_g \simeq (\gamma - \gamma^*)\Delta A + n_g \Delta F_{neck}, \qquad (124)$$

где ΔF_{neck} определяется уравнением (120), $\Delta A = 4\pi r_0^2 n_g$. Для ожерелья, состоящего из n_g связанных между собою глобул, энергия запишется так:

$$\Delta F'_g \simeq (\gamma - \gamma^*)\Delta A + \Delta F'_{neck} + \Delta F'_{el} + \Delta F'_{bend} \qquad (125)$$

Здесь вклад $\Delta F'_{neck}$ соответствует энергии шейки радиуса b_0, соединяющей ожерелье с материнской глобулой, а $\Delta F'_{el}$ – упругая энергия растянутых фрагментов цепей, проходящих через оставшиеся шейки, радиусы которых соответственно равны b_1, b_2, …, b_{n_g-1} (заметим, $b_m C_0 \ll 1$, где $0 \le m \le n_{g-1}$). Энергия

$$\Delta F'_{bend} = \frac{K}{2}\int (C - C_0)^2 dA$$

связана с увеличением энергии поверхности ожерелья по отношению к поверхности постоянной кривизны C_0. Величину $\Delta F'_{bend}$ можно вычислить по аналогии с расчетом энергии одной дочерней глобулы. Пусть радиусы двух последовательных шеек в ожерелье соответственно равны b_m и b_{m+1} (рис. 15). Обозначим уравнение кривой, определяющей заключенную между ними в интервале $z_m \le z \le z_{m+1} \simeq z_m + 4C_0^{-1}$ поверхность, как $r(z)$, причем $r(z)$ слабо отличается от сферы, для которой $r(z) \simeq \sqrt{(z_{m+1} - z)(z - z_m)}$. Используя граничные условия $r(z_m) = b_m$, $r'_z(z_m) = 0$, $r(z_{m+1}) = b_{m+1}$, $r'_z(z_{m+1}) = 0$, а также уравнения (112), (114) и (115), находим выражение для кривизны

$$C \simeq C_0 - \frac{3}{32}(b_{m+1} - b_m)(2z - z_m - z_{m+1})C_0^3 \qquad (126)$$

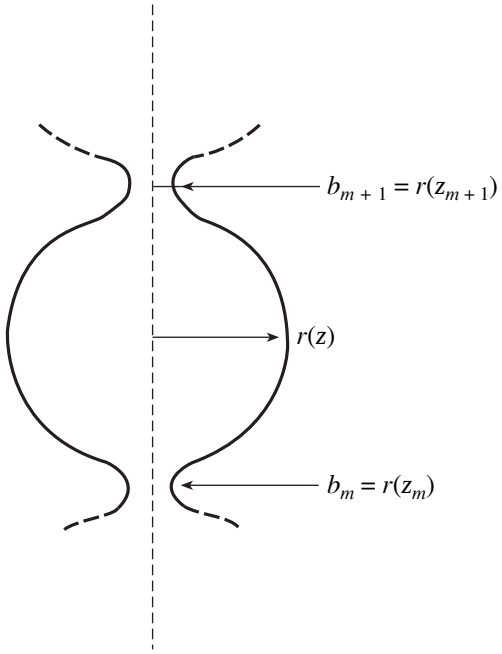


Рис. 15. Дочерняя глобула, входящая в состав ожерелья и разделенная шейками радиусов b_m и b_{m+1}.

Подставив это уравнение в энергию изгиба, после суммирования по m находим

$$\Delta F'_{bend} \simeq \frac{3\pi}{8} K C_0^2 \sum_{m=1}^{n_g} (b_m - b_{m-1})^2 \qquad (127)$$

Здесь $b_{n_g} = 0$. Упругая энергия гидрофобных фрагментов, проходящих через шейки, может быть получена по аналогии с формулой (119) и имеет вид

$$\Delta F'_{el} \simeq 16\frac{NR_0^2}{na^2}\sum_{m=1}^{n_g-1}\frac{R_0}{b_m}(n_g - m)^2\left(\frac{r_0}{R_0}\right)^4 \qquad (128)$$

Полная энергия шейки, соединяющей ожерелье с материнской глобулой, равна

$$\Delta F'_{neck} \simeq 2\pi K C_0 b_0 + 16\frac{NR_0^3}{na^2 b_0}\left(\frac{4\pi n_g r_0^2}{A_0}\right)^2 \qquad (129)$$

Минимизируя эту энергию по b_0, находим, что

$$\Delta F'_{neck} \simeq 16\pi r_0^2 \gamma^* n_g \left(\frac{\gamma_{el}}{\gamma^*}\frac{r_0}{R_0}\right)^{1/2} \qquad (130)$$

Учитывая положительность энергии $\Delta F'_{\text{el}}$ и $\Delta F'_{\text{bend}}$, можно заключить, что $\Delta F'_g > \Delta F_g$ и образование одиночных дочерних глобул оказывается энергетически более выгодным по сравнению с формированием ожерелья из глобул.

Итак, увеличение избытка площади ΔA ведет к появлению на поверхности материнской глобулы новых дочерних глобул, которые в итоге полностью ее заполняют при $\Delta A = \Delta A_s = 4\pi\frac{\sqrt{3}}{6}A_0$. Дальнейший рост площади $\Delta A > \Delta A_s$ создает условия для возникновения ожерелий из связанных между собою дочерних глобул. Рассмотрим материнскую глобулу, покрытую ожерельями, каждое из которых состоит из $n_g \gg 1$ дочерних глобул. Полная поверхность глобулы с ожерельями равна

$$A = A_0(1 + \Delta A/A_0) \simeq A_0\left(1 + \frac{2\pi}{\sqrt{3}}n_g\right),$$

причем объем ядра материнской глобулы

$$V_{\text{core}} \simeq V_0 - \frac{2\pi}{\sqrt{3}}\frac{R_0^2}{r_0^2}V_f,$$

где V_f – объем, приходящийся на одно ожерелье. Полную энергию глобулы можно записать в виде

$$F \simeq \int_{A_0}^{A}\gamma(A)dA + K\int_{A}\left(\frac{1}{2}C^2 - CC_0\right)dA + (F_{\text{el}}^{\text{core}} - F_0) + N_f F_f \qquad (131)$$

Здесь первые два члена соответствуют поверхностной энергии и энергии изгиба, $F_{\text{el}}^{\text{core}}$ – упругая энергия ядра материнской глобулы, $N_f \simeq \frac{A_0}{A_1}$ – полное число ожерелий на поверхности глобулы ($A_1 \simeq 2\sqrt{3}r_0^2$ – площадь на одно ожерелье), а F_f – дополнительная свободная энергия, приходящаяся на одно ожерелье,

$$F_f \simeq 2\pi K C_0 b_0 + \frac{3\pi}{8}KC_0^2\sum_{m=1}^{n_g}(b_m - b_{m-1})^2 + 16\frac{NR_0^2}{na^2}\sum_{m=0}^{2^{n_g-1}}\frac{R_0}{b_m}(n_g - m)^2\left(\frac{\sqrt{3}r_0^2}{2\pi n_g R_0^2}\right)^2 \qquad (132)$$

После минимизации F_f по b_0 получаем значение для радиуса шейки $b_0 \simeq (4/\pi)\sqrt{3}sr_0$, где $s = ((\gamma_{\text{el}}/\gamma^*)(r_0/R_0))^{1/2}$. Далее, минимизируя F_f по b_1, b_2, …, b_{n_g-1}, приходим к системе уравнений, которую можно аппроксимировать дифференциальным уравнением для функции $b(m) = b_m$,

$$b''(m) + \frac{64}{\pi^2}s^2r_0^3\frac{(n_g - m)^2}{n_g^2 b^2(m)} = 0 \qquad (133)$$

с граничными условиями $b(0) = b(n_g) = 0$ на концах.

Предположим, что $n_g \ll 1/s$. Тогда решение уравнения (133) в области $1 \ll m \ll n_g$ имеет вид $b_m \sim (sm)^{2/3}r_0$, в средней части ожерелья получаем, что $b_m \sim (sn_g)^{2/3}r_0$, и, наконец, при $1 \ll n_g - m \ll n_g$ оно выглядит так: $b_m \sim s^{2/3}n_g^{-1/3}(n_g - m)r_0$. Учитывая, что для всех m $b_m \ll r_0$, ожерелье можно аппроксимировать цепочкой из сферических глобул радиуса $\simeq r_0$.

Другой режим соответствует $n_g \gg 1/s$. В этом случае упругая энергия цепей становится доминирующей и ожерелье в центральной части приобретает форму цилиндра радиуса $\simeq r_0/2$ и длины $H \simeq r_0 n_g \gg r_0/s$. В окрестности концов цилиндр переходит в сферы, соединенные шейками (рис. 16). Радиусы шеек можно получить из уравнения (133). Так, в окрестности прикрепления ожерелья к материнской глобуле $b_m \sim (sm)^{2/3}r_0$, где $m < 1/s$, а в окрестности свободного конца $b_m \sim m(s/n_g)^{1/2}r_0$, причем $m < (n_g/s)^{1/2}$ (заметим, что в обоих случаях величина m отсчитывается от ближайшего конца). Основной вклад в энергию ожерелья вносит упругость цепей, проходящих через его центральную часть. Эта энергия может быть получена из электростатической аналогии на основе формулы (Б.23). Плотность потока через поперечное сечение цилиндра равна

$$E = \nabla_z\phi \simeq \frac{4(H - z)}{r_0}\frac{V_0}{A} \qquad (134)$$

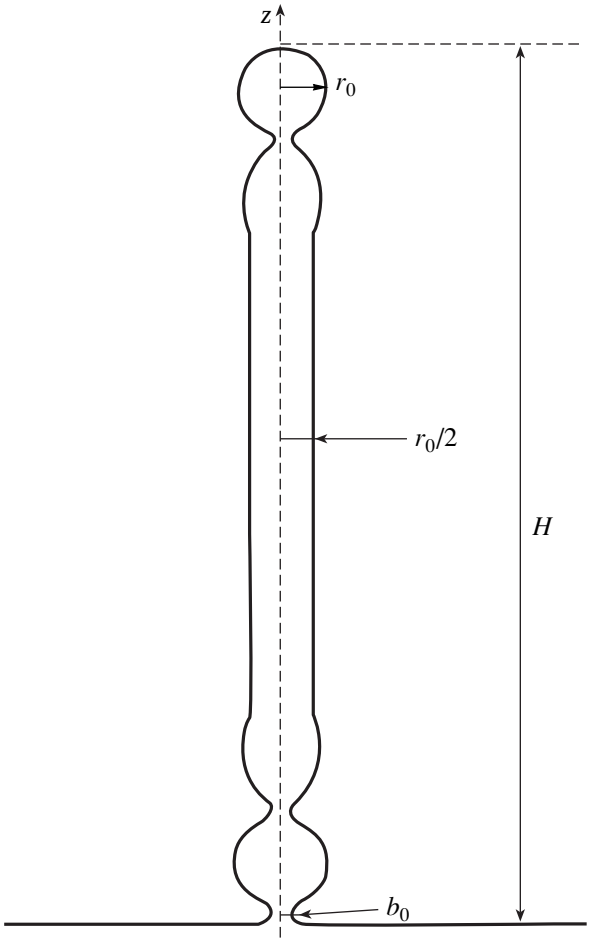


Рис. 16. Ожерелье с внутренней частью в виде цилиндра.

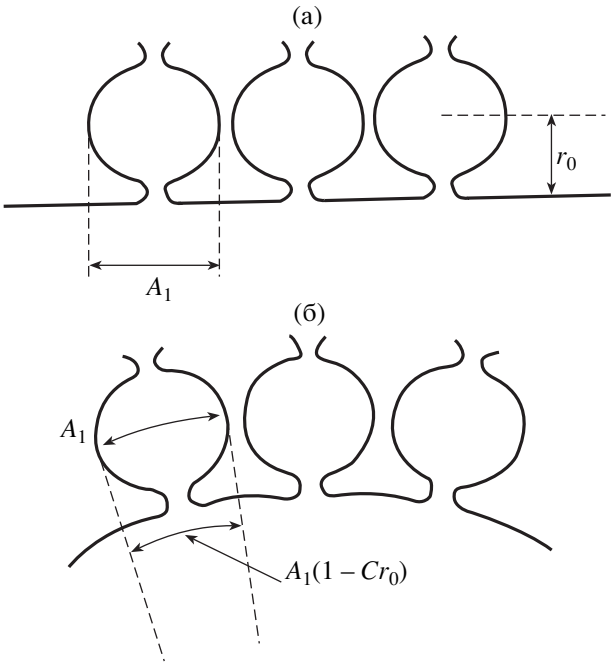


Рис. 17. Структура плотно упакованного ожерелья, расположенного на материнской глобуле: а – случай плоской поверхности, б – случай искривленной поверхности.

После подстановки этого значения в уравнение (Б.23) находим

$$F_f \simeq \frac{5}{3}F_0\left(\frac{A_0}{A}\right)^2\left(\frac{H}{R_0}\right)^3 \qquad (135)$$

Если H становится достаточно большой, дальнейший рост длины ожерелья с увеличением полной площади поверхности глобулы A может оказаться менее выгодным, чем образование новых ожерелий. Изменение энергии глобулы при появлении одного нового ожерелья длины H, согласно формуле (131), имеет вид $\delta F_1 \simeq (\gamma - \tilde{\gamma}_{el})A_1 + F_f$, где $\gamma \simeq \gamma^*$, $\tilde{\gamma}_{el} = -\delta F_{el}^{core}/\delta A_m \simeq \gamma_{el}$ (здесь производная берется по поверхности материнской глобулы A_m). Изменение энергии глобулы при увеличении длины всех ожерелий на величину H/N_f равно $\delta F_2 \simeq H(\partial F_f/\partial H)$. Условие положительности разности этих двух энергий $\delta F = \delta F_1 - \delta F_2 > 0$, которое можно записать также в виде $H < H^*$, где

$$H^* \simeq 0.09R_0\left(\frac{\gamma^*}{\gamma_{el}} - 1\right), \qquad (136)$$

определяет область устойчивости материнской глобулы.

Если $H > H^*$, т.е. когда полная поверхность глобулы

$$A > A_c \simeq A_0\left(1 + \frac{\pi}{2\sqrt{3}}\frac{H^*}{r_0}\right),$$

форма материнской глобулы перестает быть сферической. Она находится из баланса между упругой энергией ядра, которая в данном случае приближенно определяется формулой (80), и изгибной энергией поверхности. В энергии изгиба доминирующим является член $-\kappa\int C\,dA$, где модуль κ необходимо перенормировать с учетом ожерелий. Как видно из рис. 17, изгиб поверхности материнской глобулы приводит к уменьше-

нию энергии на величину $-\gamma^* r_0 \int C\,dA$. Следовательно, энергия изгиба равна

$$F^*_{\text{bend}} \simeq -\kappa\int CdA - \gamma^* r_0 \int CdA \simeq -2KC_0\int CdA \quad (137)$$

Таким образом, используя условие (93), получаем, что при $\gamma_{\text{el}} < \frac{40}{3}\frac{r_0}{R_0}\gamma^*$ образуется вытянутая эллипсоидальная глобула с ожерельями, а в противном случае – сплюснутая эллипсоидальная глобула. Заметим, что формирование вторичных структур типа ожерелья невозможно в силу стерических ограничений, накладываемых первичными ожерельями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе рассмотрено поведение одиночных гребнеобразных макромолекул в растворе. Вопросы, связанные со свойствами и структурой ансамбля макромолекул, остались за рамками данной статьи. Первую группу исследованных систем составляют гребнеобразные цепи с большой плотностью боковых групп, которые в растворе образует цилиндрические щетки. Используя методы среднего поля, проанализированы упругие свойства различных типов щеток, имеющих как гибкие, так и стержнеобразные боковые группы. Показано, что стержнеобразные боковые цепи обеспечивают щеткам большую жесткость, нежели гибкие боковые цепи с той же самой длиной цепи. Этот вывод хорошо согласуется с результатами численного моделирования [18, 19]. Еще одно отличие щеток с гибкими и жесткими боковыми привесками состоит в натяжение их основной цепи. Если у щеток с гибкими боковыми цепями натяжение основной цепи растет с увеличением длины боковых фрагментов, то в случае стержнеобразных боковых фрагментов это натяжение практически не зависит от длины стержня, что также подтверждается численным моделированием [18].

Другим объектом нашего анализа были гребнеобразные полимеры, состоящие из длинной гидрофобной основной цепи и сравнительно коротких боковых гидрофильных групп, образующие растворимые глобулы со структурой типа ядро–оболочка. Такие глобулы способны принимать сложные пространственные формы. Показано, что при избытке поверхностной плотности гидрофильных групп на поверхности достаточно больших глобул образуются дочерние глобулы, которые могут полностью покрывать поверхность, образуя на ней структуры в виде ожерелья.

ПРИЛОЖЕНИЕ

А. УПРУГИЕ СВОЙСТВА ОБОЛОЧКИ ПОЛИМЕРНОЙ ГЛОБУЛЫ

В настоящем Приложении рассмотрим свойства оболочки глобулы, найдем эффективное натяжение ее поверхности и вычислим модули упругости гидрофобного и гидрофильного слоев, формирующих оболочку. Вначале проанализируем гидрофильный слой, который представляет собой полимерную щетку, находящуюся в контакте с хорошим растворителем (см. также работы [29, 52, 72, 73]). Полярные цепи будем моделировать бусинками, соединенными пружинками с модулем упругости $3/a^2$, объем бусинки $v \approx a^3$. Число бусин в цепи равно n_{P}. Поверхность глобулы будем считать изогнутой и характеризующейся двумя главными значениями кривизны C_1 и C_2. Толщина изогнутого гидрофильного слоя предполагается равной h_{P}, причем $an_{\text{P}}^{1/2} \ll h_{\text{P}} \ll an_{\text{P}}$ и $h_{\text{P}}C_1 \ll 1$, $h_{\text{P}}C_2 \ll 1$. В этом случае положение бусинок можно описывать с помощью траектории $z = z(n)$, где $z(0)$ принадлежит поверхности. Свободная энергия слоя включает в себя энергию натяжения цепей и энергию взаимодействия бусин и может быть записана в виде (на единицу площади поверхности)

$$F_{\text{P}} = \frac{3}{2a^2}\int_0^{h_{\text{P}}} dz_1(1 + C_1z_1)(1 + C_2z_1)g(z_1) \times$$
$$\times \int_0^{z_1} dzE(z, z_1)\phi^{\alpha}(z) + \frac{1}{a^3}\int_0^{R} dz(1 + C_1z)(1 + C_2z)\phi^{\beta}(z) \quad (A.1)$$

Здесь $\phi(z)$ – объемная доля полимера в слое, функция $E(z, z_1) = \frac{dz}{dn}$ характеризует локальное натяжение цепи при фиксированном положении свободного конца в точке z_1,

$$\alpha = \frac{2\nu - 1}{d\nu - 1} = \frac{1}{4}, \quad \beta = \frac{d\nu}{d\nu - 1} = \frac{9}{4}, \quad (A.2)$$

где показатель Флори $\nu = 3/5$ в размерности $d = 3$. Свободную энергию следует дополнить двумя дополнительными условиями

$$\int_z^R dz_1(1 + C_1z_1)(1 + C_2z_1)\frac{g(z_1)a^2}{E(z, z_1)} = (1 + C_1z)(1 + C_2z)\phi(z) \quad (A.3)$$

$$\int_0^{z_1} \frac{dz}{E(z, z_1)} = n_P \quad (A.4)$$

Минимизация свободной энергии по функции $E(z, z_1)$ с учетом дополнительных условий дает

$$E(z, z_1) = a\phi^{\alpha/2}(z)\sqrt{\mu(z) - \mu(z_1)} \quad (A.5)$$

Здесь $\mu(z)$ – некоторая функция, которую можно определить, используя уравнение (A.4),

$$\mu(z) = \mu(0) - \frac{\pi^2}{4n_P^2a^2}\left(\int_0^z dz'\phi^{\alpha/2}(z')\right)^2 \quad (A.6)$$

Из выражения (A.3) находим функцию распределения свободных концов

$$g(z) = \frac{1}{\pi a}\frac{1}{(1 + C_1z)(1 + C_2z)}\frac{d}{dz}\times \times\left[\int_z^R dx\frac{(1 + C_1x)(1 + C_2x)\phi^{1-\alpha/2}(x)}{\sqrt{\mu(z) - \mu(x)}}\frac{d\mu(x)}{dx}\right] \quad (A.7)$$

Если ввести новую переменную $y = \int_0^z dz'\,\phi^{\alpha/2}(z')$ и обозначить $r = \int_0^{h_P} dz'\,\phi^{\alpha/2}(z')$ и $\phi(z) = \psi(y)$, то свободная энергия с учетом уравнений (A.6) и (A.7) запишется в виде

$$F_P = \frac{3\pi^2}{8a^5n_P^2}\int_0^r dy(1 + C_1z(y))(1 + C_2z(y))y^2\psi^{1-\alpha/2}(y) + + \frac{1}{a^3}\int_0^y dy(1 + C_1z(y))(1 + C_2z(y))\psi^{\beta-\alpha/2}(y) \quad (A.8)$$

После минимизации энергии (A.8) по $\psi(y)$ с учетом условия нормировки

$$\int_0^r dy(1 + C_1z(y))(1 + C_2z(y))\psi^{1-\alpha/2}(y) = n_Pa^3\sigma \quad (A.9)$$

получаем

$$\psi(y) = \left[\frac{3\pi^2(1 - \alpha/2)(r^2 - y^2)}{8a^2n_P^2(\beta - \alpha/2)}\right]^{\frac{1}{\beta-1}} \quad (A.10)$$

Далее, используя замену $y = r\sin\varphi$ и подставляя значение функции $\psi(y)$ из уравнения (A.10) в формулу (A.9), приходим к уравнению на r,

$$0.731\left(\frac{21\pi^2}{136a^2n_P^2}\right)^{7/10} r^{12/5} + + 0.299(C_1 + C_2)\left(\frac{21\pi^2}{136a^2n_P^2}\right)^{3/5} r^{16/5} + + 0.173(C_1C_2)\left(\frac{21\pi^2}{136a^2n_P^2}\right)^{1/2} r^4 = n_Pa^3\sigma \quad (A.11)$$

Последнее уравнение можно решить по теории возмущений. Подстановка функции $\psi(y)$ из уравнения (A.10) в выражение для свободной энергии (A.8) и последующее использование решения уравнения (A.11) для r позволяют найти свободную энергию в виде разложения

$$F_P = 2.05\frac{n_P}{a^2}(a^2\sigma)^{11/6} - 0.463\frac{n_P^2}{a}(a^2\sigma)^{13/6}(C_1 + C_2) + + 0.154n_P^3(a^2\sigma)^{5/2}(C_1 + C_2)^2 - 0.152n_P^3(a^2\sigma)^{5/2}(C_1C_2) \quad (A.12)$$

Учитывая определение модулей упругости

$$F = f - \kappa(C_1 + C_2) + \frac{K}{2}(C_1 + C_2)^2 + K_GC_1C_2, \quad (A.13)$$

получаем их соответствующие значения и плотность свободной энергии:

$$f_P = 2.05\frac{n_P}{a^2}(a^2\sigma)^{11/6}$$

$$\kappa_P = 0.463\frac{n_P^2}{a}(a^2\sigma)^{13/6}$$
$$K_P = 0.308n_P^3(a^2\sigma)^{5/2} \quad (A.14)$$
$$K_{GP} = -0.152n_P^3(a^2\sigma)^{5/2}$$

Далее рассмотрим гидрофобный слой. Будем считать, что длина петли равна n_H, а толщина гидрофобного слоя h_H. Как и в случае гидрофильного слоя, будем полагать $an_H^{1/2} \ll h_H \ll an_H$. Учитывая тот факт, что плотность полимера в ядре глобулы постоянна и соответствующая объемная доля равна ϕ^*, свободная энергия гидрофобного слоя включает только энергию натяжения петель и по аналогии с формулой (A.8) составляет

$$F_H = \frac{3\pi^2}{2a^2\nu n_H^2}\int_0^{h_H} dz(1 + C_1z)(1 + C_2z)z^2 \quad (A.15)$$

Эта энергия может быть минимизирована с учетом условия нормировки

$$\int_0^{h_H} dz(1 + C_1z)(1 + C_2z)\phi^* = \frac{n_Ha^3\sigma}{2} \quad (A.16)$$

В результате получаем выражения для плотности энергии и модулей:

$$f_H = \frac{\pi^2}{2}\frac{n_H\nu^2\sigma^3}{a^2\phi^{*2}}$$
$$\kappa_H = \frac{3\pi^2}{8}\frac{n_H^2\nu^3\sigma^4}{a^2\phi^{*3}}$$
$$K_H = \frac{3\pi^2}{4}\frac{n_H^3\nu^4\sigma^5}{a^2\phi^{*4}} \quad (A.17)$$
$$K_{GH} = -\frac{\pi^2}{5}\frac{n_H^3\nu^4\sigma^5}{a^2\phi^{*4}}$$

Модули упругости оболочки определяются согласно формулам: $\kappa = \kappa_P - \kappa_H$, $K = K_P + K_H$, $K_G = K_{GP} + K_{GH}$. Как было отмечено выше, формула разложения свободной энергии (A.13) справедлива, если внутренняя кривизна $C_0 = \kappa/K \ll 1/(h_P + h_H)$, т.е. при $\kappa_P \simeq \kappa_H$.

Б. КОНФОРМАЦИОННАЯ ЭНЕРГИЯ ЯДРА ПОЛИМЕРНОЙ ГЛОБУЛЫ

Рассмотрим упругую энергию ядра глобулы, которое сформировано N гидрофобными блоками длины n, концы которых расположены вблизи поверхности глобулы. Предполагается, что гауссов размер блока $a\sqrt{n}$ значительно превышает размер глобулы R_0. Ядро глобулы представляет собой систему слабо растянутых петель, энергия которых меньше k_BT. Эту энергию можно найти следующим образом.

Разобьем цепь на участки длины $Q < n$, так что гауссов размер каждого участка превышает размер глобулы R_0. При этом число участков, на которые разбивается цепь, равно Nn/Q, из них N участков содержат боковые полярные цепи. Обозначим среднюю концентрацию гидрофобных звеньев в глобуле через c^*, $c^* = nN/V$, а концентрацию точек стыка между полярным блоком и основной цепью через ρ^*, $\rho^* = N/V$. Рассмотрим раздельно вклад от участков, не содержащих полярных блоков, и участков, содержащих полярный блок.

Если отклонение концентрации звеньев, принадлежащих участкам, не содержащим полярного блока, от их среднего значения, равного $c_0 = c^* - Q\rho^*$, обозначить через δc, то конформационная энергия этих цепей может быть записана в виде

$$F_{conf\,1} = -V\frac{c_0}{Q}\ln Z[U] - \frac{1}{2}\int_V (c_0 + \delta c(\mathbf{x}))U(\mathbf{x})d\mathbf{x} \quad (Б.1)$$

Здесь $Z[U] = \int_V Z_Q(\mathbf{x}, \mathbf{y}|U)d\mathbf{x}d\mathbf{y}$ – статистическая сумма цепи в поле $U(\mathbf{x})$, удовлетворяющая уравнению

$$\frac{\partial Z_k(\mathbf{x}, \mathbf{y}|U)}{\partial k} = \frac{a^2}{6}\nabla^2 Z_k(\mathbf{x}, \mathbf{y}) - U(\mathbf{x})Z_k(\mathbf{x}, \mathbf{y}), \quad (Б.2)$$

а поле $U(\mathbf{x})$ связано с профилем концентрации через условие самосогласования

$$c_0 + \delta c(\mathbf{x}) = -V\frac{c_0}{Q}\frac{\delta}{\delta U}\ln Z[U] \quad (Б.3)$$

Из уравнения (Б.3) находим выражение для свободной энергии в первом порядке разложения по концентрации

$$F_{\text{conf 1}} = -V\frac{c_0}{Q}\ln Z[U=0] - \frac{1}{2}\int_V \delta c(\mathbf{x})U(\mathbf{x})d\mathbf{x}, \quad (Б.4)$$

где $\delta c(\mathbf{x})$ связано с полем $U(\mathbf{x})$ через функцию Грина $G(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \frac{a^2}{6}\int_0^Q Z_k(\mathbf{x}, \mathbf{y}|U=0)dk$ соотношением

$$\delta c(\mathbf{x}) = -\frac{12}{a^2}c_0\int_V G(\mathbf{x}, \mathbf{y})U(\mathbf{y})d\mathbf{y} \quad (Б.5)$$

Используя уравнение (Б.2) с $U = 0$ и начальным условием

$$Z_{k=0}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \delta(\mathbf{x}-\mathbf{y}), \quad (Б.6)$$

а также экспоненциальную малость функции $Z_Q(\mathbf{x}, \mathbf{y})$, которая вытекает из условия $Qa^2 \gg R_0$, после интегрирования приходим к уравнению для функции $G(\mathbf{x}, \mathbf{y})$,

$$\nabla^2 G(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = -\delta(\mathbf{x}-\mathbf{y}) \quad (Б.7)$$

Граничное условие может быть получено из уравнения (Б.7) после использования формулы Остроградского–Гаусса:

$$\nabla_\perp G(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = -\frac{1}{A} \quad (Б.8)$$

Здесь A – площадь поверхности глобулы, а оператор $\nabla_\perp$ обозначает дифференцирование вдоль нормали к поверхности. Учитывая, что функция Грина определена с точностью до константы, полагаем

$$\int_V G(\mathbf{x}, \mathbf{y})d\mathbf{x}d\mathbf{y} = 0 \quad (Б.9)$$

После применения оператора Лапласа к уравнению (Б.5) можно выразить поле $U(\mathbf{x})$ через $\nabla^2\delta c(\mathbf{x})$, а после подстановки полученного выражения в формулу (Б.4) находим

$$F_{\text{conf 1}} = -V\frac{c_0}{Q}\ln Z[U=0] - \frac{a^2}{24c_0}\int_V \delta c(\mathbf{x})\nabla^2\delta c(\mathbf{x})d\mathbf{x} \quad (Б.10)$$

Аналогично можно вычислить энергию цепей, содержащих боковые группы. Обозначим отклонение концентрации точек стыка между боковыми блоками и основной цепью от среднего значения через $\delta\rho(\mathbf{x})$. Отклонение концентрации сегментов цепей в силу условия несжимаемости равно $-\delta c(\mathbf{x})$. Свободная энергия в квадратичном приближении записывается в виде

$$F_{\text{conf 2}} = -V\rho^*\ln Z[U=0] + \frac{1}{2}\int_V \delta c(\mathbf{x})W(\mathbf{x})d\mathbf{x} - \frac{1}{2}\int_V \delta\rho(\mathbf{x})\varphi(\mathbf{x})d\mathbf{x} \quad (Б.11)$$

Здесь поля $W(\mathbf{x})$ и $\varphi(\mathbf{x})$, действующие соответственно на сегменты и точки стыка, связаны с концентрациями $\delta c(\mathbf{x})$ и $\delta\varphi(\mathbf{x})$ через соотношения

$$-\delta c(\mathbf{x}) = -\rho^*\varphi(\mathbf{x}) - 2\rho^*\int_V G(\mathbf{x}, \mathbf{y})W(\mathbf{y})d\mathbf{y}$$

$$\delta\rho(\mathbf{x}) = -2\rho^*\int_V G(\mathbf{x}, \mathbf{y})\varphi(\mathbf{y})d\mathbf{y} - 2Q\rho^*\int_V G(\mathbf{x}, \mathbf{y})W(\mathbf{y})d\mathbf{y} \quad (Б.12)$$

Из последней системы уравнений можно получить уравнение для поля φ

$$\nabla^2\varphi(\mathbf{x}) + \frac{12}{a^2Q}\varphi(\mathbf{x}) = -\frac{1}{\rho^*Q}\nabla^2(\delta c(\mathbf{x}) + Q\delta\rho(\mathbf{x})) \quad (Б.13)$$

с граничными условиями

$$\nabla_\perp\varphi(\mathbf{x}) = -\frac{1}{\rho^*}\nabla_\perp\delta\rho(\mathbf{x}) + \text{const}_1, \quad \nabla_\perp\delta c(\mathbf{x}) = \text{const}_2 \quad (Б.14)$$

Далее, используя схему теории возмущений, находим поле φ с точностью до константы

$$\varphi(\mathbf{x}) = -\frac{1}{\rho^* Q}(\delta c(\mathbf{x}) + Q\delta\rho(\mathbf{x})) - \\ -\frac{6}{a^2\rho^* Q}\int_V G(\mathbf{x},\mathbf{y})\delta\rho(\mathbf{y})d\mathbf{y} \quad (Б.15)$$

Аналогично определяется поле $W(\mathbf{x})$:

$$W(\mathbf{x}) = \frac{1}{2\rho^* Q}\left(2\delta\rho(\mathbf{x}) - \frac{a^2}{6}\nabla^2\delta c(\mathbf{x})\right) \quad (Б.16)$$

Таким образом, конформационная энергия равна

$$F_{\text{conf}\,2} = -V\rho^*\ln Z[U=0] + \\ + \frac{6}{a^2\rho^* Q}\int_V G(\mathbf{x},\mathbf{y})\delta\rho(\mathbf{x})\delta\rho(\mathbf{y})d\mathbf{x}d\mathbf{y} + \\ + \int_V\left[\frac{\delta\rho^2(\mathbf{x})}{2\rho^*} + \frac{\delta\rho(\mathbf{x})\delta c(\mathbf{x})}{\rho^* Q} - \frac{a^2}{24\rho^* Q}\delta c(\mathbf{x})\nabla^2\delta c(\mathbf{x})\right]d\mathbf{x} \quad (Б.17)$$

После минимизации общей энергии $F_{\text{conf}} = F_{\text{conf}\,1} + F_{\text{conf}\,2}$ по $\delta c(\mathbf{x})$ получаем

$$F_{\text{conf}} = -V\frac{c^*}{Q}\ln Z[U=0] + \\ + \int_V\frac{\delta\rho^2(\mathbf{x})}{2\rho^*}d\mathbf{x} + \frac{6}{a^2 c^*}\int_V G(\mathbf{x},\mathbf{y})\delta\rho(\mathbf{x})\delta\rho(\mathbf{y})d\mathbf{x}d\mathbf{y} \quad (Б.18)$$

Здесь последний член обозначает упругую энергию цепей. Учитывая тот факт, что полярные группы равномерно распределены по поверхности глобулы с поверхностной плотностью $\sigma^* = N/A$, упругую часть энергии можно записать в виде

$$F_{\text{el}} = \frac{6}{a^2 c^*}\left[\sigma^{*2}\oint_A dA_1\oint_A dA_2 G(\mathbf{x},\mathbf{y}) - \\ - 2\rho^{*2}\oint_A dA_1\int_V d\mathbf{y}G(\mathbf{x},\mathbf{y})\right] \quad (Б.19)$$

Введем вспомогательное поле $\Phi(\mathbf{x}) = -\int_V G(\mathbf{x},\mathbf{y})d\mathbf{y}$, которое удовлетворяет условиям

$$\nabla^2\Phi = 1, \quad \nabla_\perp\Phi = \frac{V}{A}(\text{на границе}), \\ \int_V\Phi(\mathbf{x})d\mathbf{x} = 0 \quad (Б.20)$$

Применяя формулу Грина

$$\int_V dV(\Phi\nabla^2 G - G\nabla^2\Phi) = \oint_A dA(\Phi\nabla_\perp G - G\nabla_\perp\Phi), \quad (Б.21)$$

находим

$$'A\int_V dVG = \frac{V}{A}\oint_A dA_1\oint_A dA_2 G = -\oint_A dA \quad (Б.22)$$

Следовательно, упругая энергия записывается в виде

$$F_{\text{el}} = \frac{6\sigma^{*2}}{a^2 c^*}\frac{A}{V}\oint_A dA\Phi(\mathbf{x}) = \frac{6}{a^2 c^*}\left(\frac{N}{V}\right)^2\int_V(\nabla\Phi)^2 d\mathbf{x} \quad (Б.23)$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Платэ Н.А., Шибаев В.П.* Гребнеобразные жидкокристаллические полимеры. М.: Химия, 1980.
2. *Шибаев В.П.* // Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988.
3. *Tsukahara Y., Mizono K., Segawa A., Yamashita Y.* // Macromolecules. 1989. V. 22. № 4. P. 1546.
4. *Tsukahara Y., Tsutsumi K., Yamashita Y.* // Macromolecules. 1989. V. 22. № 6. P. 2869.
5. *Tsukahara Y., Tsutsumi K., Yamashita Y.* // Macromolecules. 1990. V. 23. № 25. P. 5201.
6. *Wintermantel M., Fischer K., Gerle M., Ries R., Schmidt V., Kajiwara K., Urakawa H., Wataoka I.* // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1995. V. 34. № 11. P. 1472.
7. *Wintermantel M., Gerle M., Fischer K., Schmidt V., Wataoka I., Urakawa H., Kajiwara K., Tsukahara Y.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 3. P. 978.
8. *Dziezok P., Sheiko S., Fischer K., Schmidt V., Moller M.* // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1997. V. 36. № 20. P. 2812.
9. *Sheiko S., Möller M.* // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 4099.

10. *Lecommandoux S., Chécot F., Borsali R., Schappacher M., Deffieux A., Brulet A., Cotton J.P.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 23. P. 8878.

11. *Stephan T., Muth S., Schmidt M.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 27. P. 9857.

12. *Бирштейн Т.М., Борисов О.В., Жулина Е.Б., Хохлов А.Р., Юрасова Т.А.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 1169.

13. *Fredrickson G.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 11. P. 2825.

14. *Семенов А.Н., Хохлов А.Р.* // Успехи физ. наук. 1988. Т. 156. № 3. С. 427.

15. *Rouault Y., Borisov O.V.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 7. P. 2605.

16. *Saariaho M., Ikkala O., Szleifer I., Erukhimovich I., ten Brinke G.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 8. P. 3267.

17. *Saariaho M., Szleifer I., Ikkala O., ten Brinke G.* // Macromol. Theory Simul. 1998. V. 7. № 2. P. 211.

18. *Saariaho M., Subbotin A., Szleifer I., Ikkala O., ten Brinke G.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 13. P. 4439.

19. *Saariaho M., Subbotin A., Ikkala O., ten Brinke G.* // Macromol. Rapid Commun. 1999. V. 21. № 3. P. 110.

20. *Connolly R., Bellesia G., Timoshenko E. G., Kuznetsov Y.A., Elli S., F. Ganazzoli F.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 12. P. 5288.

21. *De Jong J., ten Brinke G.* // Macromol. Theory Simul. 2004. V. 13. № 4. P. 318.

22. *Feuz L., Leermakers F.A.M., Textor M., Borisov O.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 21. P. 8891.

23. *Subbotin A., Saariaho M., Ikkala O., ten Brinke G.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 9. P. 3447.

24. *Potemkin I.I.* // Eur. Phys. J. E. 2003. V. 12. P. 207.

25. *Potemkin I.I., Khokhlov A.R., Prokhorova S.A., Sheiko S.S., Moller M., Beers K.L., Matyjaszewski K.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 15. P. 3918.

26. *Subbotin A., de Jong J., ten Brinke G.* // Eur. Phys. J. E. 2006. V. 20. P. 99.

27. *De Jong J.R., Subbotin A.V., ten Brinke G.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 15. P. 6718.

28. *Семенов А. Н.* // Журн. эксперим. теорет. физики. 1985. Т. 88. № 4. С. 1242.

29. *Milner S.T., Witten T.A., Cates M.E.* // Macromolecules. 1988. V. 21. № 8. P. 2610.

30. *Zhulina E.B., Borisov O.V., Priamitsin V.A.* // J. Colloid Interface Sci. 1989. V. 137. № 2. P. 495.

31. *Ball R.S., Marco J.F., Milner S.T., Witten T.A.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 3. P. 693.

32. *Li H., Witten T.A.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 2. P. 449.

33. *Subbotin A., Saariaho M., Stepanyan R., Ikkala O., ten Brinke G.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 16. P. 6168.

34. *Stepanyan R., Subbotin A., ten Brinke G.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 14. P. 5640.

35. *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.

36. *Ландау Л.Д., Лифшиц И.М.* Квантовая механика. М.: Наука, 1989.

37. *Де Бройль Л.* Соотношения неопределенностей Гейзенберга и вероятностная интерпретация волновой механики. М.: Мир, 1986.

38. *Лифшиц И. М.* // Журн. эксперим. теорет. физики. 1969. Т. 55. № 6. С. 2408.

39. *Lifshitz I.M., Grosberg A.Yu., Khokhlov A.R.* // Rev. Mod. Phys. 1978. V. 50. P. 1280.

40. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.

41. *Гросберг А.Ю.* // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. № 2. С. 129.

42. *Khokhlov A.R., Khalatur P.G.* // Physica A. 1998. V. 249. № 1–4. P. 253.

43. *Khokhlov A.R., Khalatur P.G.* // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. № 17. P. 3456.

44. *Govorun E.N., Ivanov V.A., Khokhlov A.R., Khalatur P.G., Borovinsky A.L., Grosberg A.Yu.* // Phys. Rev. E. 2001. V. 64. № 4. P. R40903.

45. *Govorun E.N., Khokhlov A.R., Semenov A.N.* // Eur. Phys. E. 2003. V. 12. P. 255.

46. *Kriksin Y., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // Macromol. Symp. 2003. V. 201. № 1. P. 29.

47. *Kuchanov S.I., Khokhlov A.R.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. № 10. P. 4672.

48. *Vasilevskaya V.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 26. P. 10103.

49. *Vasilevskaya V.V., Klochkov A.A., Lazutin A.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 14. P. 5444.

50. *Ushakova A.S., Govorun E.N., Khokhlov A.R.* // J. Phys., Condens. Matt. 2006. V. 18. P. 915.

51. *Abramchuk S.S., Semenov A.N., Khokhlov A.R.* // Macromol. Theory Simul. 2004. V. 13. P. 64.

52. *Khokhlov A.R., Semenov A.N., Subbotin A.V.* // Eur. Phys. J. E. 2005. V. 17. P. 283.

53. *Jarkova E., Johner A., Maresov E.A., Semenov A.N.* // Eur. Phys. J. E. 2006. V. 21. P. 371.

54. *Zhang L.F., Eisenberg A.* // Science. 1995. V. 268. P. 1728.

55. *Yu K., Eisenberg A.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 19. P. 6359.

56. *Yu K., Zhang L., Eisenberg A.* // Langmuir. 1996. V. 12. № 25. P. 5980.

57. *Yu K., Eisenberg A.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 11. P. 3509.

58. *Yu K., Bartels C., Eisenberg A.* // Langmuir. 1999. V. 15. № 21. P. 7157.

59. *Shen H.W., Zhang L.F., Eisenberg A.* // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 2728.

60. *Semenov A.N.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 1. P. 226.

61. *Borisov O. V., Zhulina E.B.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 3. P. 2506.

62. *Zhulina E.B., Adam M., LaRue I., Sheiko S.S., Rubinstein M.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 10. P. 5330.

63. *Helfrich W.Z.* // Z. Naturforsch. C. 1973. V. 28. № 9–10. P. 693.

64. *Lipowsky R.* // Nature. 1991. V. 349. № 6309. P. 475.

65. *Ландау Л.Д., Лифшиц И.М.* Теория упругости. М.: Наука, 1987.

66. *Deuling H.J., Helfrich W.Z.* // J. phys. France. 1976. V. 37. P. 1335.

67. *Seifert U., Berndl K., Lipowsky R.* // Phys. Rev. A. 1991. V. 44. № 2. P. 1182.

68. *Seifert U.* // Adv. Phys. 1997. V. 46. P. 13.

69. *Dobereiner H.-G., Evans E., Kraus M., Seifert U., Wortis M.* // Phys. Rev. E. 1997. V. 55. № 4. P. 4458.

70. *Evance E., Rawicz W.* // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 64. № 17. P. 2094.

71. *Berndl K., Kaes J., Lipowsky R., Sackmann E., Seifert U.* // Europhys. Lett. 1990. V. 13. P. 659.

72. *Milner S.T., Witten T.A.* // J. phys. France. 1988. V. 49. P. 1951.

73. *Birshtein T.M., Zhulina E.B.* // Macromol. Theory Simul. 1997. V. 6. № 12. P. 1169.

Spatial Self-organization of Comb Macromolecules

A. V. Subbotin[a] and A. N. Semenov[b]

[a] Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

[b] Institut Charle Sadron, 6 rue Boussingualt, 67083 Strasbourg Cedex, France

e-mail: Subbotin@ips.ac.ru

Abstract—The properties and the self-assembly of single comb macromolecules in solution were studied. The elastic properties of a polymer chain with a high density of side chains forming a cylindrical brush were discussed, in particular, its persistence length was calculated. The cases of brushes with flexible and rigid side chains, as well as brushes with two types of incompatible side segments, were considered. It was shown that brushes with rodlike dangling chains have a higher rigidity. In addition, a comb macromolecule with the hydrophobic main chain and hydrophilic side chains was considered. Such a macromolecules in a selective solvent forms a globule with the hydrophobic core and a soluble shell. The specific feature of the globule is its ability to acquire nonspherical spatial forms. Problems related to the stability and transformation of globule shape are discussed in detail.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 12, с. 2173–2181

УДК 541.64:532.135

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И ГЕЛЕЙ СОВМЕСТНЫХ СИСТЕМ ГИДРОФОБНО-МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИАКРИЛАМИДЫ–НОВЫЕ ВЯЗКОУПРУГИЕ КАТИОННЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА[1]

© 2007 г. Л. З. Роговина, В. Г. Васильев, В. Н. Матвеенко, Н. А. Чурочкина, Т. А Пряхина, А. Р. Хохлов

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

Исследованы реологические свойства (вязкость и динамический модуль упругости) растворов и гелей совместных систем гидрофобно-модифицированных полимеров, содержащих и не содержащих заряженные группы в основной цепи, и вновь синтезированных вязкоупругих катионных ПАВ с разным количеством групп ОН в молекуле и длинных неполярных насыщенных и *транс*-мононенасыщенных радикалов. Показано, что максимум вязкости растворов комплексов полимер–ПАВ соответствует весьма низкой концентрации ПАВ. Рассмотрены области существования гомогенных и гетерогенных совместных растворов и гелей. Обнаружено и обсуждено возрастание вязкости совместных растворов с повышением температуры. Показаны синергизм действия полимеров и ПАВ, а также более эффективная роль ПАВ для незаряженных полимеров. Обсуждены роль числа групп ОН и длины неполярного радикала в молекуле ПАВ, а также различие свойств систем, содержащих ПАВ с насыщенными и ненасыщенными радикалами.

ВВЕДЕНИЕ

Образованию и свойствам комплексов полимеров (как заряженных, так и незаряженных) с низкомолекулярными анионными и катионными ПАВ посвящена обширная литература [1–27]. Большинство исследований в этой области относится к комплексам полиэлектролитов с противоположно заряженными ПАВ. В качестве примера приведем работы [1–5]. В то же время внимание исследователей все в большей степени привлекают совместные системы гидрофобно-модифицированных полимеров (главным образом полиакриламидов [11–15] и эфиров целлюлозы [16–23]) как с катионными, так и с анионными ПАВ, содержащими 12–16 атомов углерода в неполярном радикале. Подавляющее большинство авторов приходит к выводу, что в таких системах комплексы образуются путем гидрофобной ассоциации, т.е. формирования совместных мицелл объединением неполярных групп полимера и ПАВ.

Гидрофобно-модифицированные полиакриламиды (**ПАА**), изученные в настоящей работе, имеют гидрофильную основную цепь и небольшое число звеньев с боковыми неполярными группами. Они различаются гидрофобностью (числом атомов С в боковых гидрофобных группах и количеством этих групп) и заряженностью, т.е. отсутствием или наличием заряженных звеньев, а именно акрилата натрия (**АН**) в основной цепи. Вследствие межмолекулярных связей между гидрофобными группами этих полимеров в их водных и водно-солевых растворах образуются домены или мицеллы, что приводит к резкому увеличению вязкости при весьма низких концентрациях полимера в растворе, вплоть до возникновения физических гелей [28, 29].

В последние десятилетия также показано [30–39], что в определенных условиях в водном растворе происходит резкий рост обычных сферических мицелл ионных ПАВ с образованием гигантских цилиндрических или червеобразных мицелл, как это схематически показано на рис. 1. Согласно теории, такой переход связан с коэффициентом упаковки молекул ПАВ [33]. Переходу способствует увеличение концентрации ПАВ, нали-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32127а).

E-mail: rogovina@ineos.ac.ru (Роговина Лидия Захаровна).

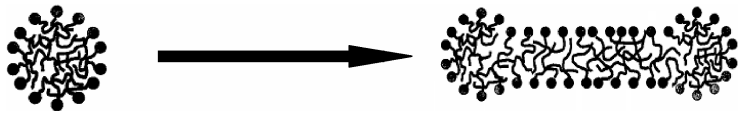


Рис. 1. Переход от сферической к цилиндрической мицелле.

чие и повышение концентрации электролита (соли), а также увеличение длины неполярного радикала (хвоста) молекулы ПАВ. Цилиндрические мицеллы могут проявлять значительную гибкость и образовывать в растворе сетку зацеплений, аналогично тому, как это происходит в растворах полимеров. В литературе проводится аналогия поведения таких мицелл и полиэлектролитов в водных растворах [34]. В отличие от полимеров, данная сетка является "живой", т.е. способна к разрушению и восстановлению в процессе механического воздействия [35]. Наличие сетки приводит к возникновению вязкоупругости растворов, поэтому такие ПАВ называют вязкоупругими.

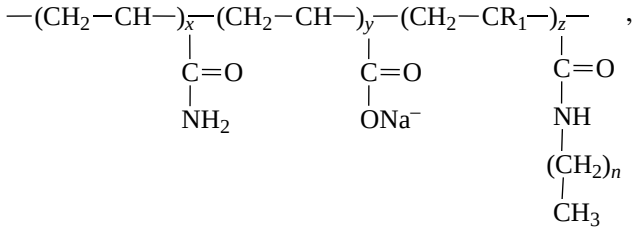
В настоящей работе получены совместные системы изученных ранее гидрофобно-модифицированных ПАА различного строения [29] с недавно синтезированными на Химическом факультете МГУ катионными ПАВ, содержащими длинные насыщенные и *транс*-мононенасыщенные неполярные радикалы – $C_{22}H_{45}$, $C_{18}H_{37}$ и $C_{18}H_{35}$ и различное число групп ОН в головке молекулы: 0, 1 и 2 [40]. Наличие таких групп в молекуле делает ее гидрофильно-липофильный баланс более гидрофильным и экранирует ее заряды от взаимодействия с зарядами макромолекул. Свойства растворов одного из подобных ПАВ, содержащего две группы ОН и *цис*-мононенасыщенный радикал $C_{22}H_{43}$, в воде с разным количеством солей с противоионами различной природы (салицилата и хлорида натрия) описаны в работе [36].

Образование комплексов в таких совместных системах должно происходить главным образом путем формирования совместных гидрофобных мицелл. Но возможно также и взаимодействие заряженных групп обоих компонентов, если они имеются в макромолекуле.

Цель настоящей работы состояла в оценке взаимодействия между гидрофобно-модифицированными полиакриламидами и вязкоупругими ПАВ в исследованных системах на основании измерения их реологических свойств (вязкости и динамического модуля упругости растворов и гелей) при изменении химического строения как полимеров, так и ПАВ.

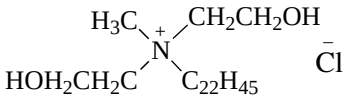
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бинарные гидрофобно-модифицированные ПАА, имеющие 0.5 мол. % гидрофобных боковых групп, содержащих 9 (0.5 С9) или 12 (0.5 С12) атомов С, и тройные полимеры, содержащие наряду с такими группами 2.5 мол. % акрилата натрия в основной цепи (0.5 С9/2.5 АН или 0.5 С12/2.5 АН)

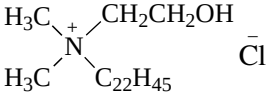


где $x = 0.97$, $y = 2.5$, $z = 0.5$ мол. %; $n = 8$ и 11, получали методом мицеллярной полимеризации, как описано в работе [29].

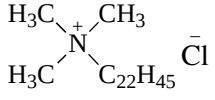
Ниже показано химическое строение ПАВ с насыщенными радикалами



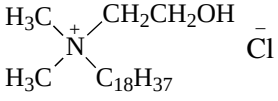
ПАВ-1



ПАВ-2

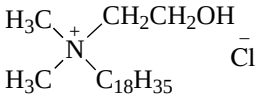


ПАВ-3

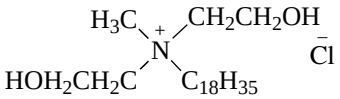


ПАВ-4

и ПАВ с *транс*-мононенасыщенными радикалами



ПАВ-5



ПАВ-6

Мерой взаимодействия полимеров и ПАВ, а также образования комплексов между ними являются вязкость растворов и динамический модуль упругости G' гелей совместных систем.

Водные растворы полимеров и ПАВ, содержащие 3 мас. % KCl, готовили отдельно перемешиванием в аппарате с мешалкой в течение 6 ч при комнатной температуре. После последующей выдержки растворов в течение 1 суток при комнатной температуре их сливали, затем перемешивали 6 ч и выдерживали в течение 1 суток при комнатной температуре.

Далее определяли концентрацию обоих компонентов и температуру, при которых происходит переход от мутной к прозрачной системе (как результат коллоидной или истинной растворимости ПАВ, а также совместимости или несовместимости полимера и ПАВ). Кроме того, устанавливали концентрацию компонентов, соответствующую переходу между раствором и гелем.

Для ПАВ-4 с неполярным радикалом $C_{18}H_{37}$, который образует гомогенные прозрачные совместные растворы во всей области концентраций полимера и ПАВ, измеряли зависимость удельной вязкости раствора полимера 0.5 С9 концентрации 0.5 мас. % от концентрации ПАВ на вискозиметре Уббелоде при 25°C. Раствор полимера готовили перемешиванием в течение 6 ч с последующей выдержкой в течение 1 суток при комнатной температуре. Раствор ПАВ максимальной концентрации 1 мас. % в 0.5%-ном растворе полимера готовили таким же образом. Растворы с более низкой концентрацией ПАВ получали последовательным разбавлением путем сливания раствора полимера с все меньшим объемом совместного раствора полимера той же концентрации, как описано в работе [15].

Вязкость более концентрированных, а также гетерогенных растворов (при использовании ПАВ с более длинными неполярными радикалами) разной концентрации полимера и ПАВ измеряли на ротационном вискозиметре “Реотест” в интервале скорости сдвига D_r = 1.5–1312 c^{-1}.

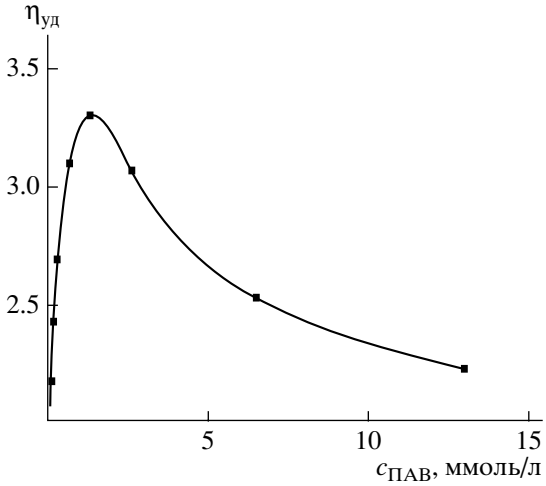


Рис. 2. Зависимость удельной вязкости 0.5%-ных растворов полимера 0.5 С9 от концентрации ПАВ-4.

Динамический модуль упругости определяли на ротационном вискозиметре “Haake 150” в режиме гармонических колебаний.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Об образовании комплексов полимер–ПАВ судят обычно по свойствам разбавленных растворов. Как видно на рис. 2, максимум удельной вязкости раствора полимера 0.5 С9 концентрации 0.5 мас. % и ПАВ-4 с длиной хвоста $C_{18}H_{37}$ соответствует концентрации ПАВ 2 ммоль/л. Известно, что повышение вязкости раствора, отвечающее образованию комплекса, начинается при концентрации ПАВ, намного меньшей ККМ, вследствие более сильной агрегации ПАВ с гидрофобными группами полимера. Максимум вязкости соответствует наиболее полному связыванию ПАВ полимером; при дальнейшем возрастании концентрации ПАВ в растворе существуют свободные мицеллы ПАВ, которые разрушают комплекс. Согласно литературным данным [14, 15, 23], для гидрофобно-модифицированных ПАА и эфиров целлюлозы в случае ПАВ с длиной хвоста молекулы $C_{12}H_{25}$ (додецилсульфат натрия) и $C_{16}H_{33}$ (цетилтриметиламмоний бромид) максимум вязкости раствора, т.е. максимум связывания ПАВ, находится вблизи концентрации ПАВ 8–10 ммоль/л. Следовательно, увеличение длины неполярного радикала в молекуле ПАВ (до C_{18} и

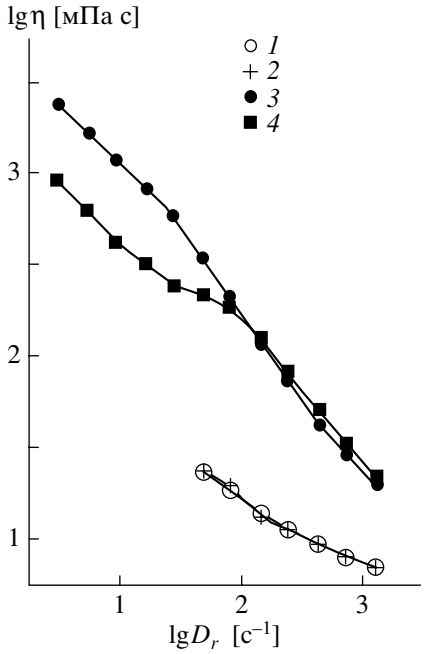


Рис. 3. Кривые течения (при D_r = 2 с$^{-1}$) совместных растворов полимера 0.5 С9 концентрации 1 мас. % и ПАВ-1 концентрации 0.5 мас. % при 20 (*1*), 40 (*2*), 60 (*3*) и 80°С (*4*).

C_{22} в нашем случае) приводит к достижению максимального связывания мицелл ПАВ гидрофобными группами гидрофобно-модифицированного ПАА при меньшей концентрации ПАВ.

Аналогичные измерения удельной вязкости не могли быть проведены с ПАВ, длина хвоста которых составляет $C_{22}H_{45}$, поскольку при его дальнейшем увеличении растворы при комнатной температуре находятся в коллоидном состоянии, и в водно-солевых средах образуются совместные гетерогенные (мутные) растворы и гели полимер–ПАВ. Прозрачные растворы образуются в случаях полимеров 0.5 С9 и 0.5 С9/2.5 АН лишь при очень низкой концентрации ПАВ-1 и ПАВ-2 (порядка 0.5 ммоль/л), а в случае более гидрофобного полимера 0.5 С12/2.5 АН при таких значениях концентрации образуются прозрачные физические гели.

Для совместных растворов полимера 0.5 С12 концентрации 1 мас. % и ПАВ-1 с длиной хвоста $C_{22}H_{45}$ концентрации 0.5 мас. % были получены кривые течения при разной температуре, пример которых приведен на рис. 3. Видно, что в области коллоидной растворимости ПАВ (20–40°С) вязкость η совместного раствора весьма низкая и

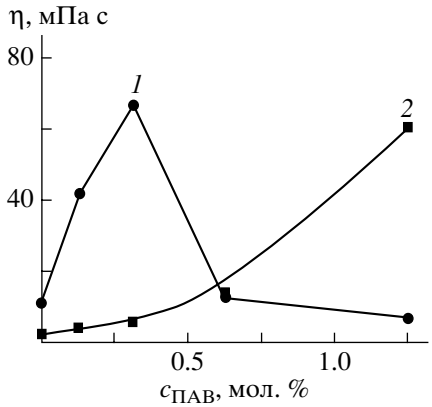


Рис. 4. Зависимость вязкости 1%-ного раствора полимера 0.5 С9 от концентрации ПАВ-1 при 20 (*1*) и 80°С (*2*).

практически одинакова (ниже вязкости 1%-ного раствора самого полимера), а с повышением температуры до 60°С вязкость совместной системы возрастает на два порядка. При 60 и 80°С система совершенно прозрачна, что, по-видимому, соответствует переходу через температуру Крафта[2] для этого ПАВ. Таким образом, в отличие от обычной температурной зависимости вязкости растворов как полимеров, так и ПАВ, для совместных систем гидрофобно-модифицированный ПАА–вязкоупругие ПАВ характерно увеличение вязкости с повышением температуры (в результате перехода от коллоидной к истинной растворимости ПАВ с ростом температуры), что может иметь важное практическое значение.

На рис. 4 видно, что концентрационная зависимость вязкости достаточно концентрированного раствора при 20°С имеет четко выраженный максимум при концентрации ПАВ-1 1.5 ммоль/л, т.е. характер зависимости аналогичен концентрационной зависимости удельной вязкости. В прозрачных (истинных) растворах при 80°С максимум отсутствует и вязкость монотонно растет с концентрацией ПАВ. Из сопоставления рис. 2 и 4 видно, что с увеличением длины хвоста молекулы ПАВ от 18 до 22 атомов С концентрация ПАВ, соответствующая максимуму вязкости раствора при 20°С, практически одинакова. Это может означать, что уже при длине неполярного радикала 18 атомов С переход в цилиндрическую мицеллу, который определяет максимальное связывание,

[2] Точка Крафта – тройная точка на фазовой диаграмме ПАВ–вода, соответствующая переходу ПАВ от коллоидной к истинной растворимости [41].

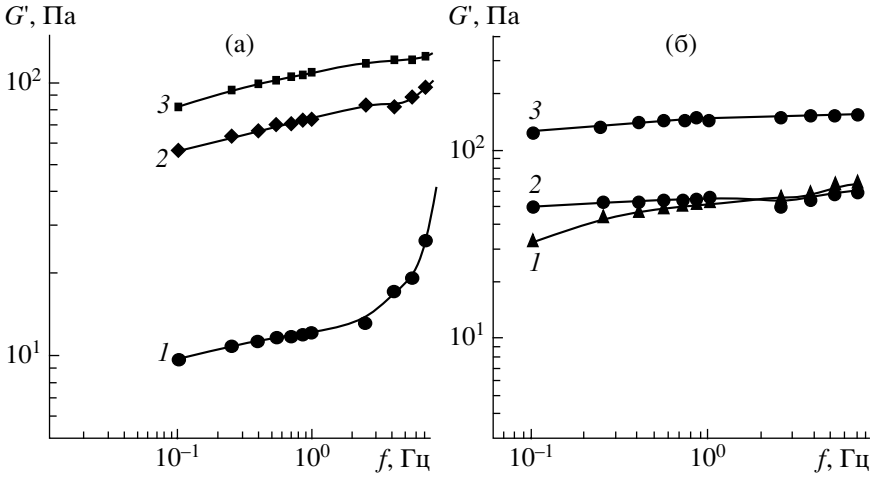


Рис. 5. Частотная зависимость G' совместных систем полимер 0.5 С9 (1%)–ПАВ с различным количеством групп ОН при концентрации ПАВ 1.5 (а) и 0.5 мас. % (б). а : *1* – полимер в отсутствие ПАВ, *2* – ПАВ-3, *3* – ПАВ-2; б : *1* – ПАВ-3, 2 – ПАВ-1, *3* – ПАВ-2.

реализуется полностью. Отсутствие максимума означает, что при 80°С совместные мицеллы не образуются.

При дальнейшем повышении концентрации ПАВ (при неизменной концентрации полимера) наблюдается переход совместных систем от растворов к гелям, которые характеризуются наличием плато на частотной зависимости динамического модуля упругости G'. Эти зависимости приведены ниже.

Рассмотрим зависимость свойств совместных гелей от количества групп ОН в молекуле ПАВ. Растворы всех изученных ПАВ при комнатной температуре находятся в области коллоидной растворимости и потому дают мутные растворы как сами по себе, так и в совместных системах. Однако при концентрации полимера 0.5 С9, равной 1 мас. %, и концентрации ПАВ-2 (одна группа ОН) и ПАВ-3 (ни одной группы ОН), равной 1.5 мас. %, образуются мутные, но однородные гели, модуль упругости G' которых существенно больше, чем G' самого полимера. Как видно на рис. 5а, для ПАВ-2 G' геля больше, чем для ПАВ-3. В то же время система, содержащая то же количество ПАВ-1 (две группы ОН), подвергается фазовому расслоению, и совместный гель в указанных условиях не образуется.

При уменьшении концентрации ПАВ-1 до 0.5 мас. % возникает гель также и в совместной системе полимера 0.5 С9 с ПАВ-1. Однако, как следует из рис. 5б, его G' существенно меньше, чем в случае ПАВ-2. В то же время G' совместного геля с ПАВ-3 резко уменьшается. Таким образом, оптимальным для взаимодействия с незаряженным полимером является наличие одной группы ОН в молекуле ПАВ.

Далее сравним свойства совместных гелей ПАВ-2 с полимерами, различающимися по заряженности и гидрофобности (длине боковой неполярной группы). Сопоставление модуля упругости G' гелей, образованных самими полимерами, приведенное на рис. 6, показывает, что для незаряженного полимера 0.5 С9 значение G' геля меньше, чем для заряженного полимера с таким же количеством неполярных боковых групп. В заряженном полимере содержится 2.5 мол. % групп АН, количество которых, как показано ранее [29], оптимально для достижения наибольшего G' гидрофобно-модифицированного ПАА. Однако из сравнения модуля упругости G' совместных гелей ПАВ-2 с указанными полимерами следует, что G' в случае незаряженного полимера, наоборот, больше, чем в случае заряженного. Этот факт подтверждает, что в совместных мицеллах, придающих большую жесткость гелю, превалирующую роль играют именно гидрофобные участки мицелл ПАВ и полимера.

На рис. 7 приведена зависимость G' от концентрации ПАВ для совместных гелей ПАВ-1 с заряженным полимером с более длинной боковой гидрофобной группой (С12 вместо С9). Сопоставление данных, приведенных на рис. 6 и 7,

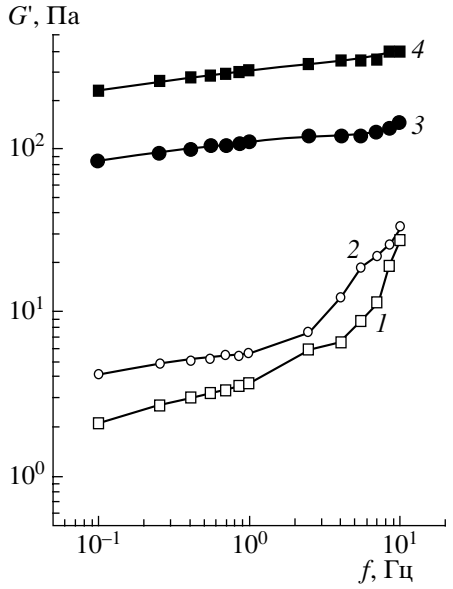


Рис. 6. Влияние заряженности полимера на частотную зависимость G' совместных гелей его с ПАВ: $G'(f)$ 1% -ного геля полимеров 0.5 С9 (*1*) и 0.5 С9/2.5АН (*2*) в отсутствие ПАВ и совместных гелей полимеров (1 мас. %) 0.5 С9/2.5 АН + 1.5 мас. % ПАВ-2 (*3*) и 0.5 С9 + 1.5 мас. % ПАВ-2 (*4*).

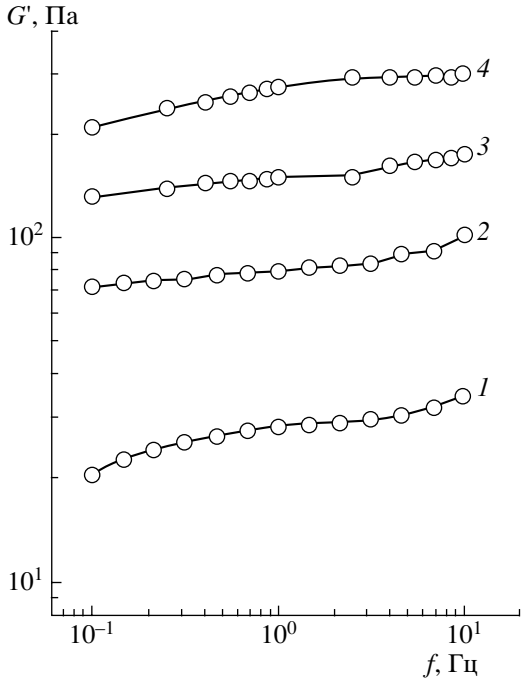


Рис. 7. Зависимость $G'(f)$ совместных гелей 0.5 С12/2.5 АН (1 мас. %)–ПАВ-2 от концентрации ПАВ-2, равной 0 (*1*), 0.01 (*2*), 0.5 (*3*) и 1.5 мас. % (*4*).

показывает, что при одной и той же концентрации ПАВ-1, равной 1.5 мас. %, увеличение гидрофобности полимера приводит к более высокому G' совместного геля.

Для зависимости $G'(f)$ совместных гелей полимера 0.5 С12/2.5АН от концентрации ПАВ характерно, что значительное повышение G' происходит уже при очень низкой концентрации ПАВ (0.01 мас. %). Существенно, что, в отличие от падения вязкости раствора после достижения максимального связывания ПАВ с дальнейшим увеличением концентрации ПАВ в растворе, рост G' геля продолжается во всей области концентраций, однако со значительно меньшей интенсивностью. Эта зависимость представляет большой интерес, и изменение ее характера при вариации химического строения полимера и ПАВ остается предметом последующего изучения.

Следует обратить особое внимание на синергизм действия гидрофобно-модифицированного ПАА и исследованных ПАВ. На рис. 8 видно, что добавление к 1%-ному гелю полимера 1.5 мас. % ПАВ-2, который сам образует маловязкий раствор с низкими значениями G' и G''(кривые *1* и *1'*), приводит к большему значению G' совместного геля, чем повышение концентрации полимера в геле в 2 раза в отсутствие ПАВ.

Выше упоминалось, что образованию цилиндрических мицелл ПАВ способствует повышение концентрации соли в водном растворе. Это влияние интересно проследить при сопоставлении совместных систем гидрофобно-модифицирован-

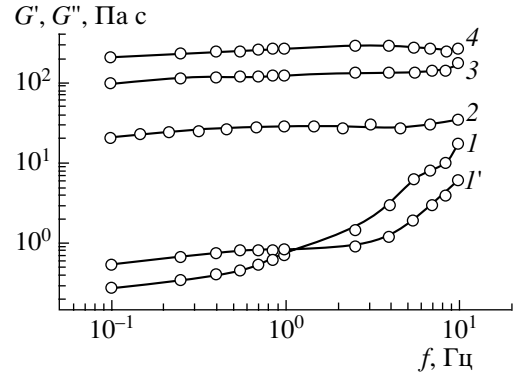


Рис. 8. Синергизм действия полимера и ПАВ в системе 0.5 С12/2.5 АН–ПАВ-2: $G'(f)$ (*1*) и $G''(f)$ (*1'*) 1.5%-ного раствора ПАВ-2 в отсутствие полимера, G' (f) 1% геля полимера в отсутствие ПАВ (*2*), $G'(f)$ 2% геля полимера в отсутствие ПАВ (*3*), G' совместного геля 1% полимера + 1.5% ПАВ-2 (*4*).

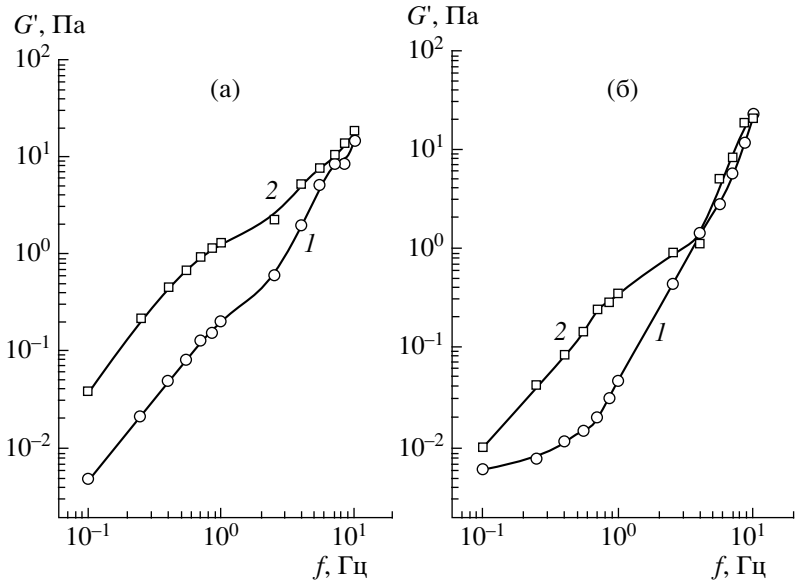


Рис. 9. Частотные зависимости G' совместных растворов полимеров 0.5 С9 (а) и 0.5 С9/2.5 АН (б) и ПАВ-5 (*1*), ПАВ-6 (*2*) с *транс*-мононенасыщенными радикалами.

ного ПАА с ПАВ, содержащими насыщенные и *транс*-мононенасыщенные радикалы. Как следует из рис. 9, в случае мононенасыщенных радикалов для совместных систем полимер (0.5 С9 и 0.5 С12/2.5 АН)–ПАВ, содержащих 1 мас. % полимера и 1.5 мас. % ПАВ, в 3%-ном растворе KCl в воде отсутствует плато высокоэластичности, а их G' на порядки меньше, чем для систем с насыщенными радикалами, т.е. они являются типичными растворами. Эти системы во всей изученной области концентраций прозрачны. Отличие их от систем с насыщенными радикалами состоит в том, что для ПАВ с ненасыщенными радикалами G' совместных систем больше, если в головке ПАВ содержится две, а не одна группа ОН.

Можно полагать, что указанные различия являются следствием большей гибкости молекулы ПАВ при введении двойной связи в неполярный радикал. Для перехода мицелл из таких молекул в цилиндрическую форму могут быть необходимы более жесткие условия, в частности возрастающее количество соли в растворе. И действительно, на рис. 10 видно, что вязкость растворов как самих этих ПАВ, так и особенно совместных их систем с заряженным полимером резко (в последнем случае на пять порядков) возрастает при увеличении содержания KCl в растворе с 3 до 30 мас. %. При этом происходит переход раствора в гель.

В то же время, как видно из рис. 11, модуль упругости G' совместной системы того же полимера с ПАВ-2, содержащим насыщенный радикал, остается неизменным при увеличении концентрации KCl в растворе от 3 до 10 мас %. Причина этого может состоять в том, что в случае насыщенных радикалов мицеллы ПАВ переходят в цилиндрическую форму уже при весьма низкой концентрации соли в растворе.

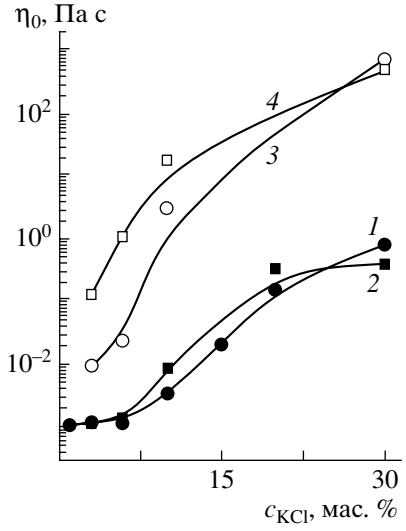


Рис. 10. Влияние концентрации соли на вязкость растворов ПАВ-5 (*1*), ПАВ-6 (*2*) и совместных растворов полимера 0.5 С12/2.5 АН с ПАВ-5 (*3*), ПАВ-6 (*4*).

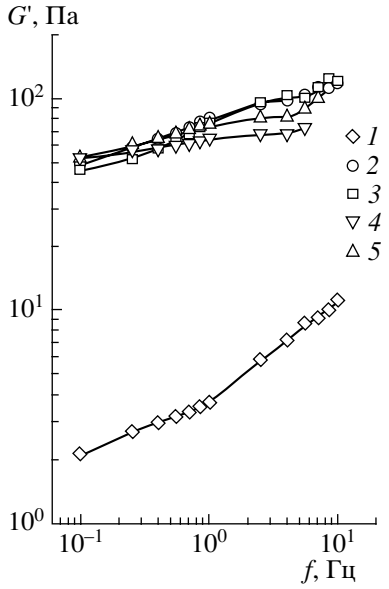


Рис. 11. Влияние концентрации соли на частотную зависимость G' совместных гелей полимера 0.5 С12/2.5АН с ПАВ-2: *1* – в отсутствие ПАВ при [KCl] = 3, *2–5* – совместные гели при [KCl] = 3 (*2*), 4 (*3*), 6 (*4*) и 10 (*5*).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерение реологических свойств (вязкости и динамического модуля упругости) растворов и гелей совместных систем гидрофобно-модифицированных ПАА и новых поверхностно-активных веществ с различным количеством групп ОН в молекуле и длинным неполярным радикалом позволило установить ряд закономерностей, присущих этим системам. Максимум вязкости растворов, соответствующий максимальному связыванию ПАВ полимером, смещен в область более низких концентраций ПАВ (1.5–2.0 ммоль/л) по сравнению с известными в литературе системами, что может быть результатом более длинного хвоста молекулы ПАВ. Этот факт подтверждает превалирующую роль образования совместных мицелл гидрофобными участками ПАВ и полимера. Переход от коллоидной к истинной растворимости ПАВ с повышением температуры приводит к возрастанию вязкости растворов совместных систем с повышением температуры. Для изученных систем характерен синергизм действия полимера и ПАВ. Для незаряженного полимера наибольший динамический модуль упругости геля характерен для систем с ПАВ, содержащим одну группу ОН в молекуле. Для этого ПАВ величина G' совместного геля больше в случае незаряженного, чем заряженного полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Goddard E.D.* // Coll. Surf. 1986. V. 19. Pt. 2. № 2–3. P. 301.
2. *Ибрагимова З.Х., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1640.
3. *Касаикин В.А., Литманович А.Д., Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // Докл. РАН. 1999. Т. 367. № 3. С. 359.
4. *Khun P.S., Levin Y., Barbosa M.C.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 298. № 1–3. P. 51.
5. *Thuneman A.* // Progr. Polym. Sci. 2002. V. 27. № 8. P. 1473.
6. *Goddard E.D.* // Coll. Surf. 1986. V. 19. Pt. 1. № 2–3. P. 255.
7. *Li Y., Dubin P.L.* // Am. Chem. Soc., Symp. Ser. 1994. Ch. 23. P. 320.
8. *Okuzaki H., Osada Y.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 2. P. 502.
9. *Brackman J.C., Engberts J.B.F.N.* // J. Colloid Interface Sci. 1989. V. 132. № 1. P. 250.
10. *Brackman J.C., Engberts J.B.F.N.* // Am. Chem. Soc., Symp. Ser. 1994. Ch. 24. P. 337.
11. *Bigg S.S., Selb J., Candau F.* // Langmuir. 1992. V. 8. № 3. P. 838.
12. *Magny B., Illiopoulos I., Zana R., Audebert R.* // Langmuir. 1994. V. 10. № 9. P. 3180.
13. *Koppervud H.M., Hansen F.K., Nystrom B.* // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. № 11. P. 2385.
14. *Jimenez-Regalado E., Selb J., Candau F.* // Langmuir. 2000. V. 16. № 6. P. 8611.
15. *Relogio P., Martinho J.M.G., Farinha J.P.S.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 26. P. 10799.
16. *Kjoniksen A.L., Nystrom B., Lindman B.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 6. P. 1852.
17. *Kjoniksen A.L., Knudsen D., Nystrom B.* // Eur. Polym. J. 2005. V. 41. № 9. P. 1954.
18. *Lindmann B., Wennerstom H.* // Topics Current. Chem. 1980. V. 87. № 1. P. 1.
19. *Lindman B., Carlsson A., Karlstrom G., Malmsten M.* // Adv. Colloid. Interface Sci. 1990. V. 32. № 2–3. P. 183.
20. *Piculell L., Lindmann B.* // Adv. Colloid. Interface Sci. 1992. V. 41. P. 149.

21. *Piculell L., Thuresson K., Ericsson O.* // Faraday Discuss. 1995. № 101. P. 307.

22. *Hormnirun P., Sirivat A., Jamieson A. J.* // Polymer. 2000. V. 41. № 6. P. 2127.

23. *Hoffman H., Kastner U., Donges R., Ehrler R.* // Polym. Gels Networks. 1996. V. 4. № 5–6. P. 509.

24. *Annable T., Buscall R., Ettelaie R., Shepherd P., Whittlestone D.* // Langmuir. 1994. V. 10. № 4. P. 1060.

25. *Norwood D.P., Minatti E., Reed W.F.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 9. P. 2957.

26. *Prasad M., Palepu R., Moulik S.P.* // Colloid. Polym. Sci. 2006. V. 284. № 8. P. 871.

27. *Bromberg L., Temchenko M., Colby R.H.* // Langmuir. 2000. V. 16. № 6. P. 2609.

28. *Volpert E., Selb J., Candau F.* // Polymer. 1998. V. 39. № 4. P. 1025.

29. *Роговина Л.З., Васильев В.Г., Чурочкина Н.А., Пряхина Т.А., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 644.

30. *Rehage H., Hoffmann H.* // Mol. Phys. 1991. V. 74. № 4. P. 933.

31. *Hoffmann H.* // Am. Chem. Soc., Sympos. Ser. 1994. Ch. 1. P. 2.

32. *Hoffmann H., Hofmann S., Kastner U.* // Am. Chem. Soc., Symp. Ser. 1996. Ch. 14. P. 219.

33. *Nagarajan R.* // Langmuir. 2002. V. 18. № 1. P. 31.

34. *Magid L.J.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. № 10. P. 4064.

35. *Cates M.E.* // Macromolecules. 1987. V. 20. № 9. P. 2289.

36. *Raghavan S.R., Kaler E.W.* // Langmuir. 2001. V. 17. № 2. P. 300.

37. *Acharya D. P., Kunieda H.* // Adv. Colloid. Interface Sci. 2006. V. 123–126. P. 401.

38. *Berret J.F., Appell J., Porte G.* // Langmuir. 1993. V. 9. № 11. P. 2851.

39. *Hassan H.A., Candau S.J., Kern F., Manohar C.* // Langmuir. 1998. V. 14. № 21. P. 6025.

40. *Новоселова Н.В., Бобылева А.А., Сунцова Е.А., Матвеенко В.Н., Анисимов А.В., Теренин В.И.* // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. Казань: Казанский гос. ун-т. 2004. Вып. 11. Ч. 1. Т. 1. С. 193.

41. Поверхностно-активные вещества. Справочник / Под ред. Абрамзон А.А., Гаевой В.М. Л.: Химия, 1979.

Rheological Properties of Solutions and Gels of Combined Systems Hydrophobically Modified Polyacrylamides–New Viscoelastic Cationic Surfactants

L. Z. Rogovina, V. G. Vasil'ev, V. N. Matveenko, N. A. Churochkina, T. A. Pryakhina, and A. R. Khokhlov

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

e-mail: rogovina@ineos.ac.ru

Abstract—The rheological properties (viscosity and dynamic elasticity modulus) of solutions and gels of combined systems composed of hydrophobically modified polymers containing main-chain charged groups or lacking these groups and of newly synthesized viscoelastic cationic surfactants with different amounts of OH groups and long nonpolar saturated and trans monounsaturated radicals have been studied. It has been shown that the maximum viscosity of solutions of polymer–surfactant complexes corresponds to the very low concentration of the surfactant. Regions where homogeneous and heterogeneous combined solutions and gels exist are considered. An increase in the viscosity of the combined solutions with temperature is discovered and discussed. The synergistic effect of polymers and surfactants is demonstrated, and a more efficient role of surfactants in the case of uncharged polymers is revealed. The roles of the number of OH groups and the length of the nonpolar radical in a surfactant molecule and a difference in the properties of systems containing surfactants with saturated and unsaturated radicals are considered.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 12, с. 2182–2194

УДК 541.64:536.7

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПАРАФИНАХ, *н*-АЛКАНОСПИРТАХ И α,ω-АЛКАНДИОЛАХ С РАЗНОЙ ДЛИНОЙ ЦЕПИ[1]

© 2007 г. В. М. Егоров, В. А. Марихин, Л. П. Мясникова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Проведен сравнительный анализ фазовых переходов в парафинах (C_nH_{2n+2}), *н*-алканоспиртах ($C_nH_{2n+1}OH$) и α,ω-алкандиолах $\{C_nH_{2n}(OH)_2\}$ с разной длиной цепи методом ДСК. Устранение методических погрешностей позволило получить истинные значения термодинамических параметров фазовых переходов и выявить их природу. Предложены методы нахождения неискаженных профилей скачков теплоемкости в области низкотемпературных твердофазных переходов первого рода и высокотемпературных переходов второго рода типа порядок–беспорядок. Проведен количественный анализ профилей скачков теплоемкости на основе теории размытых фазовых переходов первого рода и теории Ландау для переходов порядок–беспорядок.

ВВЕДЕНИЕ

Выяснение природы и эволюции фазовых переходов в твердых телах, включая полимеры и длинноцепочечные молекулярные кристаллы, составляет один из важнейших разделов физики твердого тела. В настоящее время фазовые переходы подразделяют на два основных типа – переходы первого и второго рода [1]. Оба типа фазовых переходов в полимерах и олигомерах – обычное явление, и они могут быть инициированы различными внешними воздействиями, включая температуру, механические напряжения, гидростатическое давление, электрические и магнитные поля, т.е. реализуются практически во всех процессах получения и переработки полимерных материалов.

Однако значительная дисперсия характеристик полимеров как на молекулярном уровне, так и на различных иерархических уровнях надмолекулярной организации приводит к заметному размытию параметров, характеризующих фазовые переходы. Это существенно затрудняет выявление природы фазовых переходов и установление закономерностей фазовых превращений в зависимости от структуры полимеров и, как следствие, приводит к невозможности анализа экспериментальных данных на основе имеющихся в настоящее время теорий фазовых переходов первого и второго рода. Изучение фазовых переходов в молекулярных кристаллах цепочечного строения открывает новые возможности для установления обобщающих количественных закономерностей взаимосвязи структура–термодинамические свойства, поскольку в настоящее время исследования могут быть проведены на монодисперсных гомологических рядах молекулярных кристаллов различной химической природы с высокой степенью очистки.

Значительный интерес представляют гомологические ряды алифатических углеводородов и их производных, включая *н*-парафины (C_nH_{2n+2}), *н*-алканоспирты ($C_nH_{2n+1}OH$) и α,ω-алкандиолы $\{C_nH_{2n}(OH)_2\}$. Данный модельный ряд длинноцепочечных молекулярных кристаллов позволяет исследовать влияние на характеристики фазовых превращений соотношения поверхностной и объемной энергии кристалла. Это может быть достигнуто путем варьирования как длины метиленовой последовательности молекулы, так и изменением типа и количества концевых (метильных и гидроксильных) групп. Объемная составляющая энергии в этих кристаллах обусловлена когезионным взаимодействием между метиленовыми *транс*-последовательностями в кристаллических сердечниках ламелей и пропорциональна длине

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-33176).

E-mail: V.Marikhin@mail.ioffe.ru (Марихин Вячеслав Александрович).

этих последовательностей. Поверхностная составляющая включает ван-дер-ваальсовы взаимодействия между группами CH_3 (парафины и частично спирты), а также существенно более сильные взаимодействия между концевыми гидроксильными группами, обусловленные образованием протяженных ассоциатов из водородных связей [2]. В результате значительно увеличивается торцевая поверхностная энергия кристаллов в *н*-алканоспиртах и α,ω-алкандиолах и, как следствие, существенно улучшаются их теплофизические характеристи по сравнению с *н*-парафинами [3, 4].

Наиболее интенсивно фазовые переходы длительное время изучали в *н*-парафинах [5–11], что позволило выявить многие феноменологические закономерности зависимости термодинамических параметров от длины цепи, включая эффект четного/нечетного числа групп CH_2 в молекуле. Значительно меньше исследовали *н*-алканоспирты [12–18] и, особенно, α,ω-алкандиолы [4, 19–26].

Одним из эффективных методов исследования фазовых переходов является метод ДСК, широко используемый для изучения молекулярных кристаллов различного типа [3, 12, 21, 25, 26]. Однако в большинстве опубликованных работ не были устранены методические погрешности, связанные с эффектом термосопротивления при ДСК-измерениях, который может приводить к существенным искажениям значений термодинамических характеристик изучаемых молекулярных кристаллов. Кроме того, как правило, не проводятся и не анализируются ДСК-исследования в циклах нагревание–охлаждение, которые, как будет показано в данной работе, позволяют выявить природу фазовых переходов, а также получить истинные профили эндо- и экзо-пиков на термограммах. Последнее обстоятельство очень важно для анализа экспериментальных данных на основе развитых в настоящее время теорий размытых фазовых переходов первого [27, 28] и второго рода [1].

Подобные подходы, как нам представляется, до сих пор не использовались при интерпретации ДСК-данных для молекулярных кристаллов цепочечного строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы *н*-парафинов с $n = 21, 22, 44$ и *н*-алканоспиртов с $n = 13, 14, 15, 16, 17, 19, 20$ приобретены на фирме “Sigma”. α, ω-Алкандиолы с $n = 22, 44$ синтезированы в лаборатории проф. A. Jonas[2] (Бельгия).

Тепловые свойства исследовали на калориметре DSC-2 “Perkin-Elmer” в атмосфере азота при варьировании скоростей нагревания и охлаждения в диапазоне 5–0.3 К/мин. Температурную шкалу калибровали по точкам плавления льда (273.1 К) и индия (429.7 К), шкалу теплового потока – по теплоемкости лейкосапфира. Измерения проводили в области 250–400 К. Небольшой вес образцов для испытаний, составлявший 1–3 мг, обеспечивал минимальное термическое сопротивление калориметрической ячейки и уменьшал методические погрешности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 в качестве примера приведены кривые ДСК, полученные при нагревании и охлаждении образцов с близкой длиной цепи (метиленовой последовательности): парафина (докозан, $n = 22$) – кривые *1*; спирта (эйкозанол, $n = 20$) – кривые *2*; диола (1,22-докозандиол, $n = 22$) – кривые *3*. При нагревании на кривых видны эндотермические пики плавления, а при охлаждении – экзотермические пики кристаллизации. Видно, что процесс изменения фазового состояния расплав–кристалл при охлаждении происходит в два этапа (температура минимумов соответствующих им экзотермических пиков T_{min1} и T_{min2}). Аналогичную картину наблюдали для большей части исследованных в настоящей работе образцов: парафинов ($n = 21, 22$), спиртов ($n = 13, 14, 15, 16, 17, 19, 20$) и диолов ($n = 22, 44$).

Как видно из рис. 1, при нагревании переход из кристаллического состояния в расплав осуществляется по-разному: для парафина и диола плавление происходит в два этапа – на кривых ДСК виден дублет с температурами максимумов T_{max1} и T_{max2}, тогда как для спирта этот переход осуществляется в один этап, минуя промежуточное фазовое состояние. Форма эндотермического пика перехода из кристаллического состояния в рас-

[2] Авторы выражают благодарность проф. A. Jonas за предоставленные образцы α, ω-алкандиолов.

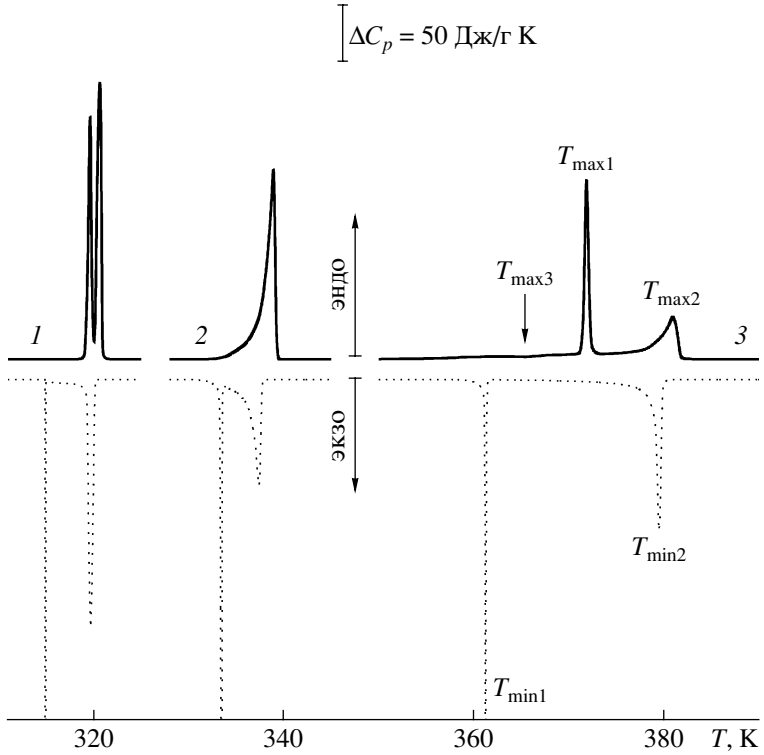


Рис. 1. Кривые ДСК, полученные при нагревании (сплошные линии) и охлаждении (штриховые) образцов докозана (*1*), эйкозанола (*2*) и 1,22-докозандиола (*3*). Скорость сканирования 1.25 K/мин.

плав для каждого из исследованных материалов имеет свои особенности. В частности, как было показано ранее [25], на кривой *3* диола можно обнаружить третий мало интенсивный эндотермический пик с температурой максимума T_{max3}.

Такая картина в общем виде соответствует результатам опубликованных работ, поэтому можно ожидать, что для парафина и диола эндотермический пик с T_{max1} при нагревании связан, по-видимому, с фазовым переходом в твердом состоянии T_{s-s}, за которым при температуре T_{max2} следует плавление образца. Соответственно при охлаждении из расплава в данном случае наблюдается обратная картина – при T_{min2} происходит их кристаллизация и при T_{min1} – твердофазный переход.

Для понимания физической природы регистрируемых на термограммах переходов необходимо прояснить картину наблюдаемого температурного несовпадения пиков: на кривых ДСК видны смещения относительных положений максимумов эндо- и экзо-пиков в циклах нагревание–охлаждение $\{(T_{max1} - T_{min1})$ и $(T_{max2} - T_{min2})\}$ (рис. 1). Оказалось, что смещения (так называемый эффект гистерезиса) имеют для каждого из пиков дублета свою природу, обусловленную как методической, так и физической причинами. Известно [29], что при использовании метода ДСК возникают методические погрешности (смещение пиков) и изменение их формы, связанные с термосопротивлением испытываемого образца в калориметрической ячейке, которое существенно зависит от массы образца и скорости сканирования.

В работе [30] показано, что эти методические погрешности могут быть устранены следующим образом: по экспериментальным данным при вариации скоростей сканирования v (нагревания или охлаждения) строятся зависимости $T_{max, min} = f(v^{1/2})$, которые при отсутствии каких-либо структурных трансформаций должны быть линейными. Экстраполяция линейных зависимостей к $v \longrightarrow 0$ позволяет определить истинные, методически не искаженные значения температур переходов. В настоящей работе были получены подобные зависимости для всех исследованных образцов в циклах нагревание–охлаждение и найдены экстраполяционные (истинные) значения температур фазовых переходов T^r_{max1} и T^r_{min1},

Таблица 1. Температура фазовых переходов (K) в α,ω-диолах, *н*-спиртах и парафинах

Соединение	n	T_{max1}	T_{min1}	ΔT_1	T_{max2}	T_{min2}	ΔT_2
1,4-Бутандиол	4	294.0	264.0	30.0	–	–	–
1,6-Гександиол	6	316.1	303.4	12.7	–	–	–
1,10-Декандиол	10	346.4	345.0	1.4	–	–	–
1,22-Докосандиол	22	371.7	362.5	9.2	380.1	380.1	0
1,44-Тетратетраконтандиол	44	394.5	388.5	6.0	394.5	394.5	0
Тридеканол	13	305.7	304.2	1.5	305.7	304.9	0.8
Тетрадеканол	14	311.9	308.9	3.0	311.9	311.7	0.2
Пентадеканол	15	317.4	313.8	3.6	318.3	318.3	0
Гексадеканол	16	324.9	319.9	5.0	324.9	324.9	0
Гептадеканол	17	323.8	318.7	5.1	323.8	323.8	0
Нонадеканол	19	328.7	323.9	4.8	335.4	335.4	0
Эйкозанол	20	338.2	333.9	4.3	338.2	338.2	0
Генайкозан	21	305.1	304.6	0.5	313.2	313.2	0
Докозан	22	315.0	312.9	2.1	315.9	315.9	0
Тетратетраконтан	44	359.0	358.5	0.5	–	–	–

Таблица 2. Термодинамические параметры фазовых переходов в α,ω-диолах, *н*-спиртах и парафинах

Соединение	n	ΔH_1, Дж/г	ΔS_1, Дж/г K	ΔH_2, Дж/г	ΔS_2, Дж/г K	ΔH_{summ}, Дж/г	ΔS_{summ}, Дж/г K
1,4-Бутандиол	4	178	0.605	–	–	178	0.605
1,6-Гександиол	6	194	0.612	–	–	194	0.612
1,10-Декандиол	10	217	0.624	–	–	217	0.624
1,22-Докосандиол	22	117	0.313	136	0.361	253	0.674
1,44-Тетратетраконтандиол	44	106	0.269	154	0.390	260	0.660
Тридеканол	13	105	0.344	113	0.368	218	0.712
Тетрадеканол	14	102	0.325	127	0.407	229	0.732
Пентадеканол	15	104	0.327	124	0.387	228	0.714
Гексадеканол	16	106	0.324	131	0.402	237	0.726
Гептадеканол	17	104	0.323	131	0.402	235	0.725
Нонадеканол	19	73	0.222	159	0.474	233	0.696
Эйкозанол	20	98	0.288	141	0.416	240	0.704
Генайкозан	21	54	0.177	189	0.601	243	0.778
Докозан	22	96	0.302	138	0.437	234	0.739
Тетратетраконтан	44	265	0.736	–	–	265	0.736

а также T^r_{max2} и T^r_{min2}. Эти температуры и величины температурного гистерезиса ($\Delta T = T^r_{max1,2} - T^r_{min1,2}$) для всех исследованных образцов указаны в табл. 1, а в табл. 2 – экспериментальные значения энтальпии ΔH и энтропии ΔS переходов в исследованных образцах, которые в методе ДСК не зависят от скорости сканирования по температуре и определяются по соотношениям $\Delta H_{exp} = \int C_p(T)dT$ и $\Delta S_{exp} = \int C_p(T)d(\ln T)$. В двух последних столбцах приведены суммарные значения энтальпии ΔH_{summ} и энтропии ΔS_{summ} переходов, в том числе для перекрывающихся пиков.

На основании данных табл. 1 можно заключить, что в действительности для высокотемпера-

турных максимумов температурный гистерезис в циклах нагревание–охлаждение либо отсутствует, либо незначителен ($\Delta T < 1$ K), а наблюдаемая на экспериментальных кривых ДСК разница их положения на температурной шкале обусловлена методическими причинами. В то же время даже после устранения методической погрешности в этих образцах наблюдается гистерезис низкотемпературного перехода.

Как известно [1], наличие или отсутствие температурного гистерезиса какого-либо физического свойства, в том числе для пиков на температурной зависимости теплоемкости, является одним из признаков, по которому фазовые переходы относят соответственно к переходам первого или второго рода. Поэтому отсутствие гистерезиса для вторых максимумов (табл. 1) прямо указывает на принадлежность высокотемпературных пиков в дублете к переходам второго рода. Если не использовать экстраполяционные зависимости $T_{max,\,min} = f(v^{1/2})$, применяемые в настоящей работе, а пользоваться лишь данными, полученными при одной скорости сканирования по температуре (рис. 1), то высокотемпературные пики можно ошибочно также отнести к переходам первого рода. Однако наличие истинного гистерезиса для низкотемпературного пика позволяет на основании данных ДСК отнести этот переход к твердофазному (структурному) переходу первого рода, связанному с изменением типа симметрии кристалла. Ранее [12–14, 16, 31, 32] методом рентгеновской дифракции было показано, что в температурном интервале, соответствующем пику теплоемкости с T_{max1}, действительно изменяется симметрия кристалла – орторомбическая элементарная субъячейка превращается в гексагональную в кристаллических сердечниках ламелей.

Как видно из рис. 1, экзо-пики C_p, соответствующие фазовым переходам первого и второго рода, в цикле охлаждения (переход из расплава в кристаллическое состояние) в большинстве случаев четко разнесены на температурной шкале. Но в цикле нагревания (переход из кристаллического состояния в расплав) соответствующие эндо-пики могут быть либо четко разделены (рис. 1, кривая *3*), либо частично сливаться (рис. 1, кривая *1*), либо вырождаться в один пик (рис. 1, кривая *2*). Однако полагаем, что и в последнем случае переход кристалл–расплав также происходит в два этапа (фазовые переходы первого и второго рода), но из-за малости ΔT между пиками и их значительной полуширины они практически сливаются в один широкий пик. Ниже рассмотрим, каким образом можно провести разделение налагающихся пиков.

Важная дополнительная информация о физической природе и структурных характеристиках фазовых переходов может быть получена при анализе формы пиков теплоемкости на основании имеющихся в настоящее время теорий фазовых переходов первого и второго рода. Нам неизвестны работы по полимерам и молекулярным длинноцепочечным кристаллам, в которых проводился бы подобный анализ.

Как было показано в работах Ландау [1] для фазовых переходов второго рода, пик C_p должен иметь λ-образную форму (напоминающую греческую букву λ) (рис. 2а). Такая форма пика наряду с отсутствием описанного выше эффекта гистерезиса является специфическим признаком переходов второго рода. Зависимость теплоемкости $C_p(T)$ при $T < T_{max}$ должна в этом случае описываться степенной функцией типа

$$C_p(T) = A + D(T_0 - T)^{-\alpha}, \qquad (1)$$

где A, D, T_0 и α – константы. T_0 имеет смысл истинной температуры фазового перехода второго рода. Наиболее простой способ проверки соответствия экспериментальных данных соотношению (1) состоит в построении графика в логарифмических координатах $\ln[(C_p - A)D^{-1}] = f[\ln(T_0 - T)]$. В данном случае должна получиться линейная зависимость, из наклона которой определяется показатель α степенной зависимости. Как видно из рис. 2б, полученные экспериментальные результаты, например для 1,22-докосандиола, действительно хорошо укладываются на прямую с наклоном $\alpha = 0.5$. Кроме того, на рис. 2а для низкотемпературной части пика T_{max2} точками представлены расчетные зависимости C_p по соотношению (1), которые наилучшим образом совпадают с экспериментальными данными при значениях параметров $A = 1$, $D = 9.5$, $\alpha = 0.5$ и $T_0 = 379.4$ K. Расчетная степенная зависимость может быть продолжена в область температур, соответствующих фазовому переходу первого рода. Это позволяет после вычитания из экспериментальной зависимости C_p расчетной составля-

ющей в области T_{max1} уточнить форму пика, соответствующего фазовому переходу первого рода. Подробнее эти вопросы будут обсуждаться ниже.

В работе [25] показано, что переход с T_{max2} можно отнести к фазовому переходу второго рода типа порядок–беспорядок, изменение теплоемкости при котором обусловлено изменением конформационной энтропии системы, состоящей из двух эффективных составляющих – групп CH_2 и CH_2OH. Следует ожидать, что основную роль в реализации фазового перехода порядок–беспорядок играют кинетические единицы, образованные из групп CH_2. Вместе с тем интересно выяснить, какой вклад в этот переход вносят концевые гидроксильные группы, которые, образуя сетку из водородных связей на поверхности элементарных ламелей, препятствуют размораживанию подвижности, в частности, существенно увеличивая температуру плавления диолов по сравнению с *н*-парафинами с одинаковым числом атомов углерода в цепи. Для такой двухкомпонентной системы зависимость энтропии от длины цепи можно представить в виде соотношения

$$\Delta S_{conf} = (n^* + 2d)R\ln 2/M_d, \qquad (2)$$

где n^* – число групп CH_2 в молекуле диола, R – газовая постоянная, M_d – ММ диола ($M_d = 14n^* + 62$), d – отношение ММ групп CH_2 и CH_2OH [25]. Это соотношение позволяет оценить относительный вклад в энтропию перехода порядок–беспорядок от кинетических единиц из групп CH_2 и CH_2OH.

Для расчета энтальпии $\Delta H_{conf} = F(n^*)$ данного перехода помимо зависимости $\Delta S_{conf} = f(n^*)$ необходимо знать зависимость температуры перехода от длины цепи или от числа групп CH_2 в молекуле диола $\{T_m = f(n^*)\}$. На рис. 3а такая зависимость представлена в виде интерполяционной кривой, построенной по экспериментальным значениям T_{max2} из табл. 1 и литературным данным [21]. Интерполяционная кривая может быть представлена уравнением $T_m = a + b(\ln n^*) + c(\ln n^*)^2$, где $a = 260.4$ K, $b = 47.9$ K и $c = -2.95$ K. По полученным соотношениям $\Delta S_{conf} = f(n^*)$ и $T_m = f(n^*)$ была рассчитана зависимость энтальпии перехода $\Delta H_{conf} = T_m\Delta S_{conf}$ от числа групп CH_2 в молекуле диола (рис. 3б, кривая *1*). Видно, что основную роль в реализации фазового перехода порядок–беспорядок для достаточно длинных цепей с $n^* > 5$ играют кинетические единицы, образованные из групп CH_2 (кривая *2*). Однако для очень коротких цепей при $n^* < 2$ основной вклад вносят кинетические единицы, образованные из групп CH_2OH (кривая *3*), а при $5 < n^* < 2$ вклад в энтальпию перехода обеих групп сопоставим.

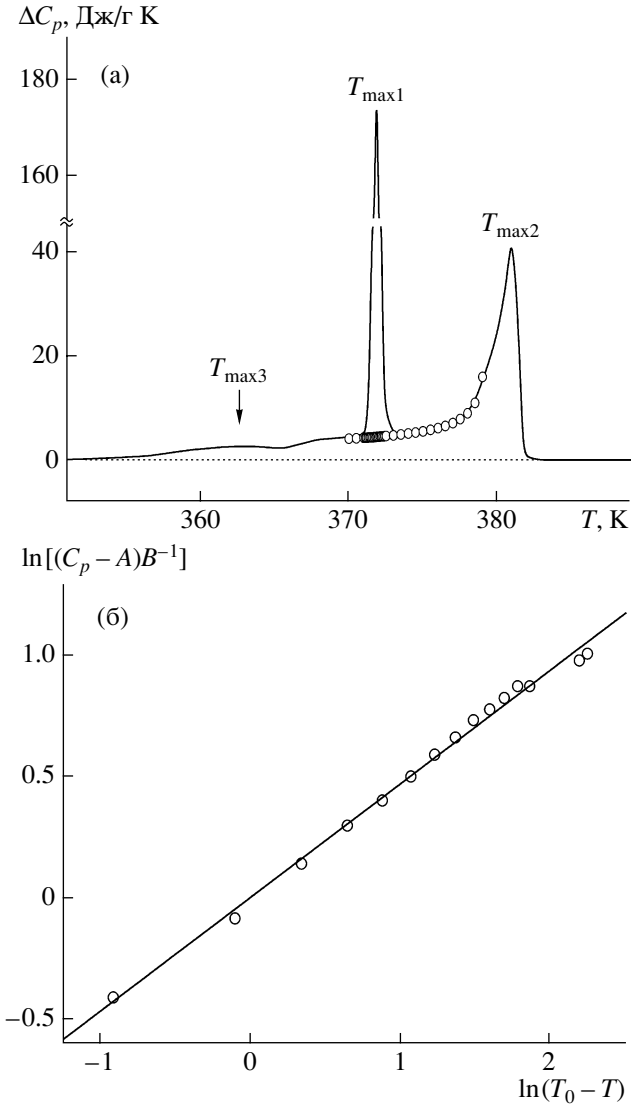


Рис. 2. Кривая ДСК, полученная при нагревании 1,22-докозандиола (а), и сравнение экспериментальной (точки) и расчетной зависимости в логарифмических координатах (б). а: точки – расчетная зависимость по соотношению (*1*), пояснения в тексте.

Значительный интерес представил также анализ формы аномалий теплоемкости в области структурных фазовых переходов на основе теории самосогласованного поля применительно к Λ-образным размытым переходам первого рода. Как известно [1, 33], для идеальных твердофаз-

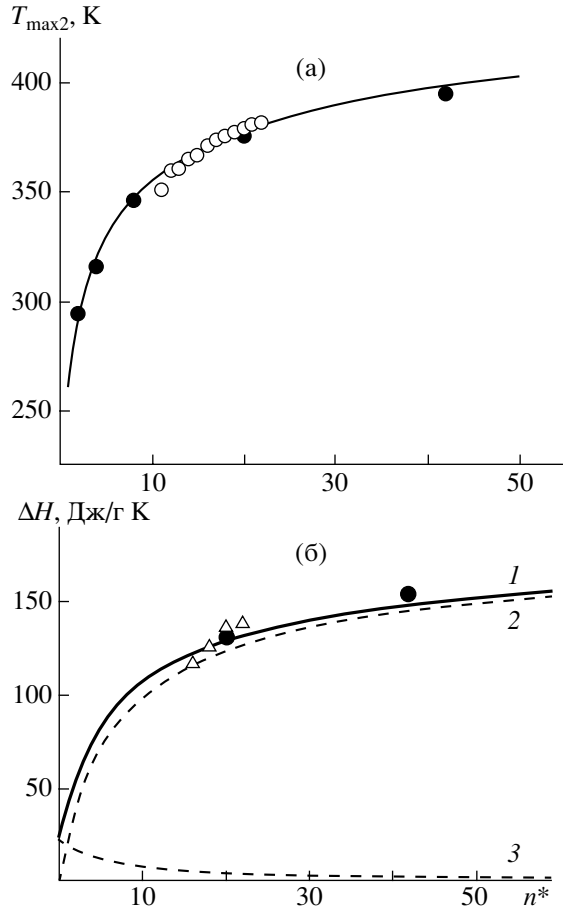


Рис. 3. Зависимость температуры (а) и энтальпии (б) фазового перехода второго рода диолов от длины метиленовой последовательности. Темные точки – экспериментальные данные из табл. 1 и 2, светлые – из работы [21]. Кривые: а – аналитическая зависимость (пояснения в тексте); б – энтальпия перехода (*1*), включая составляющие от групп CH_2 (*2*) и CH_2OH (*3*).

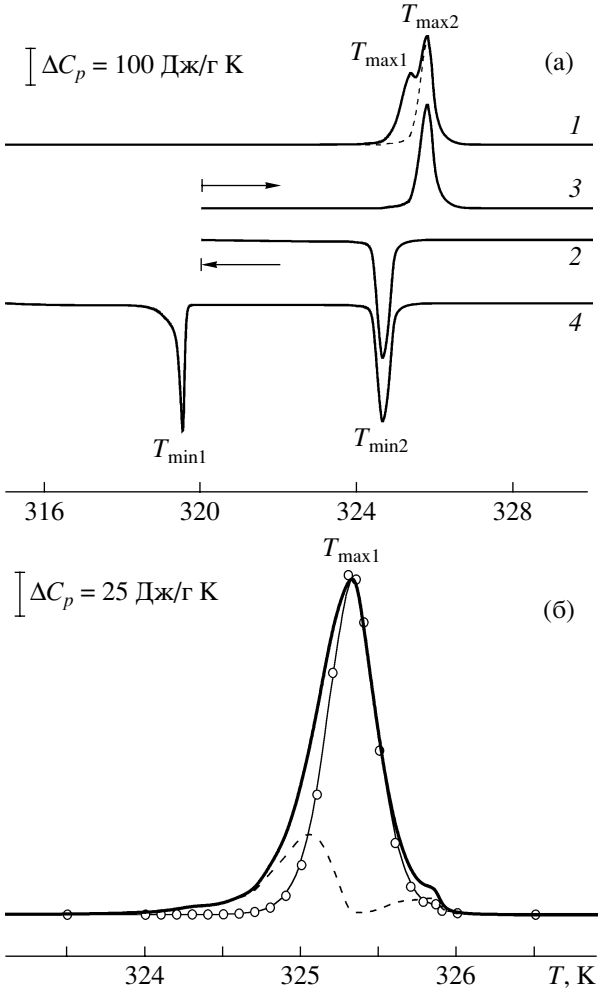


Рис. 4. а – Кривые ДСК образцов гексадеканола, полученные при нагревании (*1*, *3*) и охлаждении (*2*, *4*); штриховая линия – кривая *3*, наложенная для сравнения на кривую *1*; б – результат выделения твердофазного перехода по разнице между пиками на кривых *1* и *3* на рис. 4а (сплошная кривая); точки – расчетная зависимость (2); штриховая кривая – результат вычитания из исходной кривой (сплошной) расчетной (точки).

ных структурных переходов предполагается δ-образная форма пика C_p с нулевым температурным интервалом и разрывом зависимости $C_p(T)$ в точке перехода. В реальных дефектных моно- и поликристаллах происходит размытие формы пика и появление заметного температурного интервала перехода. Однако в отличие от λ-образных переходов второго рода форма пика в этом случае должна быть симметричной (рис. 2а).

Если переходы первого и второго рода разнесены на температурной шкале, то пик твердофазного перехода можно анализировать независимо от перехода второго рода. Однако, как отмечалось выше, в некоторых случаях пики C_p для двух типов переходов либо накладываются, либо даже сливаются друг с другом в один общий пик (рис. 1, кривые *1* и *2* соответственно), что существенно ограничивает возможности их корректной обработки. Нами разработан методический прием, позволяющий проводить разделение накладывающихся пиков. Для этого мы воспользовались свойством переходов первого рода – наличием температурного гистерезиса, т.е. разницы между истинными температурами переходов при нагревании и охлаждении $\Delta T = T^r_{max} - T^r_{min}$. Для экспериментального разделения переходов для всех ис-

следованных образцов были проделаны процедуры, идентичные показанной на рис. 4а для алканоспирта с $n = 14$ – образец нагревали до состояния расплава при $T = 330$ K (рис. 4а, кривая *1*), после чего охлаждали, минуя экзотермический пик при T_{min2}, до температуры $T_{min2} - \Delta T \approx 320$ K (рис. 4, кривая *2*). Так фиксировали промежуточное фазовое состояние, при котором в цикле охлаждения твердофазный переход первого рода еще не произошел, а упорядочение, связанное с переходом второго рода, уже осуществилось. Повторное нагревание от температуры $T_{min2} - \Delta T$ до температуры расплава (рис. 4а, кривая *3*) должен в данном случае показать "чистый" переход второго рода, и, значит, пик теплоемкости связан только с фазовым переходом типа порядок–беспорядок. По разнице между пиками на первичных и повторных кривых нагревания можно выделить эндотермические эффекты, которые должны отвечать лишь фазовым переходам первого рода.

Таким образом были выделены эндотермические эффекты, по форме напоминающие так называемые Λ-образные пики (рис. 4б). Однако их форма оказалась несимметричной, что позволяет предположить наличие по крайней мере двух составляющих. Эти особенности формы пиков будут рассмотрены ниже.

Анализ пиков, полученных указанным выше способом, проводили согласно термодинамической теории самосогласованного поля [27, 28, 33] применительно к Λ-образным размытым переходам первого рода. Тот факт, что переход становится размытым, означает, что изменение фазового состояния происходит не внезапно, а осуществляется в пределах некоторого температурного интервала. Теория анализирует изменение в фазовом состоянии системы взаимодействующих частиц различных фаз, в частности образование и последующий рост устойчивых зародышей новой фазы в матрице старой фазы. Механизм нуклеации – гетерогенный, причем зародыши новой фазы возникают на различного типа дефектах в кристаллах, что приводит к появлению межфазной границы, характерной для перехода первого рода. Основная идея теории состоит в том, что в объеме старой фазы происходит локализация многочисленных флуктуаций в ограниченном объеме в виде стабильных зародышей новой фазы, так называемых элементарных объемов перехода ω. В дальнейшем, по мере развития перехода движение межфазной границы осуществляется путем последовательных добавлений зародышей с объемом ω на возникшую межфазную границу. Образование зародышей-доменов требует изменения температуры на малую величину, которая определяется энергией, необходимой для возникновения таких областей. Это и приводит к размытию перехода по температуре. Например, для сегнетоэлектрических материалов было показано, что элементарные объемы превращения сопоставимы с объемом так называемой области Кенцига (~10^{-18}–10^{-17} см^3) и по своему масштабу находятся на мезоскопическом уровне [34, 35].

Оказалось, что размеры устойчивых зародышей ω можно определить из формы пиков C_p, соответствующих переходам первого рода. В работе [36] получено соотношение для температурной зависимости теплоемкости при размытом фазовом переходе в виде

$$\Delta C_p(T) = 4\Delta C_m \exp[B(T - T_0)/T_0] \times \times [1 + \exp[B(T - T_0)/T_0]]^{-2}, \quad (3)$$

где T_0 – температура фазового перехода первого рода, ΔC_m – максимальное значение теплоемкости при $T = T_0$, B – атермический параметр.

Расчет теплоемкости по соотношению (3) проводили по каждому из пиков со значениями T_0 и ΔC_{max}, соответствующими температурам и амплитудам максимумов пиков. В несимметричных по форме пиках при вариации параметра B можно было получить совпадение либо с правым (высокотемпературным), либо с левым (низкотемпературным) плечом пика. Оказалось, что наилучшее совпадение расчетной зависимости с выделенным пиком для спиртов, парафинов и диолов с четным n получалось с правым (высокотемпературным), а для спиртов с нечетным n – с левым (низкотемпературным) плечом пика.

На рис. 4б точками показаны результаты расчетов теплоемкости на основании экспериментальных значений ΔC_m и T_0, суммированных в табл. 3. Наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных зависимостей наблюдалось при значениях параметра B, также указанных в табл. 3.

Таблица 3. Термодинамические параметры фазового перехода первого рода в α,ω-диолах, *н*-спиртах и парафинах

Соединение	n	T_0, K	B	ΔC_{max}, Дж/г K	q_0, Дж/г	q, Дж/г	ω, нм^3
1,22-Докосандиол	22	371.87	3200	175	81	35	206
1,44-Тетратетраконтандиол	44	395.35	3400	200	92	15	202
Тридеканол	13	306.15	2200	140	78	27	114
Тетрадеканол	14	313.12	3600	208	73	29	204
Пентадеканол	15	317.75	2000	122	78	26	108
Гексадеканол	16	325.34	3300	200	79	27	180
Гептадеканол	17	324.1	1800	115	82	22	94
Нонадеканол	19	329.35	1300	55	56	18	98
Эйкозанол	20	338.92	3500	190	74	24	212
Докозан	22	319.62	3700	240	83	14	200

Сравнение экспериментальных и расчетных значений теплоемкости позволило выделить дополнительный пик ΔC_p, показанный штриховой линией на рис. 4б для спирта с $n = 14$. Этот пик имеет сравнительно небольшую амплитуду и сильную асимметрию, т.е. в принципе также может быть разложен на составляющие, однако точность эксперимента не позволяет надежно провести данную процедуру. По этой причине расчет теплоемкости по приведенному выше соотношению не проводили; в табл. 2 даны только значения энтальпии этого пика (q).

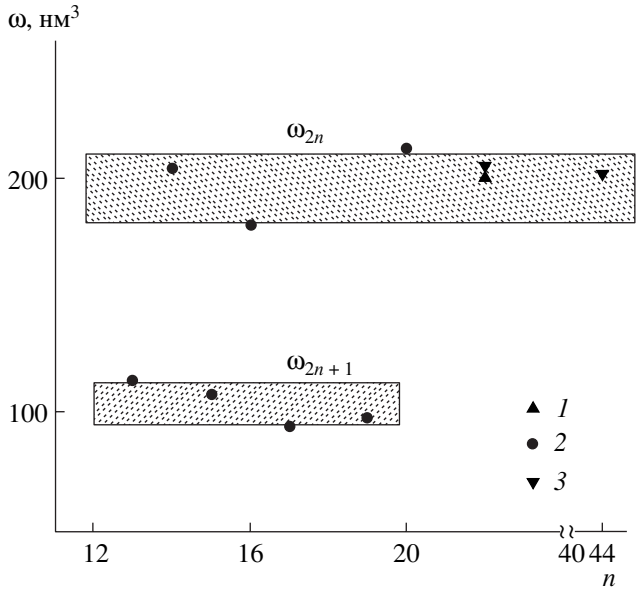


Рис. 5. Зависимость элементарного объема ω от четного (ω_{2n}) или нечетного (ω_{2n+1}) числа атомов углерода в цепи диолов (*1*), спиртов (*2*) и парафинов (*3*).

Параметр B в приведенном выше соотношении (3) содержит наиболее интересную информацию о физической природе фазового перехода, поскольку он связан с величиной пика теплоемкости ΔC_m

$$\Delta C_m = q_0 B/4T_0 \quad (4)$$

(q_0 – теплота превращения [36]) и элементарным объемом превращения ω

$$B = \omega\rho q_0/kT_0, \quad (5)$$

где k – постоянная Больцмана, ρ – плотность. Параметр B оказывается структурно чувствительным параметром, поскольку определяет в материалах с размытыми фазовыми переходами объемы зародышей новой фазы [28]. Из соотношения (4) можно найти значения удельной теплоты (энтальпии) превращения, из соотношения (5) – элементарный объем превращения ω (полагая в первом приближении, что плотность кристаллов парафинов, спиртов и диолов ρ ~ 1 г/см^3 [3]). Результаты расчета по этим соотношениям также представлены в табл. 3.

Из сравнения значений ω, приведенных в табл. 3 и представленных на рис. 5, видно, что элементарные объемы областей зародышеобразования новой фазы, связанные с твердотельным переходом, зависят от четности числа связей C–C. Так, для четных n объем ω ~ 200 нм^3, а для нечетных n ω ~ 100 нм^3. Такое двукратное различие обусловлено, по-видимому, особенностями надмолекулярной структуры исследованных материалов. Оценка числа молекул, участвующих в образовании зародыша новой фазы, показывает, что в

элементарных объемах превращения в области перехода первого рода содержится от ~200 до ~500 молекул соответственно для нечетных и четных n, т.е. область превращения захватывает весьма большой домен.

Рассмотрим возможные локальные места возникновения устойчивых зародышей новой фазы. Форма и местоположение домена или зародыша новой фазы определяются соотношением объемной и поверхностной энергий надмолекулярной структуры, состоящей из стопок ламелей, т.е. кристаллических сердечников и межламелярных "прослоек". Сердцевину ламелей образуют плотно упакованные "стержни" – длинноцепочечные молекулы, которые связаны между собой так называемым универсальным (ван-дер-ваальсовым) взаимодействием между метиленовыми группами. Межслоевые прослойки состоят из концевых групп – CH_3 для парафинов, CH_3 и CH_2–OH для спиртов, CH_2–OH для диолов. Последние, как показано методом ИК-спектроскопии [2], образуют протяженные ассоциаты из водородных связей между гидроксильными группами. Из соображений минимизации внутренней энергии естественно предположить, во-первых, что зародыш новой фазы может располагаться в пределах одной ламели; во-вторых, фазовая граница не может проходить через часть молекулы, т.е. через наиболее сильные химические связи в структуре молекул (C–C, C–O и C–H), и, по-видимому, проходит через относительно слабые ван-дер-ваальсовы связи между метиленовыми группами соседних молекул и концевыми группами CH_3 и CH_2–OH. Таким образом, домен можно представить в виде параллелепипеда, состоящего из параллельно упакованных "стержней", в основании которых содержится 200–500 метиленовых цепей.

Рассмотрим изменение энергетической составляющей при твердофазном переходе первого рода. Как отмечалось выше, можно рассматривать сосуществование двух квазинезависимых структурных составляющих, участвующих в фазовом переходе – сердцевин ламелей, образованных метиленовыми последовательностями, и межслоевыми прослойками, содержащими водородные связи и группы CH_3. В связи с этим интересно выяснить соотношение энергетических вкладов таких составляющих в общее изменение энергии межмолекулярного взаимодействия (**ММВ**) при фазовом переходе. Особенно это относится к вкладу от концевых гидроксильных групп, образующих протяженные ассоциаты из водородных связей на поверхности элементарных ламелей. Данные ассоциаты существенно увеличивают температуру плавления спиртов по сравнению с $н$-парафинами с тем же числом атомов углерода в цепи [3]. Суммарная энтальпия перехода ΔH_1 (табл. 1) является интегральной характеристикой и отражает общее уменьшение энергии межмолекулярного взаимодействия $\Delta E_{ММВ}$. В исследованных объектах ММВ складывается из так называемого универсального (ван-дер-ваальсова) взаимодействия, к которому можно отнести взаимодействие метиленовых групп между собой, а также концевых групп ($–CH_3$), и специфического – между концевыми гидроксильными группами, образующими водородные связи. Количественной мерой ММВ является энергия когезии $E_к$. Уменьшение энергии межмолекулярного взаимодействия $\Delta E_{ММВ}$ происходит вследствие частичного уменьшения энергии когезии $E_к$ при фазовом переходе. Экспериментально определить это уменьшение $\Delta E_к$ для веществ, состоящих из многоатомных молекул, затруднительно. $\Delta E_к$ можно сопоставить с величиной потенциального барьера движения молекулы в локальных жидкоподобных актах движения в твердом теле. Величина этого барьера, определенного экспериментальным путем для застеклованных жидкостей и твердых олигомеров, резко различающихся по характеру ММВ, строению и форме молекул, включая вещества с развитой системой водородных связей, составляет $mE_к$, где m = 0.35–0.4 [29].

Тогда изменение энергии такой трехкомпонентной системы при фазовом переходе можно представить в виде

$$\Delta E_{ММВ} = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3 = N_1 mE_{к1} + N_2 mE_{к2} + N_3 mE_{к3} = (n/M_c)mE_{к1} + (1/M_c)mE_{к2} + (1/M_c)mE_{к3} = m(nE_{к1} + E_{к2} + E_{к3})/M_c \quad (6)$$

Здесь N_1, N_2 и N_3 – относительные доли каждой из компонент; n – число молей групп CH_2 в одном моле вещества, равное числу метиленовых групп в одной молекуле; $M_c = nM(CH_2) + M(CH_2OH) + M(CH_3)$; $M(CH_2)$ = 14 – ММ группы CH_2; $M(CH_2OH)$ = 31 – ММ группы CH_2OH; $M(CH_2)$ = 15 – – ММ группы CH_3; $E_{к1}$, $E_{к2}$ и $E_{к3}$ – энергии когезии групп CH_2, CH_3 и CH_2OH соответственно. Экспериментально $E_к$ определяется только для низко-

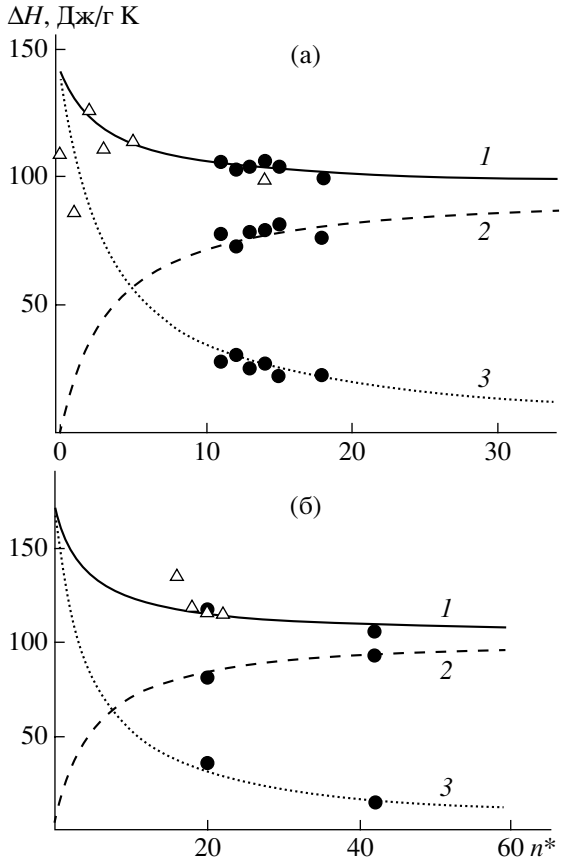


Рис. 6. Изменение энергии межмолекулярного взаимодействия $\Delta E_{ММВ}$ (*1*) и вкладов ΔE_1 (*2*) и $\Delta E_2 + \Delta E_3$ (*3*) в зависимости от числа метиленовых групп в алканоспиртах (а) и диолах (б), рассчитанные по соотношениям (5) и (6). Темные точки – экспериментальные данные, полученные в настоящей работе; светлые – литературные данные [3, 21].

молекулярных тел, способных существовать в газовой фазе. Для большей части олигомеров, полимеров и молекулярных кристаллов процессу испарения предшествует деструкция, поэтому энергия когезия для них определяется косвенным путем либо рассчитывается [37, 38]. В настоящей работе использованы значения энергии когезии, приведенные в монографии [38] для вкладов от групп $CH_2 E_{к1}$ = 3.60 кДж/моль, от групп $CH_3 E_{к2}$ = = 4.14 кДж/моль и водородной связи $E_{к3}$ = = 13.40 кДж/моль.

Результаты расчета общего изменения энергии межмолекулярного взаимодействия $\Delta E_{ММВ}$ и отдельных вкладов от внутриламелярного (ΔE_1) и межламелярного ($\Delta E_2 + \Delta E_3$) межмолекулярного взаимодействия по соотношению (6) для фазового перехода первого рода при значении параметра m = 0.37 приведены на рис. 6 (кривые *1*, *2* и *3*) для спиртов и диолов. Видно, что вклады внутриламелярного и межламелярного взаимодействия в энергетику перехода существенно зависят от длины молекулы. Если в спиртах и диолах с короткими метиленовыми цепями ($n < 5$) вклад взаимодействия в межламелярных прослойках доминирует из-за образования водородных связей, то при увеличении длины метиленовой последовательности ($n > 30$) основной вклад в энергетику перехода вносит изменение межмолекулярного взаимодействия в кристаллических сердечниках ламелей.

На рис. 6а темными точками показаны полученные в настоящей работе (табл. 2) экспериментальные значения энтальпии фазового перехода первого рода ΔH_1, а также величины q и q_0 (табл. 3) . На этом же рисунке приведены литературные данные (светлые точки) по энтальпии переходов, показывающие большой разброс значений в алканоспиртах с предельно короткими цепями [3]. Видно, что теплоты превращения q_0 и q в пределах точности оценки энергии когезии совпадают с величинами ΔE_1 и ΔE_2, а их суммы ($q_0 + q$ и $\Delta E_1 + \Delta E_2$) – с величиной ΔH_1. Также наблюдается удовлетворительное совпадение литературных значений энтальпии перехода в спиртах выше бутилового с расчетной зависимостью.

Проведенный анализ позволяет объяснить большой разброс заимствованных из литературных источников значений энтальпии перехода в алканоспиртах с предельно короткими длинами метиленовых цепей. Так, если для алканоспиртов выше бутилового наблюдается удовлетворительное совпадение с расчетной зависимостью (кривая *1*), то для пропилового и бутилового спирта экспериментальные точки лежат значительно ниже кривой *1* и располагаются вблизи кривой *2*, отвечающей взаимодействию, обусловленному в основном водородными связями. По-видимому, в этих спиртах в закристаллизованном при низких температурах состоянии межмолекулярное взаимодействие метиленовых групп соседних молекул нарушено, а сильные водородные связи образуют своеобразную слоевую структуру.

Как видно из рис. 6б, для диолов также наблюдается удовлетворительное совпадение с расчетной зависимостью экспериментальных данных по энтальпии ΔH_1, а также расчетных значений q и

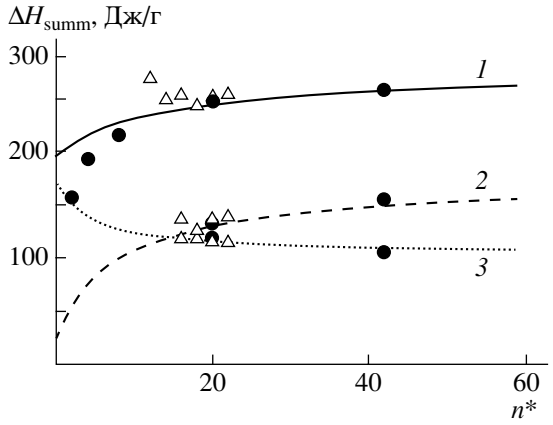


Рис. 7. Общее изменение энтальпии ΔH_{summ} (*1*) переходов первого и второго рода и вкладов от изменения энергии межмолекулярного взаимодействия ΔH_{MMB} (*2*), а также изменение энтропийной составляющей ΔH_{entr} (*3*) в зависимости от числа групп CH_2 в диолах, рассчитанные по соотношениям (2) и (5), (6). Темные точки – экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, светлые – литературные данные [21].

q_0, полученных в настоящей работе (табл. 2 и 3). Они обозначены темными точками. На этом же рисунке приведены и литературные данные (светлые точки) [21].

Таким образом, принятая модель хорошо соответствует экспериментальным данным и позволяет оценить относительный вклад в общее изменение энергии перехода первого рода внутриламелярного и межламелярного взаимодействия.

Возвращаясь к рассмотрению энергетики фазового перехода второго рода в диолах (рис. 3б), можно составить общий энергетический баланс превращения кристалла в расплав, представляющий собой, как было показано выше, последовательное осуществление переходов первого и второго рода. Этот баланс получится, если суммировать зависимости $\Delta H_{conf}(n^*)$ и $\Delta E_{MMB}(n^*)$, приведенные на рис. 3б и 6б соответственно. Как видно из рис. 7, суммарная зависимость $\Delta H_{summ}(n^*)$ (кривая *1*), слагаемые $\Delta H_{conf}(n^*)$ (кривая *2*) и $\Delta E_{MMB}(n^*)$ (кривая *3*) ведут себя прямо противоположным образом – энтропийная составляющая при увеличении длины цепи растет, а энергетическая – падает. В итоге суммарная зависимость плавно увеличивается и приближается к насыщению при длине цепи, сравнимой с длиной цепи ПЭ. Пределом роста ΔH_{summ} для диолов (так же как и для парафинов и спиртов) должна быть энтальпия плавления ПЭ, составляющая ~270–290 Дж/г. Это вполне закономерно, поскольку влияние концевых групп по мере увеличения длины метиленовой последовательности должно уменьшаться и в пределе оказаться несопоставимо малым по сравнению с влиянием основной цепи. Сравнение экспериментальных данных, полученных в настоящей работе (темные точки), с литературными данными [21] (светлые), показывает, что между ними имеет место удовлетворительное совпадение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1976.
2. *Marikhin V., Egorov B., Ivan'kova E., Myasnikova L., Radovanova E., Volchek B., Medvedeva D., Jonas A.* // Macromol. Symp. 2004. V. 214. P. 317.
3. *Small D.M.* The Physical Chemistry of Lipids. New York; London: Plenum Press, 1986.
4. *Nakamura N., Setodoi S.* // Acta Crystallogr. C. 1997. V. 53. P. 883.
5. *Hoffmanan J.D., Decker B.F.* // J. Phys. Chem. 1953. V. 57. № 3. P. 520.
6. *Sullivan P.K.* // J. Res. Nat. Bur. Stands. A. 1974. V. 78. № 2. P. 129.
7. *Daniel V.* // Phil. Mag. Suppl. 1953. № 10. P. 450.
8. *Flory P.J., Vrij A.* // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. № 20. P. 3548.
9. *Mina M.F., Asano T., Takahashi T., Hatta I., Ito K., Amemiya Y.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. V. 36. Pt. 1. № 9A. P. 5616.
10. *Techoe J., Bassett D.C.* // Polymer. 2000.V. 41. № 10. P. 1953.
11. *Vaughan A.S., Ungar G., Bassett D.C., Keller A.* // Polymer. 1985. V. 26. № 5. P. 726.
12. *Yamamoto T., Nozaki K., Hara T.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 92. № 1. P. 631.
13. *Abrahamsson S., Larsson G., Sydov E.* // Acta Crystallogr. C. 1960. V. 13. P. 770.
14. *Popovitz-Biro R., Wang J.L., Majewski J., Shavit E., Leiserowitz L., Lahav M.* // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 4. P. 1179.
15. *Важев В.В.* // Журн. структур. химии. 2005. V. 46. № 5. P. 963.

16. *Wang J.-L., Leveiller F., Jacqueman D., Kjaer K., Als-Nielsen J., Lahav M., Leiserowitz L.* // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 4. P. 1192.

17. *Kolp D.G., Lutton E.S.* // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. № 12. P. 5593.

18. *Gavish M., Popovitz-Biro R., Lahav M., Leiserowitz L.* // Science. 1990. V. 250. № 4983. P. 973.

19. *Kabayashi H., Nakamura N.* // Cryst. Res. Technol. 1995. V. 30. P. 495.

20. *Nakamura N., Yamamoto T.* // Acta Crystallogr. C. 1994. V. 50. P. 946.

21. *Ogawa Y., Nakamura N.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1999. V. 72. № 5. P. 943.

22. *Popovitz-Biro R., Majewski J., Margulis L., Cohen S., Leiserowitz L., Lahav M.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 4970.

23. *Le Fevere de Ten Hove C., Jonas A., Penelle J.* // Proc. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Mater. Sci. Eng. 1997. V. 76. P. 158.

24. *Nakamura N., Sato T.* // Acta Crystallogr. C. 1999. V. 55. P. 1685.

25. *Егоров В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П.* // Высокомолек. соед. Б . 2005. Т. 47. № 11. С. 2191.

26. *Егоров В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 12. С. 2138.

27. *Ролов Б.Н., Юркевич В.Э.* Физика размытых фазовых переходов. Ростов: Изд-во Ростовского гос. ун-та, 1983.

28. *Малыгин Г.А.* // Успехи физ. наук. 2001. Т. 171. № 2. С. 187.

29. *Bershtein V.A., Egorov V.M.* Differential Scanning Calorimetry of Polymers: Physics, Chemistry, Analysis, Technology. New York: Ellis Horwood, 1994.

30. *Illers K.* // Eur. Polym. J. 1974. V. 10. № 10. P. 911.

31. *Muller A.* // Proc. Roy. Soc. London. A. 1930. V. 127. № 805. P. 417.

32. *Muller A.* // Proc. Roy. Soc. London. A. 1932. V. 138. № 836. P. 514.

33. *Фишер М.* // Природа критического состояния. М.: Мир, 1973.

34. *Кенциг В.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.

35. *Фрицберг В.Я.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1983. Т. 47. С. 698.

36. *Малыгин Г.А.* // Физика твердого тела. 2001. Т. 43. № 10. С. 1911.

37. *Аскадский А.А., Колмакова Л.К., Тагер А.А., Слонимский Г.Л., Коршак В.В.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 1004.

38. *Ван Кревелен Д.* // Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.

Phase Transitions in Paraffins, *n*-Alkane Alcohols, and α,ω-Alkane Diols with Different Chain Lengths

V. M. Egorov, V. A. Marikhin, and L. P. Myasnikova

Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 1949021 Russia
e-mail: V.Marikhin@mail.ioffe.ru

Abstract—A comparative analysis of phase transitions in paraffins (C_nH_{2n+2}), *n*-alkane alcohols ($C_nH_{2n+1}OH$), and α,ω-alkane diols $\{C_nH_{2n}(OH)_2\}$ has been performed using differential scanning calorimetry. The elimination of methodical errors makes it possible to calculate the true values of thermodynamic parameters of phase transitions and to gain insight into their nature. Methods of finding undistorted heat capacity jumps in the region of low-temperature solid-phase transitions of the first order and high-temperature order–disorder transitions of the second-order have been proposed. The quantitative analysis of heat capacity jump profiles has been performed within the framework of the first-order diffuse transition theory and Landau's theory of order–disorder transitions.

Высокомолекулярные соединения
Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 12, с. 2195–2199

УДК 541(64+24):535.5:547.595.12

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА ОПТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ХИТОЗАНА[1]

© 2007 г. А. Б. Шиповская*, В. И. Фомина, О. Ф. Казмичева**, Г. Н. Тимофеева**, Б. А. Комаров*****

**Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского 410012 Саратов, Астраханская ул., 83*

***Научно-исследовательский институт естественных наук Саратовского государственного университета 410012 Саратов, Астраханская ул., 83*

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

Поступила в редакцию 31.01.2007 г.
Принята в печать 09.07.2007 г.

Методом дисперсии оптического вращения исследована оптическая активность хитозана в широком диапазоне ММ, начиная от низкомолекулярных аналогов мономерного звена и олигомеров. В интервале длины волн 300–710 нм для всех образцов реализуются плавные кривые дисперсии оптического вращения, лежащие для полимера и олигомеров в области отрицательных значений удельного оптического вращения [α], а для моносахаридов – положительных. Высокомолекулярные образцы характеризуются максимальными, практически не зависящими от M значениями –[α]. Для частично деполимеризованных образцов с $M < 2 \times 10^5$ и олигомеров уменьшение –[α] по абсолютной величине тем больше, чем меньше ММ образца. Переход к *D*-глюкозамину хлоргидрату и N-ацетил-*D*-глюкозамину характеризуется инверсией знака вращения с достижением больших значений +[α].

Аминополисахарид хитозан, продукт частичного деацетилирования хитина – дешевый, доступный и экологически чистый биополимер. Широкий спектр полезных свойств определяет его использование в медицине, сельском хозяйстве и в самых разнообразных отраслях промышленности, включая пищевую, косметическую, фармацевтическую и другие. Поэтому в литературе, посвященной исследованию хитина/хитозана, основное внимание уделяется процессам выделения и очистки, получению производных, характеристике химического состава, свойств образцов и их растворов и т.д. в связи с перспективой практического использования этого материала [1, 2].

В то же время постоянно расширяются и фундаментальные исследования данного полимера, начавшиеся более 30 лет назад [1, 3]. В последние годы увеличилось число публикаций, в которых рассматривается взаимосвязь различных физико-химических параметров и свойств, в частности их зависимость от ММ и ММР [2, стр. 296, 4, 5].

Анализ литературы показал, что высокомолекулярный хитозан наиболее эффективен в качестве сорбентов разного назначения, комплексо-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 03-03-33049а и 06-08-00892а).

E-mail: ShipovskayaAB@chem.sgu.ru (Шиповская Анна Борисовна).

образователя, флокулянта, ингибитора ряда микроорганизмов и вирусных инфекций и т.д. [1, 2]. Низкомолекулярные образцы и олигомеры хитозана проявляют не только противовирусный, антибактериальный, но и регенерирующий, иммуностимулирующий, антитоксический и т.д. эффекты [1, 2, 4]. Продукты полной деполимеризации хитина/хитозана – аминосахара амино-*D*-глюкозамин и N-ацетил-*D*-глюкозамин, используемые живым организмом для синтеза мукополисахаридов, обладают противовоспалительным и противоартрозным действием [6].

Несмотря на расширение направлений исследования хитозана, такое фундаментальное свойство, как его оптическая активность, изучено крайне мало. В работах [7, 8] способность вращать плоскость поляризации света используется для характеристики ЖК-дисперсий хитозана с нуклеиновыми кислотами. Отмечено, что специфика взаимодействия данных биополимеров зависит не только от ионной силы и pH раствора, но в значительной степени определяется ММ полисахарида.

Авторы данного сообщения ранее методом дисперсии оптического вращения исследовали пространственную структуру высокомолекулярных образцов хитозана в среде минеральных и органических кислот, буферных систем [9, 10]. Было установлено, что величины удельного оптического вращения [α] растворов образцов различных фирм с близкой степенью деацетилирования (~80–90 мол. %) и с $M_\eta = (2–7) \times 10^5$ практически не различаются. Вопрос об оптической активности полимера с меньшей ММ и олигомеров хитозана оставался открытым.

Цель настоящей работы – исследование влияния ММ хитозана на его оптическую активность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали промышленный хитозан с $M_\eta = 6.4 \times 10^5$ и степенью деацетилирования 82.6 мол. %, производства Закрытого акционерного общества "Биопрогресс" (г. Щелково); частично деполимеризованные образцы и олигохитозаны разной ММ, полученные окислительной деструкцией промышленного хитозана. Для сравнения использовали *D*-глюкозамин хлоргидрат ("Реахим", Россия) и N-ацетил-*D*-глюкозамин ("Fluka Chemi AG", Швейцария), являющиеся аналогами мономерных звеньев хитозана.

Деструкцию промышленного хитозана проводили в водной гетерогенной системе перекисью водорода в интервале 60–80°C двумя способами. По первому способу процесс вели в течение фиксированного времени, по второму процесс продолжался до достижения гомогенного раствора. Концентрацию H_2O_2 в системе варьировали в пределах 0.1–3%.

Величину M_η полимеров определяли традиционным методом, используя вискозиметр Уббелоде с диаметром капилляра 0.54 мм. Константы уравнения Марка–Куна–Хаувинка были взяты из работы [11]. M_w и M_w/M_n олигомеров измеряли методом эксклюзионной хроматографии на жидкостном хроматографе фирмы "Waters", снабженном рефрактометрическим и УФ-детекторами. Степень деацетилирования определяли методом потенциометрии.

Дисперсию оптического вращения (**ДОВ**) растворов измеряли на автоматическом спектрополяриметре марки СПУ-Е с ртутной лампой высокого давления ДРШ-250 в диапазоне длины волн λ = 300–710 нм при 20°C. Использовали стеклянные кюветы длиной 1 дм с кварцевыми окошками. Растворителем для промышленного и деполимеризованного хитозана служил ацетатный буфер (pH 4.5), а для олигохитозана – еще и дистиллированная вода. Концентрация растворов 0.2–0.5 г/дл. Предварительно показали, что в этом диапазоне зависимость величин [α] от концентрации отсутствует, что позволяет исключить межмолекулярное взаимодействие цепей. Поскольку растворы хитозана характеризуются нестабильностью некоторых свойств во времени [10, 12, 13], все измерения проводили в одинаковых условиях со свежеприготовленными системами. Удельное оптическое вращение [α] рассчитывали согласно методике [14]. Погрешность измерений углов вращения не превышала 0.002°. Кривые ДОВ строили из данных трех параллельных опытов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате деструкции промышленного хитозана была получена серия образцов деполиме-

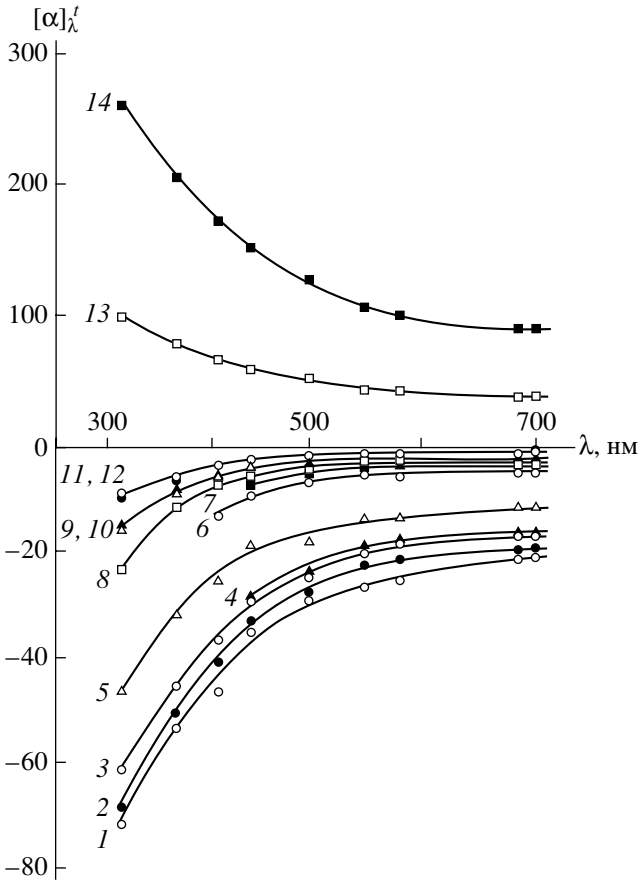


Рис. 1. Кривые ДОВ растворов хитозана с $M \times 10^{-3}$ = 640 (*1*), 150 (*2*), 35 (*3*), 7.8 (*4*), 3.3 (*5*), 1.2 (*6*), 0.85 (*7*), 0.7 (*8*), 0.68 (*9*, *10*), 0.67 (*11*) и 0.66 (*12*), а также N-ацетил-*D*-глюкозамина (*13*) и *D*-глюкозамина хлоргидрата (*14*). Растворитель – ацетатный буфер.

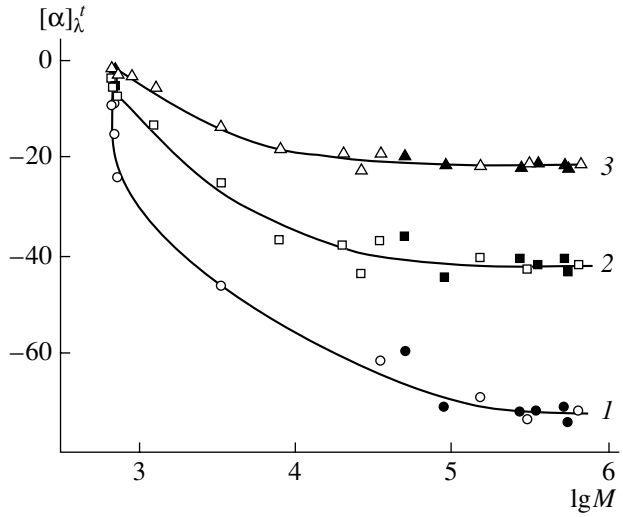


Рис. 2. Зависимость удельного оптического вращения растворов хитозана в ацетатном буфере от ММ при λ = 313 (*1*), 405 (*2*) и 578 нм (*3*). Пояснение в тексте.

ризованного хитозана и олигохитозана с различной ММ. Молекулярные характеристики этих образцов будут указаны в подписи к рис. 1. Особо отметим, что олигомеры характеризуются низкой степенью полидисперсности (менее 1.03).

На рис. 1 приведены кривые ДОВ растворов исходного промышленного хитозана (кривая *1*), полученных из него деполимеризованных образцов (кривые *2*–*5*) и олигохитозана (кривые *6*–*12*), а также мономеров *D*-глюкозамина хлоргидрата и N-ацетил-*D*-глюкозамина (кривые *13* и *14*) в ацетатном буфере. Для всех образцов хитозана наблюдаются плавные кривые ДОВ, лежащие в области отрицательных значений [α].

Раствор промышленного хитозана во всем интервале длины волн характеризуется наибольшими значениями –[α]. Как упоминалось, величины удельного вращения и зависимость [α]–*f*(λ) растворов высокомолекулярных образцов практически не зависят от ММ полимера. Изменение величин оптического вращения начинается с $M_\eta < 2 \times 10^5$. По мере снижения степени полимеризации значение –[α] закономерно уменьшается по абсолютной величине, характер дисперсионных кривых при этом не изменяется.

Олигомеры имеют небольшие величины –[α]. По мере понижения ММ крутизна кривых ДОВ снижается, значения [α] в интервале λ ≈ 550–710 нм приближаются к оси абсцисс. Поскольку олигохитозаны растворимы в воде, в отдельных опытах было показано, что кривые ДОВ для растворов олигомеров в воде и ацетатном буфере совпадают.

Наиболее наглядно влияние ММ полимеров и олигомеров хитозана на удельное оптическое вращение растворов демонстрирует рис. 2. Здесь также приведены величины [α] для других хитозанов (таблица). Они показаны темными точками. Из сравнения –[α] при одном из значений длины волн спектра отчетливо прослеживается различный характер изменения величин вращения с уменьшением ММ. На зависимости [α]–*f*(lg*M*) четко различаются три области: постоянство –[α] для высокомолекулярных образцов хитозана, плавное изменение для низкомолекулярных и

Образцы хитозана разных фирм

Источник сырья	Производитель	Область применения	$M_\eta \times 10^{-3}$	Степень деацетилирования, мол. %
Панцирь краба	Закрытое акционерное общество "Биопрогресс", Щелково	Пищевая	550	88.0
Панцирь креветки	Нижний Новгород	»	520	83.0
Панцирь рака	Лабораторный образец, Саратов	»	350	86.1
Панцирь краба	Закрытое акционерное общество "Сонат", Москва	»	280	80.8
	Япония	Медицина	90	95.0
	Лабораторный образец, Черноголовка	Медицина, фармакология	50	88.1

резкое – для олигомеров, по крайней мере при $\lambda \approx 300$–450 нм.

Для сравнения была исследована оптическая активность низкомолекулярных аналогов мономерных звеньев (далее мономер) цепи хитозана. Кривые ДОВ моносахаров приведены на рис. 1. Обращает на себя внимание совершенно иное поведение этих образцов. Как N-ацетил-*D*-глюкозамин, так и *D*-глюкозамин хлоргидрат в отличие от рассмотренных выше образцов вращают плоскость поляризации в противоположном направлении. Кривые ДОВ лежат уже не в отрицательной, а в положительной области $[\alpha]$. Несмотря на идентичность характера дисперсионных кривых, значение $+[\alpha]$ с уменьшением длины волны резко возрастает, достигая больших величин.

Таким образом, во всем исследуемом диапазоне длины волн величины удельного оптического вращения убывают в ряду мономер–олигомер–полимер. Вероятно, что где-то на этапе между мономером и тетрамером претерпевает инверсию знак вращения, и убывающая зависимость $[\alpha]$–$f(\lg\lambda)$ становится возрастающей. Для экспериментального подтверждения этого предположения необходимо получить димер и тример *D*-глюкозамина, что представляет собой отдельную задачу.

Итак, на основе изучения широкого спектра образцов хитозана с различной ММ был установлен неизвестный до настоящего времени факт зависимости величин и знака оптической активности от ММ полисахарида. Для низкомолекулярных образцов, и особенно для олигомеров, даже незначительное варьирование длины молекулярной цепи приводит к существенному изменению отрицательных величин удельного вращения. Переход к мономеру характеризуется инверсией знака вращения с реализацией больших по абсолютной величине значений $+[\alpha]$.

Выражаем благодарность Г.А. Эстриной и Г.С. Заспинок за определение ММ образцов олигохитозана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение / Под ред. Скрябина К.Г., Вихоревой Г.А., Варламова В.П. М.: Наука, 2002.

2. *Матер.* VIII Междунар. конф. "Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана". М.: Изд-во Всерос. науч.-исслед. ин-та рыбного хоз-ва и океанографии, 2006.

3. *Muzzarelli R.A.A.* Chitin. Oxford: Pergamon Press, 1977.

4. *Куликов С.Н., Чирков С.Н., Ильина А.В., Лопатин С.А., Варламов В.П.* // Прикл. биохимия и микробиология. 2006. Т. 42. № 2. С. 224.

5. *Holme H.K., Hagen A., Dornish M.* // Chitosan Per os: from Dietary Supplement to Drug Carrier. Grottammare: Atec, 2001. P. 153.

6. Временная фармакопейная статья ФСП 42-0314-1478-01. Рег. удостоверение № Р000913/01-2001.

7. *Евдокимов Ю.М., Салянов В.И., Семенов С.В., Ильина А.В., Варламов В.П.* // Молек. биология. 2002. Т. 36. № 3. С. 532.

8. *Евдокимов Ю.М.* // Вестн. РАН. 2003. Т. 73. № 8. С. 712.

9. *Шиповская А.Б., Казмичева О.Ф., Тимофеева Г.Н.* // Структура и динамика молекулярных систем. Уфа: Изд-во института физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, 2002. Вып. IX. Т. 2. С. 293.

10. *Фомина В.И., Солонина Н.А., Казмичева О.Ф., Комаров Б.А., Шиповская А.Б.* // Матер. VII Междунар. конф. "Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана". М.: Изд-во Всерос. науч.-исслед. ин-та рыбного хоз. и океанографии, 2003. С. 367.

11. *Gamzazade A.I., Shlimak V.M., Sklar A.M., Shtikova E.V., Pavlova S.-S.A., Rogojin S.V.* // Acta Polymerica. B. 1985. V. 36. № 8. P. 420.

12. *Скляр А.М., Гамзазаде А.И., Роговина Л.З., Титкова Л.В., Павлова С.-С.А., Рогожин С.В., Слонимский Г.Л.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1396.

13. *Нудьга Л.А., Петрова В.А., Бочек А.М., Каллистов О.В., Петрова С.Ф., Петропавловский Г.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 7. С. 1232.

14. *Kettering Ch.F.* Newer Methods of Polymer Characterization. New York; London; Sydney: Wiley, 1964.

Effect of Molecular Mass on the Optical Activity of Chitosan

A. B. Shipovskaya[a], V. I. Fomina[b], O. F. Kazmicheva[b], G. N. Timofeeva[b], and B. A. Komarov[c]

[a] *Chernyshevskii State University, Astrakhanskaya ul. 83, Saratov, 410012 Russia*

[b] *Research Institute of Natural Sciences, Chernyshevskii State University, Astrakhanskaya ul. 83, Saratov, 410012 Russia*

[c] *Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

e-mail: ShipovskayaAB@chem.sgu.ru

Abstract—The optical activity of chitosan has been examined by the optical rotary dispersion method in a wide molecular mass range beginning from low-molecular analogs of the monomer unit and oligomers. In the spectral range from 300 to 710 nm, all samples demonstrate smooth curves of the optical rotary dispersion. For the polymers and oligomers, these curves lie in the region of negative values of specific optical rotation [α], while for monosaccharides, these curves are in the positive region. High-molecular-mass samples are characterized by maximal –[α] values that are practically independent of molecular mass. For partially depolymerized samples with $M < 2 \times 10^5$ and for oligomers, the smaller the molecular mass of the sample, the greater the decrease in the modulus of –[α]. The passage to *D*-glucosamine chlorohydrate and to N-acetyl-*D*-glucosamine is characterized by inversion of the sign of rotation and achievement of high +[α] values.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 12, с. 2200–2205

УДК 541(64+515):542.952

2-АРИЛАЗО-1-ВИНИЛПИРРОЛЫ: РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ[1]

© 2007 г. Б. А. Трофимов, М. В. Маркова, Л. В. Морозова, Е. Ю. Шмидт, Е. Ю. Сенотрусова, Г. Ф. Мячина, Ю. А. Мячин, Т. И. Вакульская, А. И. Михалева

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

Поступила в редакцию 21.02.2007 г.
Принята в печать 28.06.2007 г.

2-Арилазо-1-винилпирролы (новая группа азокрасителей пиррольного ряда) полимеризуются при нагревании (80°C) без инициатора, а также в присутствии ДАК, образуя глубоко окрашенные парамагнитные и электропроводящие полимеры с выходом до 92%. На примере термической сополимеризации с 1-винилпирролидоном показано, что 2-арилазо-1-винилпирролы могут одновременно выступать в качестве инициаторов и сомономеров.

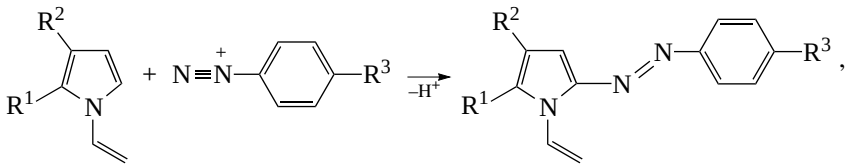
Азосоединения – самый многочисленный класс синтетических красителей [1, 2]. Они используются в нелинейно-оптических и фотоэлектронных запоминающих устройствах как аналитические сенсоры и хромогенные агенты [3–6]. В последнее время повышенное внимание уделяется полимерным азосоединениям [7–11].

Полипирролы широко изучаются как электропроводящие материалы и органические металлы в процессах преобразования солнечной энергии и записи информации [12–14]. Совмещение в макромолекуле арилазо- и пиррольных групп открывает дополнительные возможности для практического использования полимеров. Описаны электропроводящие полимеры, полученные электрополимеризацией пирролилазобензольных красителей [15–17].

В настоящем сообщении представлены результаты исследования полимеризации серии 2-арилазо-1-винилпирролов: 1-винил-2-фенилазопиррола (**ВАП**), 1-винил-5-метил-2-фенилазопиррола (**ВМАП**), 1-винил-5-фенил-2-фенилазопиррола (**ВФАП**), 1-винил-4,5,6,7-тетрагидро-2-фенилазоиндола (**ВАТГИ**), 1-винил-4,5,6,7-тетрагидро-2-(4-этокси)фенилазоиндола (**ВАЭТГИ**) и сополимеризации ВАП с 1-винилпирролидоном (**ВП**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные 1-винилпирролы получали по реакции Трофимова [18–21], ароматические амины – коммерческие продукты. 2-Арилазо-1-винилпирролы синтезировали реакцией азосочетания соответствующих 1-винилпирролов с солями ариддиазония в нейтральной среде при 0°C (выход до 84%), их константы соответствовали литературным данным [22]:



где $R^1 = R^2 = R^3 = H$ (ВАП); $R^1 = Me$, $R^2 = R^3 = H$ (ВМАП); $R^1 = Ph$, $R^2 = R^3 = H$ (ВФАП); $R^1–R^2 = (CH_2)_4$, $R^3 = H$ (ВАТГИ); $R^1–R^2 = (CH_2)_4$, $R^3 = OEt$ (ВАЭТГИ).

[1]Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (контракт 02.445.11.7296) и Президиума РАН (проект № 8.20).

E-mail: morozova@irioch.irk.ru (Морозова Людмила Васильевна).

Таблица 1. Полимеризация 2-арилазо-1-винилпирролов (80°C, 50 ч, бензол)

Мономер	Концентрация мономера, моль/л	Выход, %		σ, См/см	Характеристики сигналов ЭПР			
		общий	растворимой фракции		$N \times 10^{19}$, $г^{-1}$	ΔH, мТл	g-фактор	параметр асимметрии A/B
ВАП	9	78.0	13.0	1.0×10^{-14}	1.6	0.60	2.0031	0.85
ВАП*	9	92.0	11.0					
ВАП**	9	3.0	3.0					
ВМАП	5	88.0	10.0	1.0×10^{-13}	1.9	0.76	2.0033	0.89
				(2.5×10^{-6})	1.3	1.91	2.0062	1.00
ВФАП	5	84.5	84.5		2.6	0.67	2.0032	1.00
					0.5***	0.80	2.0030	1.00
ВАТГИ	7	88.2	56.4	2.0×10^{-13}	1.2	0.93	2.0035	1.00
ВАЭТГИ	5	63.5	63.5	1.3×10^{-14}	1.0	0.89	2.0033	0.88
				(5.6×10^{-6})	2.0	1.64	2.0060	0.97

Примечание. σ – удельная объемная проводимость. В скобках указаны удельная объемная проводимость и спектры ЭПР полимеров после допирования I_2.
* В присутствии 2 мас. % ДАК.
** 60°C, 125 ч.
*** Спектры ЭПР полимеров, растворенных в хлороформе.

Таблица 2. Сополимеризация 1-винил-2-фенилазопиррола (M_1) с ВП (M_2) (80°C, 45 ч, бензол, [ДАК] = 2 мас. %)

Состав исходной смеси*, мол. доли		Выход, %		Состав сополимеров, мол. доли	
M_1	M_2	общий	растворимой фракции	m_1	m_2
0.90	0.10	89	10	0.76	0.24
0.75	0.25	47	33	0.67	0.33
0.50	0.50	41	37	0.47	0.53
0.50**	0.50	24	22	0.60	0.40
0.25	0.75	18	18	0.29	0.71
0.25**	0.75	10	10	0.40	0.60
0.10	0.90	6	6	0.02	0.98
0.10**	0.90	3	3	0.20	0.80

* В бензоле (2 : 1).
** Термическая сополимеризация.

Использовали свежеперегнанный (под аргоном) ВП, его константы соответствовали литературным данным [23]; мономеры имели чистоту 99% (контроль методами ГЖХ, ИК и ЯМР-спектроскопии).

Инициатором служил ДАК, дважды перекристаллизованный из метанола. Растворители (бензол, гексан, хлороформ) очищали по методикам [24].

Изучали как термическую полимеризацию, так и инициированную ДАК. Полимеризацию проводили в ампулах в атмосфере аргона, условия даны в табл. 1, 2. Реакционную смесь растворяли в бензоле, нерастворимые продукты отфильтровывали, промывали бензолом, растворимые выделяли переосаждением из раствора бензола в гексан. Состав сополимеров рассчитывали по ИК-спектрам по интенсивности характеристической полосы поглощения карбонильной группы ВП при 1690 $см^{-1}$ в KBr, предварительно была доказана выполнимость закона Ламберта–Бугера–Бэра для ПВП в KBr.

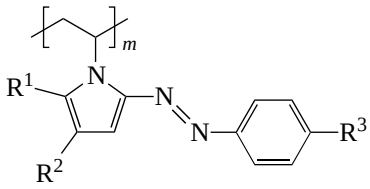
ИК-спектры полимеров записывали на спектрометре "Bruker IFS 25" в таблетках с KBr. Спектры ЯМР ^{1}H регистрировали на приборе "Bruker DPX 400" (400 МГц) в растворах $CDCl_3$ и бензола-d_6, внутренний стандарт гексаметилдисилоксан. Спектры ЭПР твердых порошков снимали при комнатной температуре на радиоспектрометре "Радиопан SE/X-2547" с чувствительностью 5×10^{10} сп $г^{-1}$, оборудованном магнитометром и измерителем высокой частоты. Концентрацию парамагнитных центров рассчитывали по известной методике [25] с использованием калиброванных стандартов дифенилпикрилгидразила и номограммы двойного интегрирования производной линии поглощения [26].

Электрическую проводимость полимеров измеряли с использованием стандартного тераомметра Е6-13А. Исследуемые образцы готовили в виде таблеток путем прессования под давлением 700 кг/см^2. Допирование полимеров йодом проводили диффузионным способом из газовой фазы.

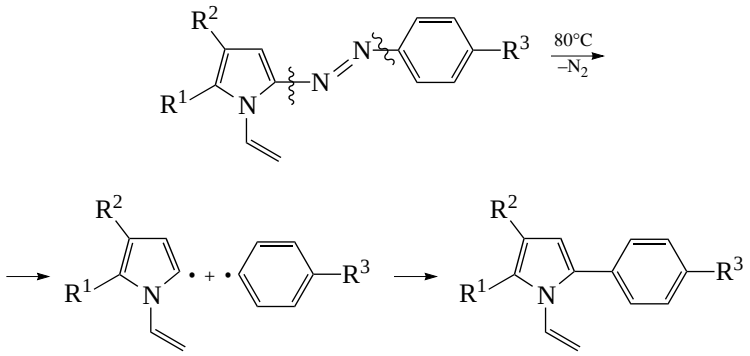
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, азосоединения, особенно алифатические, неустойчивы при нагревании и разлагаются с образованием свободных радикалов, способных инициировать полимеризацию [27].

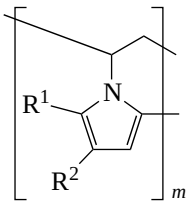
Исследования показали, что 2-арилазо-1-винилпирролы при нагревании (80°С, 50 ч) образуют полимеры с выходом до 88.2% (табл. 1):



Можно было предполагать, что арилазогруппа изучаемых мономеров при нагревании в той или иной степени будет подвергаться распаду, генерируя радикалы, способные инициировать полимеризацию с образованием гомополимера. Эти радикалы могут также рекомбинировать с образованием 1-винил-2-фенилпиррола:



Действительно, мономеры оказались способными к термической полимеризации: процесс протекает гладко, без выраженных экзотермических эффектов. Полученные полимеры (порошки темно-коричневого цвета) включают растворимую в бензоле и хлороформе (13–84.5%) и нерастворимую (31.8–78.0%) фракции. Образование нерастворимых полимеров, вероятно, обусловлено возникновением по приведенной выше схеме радикальных центров в макромолекулах, последующая рекомбинация которых приводит к сшиванию цепей:



Кроме того, в этом процессе и в разветвлении полимерных цепей могут принимать участие дивинилдипирролы – продукты гоморекомбинации пиррольных радикалов.

Полимеризация ВАП, дополнительно инициированная ДАК, приводит к образованию полимера с повышенным содержанием нерастворимой

фракции (81.0%). Скорость термической полимеризации резко замедляется при снижении температуры. Так, при 60°C за 125 ч ВАП образует всего около 3% полимера.

Структура полученных полимеров подтверждена данными спектроскопии ИК и ЯМР ^{1}H. В ИК-спектрах как растворимых, так и нерастворимых фракций отсутствуют полосы поглощения винильной группы (3120, 1643, 1355, 1321, 1063, 604, 586, 559 $см^{-1}$). В спектрах сохраняются полосы групп =C–H бензольного и пиррольного колец (3085, 3058, 3030 $см^{-1}$), появляются полосы групп CH и CH_2 полимерной цепи (2967, 2927, 2867 $см^{-1}$), также сохраняются полосы азогруппы – 1636 $см^{-1}$; валентные колебания C=C бензольного и пиррольного колец (1621 ср, 1595 с, 1556 ср, 1539 ср, 1518 ср, 1495 с, 1453 ср, 1420 сл, 1376 сл, 1250 сл), полоса 1392 ср (характерна только для 1-замещенных пирролов) – валентные колебания группы C–N [18], полосы слабой интенсивности 1177, 1158, 1137, 1105 $см^{-1}$ – плоскостные деформационные колебания C–H пиррольного и 1074, 1033, 1002, 970, 877, 830 $см^{-1}$ – плоскостные деформационные колебания C–H бензольного кольца, 752 (с), 669 $см^{-1}$ (ср) – неплоские деформационные колебания C–H бензольного кольца, 691 (с), плечо 682 $см^{-1}$ – неплоские деформационные колебания C–H пиррольного кольца и полоса 504 (сл) $см^{-1}$ – деформационные колебания C–H бензольного кольца.

В спектрах ЯМР ^{1}H растворимых фракций полимеров сигналы уширены: 7.32–7.86 м.д. (сигналы протонов бензольного кольца); 7.11 м.д. (H-5 пиррольного кольца); 6.73 м.д. (H-3 пиррольного кольца), 6.66 м.д. (H-4 пиррольного кольца), имеются сигналы 3.80 и 2.67 м.д. (–CH– и $–CH_2–$ полимерной цепи). Слабый сигнал в области 6.12 м.д. может быть отнесен к звеньям 1-винил-2-фенилпиррола (сигнал H-4 пиррольного кольца), который присутствует в спектре модельного поли-1-винил-2-фенилпиррола. Таким образом, подтверждается предположение об участии в полимеризации продуктов кросс-рекомбинации пирролильных и арильных радикалов, образующихся при термическом распаде изучаемых мономеров.

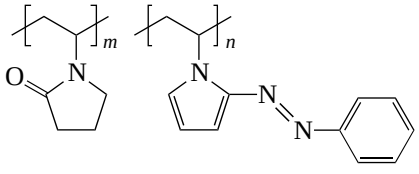
Полученные полимеры парамагнитны. В их спектрах ЭПР имеются интенсивные симметричные или слегка асимметричные синглеты, соответствующие концентрациям неспаренных электронов порядка 10^{19} $г^{-1}$ (табл. 1). Парамагнетизм исследованных полимеров, не имеющих развитой системы сопряженных связей, может быть обусловлен поляронами (анион- и катион-радикалами), возникающими за счет внутри- или межмолекулярного переноса электрона [28, 29] от донорного пиррольного фрагмента к акцепторной арилазогруппе.

При растворении полимера ВФАП в хлороформе парамагнетизм сохраняется (табл. 1), причем сигнал ЭПР уширяется до 0.80 мТл, концентрация неспаренных электронов уменьшается до 0.5×10^{19} $г^{-1}$. Это может быть связано со снижением вклада в парамагнетизм межмолекулярных взаимодействий. Испарение растворителя приводит к возвращению исходных характеристик сигнала, что подтверждает наличие межмолекулярных взаимодействий в полимерах.

При исследовании электрической проводимости полимеров (табл. 1) установлено, что они являются высокоомными органическими полупроводниками, обладающими электропроводностью 10^{-13}–10^{-14} См/см.

Допирование полимеров йодом способствует возрастанию электрической проводимости до 10^{-6} См/см, а также сильному уширению сигналов ЭПР и увеличению их g-факторов, что свидетельствует о взаимодействии орбиталей неспаренного электрона и атомов йода. Наблюдаемые изменения характеристик ЭПР согласуются с полярной природой парамагнетизма полученных полимеров. Резкий рост (на семь-восемь порядков) проводимости при допировании полимеров при относительно слабом изменении концентрации парамагнитных центров можно объяснить образованием диамагнитных биполяронов, ответственных за проводимость.

На примере 1-винил-2-фенилазопиррола показано (табл. 2), что 2-арилазо-1-винилпирролы вступают в сополимеризацию с ВП, являясь одновременно инициаторами и сомономерами:



Структура сополимеров подтверждается ИК- и ЯМР ^{1}H-спектрами. ИК-спектры сополимеров, полученных при термической полимеризации и в присутствии ДАК, идентичны. В них отсутствуют полосы поглощения винильных групп, появляются полосы алкильных групп (2977, 2925, 2882 и 2855 $см^{-1}$ – групп CH, CH_2 полимерной цепи). Спектры содержат все полосы, характерные для азопиррола (1638 $см^{-1}$ – азогруппа, 1601, 1595, 1495, 1392, 752, 669 $см^{-1}$ – пиррольные и бензольные кольца), и полосу карбонильной группы ВП при 1682 $см^{-1}$.

В спектрах ЯМР ^{1}H сополимеров все сигналы уширены. Наблюдается резонанс протонов бензольного кольца 7.82–7.32 м.д., пиррольного кольца – 7.13, 6.76, 6.66 м.д. (H-5, H-3 и H-4), пирролидонового кольца – 3.27, 2.31, 1.96 м.д. (H-5, H-3 и H-4), полимерной цепи – 3.73, 2.63 м.д. (группы –CH и $–CH_2$). Как и в спектре гомополимера ВАП, в спектрах сополимеров появляется слабый сигнал в области 6.12 м.д. – H-4 пиррольного кольца поли-1-винил-2-фенилпиррола.

Выход сополимеров зависит от способа инициирования и состава исходной реакционной смеси и резко падает с уменьшением доли ВАП в реакционной смеси (табл. 2). Полученные сополимеры – порошки темно-коричневого цвета, выход составляет 3–89%. Термическое инициирование ведет к образованию сополимеров с большим содержанием ВАП по сравнению с исходной мономерной смесью. Образцы сополимеров, полученные при эквимольном или избыточном содержании ВАП, состоят из растворимой и нерастворимой фракций, соотношение которых зависит не только от состава реакционной смеси, но и от способа инициирования.

Таким образом, впервые изучены полимеризация и сополимеризация 2-арилазо-1-винилпирролов – нового семейства полимеризующихся азокрасителей. Показано, что эти мономеры при нагревании (80°C) способны к полимеризации за счет радикалов, генерируемых при частичном распаде азогруппы, и могут выполнять роль радикальных инициаторов и сшивающих агентов. Дополнительное радикальное инициирование (ДАК) ускоряет процесс полимеризации. Полученные глубоко окрашенные полимеры обладают парамагнетизмом и электропроводностью и состоят из растворимой и нерастворимой (сшитой) фракций. Результаты открывают новые возможности для поиска окрашенных полимеров, органических полупроводников и оптоэлектронных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Georgaidou K.L., Tsatsaroni E.G., Kehayoglou A.H.* // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 92. № 6. P. 3479.
2. *Steckelberg J., Russ W.* Pat. 6916350 USA. 2005.
3. *Katz H.E., Singer K.D., Sohn J.E., Dirk C.W., King L.A., Gordon H.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 21. P. 6561.
4. *Rainer L.* // Fresenius' J. Anal. Chem. 2000. V. 367. № 2. P. 103.
5. *Hartley J.H., James T.D., Ward C.J.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. 2000. № 19. P. 3155.
6. *Suksai C., Tuntulani T.* // Chem. Soc. Rev. 2003. V. 32. № 4. P. 192.
7. *Patsch M., Scholz G.* Pat. 19825202 DE. 1999.
8. *Mali N.J., Mistry B.D., Desai K.R.* // Oriental J. Chem. 2000. V. 16. № 1. P. 185.
9. *Pan J., Chen M., Warner W., He M., Dalton L., Hogen-Esch T.E.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 13. P. 4673.
10. *Yager K.G., Barrett C.J.* // Current Opinion in Solid State Mater. Sci. 2001. V. 5. № 6. P. 487.
11. *Zucolotto V., Strack P.J., Santos F.R., Balogh D.T., Constantino C.J.L., MendoncBea C.R., Oliveira O.N.* // Thin Solid Films. 2004. V. 453–454. № 1. P. 110.
12. *Богуславский Л.И., Ванников А.В.* Органические полупроводники и биополимеры. М.: Наука, 1968.
13. *Skotheim T., Lundstrom I., Prejra J.* // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. P. 1625.
14. *Петров М.П., Степанов С.И., Хоменко А.В.* Фоточувствительные электрооптические среды в голографии и оптической обработке информации. М.: Наука, 1983.
15. *Langley P.J., Davis F.J., Mitchell G.R.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1997. № 11. P. 2229.
16. *Audebert P., Sadki S., Miomandre F., Hapiot P., Chane-Ching K.* // New J. Chem. 2003. V. 27. № 5. P. 798.
17. *Audebert P., Kamada K., Matsunaga K., Ohta K.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 367. № 1–2. P. 62.
18. *Трофимов Б.А., Михалева А.И.* N-Винилпирролы. Новосибирск: Наука, 1984.

19. *Trofimov B.A.* Advances in Heterocyclic Chemistry / Ed. by Katritzky A.R. San Diego: Acad. Press, 1990. V. 51. P. 177.

20. *Bean G.P.* Pyrroles / Ed. by Jones R.A. New York: Wiley, 1992. Pt 1. P. 105.

21. *Trofimov B.A.* Pyrroles / Ed. by Jones R.A. New York: Wiley, 1992. Pt 1. P. 131.

22. *Trofimov B.A., Schmidt E.Yu., Mikhaleva A.I., Vasil'tsov A.M., Zaitsev A.B., Smoljanina N.S., Senotrusova E.Yu., Afonin A.V., Ushakov I.A., Petrushenko K.B., Kazheva O.N., Dyachenko O.A., Smirnov V.V., Schmidt A.F., Markova M.V., Morozova L.V.* // Eur. J. Org. Chem. 2006. № 17. P. 4021.

23. *Кирш Ю.Э.* Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998.

24. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители, физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.

25. *Пул Ч.* Техника ЭПР-спектроскопии. М.: Мир, 1970.

26. *Молин Ю.Н., Чибрикин В М., Шабалкин В.А., Шувалов В.Ф.* // Завод. лаб. 1966. № 88. С. 933.

27. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1.

28. *Thakur M., Elman B.S.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 3. P. 2042.

29. *Thakur M.* // J. Macromol. Sci. A. 2001. V. 38. № 12. P. 1337.

2-Arylazo-1-vinylpyrroles: Free-Radical Polymerization and Copolymerization

B. A. Trofimov, M. V. Markova, L. V. Morozova, E. Yu. Shmidt, E. Yu. Senotrusova, G. F. Myachina, Yu. A. Myachin, T. I. Vakul'skaya, and A. I. Mikhaleva

Favorskii Institute of Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences, ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia

e-mail: morozova@irioch.irk.ru

Abstract—2-Arylazo-1-vinylpyrroles (a new group of azo dyes of the pyrrole series) are polymerized under heating (80°C) without initiators and in the presence of AIBN to form intensely colored paramagnetic and conducting polymers with a yield of 92%. By the example of the thermal copolymerization with 1-vinylpyrrolidone, it has been shown that 2-arylazo-1-vinylpyrroles may simultaneously play the roles of initiators and comonomers.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 12, с. 2206–2210

УДК 541(64+575):542.952

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА В УСЛОВИЯХ ВТОРИЧНОГО ИНГИБИРОВАНИЯ

© 2007 г. В. О. Кудышкин*, С. Ш. Рашидова*, А. В. Сурдина, М. Ю. Заремский**, В. Б. Голубев****

**Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан 700128 Ташкент, ул. А. Кадыри, 7б*

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

Поступила в редакцию 28.03.2007 г.
Принята в печать 18.05.2007 г.

Исследована полимеризация N-винилпирролидона в присутствии стабильного радикала – 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила. Показано, что при 120°C полимеризация протекает по механизму необратимого ингибирования, а при 60°C в системе в постиндукционный период имеет место вторичное ингибирование, которое может быть использовано для регулирования молекулярно-массовых характеристик полимеров.

Слабое ингибирование применяют в радикальной полимеризации для регулирования ММ и подавления гель-эффекта. Одним из примеров таких реакций является вторичное ингибирование, которое проявляется в постиндукционный период полимеризации, ингибированной стабильными нитроксильными радикалами [1–4]. Ранее была показана возможность синтеза поливинилпирролидона (**ПВП**) в условиях вторичного ингибирования [5]. В настоящей работе исследована кинетика полимеризации и молекулярно-массовые характеристики ПВП, полученного в условиях вторичного ингибирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза ПВП, реакционную смесь, состоящую из мономера, инициатора ДАК, растворителя диоксана и ингибитора – стабильного нитроксильного радикала ТЕМПО, помещали в стеклянные ампулы. Воздух удаляли последовательным замораживанием и размораживанием в вакууме до остаточного давления 0.13 Па.

Кинетику высокотемпературной полимеризации изучали калориметрически на дифференциальном микрокалориметре ДАК-1-1А, кинетику постиндукционной низкотемпературной полимеризации – дилатометрическим методом.

E-mail: persival@sarkor.uz (Кудышкин Валентин Олегович).

Концентрацию нитроксильных радикалов определяли методом ЭПР на радиоспектрометре РЭ-1307 путем двойного интегрирования спектров по программе ESR(v 4.0).

Полимеры переосаждали в диэтиловый эфир; характеристическую вязкость измеряли в воде при 25°C. Экспериментальные данные обрабатывали в координатах уравнений Хаггинса и Крэмера. Для всех образцов сумма констант Хаггинса и Крэмера $k_X + k_K \approx 0.5$. ММ рассчитывали по уравнению $[\eta] = 3.1 \times 10^{-4} M_w^{0.61}$ [6]. Для определения ММР использовали метод графического фракционирования в седиментационном анализе [7]. Ультрацентрифугирование разбавленных растворов полимеров производили на ультрацентрифуге МОМ 3180 (Венгрия) при скорости вращения ротора 45000 об/мин при 25°C в воде. Влияние диффузии учитывали экстраполяцией седиментограмм $q_{каж}(S)kt^{-1} \longrightarrow 0$. Для устранения концентрационного эффекта интегральные кривые коэффициентов седиментации, полученные при разных концентрациях, разбивали на 20 отрезков по оси ординат. Значения S экстраполировали к нулевой концентрации и получали зависимость $q(S_0)$. Интегральное распределение по ММ находили пересчетом S_0 на ММ [7].

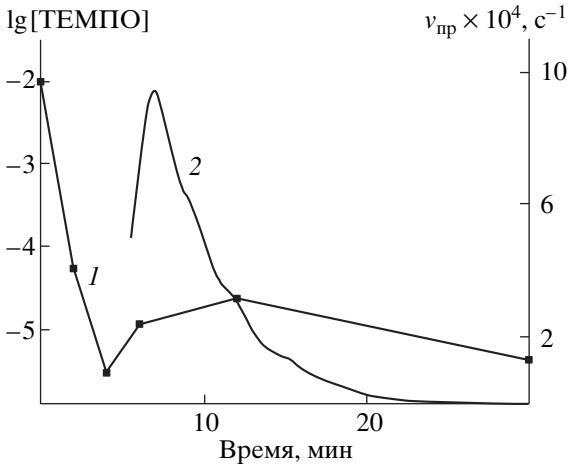


Рис. 1. Зависимость [ТЕМПО] (*1*) и приведенной скорости $v_{пр}$ полимеризации (*2*) от времени при полимеризации ВП. $[ТЕМПО]_0 = [ДАК]_0 = 1 \times \times 10^{-2}$ моль/л.

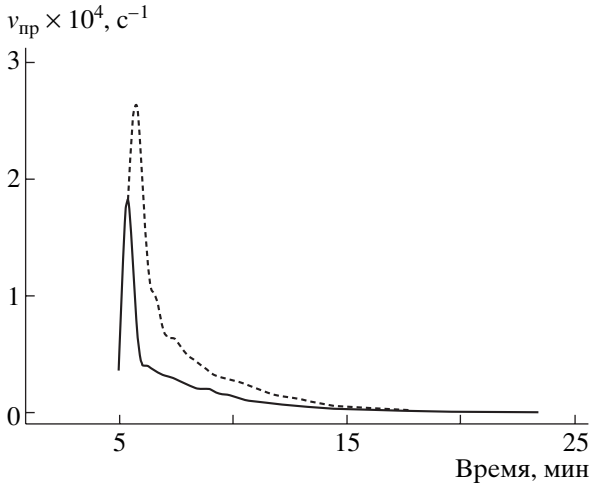


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ВП под действием системы ТЕМПО–ДАК. T = = 120°C, [ТЕМПО] = [ДАК] = 3×10^{-3} (сплошная кривая) и 1×10^{-2} моль/л (штриховая).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Высокотемпературная полимеризация

Мы исследовали возможность протекания псевдоживой полимеризации N-винилпирролидона (**ВП**) в режиме обратимого ингибирования при температуре 120°C. Можно было ожидать, что такой режим будет реализоваться при мольном соотношении ТЕМПО : ДАК = 1.2 : 1 и 120°C [4]. При указанной температуре распад инициатора происходит практически "мгновенно" (за первые 10–15 мин). Соотношение [ТЕМПО] = 1.2 [ДАК] должно обеспечивать количественный захват радикалов роста нитроксилами. Если бы реакция протекала по механизму обратимого ингибирования, то образовавшиеся при таком захвате аддукты RT реинициировали бы последующую псевдоживую постполимеризацию:

$$R\text{–}T \rightleftharpoons R^{\bullet} + T^{\bullet}$$

$$R^{\bullet} + M \longrightarrow P^{\bullet}$$

$$P^{\bullet} + T^{\bullet} \rightleftharpoons P\text{–}T,$$

где $R^{\bullet}$ – первичный радикал роста, образующийся после распада инициатора, $P^{\bullet}$ – макрорадикал, $T^{\bullet}$ – ТЕМПО.

Однако эксперимент показал, что при эквивалентном соотношении ТЕМПО : ДАК выход ПВП составляет всего 6–7% за сутки. Если понизить содержание ТЕМПО на 20%, то выход полимера увеличивается до 25%. В случае избытка ТЕМПО ([ТЕМПО] > 1.2 [ДАК]) происходит полное ингибирование полимеризации. Средневязкостная молекулярная масса полимера составляет 64×10^4 и 4.7×10^4 при соотношении ТЕМПО : ДАК = 1 : 1 и 1.2 : 1 соответственно.

С целью выяснения механизма полимеризации методом ЭПР исследовали изменение концентрации ТЕМПО по ходу реакции. Как видно из рис. 1, в начальный момент времени происходит резкое падение концентрации нитроксила, что естественно связать с высокой скоростью инициирования и расходом нитроксила на взаимодействие с первичными радикалами $R^{\bullet}$.

После того как концентрация ТЕМПО становится меньше 10^{-4} моль/л, начинается полимеризация, причем она протекает только в начальный короткий промежуток времени ~20 мин (рис. 1). Скорость полимеризации постоянно уменьшается на фоне мало меняющейся концентрации свободного нитроксила ~10^{-5} моль/л.

Такой же характер полимеризации сохраняется и при понижении абсолютной концентрации ТЕМПО и ДАК в 3 раза (рис. 2).

Выход ПВП не меняется и при разделении стадии образования первичных аддуктов и стадии полимеризации, т.е. при таком процессе, когда пред-

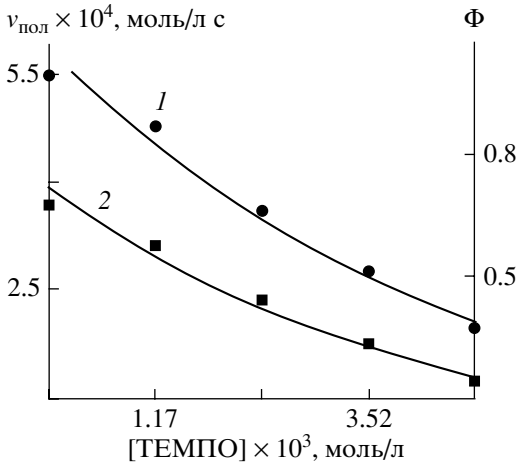


Рис. 3. Зависимость скорости постиндукционной полимеризации ВП (*1*) и коэффициента ингибирования Ф (*2*) от исходной концентрации стабильного радикала.

варительно реакционную смесь выдерживают при 90°С в течение 3 ч с целью полного распада ДАК и образования первичных аддуктов, а затем проводят основную реакцию при 120°С.

Совокупность полученных результатов однозначно свидетельствует о том, что реакция протекает не в режиме обратимого обрыва, а по классическим законам обычного ингибирования сильными ингибиторами. В случае недостатка ТЕМПО происходит радикальная полимеризация после индукционного периода, инициированная остатками ДАК, причем ее скорость быстро падает пропорционально расходу инициатора. При избытке ТЕМПО наблюдается полное подавление полимеризации, так как отсутствует реинициирование.

Причиной этого может быть необратимость реакции взаимодействия радикала R$^\bullet$ с ТЕМПО, т.е. образование прочной связи ПВП–ТЕМПО вследствие отсутствия сопряжения в концевой группе: R$^\bullet$ + T$^\bullet$ $\longrightarrow$ R–T.

Здесь можно было ожидать, что замена ТЕМПО на другой нитроксил, способный давать более лабильные аддукты, позволит преодолеть эту необратимость. Однако, как показал эксперимент, такая замена ТЕМПО на изоиндолиновый нитроксил 1,1,3,3-тетраметилизоиндолин-2-оксил-5-триметиламмонийиодид (в данном случае реакцию проводили в 50%-ном водном растворе при инициировании 4,4'-азо-*бис*-4-цианвалериановой кислотой для улучшения растворимости нитроксила и инициатора) приводит к повышению выхода ПВП всего в 2 раза.

Более вероятной причиной отсутствия "живой" полимеризации является реакция необратимого диспропорционирования между радикалом роста и ТЕМПО

$$R^\bullet + T^\bullet \longrightarrow P(=) + TH,$$

где P(=) – полимер с концевой двойной связью, а TH – гидроксиламин нитроксила [4]. Для доказательства такого предположения провели качественную реакцию на гидроксиламин – его окисление кислородом воздуха. Образец с полимеризационной смесью ВП–ДАК–ТЕМПО нагревали 20 мин, вскрывали, держали на воздухе 1.5 ч и измеряли концентрацию ТЕМПО до и после стояния на воздухе. При этом обнаружили, что после окисления количество ТЕМПО в образце увеличилось в несколько раз.

Низкотемпературная полимеризация

Известно, что необратимое диспропорционирование радикалов роста с ТЕМПО имеет высокую энергию активации [4]. Поэтому, чтобы понизить его вклад, необходимо проводить процесс при меньших температурах.

Мы исследовали полимеризацию ВП при 60°С в присутствии ТЕМПО. При этих условиях распад инициатора происходит в течение всего процесса полимеризации. Вначале наблюдается индукционный период, пропорциональный концентрации ТЕМПО. В этот момент времени все активные радикалы, образующиеся в результате распада инициатора, реагируют с ТЕМПО с образованием низкомолекулярного аддукта.

После исчерпания всего ТЕМПО начинается полимеризация. Однако скорость ее существенно ниже, чем в отсутствие стабильных радикалов в исходной смеси, и зависит от концентрации последних (рис. 3). Данный факт можно объяснить

Молекулярно-массовые характеристики ПВП, полученного до глубоких степеней превращения при 60°C ([ДАК] = 3.5×10^{-2} моль/л)

[ТЕМПО], моль/л	Выход, %	[η], дл/г	$S_0 \times 10^{13}$, с	M_w/M_n
5.7×10^{-3}	74	0.23	2.22	3.2
0	82	0.30	2.85	3.9

реакцией вторичного ингибирования за счет передачи цепи на образующийся аддукт

$$P^{\bullet} + R\text{–}T \longrightarrow R\text{–}P + T^{\bullet}$$

$$P^{\bullet} + T^{\bullet} \longrightarrow P\text{–}T$$

$$P^{\bullet} + P\text{–}T \longrightarrow P\text{–}P + T^{\bullet}$$

Непосредственно после окончания периода индукции полимеризация протекает в нестационарном режиме, скорость ее растет в течение 90–120 мин после окончания периода индукции. Затем полимеризация переходит в стационарный режим с постоянной скоростью. Можно предположить, что в стационарной области реализуется каталитический механизм вторичного ингибирования, включающий постоянную регенерацию свободного ТЕМПО по описанной выше схеме. Относительно кратковременное увеличение скорости полимеризации в нестационарный постиндукционный период может быть объяснено в предположении о каталитической неэквивалентности низко- (RT) и высокомолекулярных (PT) аддуктов в реакциях передачи цепи [3].

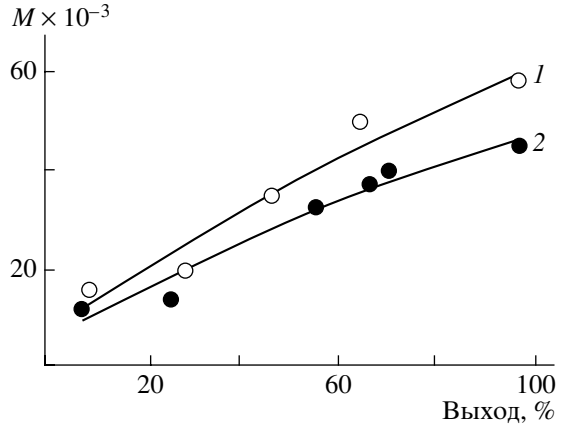


Рис. 4. Зависимость молекулярной массы ПВП от времени синтеза. [ДАК] = 3.5×10^{-2}, [ТЕМПО] = 0 (*1*) и 5.7×10^{-3} моль/л (*2*).

Процессы вторичного ингибирования могут иметь конкретное практическое приложение для регулирования ММ полимера, что весьма актуально для ПВП. До настоящего времени пути решения этой проблемы заключались в применении инициирующей системы с перекисью водорода, а также путем введения специальных регуляторов [6].

Мы определили молекулярно-массовые характеристики ПВП, синтезированного до глубоких степеней превращения в обычных условиях и в условиях вторичного ингибирования (таблица). При этом ПВП, синтезированный в условиях вторичного ингибирования, обладает более низкой ММ, чем образцы, полученные в обычных условиях. Такая разница усиливается с увеличением степени превращения (рис. 4).

Полидисперсность ПВП, полученного на глубоких конверсиях в режиме вторичного ингибирования, несколько ниже, чем у синтезированного в классических условиях. Это можно связать со следующим: рост цепей в отсутствие нитроксила происходит в нестационарных условиях гель-эффекта, что приводит к формированию широкого ММР. Напротив, в присутствии ТЕМПО полимеризация на глубоких конверсиях протекает в стационарном режиме без гель-эффекта, что должно вызывать сужение ММР. Однако узкого ММР в этих системах получить не удается вследствие нестационарности вторичного ингибирования в начале процесса.

Таким образом, при полимеризации ВП с участием ТЕМПО при 60°C протекает реакция вторичного ингибирования, которая способствует образованию ПВП с более низкой ММ и несколько меньшим параметром полидисперсности на глубоких степенях превращения по сравнению с классическими условиями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Смирнов Б.Р., Ильин А.А.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 591.
2. *Ильин А.А., Смирнов Б.Р., Голиков И.В., Могилевич М.М.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 597.
3. *Ильин А.А., Смирнов Б.Р., Рыбин Н.В., Голиков И.В., Могилевич М.М., Но В.Б.* // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 6. С. 1080.

4. *Заремский М.Ю., Голубев В.Б.* // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1689.

5. *Кудышкин В.О., Абдурахманова Т.Р., Воропаева Н.Л., Рубан И.Н., Рашидова С.Ш.* // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 6. С. 1049.

6. *Кирш Ю.Э.* Поливинилпирролидоны и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998.

7. *Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б.* Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.

Free-Radical Polymerization of N-Vinylpyrrolidone under the Conditions of Secondary Inhibition

V. O. Kudyshkin[a], S. Sh. Rashidova[a], A. V. Surdina[b], M. Yu. Zaremski[b], and V. B. Golubev[b]

[a] *Institute of Polymer Chemistry and Physics, Academy of Sciences of Uzbekistan, ul. A. Kadyri 7b, Tashkent, 700128 Uzbekistan*

[b] *Department of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

e-mail: persival@sarkor.uz

Abstract—The polymerization of N-vinylpyrrolidone has been studied in the presence of a stable radical 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy. It has been shown that at 120°C the polymerization proceeds via the irreversible inhibition mechanism, while, at 60°C, secondary inhibition occurs in the system during the postinduction period. This effect may be used for regulation of the molecular-mass characteristics of polymers.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 12, с. 2211–2214

УДК 541.64:547.874

НОВЫЕ ТРИАЗИН-ТРИАЗОЛЬНЫЕ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

© 2007 г. Г. В. Малков, В. П. Лодыгина, А. В. Шастин, Я. И. Эстрин, Э. Р. Бадамшина, Ю. М. Михайлов

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

Поступила в редакцию 11.04.2007 г.
Принята в печать 26.06.2007 г.

Новые сверхразветвленные полимеры синтезированы по реакции 1,3-диполярного полициклоприсоединения мономера типа AB_2 – 2-азидо-4,6-*бис-(*пропинилокси)-1,3,5-триазина. Полученные полимеры содержат в своей структуре сопряженные гетероароматические триазиновые и триазольные циклы и терминальные ацетиленовые группы. Продукты охарактеризованы методами ЭЖХ, спектроскопии ИК и ЯМР ^{1}H.

Получение полимеров со сложной молекулярной структурой открывает широкие перспективы для развития химии высокомолекулярных соединений. Примером таких топологически сложных макромолекул можно назвать сверхразветвленные полимеры – особый класс несшитых трехмерных полимеров, исследование которых бурно развивается в последнее время. Причина этого – их необычная топология и уникальные по сравнению с линейными и сетчатыми аналогами свойства, в частности хорошая растворимость, высокая сорбционная способность, низкая вязкость растворов и расплавов и многое другое. Кроме того, большинство сверхразветвленных полимеров характеризуется наличием в своем составе большого количества концевых функциональных групп, что делает возможной дальнейшую модификацию сверхразветвленных полимеров для придания свойств, требуемых при создании различного рода материалов на их основе. Уже в настоящее время сверхразветвленные полимеры нашли широкое практическое применение в современных областях полимерного материаловедения, техники, медицины, биологии, электроники и т.д. [1].

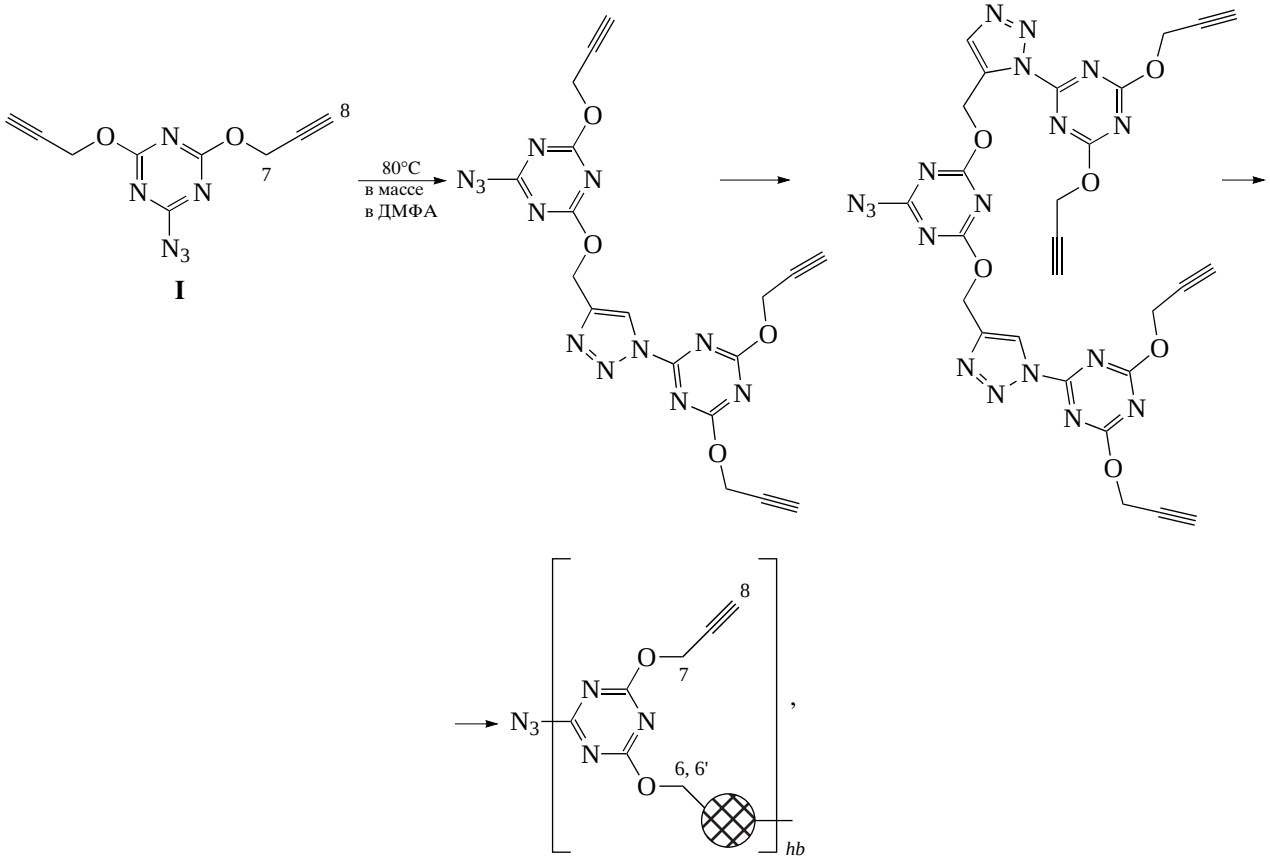
Один из способов синтеза сверхразветвленных полимеров – полиприсоединение или поликонденсация мономеров типа AB_n ($n \geq 2$), содержащих в одной молекуле группы A и B, способные взаимодействовать только друг с другом. Этот метод наиболее простой по механизму формирования каскада разветвлений по сравнению с другими способами синтеза сверхразветвленных полимеров. Важное требование к мономерам такого рода – функциональные группы не должны взаимодействовать с заметной скоростью между собой в ходе синтеза, выделения и хранения мономеров. Сложность синтеза таких соединений является основным недостатком многих известных мономеров типа AB_2, содержащих весьма реакционноспособные группы.

Хотя к настоящему времени синтезированы разнообразные сверхразветвленные полимеры [1, 2], в литературе мало внимания уделено использованию для их получения реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения, которые находят широкое применение в органической химии [3]. Особый интерес для синтеза сверхразветвленных полимеров представляют реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с участием азидных и ацетиленовых групп и образованием 1,2,3-триазольных циклов. Эти реакции известны как пример реакций “click chemistry” благодаря высоким выходу, селективности и скорости [4]. К настоящему времени реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения органических азидов к терминальным или интернальным тройным связям использованы для синтеза различных дендримеров [5–8], и лишь в работах [9, 10] описано получение азидо-

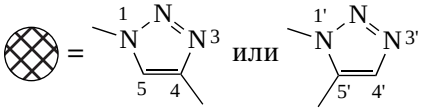
E-mail: gmalkov@icp.ac.ru (Малков Георгий Васильевич).

ацетиленовых мономеров типа AB_2 и сверхразветвленных полимеров на их основе, однако использованные мономеры не обладают достаточной стабильностью при комнатной температуре, а полученные полимеры недостаточно полно охарактеризованы.

Цель настоящей работы – синтез новых триазин-триазольных сверхразветвленных полимеров (**ТРП**) по реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения на основе мономера типа AB_2: 2-азидо-4,6-*бис*-(пропинилокси)-1,3,5-триазина (I):



I

где  .

Полученный нами кристаллический мономер ($T_{пл}$ = 41°C) хорошо растворим практически во всех полярных органических растворителях и отвечает всем перечисленным требованиям по стабильности при комнатной температуре; его строение подтверждено элементным анализом, ЯМР и ИК-спектроскопией.

Полимеризацию соединения I проводили при 80°C в растворе в ДМФА, концентрация 0.4 моль/л (ТРП-1), а также в массе (ТРП-2). В обоих случаях были получены твердые окрашенные полимеры (от светло-желтого до темно-коричневого), растворимые полностью только в апротонных полярных растворителях. Синтезированные в разных условиях продукты отличаются по своим свойствам (таблица).

Результаты анализа полученных триазин-триазольных сверхразветвленных полимеров методами спектроскопии ИК и ЯМР ^{1}H (таблица) свидетельствуют о том, что реакция в исследованных условиях протекает практически нацело – исчезает полоса поглощения, соответствующая антисимметричным колебаниям азидной группы (~2143 см$^{-1}$); при этом образуется полимер с концевыми тройными связями и со статистическим распределением 1,4- и 1,5-дизамещенных триазольных циклов. Однако в случае полимеризации в растворе протекают побочные реакции (предположительно изомеризация триазинового цикла в триазиноновый), которые влияют на свойства и топологию макромолекул.

Свойства триазин-триазольных сверхразветвленных полимеров

Соединение	Данные спектрального анализа*		ρ, г/см^3	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	[η] (ДМАА, 30°C), дл/г
	ИК, см$^{-1}$	ЯМР ^{1}H δ, м.д., *J*, Гц					
I	3296 (≡C–H); 2143, 1199 (N_3); 1555 (триазин); 1327, 1125 (C–O–CH_2)	3.66 (т, 4 H, H(7), *J* = 2.4); 5.07 (д, 2 H, H(8), *J* = 2.6)	~1.4	–	–	–	–
ТРП-1-1	3296 (≡C–H); 3150 (C–H, триазол); 1720 (C=O, триазинон); 1600, 1510 (триазол);1555 (триазин); 1327, 1125 (C–O–CH_2)	3.51–3.78 (м, 1 H, H(8)); 4.74–5.11 (м, 0.3 H, H(6) и H(7) триазинон); 5.17–5.38 (м, 1.85 H, H(7)); 5.4–5.84 (м, 0.9 H, H(6)); 6.0–6.23 (м, 0.95 H, H(6')); 7.93–8.2 (м, 0.55 H, H(4')); 9.0–9.29 (м, 0.45 H, H(5))	–	2.3	6.0	2.6	0.035
ТРП-1-2			–	9.2	28.0	3	0.05
ТРП-2	3296 (≡C–H); 3150 (C–H, триазол); 1600, 1510 (триазол); 1555 (триазин); 1327, 1125 (C–O–CH_2)	3.52–3.78 (м, 1 H, H(8)); 5.03–5.32 (м, 2 H, H(7)); 5.58–5.8 (м, 0.9 H, H(6)); 5.98–6.23 (м, 1.1 H, H(6')); 7.93–8.18 (м, 0.55 H, H(4')); 9.0–9.27 (м, 0.45 H, H(5))	~1.52	6.5	18.0	2.8	–

Примечание. Значения M_w и M_n рассчитаны по ПС-калибровке и приведены лишь для качественной характеристики ММР полученных триазин-триазольных сверхразветвленных полимеров.
* ИК-спектры сняты на приборе "Specord M-82" (таблетки с KBr), спектры ЯМР ^{1}H – на спектрометре "Bruker DPX-200" с рабочей частотой 200 МГц, растворитель ДМСО-d_6.

После полимеризации полимер ТРП-1 был разделен на две фракции экстракцией в ацетоне. На рис. 1 и в таблице представлены данные анализа методом ЭЖХ мономера I (хроматограмма *1*), ТРП-2 (хроматограмма *2*) и двух фракций ТРП-1, растворимой в ацетоне и других полярных растворителях (ТРП-1-1) (хроматограмма *3*) и растворимой только в ДМФА, ДМАА и ДМСО (ТРП-1-2) (хроматограмма *4*).

Как следует из рис. 1 и таблицы, для синтезированных полимеров наблюдается достаточно высокая ММ и широкое ММР, что присуще всем сверхразветвленным полимерам, получаемым по реакциям с участием мономеров типа AB_2 [11]. Следует отметить, что приведенные значения ММ, конечно же, не могут быть приняты за абсолютные, поскольку они получены с использованием калибровки по ПС-стандартам, которая в принципе непригодна для ЭЖХ нелинейных полимеров [12]. Рассчитанные величины ММ, по-видимому, существенно занижены по сравнению с реальными и приведены лишь для того, чтобы показать тенденцию изменения ММ в зависимости от условий синтеза триазин-триазольных сверхразветвленных полимеров.

В отличие от ТРП-2 для продуктов полимеризации в растворе ярко выражен полимодальный характер ММР, причины которого пока не ясны. Одним из возможных объяснений образования низкомолекулярных фракций при проведении полимеризации в растворе является протекание реакций внутримолекулярной циклизации с образованием циклических ди-, три-, тетрамеров и т.д. Слабая зависимость значений характеристической вязкости [η] от ММ (таблица) также служит одним из основных признаков сверхразветвленных полимеров.

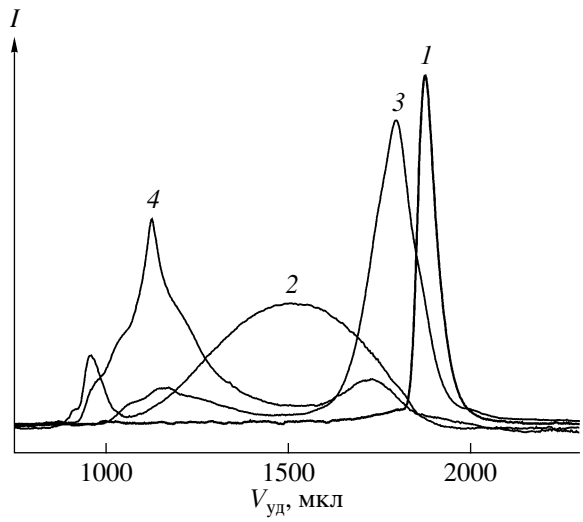


Рис. 1. Эксклюзионные хроматограммы мономера I (*1*) и сверхразветвленных полимеров, полученных на его основе при 80°C в массе (*2*) и в растворе в ДМФА (*3*, *4*). *3* – растворимая в ацетоне фракция (ТРП-1-1), *4* – не растворимая в ацетоне фракция (ТРП-1-2).

Теплота образования мономера I (670 ± ± 10 кДж/моль) и полимера ТРП-2 (440 ± ± 10 кДж/моль) определена исходя из теплоты сгорания (5100 ± 10 и 4870 ± 10 кДж/моль соответственно). Значение теплоты полимеризации, полученное по разнице теплоты образования мономера и полимера, составляет 230 ± 10 кДж/моль, что совпадает с тепловым эффектом реакции, измеренным методами ДСК и микрокалориметрии.

Таким образом, полимеризацией мономера I по реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения в мягких условиях получены и охарактеризованы новые сверхразветвленные полимеры, полностью растворимые в апротонных полярных растворителях и содержащие в основе своей структуры сопряженные гетероароматические триазиновые и триазольные циклы.

Авторы приносят благодарность Е.П. Кирпичеву за измерение теплоты сгорания и образования и Н.Ф. Суркову за помощь в проведении анализа ДСК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Королев Г.В., Бубнова М.Л.* Гиперразветвленные полимеры – новый мощный стимул дальнейшего развития области трехмерной полимеризации и революция в полимерном материаловедении. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2006.
2. *Gao C., Yan D.* // Progr. Polym. Sci. 2004. V. 29. № 3. P. 183.
3. 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry / Ed. by Padwa A. New York: Wiley, 1984.
4. *Kolb H.C., Finn M.G., Sharpless K.B.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2001. V. 40. № 11. P. 2004.
5. *Nugent A.K., Hawker C.J., Scheel A., Voit B., Pyun J., Frechet J.M.J., Feldman A.K., Wu P., Finn M.G., Fokin V.V., Sharpless K.B.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2004. V. 43. № 30. P. 3863.
6. *Van Wuytswinkel G., Verheyde B., Compernolle F., Toppet S., Dehaen W.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. 2000. V. 9. P. 1337.
7. *Fokin V.V., Sharpless K.B., Wu P., Feldman A.K.* Pat. 005046 A2 WO. 2006.
8. *Joralemon M.J., O'Reilly R.K., Matson J.B., Nugent A.K., Hawker C.J., Wooley K.L.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 13. P. 5436.
9. *Scheel A.J., Komber H., Voit B.I.* // Macromol. Chem., Rapid Commun. 2004. V. 25. № 12. P. 1175.
10. *Smet M., Metten K., Dehaen W.* // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. 2004. V. 69. № 5. P. 1097.
11. *Flory P.J.* Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1953.
12. *Lederer A., Voigt D., Causnitzer C., Voit B.* // J. Chromatogr. A. 2002. V. 976. № 1–2. P. 171.

New Hyperbranched Poly(1,2,3-triazole-1,3,5-triazines)

G. V. Malkov, V. P. Ladygina, A. V. Shastin, Ya. I. Estrin, E. R. Badamshina, and Yu. M. Mikhailov

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

e-mail: gmalkov@icp.ac.ru

Abstract—New hyperbranched polymers have been synthesized through the 1,3-dipolar polycycloaddition of the AB_2 monomer—2-azido-bis(propynyloxy)-1,3,5-triazine. The polymers contain conjugated heteroaromatic triazine and triazole cycles and terminal acetylene groups. The products have been characterized by exclusion liquid chromatography and IR and ^1H NMR studies.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 12, с. 2215–2222

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:547.995.12

МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ХИТИН-ГЛЮКАНОВОГО КОМПЛЕКСА ИЗ НАТИВНОЙ БИОМАССЫ ВЫСШИХ ГРИБОВ

© 2007 г. В. П. Ившин*, С. Д. Артамонова, Т. Н. Ившина*, Ф. Ф. Шарнина****

**Марийский государственный университет*
424000 Йошкар-Ола, пл. Ленина, 1

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

Поступила в редакцию 07.12.2006 г.
Принята в печать 26.06.2007 г.

С помощью новой упрощенной методики, использующей хозяйственное мыло в качестве детергента и мягкие реагенты, и двух общепринятых методов выделены и идентифицированы хитинсодержащие материалы из биомассы природных высших грибов вида Armillariella mellea Республики Марий Эл. Проведено сравнение их свойств со свойствами чистого хитина ракообразных. Прослежено изменение состава полупродуктов (содержание воды, минеральных, органических веществ, общего азота и *D*-глюкозамина) в процессе обработки. Продемонстрированы преимущества новой методики, позволяющей сохранять нативные свойства материала при выделении хитина. Показано, что гриб вида Armillariella mellea может быть потенциальным сырьем для получения хитина.

Хитин является основой скелетной системы, поддерживающей клеточную структуру насекомых, ракообразных, грибов, бактерий, дрожжей, диатомовых водорослей. Уникальность хитина заключается прежде всего в физиологической и биологической активности при отсутствии токсичности, способности к ионному обмену, волокно- и пленкообразованию, набуханию, селективной сорбции тяжелых металлов, радионуклидов и канцерогенных веществ из организма. Он представляет несомненный интерес для медицинской химии и является ценным сырьем для дальнейшего синтеза биологически активных веществ благодаря биосовместимости и биоразрушаемости с образованием N-ацетил-*D*-глюкозамина и *D*-глюкозамина. Кроме того, его применяют в качестве иммунностимулятора и компонента пищевых добавок. Поэтому выделение, идентификация и изучение физико-химических свойств природного полисахарида хитина – одно из приоритетных направлений исследований природных соединений.

E-mail: svetlana.artamonova@gmail.com (Артамонова Светлана Дмитриевна).

На сегодняшний день общепризнанным объектом для получения хитина и разработок новых методик выделения являются ракообразные. В то же время грибы как источник хитина обладают рядом преимуществ: высокой скоростью роста, минимальным содержанием минеральных веществ, возможностью использования отходов пищевой и целлюлозно-бумажной промышленности. А с учетом того, что хитин играет доминирующую роль в морфогенезе грибов, разработка методик выделения и изучение хитинсодержащих материалов приобретают большое значение. Молекула чистого хитина состоит из фрагментов N-ацетил-*D*-глюкозамина, соединенных между собой β-(1-4)-гликозидной связью. В клеточной стенке грибов хитин находится в виде хитин-глюканового комплекса (**ХГК**), который еще недостаточно изучен в отношении как химической структуры, так и физико-химических свойств. В общем виде строение ХГК может быть представлено формулой

$$[C_6H_7O_2(OH)_2NHCOCH_3]_n \quad [C_6H_7O_2(OH)_3]_m$$

Вопрос о характере связей хитина и глюканов в ХГК остается спорным. Согласно существующим в настоящее время данным [1, 2], ХГК – сложная система, в которой хитин связан с различными формами глюкана, причем основной цепью является хитин, а боковыми цепями – глюкан, если содержание хитина больше, и наоборот, основная цепь – глюкан, а боковые – хитин, если в составе превалирует глюкан. Не исключено также наличие в нативном комплексе свободного глюкана. Химический состав клеточной стенки грибов и соотношение между хитином и глюканом изменяются не только в зависимости от вида гриба, но и в зависимости от состава почвы, климатических условий, экологической обстановки местности, в которой данный вид произрастает, условий культивирования, что создает определенные трудности при выделении ХГК. Именно поэтому разработка методов получения хитина из высших грибов продолжает оставаться актуальной задачей.

Существующие в настоящее время методы выделения ХГК из грибов подразделяются на физико-химические и ферментативные [3], использующие неорганические реагенты достаточно высокой концентрации [4, 5] и реагенты средней концентрации совместно с синтетическими моющими средствами (стиральный порошок "Лотос") [6], а также методы, в которых применяют органические растворители и детергенты [7]. Все указанные способы выделения хитина из грибной биомассы (кроме метода [4]) разработаны для выделения ХГК из микроскопических низших грибов и обладают определенными недостатками (трудоемкость процесса, применение концентрированных реагентов, приводящих к потере нативных свойств продукта, и т.д.). Также надо отметить, что для выделения хитина из грибов многие исследователи применяют в качестве исходного сырья искусственно культивированные грибы с заранее заданными параметрами состава питательной среды для выращивания мицелия.

В настоящей работе проведено сравнение физико-химических свойств хитинсодержащих материалов, выделенных из грибов вида Armillariella mellea, произрастающих в естественных условиях на территории Республики Марий Эл, с помощью разработанной нами методики [8], использующей хозяйственное мыло в качестве детергента и мягкие реагенты, а также двух общепринятых методов [4, 7]. Прослежено изменение состава полупродуктов (содержание воды, минеральных, органических веществ, общего азота и *D*-глюкозамина) в процессе обработки. Полученные комплексы биополимеров исследованы методами гравиметрии, пиролизной газовой хроматографии, ИК-Фурье спектроскопии и дифракции рентгеновских лучей в больших углах в сравнении с хитином животного происхождения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве сырья для получения ХГК в настоящей работе использовали грибы вида Armillariella mellea ("опенок настоящий") класса Basidiomycetes, собранные в Медведевском районе Республики Марий Эл осенью 2005 г. Выбор обусловлен широким распространением этого вида гриба. Биомассу грибов высушили на воздухе в тени в хорошо проветриваемом помещении, а затем измельчили на лабораторной мельнице. Объектом исследования служили образцы ХГК, выделенные по разработанной нами [8] четырехстадийной схеме последовательной экстракции ($NaOH \longrightarrow HCl \longrightarrow H_2O_2 \longrightarrow NaOH$) и по общеизвестным классическим методикам [4, 7].

Количество основного вещества, минеральных веществ и влагосодержание образцов определяли гравиметрическим методом. Качественный анализ на белок проводили с помощью чувствительных реакций: биуретовой реакции, кипячением пробы с разбавленной уксусной кислотой в присутствии хлорида натрия и с сульфасалициловой кислотой. Для определения общего количества азота $N_{общ}$ применяли метод фотоэлектроколориметрии с использованием реактива Несслера и метод Кьельдаля. Содержание *D*-глюкозамина в гидролизате определяли фото-

Таблица 1. Характеристики ХГК гриба Armillariella mellea, выделенного по лабораторной методике [8]

ХГК	Цвет	Влажность, %	Зольность, %	$N_{общ}$, %	DGA, %	Хитин, %	N_x, %	$N_{св}$, %	Белковые вещества, %	Выход, %
Норма	Бежево-розовый	8.0<	2.0<	7.0<	>15.0		6.89<	0.3≤	2.0≤	–
Исходная биомасса	Коричневый	12.30	7.80	3.94	8.20	9.30	0.64	3.30	20.63	–
Стадия 1	»	8.0	3.50	2.31	20.10	22.80	1.57	0.74	4.63	23.50
Стадия 2	»	6.50	0.70	2.48	22.50	25.50	1.76	0.72	4.50	18.80
Стадия 3	Светло-бежевый	7.60	0.80	2.38	27.80	31.50	2.17	0.21	1.31	11.70
Стадия 4	Белый	7.50	1.10	5.51	70.40	79.80	5.50	0.01	0.43	4.50

метрическим методом по Эльсону–Моргану. Содержание хитина X (%) в ХГК рассчитывали по формуле X = DGA × 1.13 (DGA – *D*-глюкозамин, 1.13 – коэффициент пересчета DGA на хитин) и находили с помощью пиролизной газовой хроматографии. Содержание азота хитина N_x в ХГК рассчитывали по формуле $N_x = x \times 6.89/100$ (коэффициент 6.89 – содержание азота в молекуле хитина, %). Количество азота в сопутствующих веществах $N_{св}$ вычисляли по формуле $N_{св} = N_{общ} - N_x$. Количество остаточных белковых веществ $c_{бв}$ определяли по формуле $c_{бв} = N_{св} \times 6.25$ (6.25 – коэффициент пересчета на содержание белка). Элементный анализ по азоту, углероду и водороду проводили на автоматическом анализаторе "Perkin-Elmer".

Строение ХГК идентифицировали методами ИК-Фурье спектроскопии, дифракции рентгеновских лучей и пиролитической газовой хроматографии, сравнивая с хитином ракообразных. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрофотометре "VECTOR 22" фирмы "Bruker" в таблетках с KBr при 20°C. В качестве аналитических выбрали полосу 1650 $см^{-1}$, соответствующую валентным колебаниям связи C=O карбонильной группы в амидах кислот (полоса Амид I), и полосу в области 1550 $см^{-1}$, отвечающую сумме колебаний связей N–H и C–N в амидах (полоса Амид II).

Спектры ПГХ снимали на хроматографах "Кристалл 5000.2" и "Кристалл 2000М" с пиролитической ячейкой, адаптированной для исследования данных объектов. Пиролиз проводили в среде щавелевой кислоты при 600°C. Разделение вели на кварцевой капиллярной колонке ZB WAX (100% ПЭГ) размером 30 × 0.25 × 0.52. Идентификацию полимеров и количественный расчет содержания ацетамидных групп осуществляли по характеристическим пикам уксусной кислоты, ацетонитрила и ацетамида.

Рентгеновские дифрактограммы образцов получали на дифрактометре ДРОН-3М методом съемки "на просвет" в диапазоне углов 2θ = 5°–50° с использованием CuK_α-излучения, фильтрованного никелем. Образцы исследовали в виде порошков, помещенных в кювету с окошками из тонких пленок ПЭТФ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выделение ХГК из плодовых тел шляпочного гриба вида Armillariella mellea проводили посредством разработанной нами универсальной методики [8], основанной на методике Феофиловой [7] для мицелиальных грибов и модифицированной с учетом особенностей высших грибов, произрастающих в естественных условиях. Отличие данной методики от указанных выше методов [4, 7]

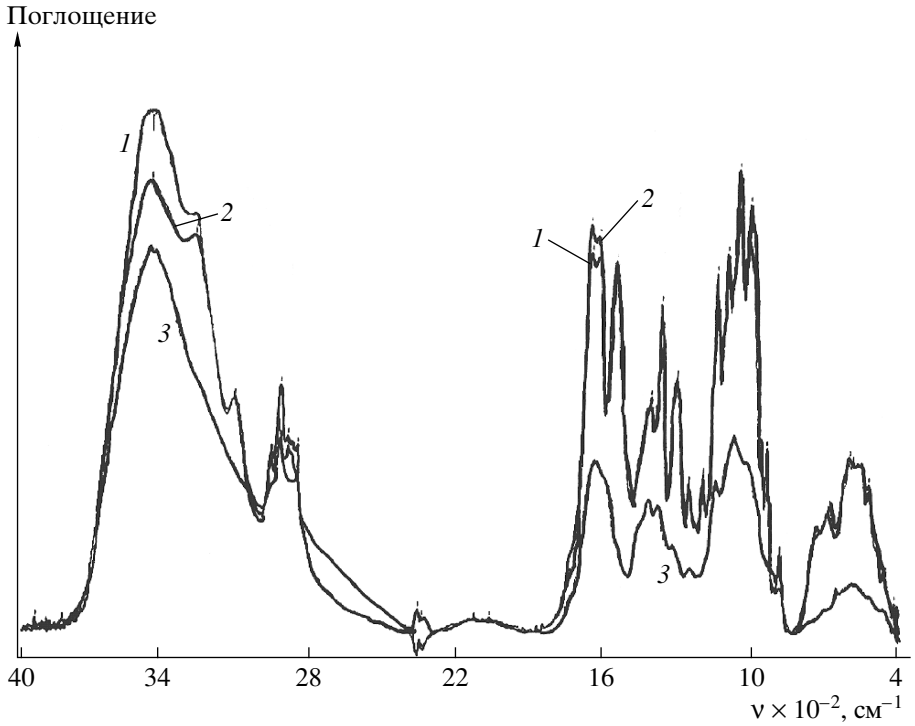


Рис. 1. ИК-спектры образцов хитина Arthropoda (*1*), ХГК Armillariella mellea, выделенного по лабораторной методике [8], (*2*) и хитозана рака (*3*).

состоит в том, что в ней используют неорганические реагенты довольно низкой концентрации (1–2%) и хозяйственное мыло в качестве детергента. Нами был получен ХГК с достаточно высоким выходом (4.5%), свойства которого сопоставимы со свойствами технического хитина ракообразных. Как видно из табл. 1, содержание хитина в ХГК резко увеличивается после четвертой стадии обработки, что связано, видимо, с протекающими на предыдущих стадиях процессами гидролиза и удаления сопутствующих веществ, которые способствуют доступу реагента к скелету ХГК. На

Таблица 2. Характеристики ХГК, полученных разными методами

Методика	Цвет	Зольность, %	$N_{общ}$, %	*C*, %	*H*, %	Хитин, %	N_x, %	$N_{хитозан}$, %	$N_{св}$, %	Хитозан, %	Глюкан, %	*K**, %	Выход, %
ХГК													
Лабораторная	Белый	1.10	5.51	44.36	6.94	80.1	5.52	0	0	0	18.8	60	4.5
Шолля	Светло-серый	2.90	6.31	43.91	6.91	66.0	4.55	1.76	0	20.3	10.8	60	2.1
Феофиловой	Коричневый	1.00	3.15			37.1	2.63	0	0.52	0	62	57	9.3
Хитин Antrhopoda													
	Бежевый	1.80	6.71	44.67	7.29	52.0	4.62	2.09	0	24	–	67	–

* Степень кристалличности.

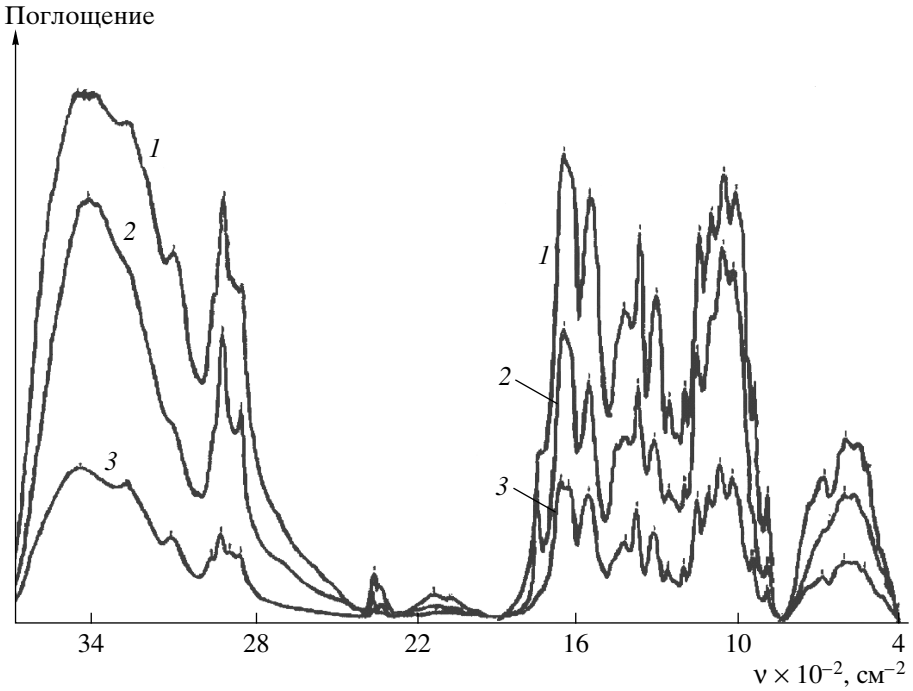


Рис. 2. ИК-спектры образцов ХГК Armillariella mellea, полученных по методикам Шолля [4] (*1*), Феофиловой [7] (*2*) и лабораторной методике [8] (*3*).

последней стадии удаляются остатки сложных трудно гидролизуемых природных соединений (протеинов, липидов, пигментов и т.д.) и растворимые в щелочах α-глюканы. Об этом свидетельствует и изменение содержания азота в системе: с повышением общего количества азота увеличивается количество азота хитина (особенно на последней стадии) и уменьшается количество азота сопутствующих белковых соединений. Существенного различия в ИК-спектрах образцов хитина Arthropoda и ХГК по основным характеристическим полосам хитиновых фрагментов не обнаружено (рис. 1).

С целью выделения ХГК из данного вида гриба была опробована разработанная Шоллем методика [4] извлечения хитина из высших грибов. Характеристики конечного продукта представлены в табл. 2. Недостатком этого метода является длительность процесса (60–80 ч). Кроме того, агрессивный характер обработки грибов приводит к значительной деструкции получаемого полимера. Несмотря на жесткие условия обработки, в образцах обнаружено повышенное содержание минеральных веществ. ИК-спектр образца (рис. 2, кривая *1*) содержит характеристические пики при 1640–1550 $см^{-1}$, указывающие на ацетилирование хитина, и новый пик при 1590 $см^{-1}$, свидетельствующий о деацетилировании получаемого продукта. На это указывают также завышенное общее количество азота и достаточно большое содержание хитозана (20.3%) в ХГК. Несомненно, что взаимодействие грибной биомассы с концентрированными реагентами при высокой температуре приводит к нарушению нативных свойств хитиновых фрагментов. Происходит деструкция полимера за счет деацетилирования и, возможно, за счет дезаминирования. Содержание ацетамидных групп относительно невысокое (66.0%), а степень ацетилирования хитин-хитозановых фрагментов достигает 76.5%. Поэтому с полной уверенностью можно утверждать, что по методике [4] мы получаем хитин-хитозан-глюкановый комплекс, а не ХГК. Нужно заметить, что после депигментации перманганатом калия резко повышается содержание минеральных веществ. Это подтверждают литературные данные [3], которые свиде-

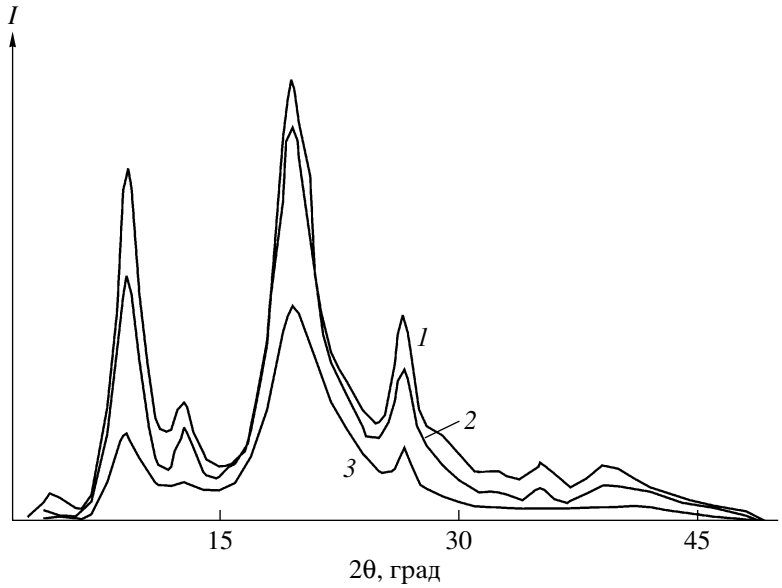


Рис. 3. Дифрактограммы образцов ХГК Armillariella mellea, полученных по методике Шолля [4] (*1*), лабораторной методике [8] (*2*) и методике Феофиловой [7] (*3*).

тельствуют о том, что ХГК является более эффективным сорбентом по отношению к ионам марганца Mn^{2+} (85%) по сравнению с хитином животного происхождения (5–10%).

При использовании методики Феофиловой [7], разработанной на основе общепринятых способов получения хитина из грибов, был получен ХГК коричневого цвета (табл. 2) с достаточно большим выходом (9.3%). Данный метод достаточно быстрый (~4 ч), однако включает обработку большим количеством спирта. Поэтому хитинсодержащий материал при сушке на воздухе быстро окисляется, приобретая темно-коричневую окраску, а слишком мягкие условия выделения не позволяют максимально полно отделить хитин от протеинов, что подтверждает положительная проба на белок. Поскольку данная методика была разработана для получения хитина из низших грибов, в ней не уделяется достаточного внимания депигментации и не учитывается высокое содержание меланина в высших грибах. В результате конечный продукт представляет собой не ХГК, а комплекс хитина с пигментами, называемый хитин-глюкан-пигментным комплексом. Характеристические пики в ИК-спектре образца имеют небольшую интенсивность, что свидетельствует о малом содержании хитина. Это обусловлено недостаточно полным удалением белков и пигментов и может приводить к завышенному содержанию $N_{общ}$ в ХГК, которое приходится на долю сопутствующих веществ и составляет 0.52%. Тем не менее, несмотря на небольшое содержание ацетамидных групп в целевом продукте (37.1%), хитин-хитозановые фрагменты максимально ацетилированы (100%) и сохраняют нативные свойства полимера. В то же время полярные органические растворители, применяемые при выделении полимера, негативно действуют на хитин, адсорбируясь на нем. Полное удаление из полимера связанных с ним водородными связями полярных органических молекул осуществимо лишь из тонких пленок в высоком вакууме и при повышенных температурах.

Сравнительные свойства конечных целевых продуктов, полученных различными методами с применением химических реагентов разной концентрации, представлены в табл. 2. Видно, что конечные продукты содержат различное количество хитина, хитозана, глюкана и минеральных веществ, причем лучшими характеристиками обладает материал, полученный по разработанной нами методике [8]. При этом наибольшее сход-

ство с хитином Arthropoda имеет образец, выделенный по жесткой методике [4]. При извлечении хитина из панциря ракообразных также применяют очень жесткие концентрированные реагенты из-за наличия в его составе достаточно большого количества белков, жиров и минеральных веществ. Видимо, при применении концентрированных кислот и щелочей идет процесс деацетилирования, на что указывают низкое количество хитина в образце (67%) и достаточно высокое содержание хитозана (24%). Определение по ГОСТу доли основного вещества (нерастворимый остаток в щелочи) в хитине указывает на высокое качество хитина краба. Но в то же время видно, что в сумме хитин и хитозан составляют 91%. Такое расхождение может быть объяснено наличием остаточных примесей в материале.

Надо отметить, что все хитинсодержащие образцы и хитин краба имеют аналогичные ИК-спектры, пирограммы и дифрактограммы (рис. 3), которые отличаются величиной относительной интенсивности, площадью и шириной пиков. Образцы ХГК, выделенные из грибов разными методами, характеризуются более низкой степенью кристалличности, чем хитин краба, для которого она составляет 67%. Сравнение показывает, что хитин, полученный в мягких условиях, имеет наименее упорядоченную структуру и большую долю аморфных областей. Хитинсодержащие материалы различаются и по степени ацетилирования хитин-хитозановых фрагментов. Полностью ацетилированы образцы, выделенные в щадящих условиях (по универсальной и мягкой методикам). Наименьшее число ацетильных групп у хитина краба. Элементный анализ указывает на повышенное содержание углерода и водорода в образцах хитина краба и ХГК, полученного в жестких условиях. И наоборот, ХГК, выделенный по универсальной методике, по содержанию этих элементов напоминает чистый хитин.

Таким образом, в работе по трем различным методикам выделены и идентифицированы образцы ХГК из гриба вида Armillariella mellea. Приведенные результаты свидетельствуют о преимуществах универсальной методики, позволяющей сохранить нативные свойства материала при выделении хитина. Использование хозяйственного мыла в качестве детергента дает возможность значительно сократить число обработок кислотами и щелочами и в достаточной степени снизить их концентрацию. Установлено, что в хитинсодержащих образцах, полученных с применением различных методик, имеются заметные различия в физико-химических свойствах. Обнаружено, что хитин Arthropoda при извлечении не только деацетилируется, но и дезаминируется. Показано, что гриб вида Armillariella mellea, произрастающий в природных условиях на территории Республики Марий Эл, может служить в качестве сырья для получения хитинсодержащего материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Siestma J.H., Wessels J.G.H.* // J. Gen. Microbiolog. 1979. V. 114. P. 95.

2. *Kollar R., Petracova E., Ashwell G., Robbins P.W., Cabit E.* // J. Biolog. Chem. 1995. V. 270. № 3. P. 1170.

3. *Феофилова Е.П.* Хитин и хитозан: получение, свойства и применение / Под ред. Скрябина К.Г., Вихоревой Г.А., Варламова В.П. М.: Наука, 2002. С. 368.

4. *Губен И.* Методы органического синтеза. М.: Госхимиздат, 1934. Т. 3.

5. *Канарская З.А.* Автореф. дис. … канд. техн. наук. Казань: Марийский гос. техн. ун-т, 2000.

6. *Котляр М.Н.* Автореф. дис. … канд. техн. наук. Казань: Марийский гос. техн. ун-т, 2001.

7. *Феофилова Е.П., Терешина В.М., Меморская А.С.* // Микробиология. 1995. Т. 64. № 1. С. 27.

8. *Алексеева И.В., Ившина Т.Н., Шарнина Ф.Ф.* // Матер. науч.-практич. конф. “Студенческая наука и XXI век”. Йошкар-Ола, 2005. С. 219.

Methods for Isolation of Chitin–Glucan Complexes from Higher Fungi Native Biomass

V. P. Ivshin[a], S. D. Artamonova[b], T. N. Ivshina[a], and F. F. Sharnina[b]

[a] *Mari State University, pl. Lenina 1, Ioshkar Ola, 424000 Russia*

[b] *Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia*

e-mail: svetlana.artamonova@gmail.com

Abstract—Chitin-containing materials have been isolated from the biomass of *Armillariella mellea* natural higher fungi (the Mari El republic) and have been identified with the use of a new simplified procedure based on a domestic detergent and soft reagents and two standard methods. The properties of the materials are compared with those of pure chitin isolated from Crustacea. Variations in the semiproduct composition (the content of water; mineral and organic substances; total nitrogen; and *D*-glucosamine) during the isolation process are monitored. The advantages of the new procedure are demonstrated; it enables one to preserve the native properties of the material in the course of chitin isolation. It has been shown that Armillariella mellea fungus may be used as a potential raw material for chitin production.