

Федеральное
агентство по об-
разованию

**Вестник
МИТХТ**

5/2006

октябрь

Научно-технический
журнал

Издается с февраля
2006 г.
Выходит один раз в
два месяца

Учредитель:
МИТХТ
им. М.В.Ломоносова

Главный редактор:
В.С. Тимофеев

Зам. главного
редактора:
А.К. Фролкова
В.В. Фомичев

Редакционная
коллегия:
Р.Р. Биглов
Д.В. Дробот
В.Ф. Корнюшко
Н.Т. Кузнецов
А.И. Мирошников
Ю.П. Мирошников
А.Н. Озерин
Л.А. Серафимов
С.М. Сухорукова
В.А. Тверской
А.Ю. Цивадзе
В.И. Швец
В.Д. Юловская

© МИТХТ им. М.В. Ломоносова

СОДЕРЖАНИЕ

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

В.А. Шершнев, С.В. Емельянов. Реокинетические исследования формирования сетчатых структур в полимерах.....	3
Н.А. Булычев, И.А. Арутюнов, К. Айзенбах, В.П. Зубов. Модификация дисперсных систем полимерами при механическом воздействии...	19
М.А. Гусева, О.Л. Грибкова, А.А. Исакова, В.Ф. Иванов, Ю.А. Федотов, В.А. Тверской. Матричный синтез полианилина в присутствии полимерной сульфокислоты.....	40
Д. А. Дрожжин, Л. Б. Кандырин, В. Н. Кулезнев, Н. Б. Урьев. Структура и физико-механические свойства гибридных композиций на основе ненасыщенной полиэфирной смолы и портландцемента.....	44
Ю.П. Иощенко, Д.А. Кондруцкий, В.Ф. Каблов. Получение и свойства полимолекулярных комплексов хитозана с биоразлагаемыми полимерами.....	49
В.Я.Киселев, С.Ю. Кукушкин, Ю.И.Лякин, И.Н. Скворцов. Кремнеорганические полимерные композиции медицинского назначения	54
Н.Н. Комова, Ю.В. Сыров, М.Д. Григорьев. Физическая природа проводимости этилен-пропиленового сополимера, наполненного хлоридом олова.....	58
А.Е. Корнев, И.М. Агаянц, В.Г. Никольский, И.А. Красоткина, Ю.А. Наумова, И.Б. Кравченко. Резины, содержащие тонкодисперсные эластичные наполнители.....	63
А.Н. Матвиенко, Ю.П. Мирошников. Измерение межфазного натяжения в расплавах смесей полимеров.....	68
Л.А. Меледина, Е.В.Сахарова, К.Л. Кандырин, Е.Э. Потапов. Исследование взаимодействия компонентов в комбинированных протаторах адгезии резины к латунированному металлокорду.....	74
ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ	
Н.В. Иванова, С.И. Свиридов, А.Е. Степанов. Синтез 2-(1,2,4-триазол-3-ил)бензимидазольной библиотеки.....	78
В.С. Кублицкий, А.Е.Степанов, В.М. Трухан. Использование купратных реагентов на основе хлорида меди (I) для синтеза транс-3-замещенных циклических α -аминокислот.....	82
ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	
Ю.Г. Аляев, Ю.А. Ефимова, Г.М. Кузьмичева, И.Ю. Ловчиновский, А.С. Ольшанская, Е.В.Философова, Л.М. Рапопорт, В.И. Руденко. Методы исследования мочевых камней.....	86
Abstract.....	99

Review MITHT

5/2006

Редакция:
И.М. Агаянц
Ю.А. Наумова
Л.Г. Семерня

Адрес редакции:
119571, г. Москва,
пр. Вернадского, 86,
к. Л-119
телефон: (495) 936-82-88

Подписано в печать
17.10.2006г. Формат
60x90/8. Бумага писчая.
Гарнитура Times.
Печать ризограф.
Уч. изд. листов 4,4.
Заказ № 492.
Тираж 500 экз.

CONTENTS

SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERIC COMPOSITES

- V.A. Shershnev, S.V. Emeljanov. Rheokinetic investigations of polymer networks formation..... 3
- N. Bulychev, I. Arutunov, C. Eisenbach, V. Zubov. Modification of dispersed systems by polymers under mechanical treatment..... 19
- M.A.Guseva, O.L.Gribkova, A.A.Isakova, V.F.Ivanov, Yu.A.Fedotov V.A.Tverskoy. Template synthesis of polyaniline in presence of polymeric sulfoacid..... 40
- D. A. Drozhzhin, L. B. Kandyrin, V. N. Kuleznev, N. B. Uriev. Structure and physico-mechanical properties of hybrid compositions based on unsaturated polyester resin and portlandcement... 44
- V.F.Kablov, Y.P. Ioshchenko, D.A. Kondrutskiy. Production of the multimolecular complexes between chitosan and biodegradable polymers and study of their properties..... 49
- V.Y.Kiselev, S.J.Kukushkin, J.I.Lyakin, I.N.Skvorcov. The application of silicon-based polymers in children stomatology 54
- N.N.Komova, Yu.V.Sirov, M.D.Grigoriev. Physical character conductivity of system, including ethylene-propylene copolymer and SnCl₂..... 58
- A.E. Kornev, I.M. Agayants, V.G.Nikolskii, I.A. Krasotkina, J.A.Naumova, I.B. Kravchenko. The rubbers containing fine elastic fillers..... 63
- A.N. Matvienko, Yu.P. Miroshnikov. Measurement of interfacial tension in melts of polymer blends..... 68
- L.A.Meledina, E.V. Sakharova, K.L. Kandyrin, E.E. Potapov. The study of the components' interactions in the combined brass-to-rubber adhesion promotors..... 74

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICAL PRODUCTS AND BIOLOGICALLY-ACTIVE SUBSTANCES

- N.V. Ivanova, S.I. Sviridov, A.E. Stepanov. Synthesis of substituted 2-(1,2,4-triazol-3-yl)benzimidazoles..... 78
- V. S. Kublitskii, A.E. Stepanov, V. M. Trukhan. The use of copper reagents on the base of copper (I) chloride for the synthesis of *trans*-3-substituted cyclic α -amino acids..... 82

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

- Yu.Alyayev, Yu. Efimova, G.Kuz'micheva, E.Filosofova, L.Rapoport, V.Rudenko. Experimental study of urinary stones 86
- Abstract..... 99

В.А. Шершнев,
С.В. Емельянов

РЕОКИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ СЕТЧАТЫХ СТРУКТУР В ПОЛИМЕРАХ

УДК: 678.01

*Р*ассмотрены методы изучения процесса образования сетчатых структур в различных полимерах и олигомерах. Показана возможность применения реокинетического подхода для оценки процесса формирования химической сетки в бинарных смесях полимеров, различающихся полярностью, реакционной способностью и механизмом сшивания. Реокинетический метод представляет собой новый подход к составлению режимов вулканизации эластомеров и оптимизации структуры и свойств материалов на их основе.

Введение

Одной из важнейших задач в области полимеров и полимерного материаловедения является создание композиций с новыми улучшенными свойствами на основе смесей промышленно производимых полимеров. Объединение в одном материале двух и более полимеров позволяет получить новый комплекс свойств, который частично включает в себя свойства смешиваемых компонентов, но, главное, позволяет реализовывать новые качества материала как единого целого. Для эластомерных композиций решающее значение имеет процесс формирования в них сетчатых структур, включающий создание сетки поперечных химических связей в каждом из компонентов смеси и между ними. Как правило, в обычных температурных условиях большинство эластомеров в бинарных смесях несовместимы друг с другом. Поэтому процесс их сшивания (вулканизация и совулканизация) призван фиксировать задаваемую фазовую структуру для достижения прогнозируемого комплекса свойств. По указанным причинам изучение процесса сшивания смесей эластомеров является ключевой проблемой в решении поставленных задач.

Получение эластомерных композиций на основе, главным образом, бинарных смесей эластомеров представляет собой многоплановую задачу, связанную с про-

блемами реологии полимеров, химии процессов переработки и особенно главного из них – сшивания макромолекул смешиваемых полимеров. Последняя задача распадается на ряд подзадач: определение механизма и кинетики сшивания (вулканизации) индивидуальных эластомеров, определение аналогичных параметров брутто-процесса вулканизации композиции, определение вклада кинетических параметров процесса сшивания индивидуальных эластомеров в формирование общей структуры сетки совулканизата. Очень важным параметром этих процессов, особенно для смесей эластомеров, является время до начала химического сшивания (индукционный период) и скорость в главном периоде формирования пространственной сетки. В течение индукционного периода существенно изменяется морфология смеси эластомеров, которая затем фиксируется сеткой химических поперечных связей и определяет, таким образом, структуру получаемого композита. Поэтому исследование реологических характеристик композиции в индукционном периоде вулканизации представляет важную задачу в общем комплексе проблем совулканизации. В дальнейшем процессе сшивания резко возрастает модуль сдвига композиции вплоть до его предельной величины, определяемой числом сшивков в каждой из фаз и композиции в целом. При этом формируются основные свойства материала. Механические свойства композита в ряде случаев могут превысить свойства индивидуальных эластомеров, сшиваемых в аналогичных условиях, т.е. проявляется эффект синергизма [1-4].

Плодотворность применения реокинетических методов исследования формирования полимерных сеток показана, главным образом, на примерах отверждения реакционно-способных олигомеров [5-15]. Реже этот подход использован при изучении формирования химических сеток в высокомолекулярных эластомеров [16-18].

При формировании пространственно сшитой структуры реакционная масса проходит через различные физические и релаксационные состояния, характерные для полимерных систем – от вязкотекучего до высокоэластического или даже стеклообразного. Момент перехода из вязкотекучего в высокоэластическое состояние соответствует гелю-точке, которая фиксирует появление конечной величины релаксационного модуля. В литературе представлены подобные данные для индивидуальных полимеров [11–13].

Термин «гель» с начала XX века, начиная с работ Ллойда, который определил гель как коллоидное состояние системы, претерпел изменения. Далее в 1949 году Германс назвал гелем когерентную систему, состоящую из двух компонентов, которые обладают свойствами, характерными для твёрдого состояния; один является дисперсной фазой, второй – по всему объёму непрерывная среда. Ферри «гелем» предложил считать состояние системы, при котором утрачивается способность к течению. Крамер (1993) дал феноменологическое определение термина «гель». Во-первых, гель – это материал в твёрдом или жидком состоянии, состоящий из двух или более компонентов, один из которых жидкость, представленный в значительном количестве. Твёрдообразный гель характеризуется наличием равновесного модуля, а также тем, что значения модуля потерь ($G''(\omega)$) меньше значений модуля накопления (упругости) ($G'(\omega)$) в области плато [15]. Однако справедливость данного определения относительна и зависит от условий испытаний. Один и тот же материал при разной интенсивности воздействия, вследствие релаксационных процессов, проявляет различные свойства. Например, система водный раствор поливинилового спирта/борат при малых частотах деформирования проявляет свойства геля (соответственно последнему определению). К гелеобразным композициям можно отнести также растворы блоксополимеров в интервале температур до температуры стеклования компонента, обладающего наибольшим значением T_c .

Как видно из приведённых примеров, композиции имеют одну общую особенность. Во всех системах имеется сетчатая структура. В зависимости от природы сетки Флори классифицировал их следующим образом:

- 1) ламелярная структура;
- 2) ковалентные полимерные сетки;
- 3) сетки формируются вследствие физической агрегации;
- 4) частично ориентированные структуры.

Первую категорию составляют материалы, образование сетчатых структур в которых объясняется электростатическими и (или) Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями. Примером таких систем могут служить фосфолипиды. Ко второму типу гелей относят хорошо известные химические сетки, возникающие в результате образования поперечных связей при вулканизации высокомолекулярных полимеров или в процессах полимеризации или поликонденсации [15]. Термообратимые гели относятся, главным образом, к третьему типу. Большинство полимерных и биополимерных гелей [16] термообратимы, а поперечные связи возникают в результате физических взаимодействий (кристаллизация, образование комплексов). Четвёртый класс гелей включает соединения, структура которых характеризуется геометрической анизотропией, например, глобулярный и фибриллярный протеиновый гель.

Исследованию свойств композиций, находящихся в гелеобразном состоянии посвящено много работ. Основная часть их направлена на определение геля-точки в исследуемых системах [16–54]. В литературе изложены различные подходы и методы решения этой задачи.

Один из способов определения геля-точки заключается в том, что раствор с низкой концентрацией вещества помещают в ротационный вискозиметр, и, изменяя температуру (повышая или понижая), наблюдают за изменениями, происходящими в системе [17]. Гель-точку (температура, при которой гель начинает плавиться или растворяться) в данном случае определяют как момент, когда материал начинает или перестаёт течь. В случае высококонцентрированных растворов используют метод вдавливания шарика в образец [17–18]. Как

и в предыдущем случае, изменяют температуру. Гель-точке соответствует температура, при которой шарик малого диаметра, расположенный на поверхности геля, начнёт проникать в плавящийся образец. Однако, следует учитывать, что для геля с относительно большим количеством узлов использование данной методики может сопровождаться деструкцией образца. Это связано с тем, что с увеличением густоты сетки (физической) температура плавления образца может превысить температуру, при которой наблюдается разрушение макромолекул.

Для исследования систем с большим числом связей существуют другие (неразрушающие) методы. К таким способам исследования относится метод определения гель-точки по зависимости равновесного модуля накопления (упругости) (G') при некоторой частоте как функции времени при некоторой температуре или как функции температуры, когда в системе есть сетка. Момент времени или температура, когда появляется возможность фиксировать значения модуля, является в данном случае временем или температурой гелеобразования, соответственно. Существует и другой метод определения гель-точки. В этом случае рассматривают температурную или временную зависимость точки пересечения модулей упругости ($G'(\omega)$) и потерь ($G''(\omega)$) (ω - частота деформирования) [19-24]. Этот метод впервые был использован для определения гель-точки и максимальной температуры гелеобразования раствора желатина.

Ещё одним динамическим методом исследования является метод, предложенный Винтером и Чамбон [6]. Они экспериментально показали, что механическое поведение химически сшитых систем в гель-точке можно описать следующим образом:

$$G(t) = S * t^{-n} \quad (1)$$

Напряжение S и релаксационная экспонента n характеризуют критический гель. Термин «критический гель» используется для описания состояния системы при переходе от линейных к сшитым структурам в процессе вулканизации. Показатель степени меньше 0.5 в случае композиций с достаточно плотной сеткой химических свя-

зей; n равен 0.5 для сшитых композиций и больше 0.5 для несшитых.

В соответствии с теорией линейной вязкоупругости полимеров динамические модули записываются следующим образом:

$$G'(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(t) * \sin(\omega * t) dt \quad (2)$$

$$G''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(t) * \cos(\omega * t) dt \quad (3)$$

Подставляя формулу (1) в (2) и (3) получается следующее:

$$G'(\omega) = \frac{S * \pi * \omega^n}{2 * \Gamma(n) * \sin(\frac{1}{2} \pi n)} \quad (4)$$

$$G''(\omega) = \frac{S * \pi * \omega^n}{2 * \Gamma(n) * \cos(\frac{1}{2} \pi n)} \quad (5)$$

$$\frac{G''}{G'} = \operatorname{tg}(\delta) = \operatorname{tg}(\frac{1}{2} \pi n) \quad (6)$$

где $\Gamma(n)$ – гамма функция.

Релаксационную экспоненту можно записать в виде:

$$n = \frac{2}{\pi} * \operatorname{arctg}\left(\frac{G''}{G'}\right) \quad (7)$$

Данный подход в исследовании свойств гелей универсален, так как его можно использовать как в случае систем с физическими связями, так и для композиций с химическими узлами.

Как видно величина модулей зависит от густоты сетки. Поэтому предложен метод для определения момента появления геля в материале, исходя из взаимосвязи между плотностью сшивки и модулем сдвига.

Сетки, полученные в результате образования сетчатых структур в высокомолекулярных полимерах, в основном неидеальны. Поэтому не все участки макромолекул вносят вклад в величину модуля упругости композиции. До начала процесса сшивания в полимере отсутствует сетка. Макромолекулы составляют золь-фракцию (w_s). В результате процессов сшивания возникают участки макромолекул, являющиеся «свободными концами» (w_f); отрезки между узлами сетки образуют «идеальную сетку» (w_m) и вносят вклад в величину модуля эластичности. Закономерности образования

сетчатых структур хорошо описываются теорией гелеобразования Флори-Стокмайера [14]. В ней сшивание рассматривается как поперечное соединение полимерных цепей или как их рост и разветвление с возникновением на определённой стадии реакции бесконечной пространственной сетки (геля), содержащей несвязанные с ней цепи (золь). Теория гелеобразования базируется на следующих положениях: реакционная способность всех функциональных групп одинакова и не зависит от глубины протекания реакции, отсутствует внутримолекулярная циклизация, реакция протекает в гомогенной среде. Для описания процесса вулканизации было введено понятие индекса сшивания (γ). Взаимосвязь между γ и золь-фракцией при образовании сеток в монодисперсных полимерах с тетрафункциональными узлами записывается следующим образом:

$$\bar{\gamma} = \frac{-\ln w_s}{1 - w_s} \quad (8)$$

Исходя из этого выражения соотношение между равновесным модулем сдвига и долей золь-фракции можно записать следующим образом:

$$G_e = \frac{2 * c * R * T}{\bar{M}_m} * \left[A * (1 - w_s^{0,5 * f}) * \frac{f - 2}{f} - \frac{1 - w_s}{B} \right] * \frac{-\alpha}{\ln(1 - \alpha)} \quad (14)$$

$$A = \frac{\alpha - 2 + \sqrt{\alpha^2 + \frac{4 * (1 - \alpha)}{w_s}}}{2 * z * (1 - \alpha)} \quad (15)$$

$$z = 1 - w_s^{0,5 * f - 1} \quad (17)$$

Таким образом, если известны среднечисленная и среднемассовая молекулярные массы, можно рассчитать параметр α , и далее, определив независимыми методами значения G_e и f , используя равенство (12) можно найти долю золь-фракции в системе. Кроме этого можно рассчитать средний индекс сшивания во всей системе (γ_w) и отдельно в сетчатой фракции (γ''_n).

$$\bar{\gamma}_w = A * (2 - \alpha) \quad (18)$$

$$\gamma''_n = \frac{A * B * z}{1 - w_s} \quad (19)$$

$$G_e = \frac{c * R * T}{M} * [\bar{\gamma} * (1 - w_s^2) - 2] * (1 - w) = \frac{c * R * T}{M} * [-(1 + w_s) * \ln w_s - 2 * (1 - w_s)] \quad (9)$$

Поскольку, реальные системы полидисперсны и при вулканизации возникают узлы разной функциональности, исходная модель потребовала уточнений. В связи с этим, рядом авторов были предложены подходы к расчёту параметров сетки для полидисперсных полимеров. Молекулярно-массовое распределение большинства полимеров описывается распределением Флори:

$$w(M)dM = \frac{\lambda}{\alpha} * (e^{\lambda * M} - e^{\mu * M})dM \quad (10)$$

где

$$\lambda = \frac{1}{M_n} * \frac{-\alpha}{\ln(1 - \alpha)} \quad (11)$$

$$\mu = \frac{\lambda}{1 - \alpha} \quad (12)$$

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{(\alpha - 2) * \ln(1 - \alpha)}{\alpha} \quad (13)$$

Отношение между G_e , w_s , f и α имеет вид:

$$B = \frac{\frac{A * z}{1 + A * z} - \frac{A * z * (1 - \alpha)^2}{1 + A * z * (1 - \alpha)}}{\ln \frac{1 + A * z}{1 + A * z * (1 - \alpha)}} \quad (16)$$

Представленная модель гелеобразования позволяет записать условие, при котором следует ожидать появления гелеточек:

$$\lim_{w_s \rightarrow 1} \bar{\gamma}_w = \bar{\gamma}_{w.g.} = \frac{2}{f - 2} \quad (20)$$

Таким образом, модифицированная модель Флори-Стокмайера хорошо описывает изменения, происходящие в системе в процессе формирования сетчатых структур.

Поскольку при сшивании эластомеров наблюдается сильное изменение всего комплекса реологических свойств, то для

изучения закономерностей вулканизации может быть использован реокинетический метод, устанавливающий зависимость между кинетикой и изменением реологических свойств системы.

Наиболее распространённым и практически более эффективным является феноменологический подход, основанный на наблюдении во времени того или иного интегрального параметра, отражающего совокупность химических превращений, происходящих при структурировании реакционноспособных олигомеров [10-13].

Способ оценки степени превращения основан на измерении физической характеристики вещества, зависящей от степени превращения, например, вязкости, модуля упругости, твёрдости и т.д. Для описания процессов сшивания эластомеров реокинетическим методом устанавливается зависимость между степенью превращения и временем протекания реакции t на основании изменения реологических свойств системы; при этом используют две основные группы экспериментов: вискозиметрические измерения и динамический анализ.

В общем случае изменения реологических свойств в процессе отверждения можно представить в виде схемы (рис. 1). Специфика отверждения наглядно отражается в наличии особого состояния – начало гелеобразования в момент времени t^* , разделяющей весь процесс отверждения на две стадии. Первая стадия завершается (хотя частицы микрогеля могут образоваться до t^*) формированием единой сетчатой структуры, охватывающей весь объём отверждаемого материала. Эту стадию можно назвать индукционным периодом сшивания, а вторую – отверждением после точки гелеобразования. В области вязкотекучего состояния до точки гелеобразования ($t < t^*$) наиболее информативным и легко определяемым параметром является вязкость при сдвиговом течении η , тогда как после гел-токи, в области высокоэластичности или стеклообразного состояния реакционной системы, основными характеристиками служат компоненты динамического модуля – модуль накопления (упругости) G' , модуль потерь G'' и тангенс угла механических потерь $\tan \delta$. Совокупность этих вели-

чин, характеризующих изменение реологических свойств реакционных систем, представляет собой полную реокинетическую картину процесса отверждения.

В представленной выше статистической теории гелеобразования, развитой Флори, гел-точка характеризуется появлением в системе макромолекулы бесконечно большой молекулярной массы $M_w \rightarrow \infty$. Естественно, что этому условию отвечает обращение вязкости в бесконечность.

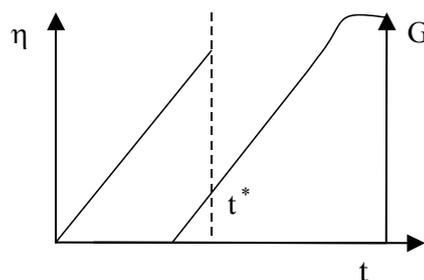


Рис. 1 Схема изменения реологических характеристик в процессе отверждения.

Из этих общих положений вытекает возможность экспериментального определения точки гелеобразования, как момента потери реакционной системой текучести. При использовании ротационных вискозиметров в этой области происходит отрыв отверждаемой композиции от поверхности рабочего узла прибора. Как правило, получение полной кривой изменения вязкости в процессе гелеобразования возможно при изменении скорости сдвига в пределах нескольких десятичных порядков, а определение достижения гел-точки проводится при минимальной скорости сдвига. Строго говоря, для наиболее точного определения t^* вискозиметрическим методом необходимо проводить эксперимент при нескольких скоростях сдвига с последующей экстраполяцией к нулевому значению.

Вискозиметрия является одним из наиболее распространённых методов исследования начальных стадий процесса структурирования, дающим информацию, важную для технологических приложений. В настоящее время накоплен богатый экспериментальный материал, касающийся закономерностей изменения вязкости на начальных этапах формирования сетчатых структур. Часто для описания кинетики из-

менения вязкости в процессе гелеобразования
предлагаются эмпирические формулы [5]:

$$\eta = \eta_0 * \exp(\theta * t) \quad (21)$$

где η_0 – начальное значение вязкости реакционной системы, θ – константа, количественно характеризующая скорость изменения вязкости.

Формулы такого типа используют, как правило, для сугубо практических целей, поскольку для решения прикладных задач они позволяют с достаточной точностью предсказать значения вязкости реакционных систем при изменении температуры или состава смеси. Недостаток указанных формул связан с тем, что они не отражают существования гель-точки как момента, при котором $\eta \rightarrow \infty$, поскольку, согласно формуле, при любом моменте времени t вязкость ограничена. Это обстоятельство носит в известной мере формальный характер, т.к. за гель-точку можно принять некоторый уровень значения вязкости, например, $\eta = 10^3$ или 10^4 Па*с, и тогда t^* – время, за которое достигается этот уровень. Известны также попытки связать характер временной зависимости в процессе отверждения с кинетикой реакции. Так, при отверждении диглицидилового эфира бисфенола А триэтаноломином [25] кривую нарастания вязкости $\eta(t)$ аппроксимировали двумя линейными участками. Появление точки перегиба авторы связали с образованием сетки зацеплений, а линейность зависимости $\eta(t)$ на первом участке объяснили тем, что реакция отверждения описывается кинетическим уравнением нулевого порядка.

Другой возможностью определения гель-точки является использование динамических механических методов. Большинство авторов, проводя анализ изменения соответствующих характеристик реакционных систем, предлагают считать критерием начала гелеобразования характерное время процесса, при котором $\text{tg } \delta$ или модуль потерь G'' проходят через максимум. Существует мнение, что точка пересечения кривых изменения модулей накопления и потерь, т.е. момент времени, когда $\text{tg } \delta = 1$, также может рассматриваться как момент достижения гель-точки. Однако эксперименты, проведенные на разных реакционных системах показали, что услови-

ям гелеобразования точка пересечения модулей упругости и потерь отвечает только при определенном законе релаксационного поведения материала, и совпадение момента равенства с гель-точкой является частным случаем.

Исследования, проведенные Винтером [12], показали, что при определении времени начала гелеобразования корректнее было бы использовать зависимость тангенса угла механических потерь ($\text{tg } \delta = G''/G'$) от частоты деформирования (ω). При анализе полученных зависимостей было установлено время, при котором $\text{tg } \delta$ переставал зависеть от ω .

Подобное изменение $\text{tg } \delta$ наблюдали для всех исследованных систем [6,7,12]. Причём, значение тангенса угла потерь не всегда было равно 1, как показано на рис. 2. При изучении процесса образования сетки в композициях на основе функциональных олигомеров оно отличалось от единицы, что авторы работы связали с нестехиометричностью процесса. В случае проведения реакции в стехиометричном режиме $\text{tg } \delta = 1$ в момент времени, когда $\text{tg } \delta \neq f(\omega)$

Исследуя поведение системы при формировании сетки динамическими методами, а также методом равновесного растворения (набухания) было показано, что условие независимости тангенса угла механических потерь от частоты можно считать критерием начала гелеобразования.

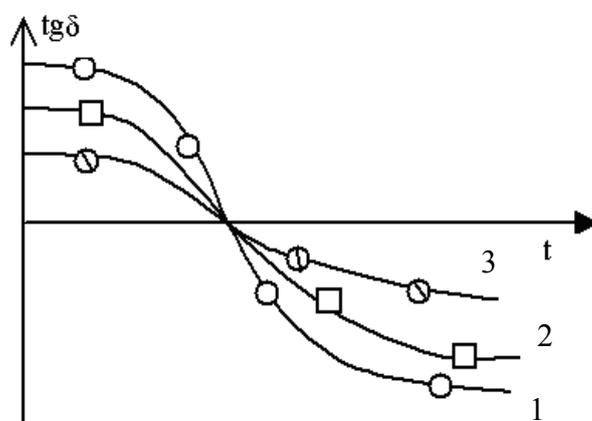


Рис. 2. Зависимость тангенса механических потерь от продолжительности формирования сетчатых структур при разных частотах.

1 – ω_1 , 2 – ω_2 , 3 – ω_3 . $\omega_1 < \omega_2 < \omega_3$.

По всей вероятности, наиболее общим подходом в определении начала гелеобразования с помощью реологических методов может являться сопоставление данных вискозиметрии и динамических исследований. Необходимо отметить, что условием гель-точки считают как достижение максимального значения как тангенса угла потерь, так и модуля потерь. Однако положение экстремумов во времени всегда несколько не совпадают, что связано с определённым характером релаксационного поведения вязкоупругих тел.

При изучении вулканизации полиизопрена [27, 28] времена достижения максимума на зависимости $\text{tg } \delta = f(t)$ и момента отрыва образца от поверхности рабочего узла, вследствие достижения больших значений вязкости, совпадали. В тоже время возможно расхождение между положением максимума G'' и обращением вязкости в бесконечность, как это наблюдалось при структурировании кремнийорганических каучуков [29, 30]. Различие между этими двумя точками достигло 7 % конверсии, что дало основание для предположения о невозможности идентификации гель-точки с помощью динамических измерений. Вероятно, такой вывод является не совсем обоснованным, а наблюдаемое расхождение на примере конкретной системы может быть связан с особенностями структурирования данного материала и недооценкой влияния интенсивности деформирования при определении начала гелеобразования вискозиметрическим методом.

В последнее время широкое распространение получили и другие методы исследования процессов формирования химической сетки. В частности: УФ- [33-35] и ИК (с Фурье-преобразованием)-спектроскопия [36, 37], ультразвуковая спектроскопия [38], дифференциальная сканирующая калориметрия [39-42], изучение диэлектрических свойств [37, 44]. Довольно часто при исследовании одной системы указанные методы комбинируют. Но наиболее распространёнными методами остаются реологические.

Расширился также и круг исследуемых систем. В настоящее время, наряду с изучением кинетики формирования сетчатых

структур в композициях на основе реакционноспособных олигомеров или при гелеобразовании в белковых системах [23, 45, 46], реологический подход применяют при исследовании химических сеток в каучуках [27, 28, 47-49]. Данные по реологическим характеристикам смесей олигомеров представлены [29, 30, 39-44, 50-53].

Реокинетические исследования вулканизации смесей каучуков при периодическом малоамплитудном деформировании

Метод периодического малоамплитудного деформирования хорошо обоснован и применяется во многих исследованиях для определения времени начала сшивания линейных полимеров или начала образования сеток при синтезе полимеров из олигомеров [11, 12]. При этом следят за изменением во времени модулей накопления G' и потерь G'' . Наиболее часто этот подход используют при синтезе сетчатых полимеров из олигомеров, когда конечный продукт находится в стеклообразном состоянии. Гораздо меньше имеется сведений о его применимости в случае сшивания каучуков. Для последних непрерывное изменение вязкоупругих характеристик может быть, очевидно, использовано и для дальнейшего слежения за процессами вулканизации вплоть до его завершения, когда G' и G'' достигают конечных значений. Вместе с тем остаётся практически открытым вопрос о том, в какой мере измерение модулей и такого параметра, как тангенс угла механических потерь $\text{tg } \delta = G''/G'$, может быть использованы для исследования формирования сеток в смесях каучуков.

Для ответа на этот вопрос были изучены [48, 49] зависимости G' и G'' от времени вулканизации (t) при частотах деформирования $\omega = 0.40 - 6.30 \text{ с}^{-1}$ и 140°C для полиизопрена (СКИ), полибутадиенов разной микроструктуры и ряда смесей СКИ с полибутадиеном, содержащим 78% 1,2-звеньев (ПБ-78-л) (рис. 3), цис-1,4-полибутадиеном (СКД) и полиизобутиленом (ПИБ). СКИ, ПБ-78-л и СКД вулканизовали с помощью серы. Из-за отсутствия двойных связей ПИБ не мог быть завулканизован [54], и образование пространственной сетки в смесях с СКИ происходило за счёт сшивания последнего.

Если о завершении процесса вулканизации (t_B) судили по временам достижения постоянных значений по зависимости $G'(t)$, то для нахождения времени начала формирования трёхмерной сетки, времени начала гелеобразования (t_r), использовали подход, развитый в работах Винтера с сопр. [12].

Как следует из рис.4, зависимости $G'(t)$ и $G''(t)$ для всех изученных систем, за исключением смеси СКИ/ПИБ 40/60 имеют общий вид. Это S-образные кривые, и со временем $\lg G'$ и $\lg G''$ достигают постоян-

ных значений $G'_{пл}$ и $G''_{пл}$ из-за завершения процесса вулканизации при времени $t = t_{пл}$, отвечающему появлению плато, которое более четко проявляется в случае кривых $G'(t)$. На начальном этапе вулканизации при всех использованных частотах $G'' > G'$, что обусловлено нахождением в этом случае всех каучуков и их смесей в вязко-текучем состоянии. Однако затем кривые $G'(t)$ и $G''(t)$ пересекаются и на заключительном этапе процесса $G''(t) < G'(t)$.

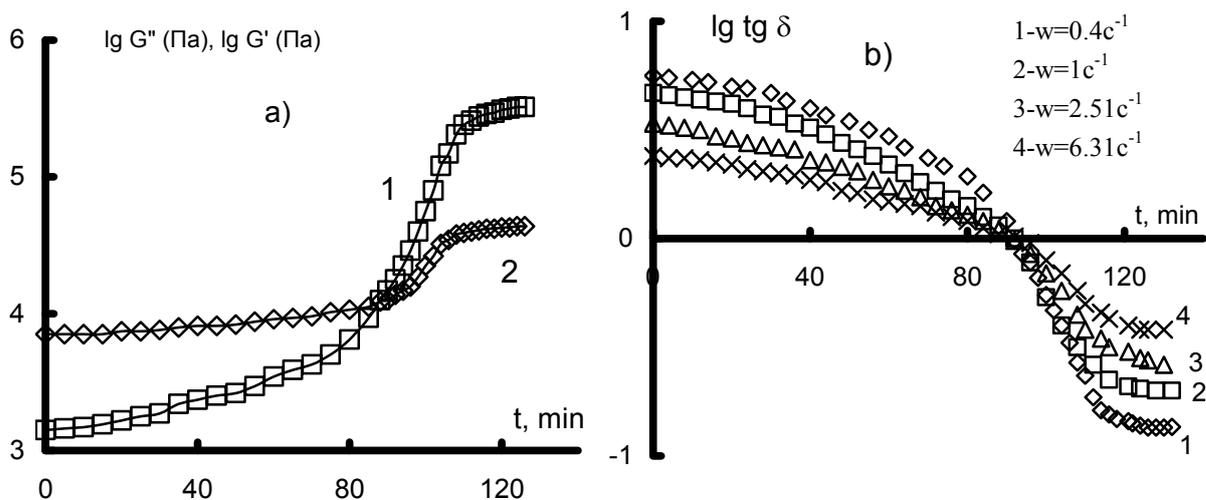


Рис. 3. Зависимость модулей накопления (G') и потерь (G'') [a], тангенса угла механических потерь ($\lg \delta$) [b] от продолжительности вулканизации ПБ-78-л $T=140^\circ\text{C}$.

Однако, изменение частоты практически не влияет на время достижения плато $t_{пл}$. Его значение находили по пересечению касательной к восходящей ветви кривой $G'(t)$ в области её плато и горизонтальной прямой, проведённой через плато. В целом, зависимости $G'(t)$ и $G''(t)$ при вулканизации имеют общий вид как для индивидуальных каучуков, так и для их смесей.

При анализе зависимости $\lg \lg \delta$ от времени t при разных частотах для смесей СКИ/ПБ-78-л установлено, что для всех систем $\lg \lg \delta$ убывает с ростом времени сшивания, и зависимости $\lg \lg \delta - t$, полученные при разных частотах и имеющие Z-образный характер, пересекаются в одной точке, который согласно критерию Винтера, должно отвечать время начала образования трёхмерной сетки t_r . Важно подчеркнуть, что этой точке для рассматриваемых систем отвечает равенство $\lg \lg \delta = 1$, т.е. совпадение величин G' и G'' при пересечении кривых $\lg G'(t)$ и $\lg G''(t)$ в процес-

се вулканизации. Такую же картину наблюдали авторы [6, 12] в случае вулканизации полидиметилсилоксана. По-видимому, условие $\lg \lg \delta = 1$ в момент начала образования трёхмерной сетки характерно для полимеров лишь с высокими значениями молекулярной массы, какими обычно являются каучуки.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об общем характере реологических критериев, применяемых при определении времен начала и завершения вулканизации, как в случае каучуков, так для их смесей.

Эксперименты по изучению кинетики сшивания смесей каучуков методом динамического деформирования, включая и эксперименты со смесями полихлоропрена (ПХП) с ПБ-78-л, проводили при одной частоте $\omega = 0.40 \text{ c}^{-1}$, а в качестве времени достижения геле-точки t_r принималось время, отвечающее точке пересечения кривых $G'(t)$ и $G''(t)$ [49].

Представляют интерес результаты по вулканизации СКИ с цис-1,4-полибутадиеном (СКД), которые вулканизируются по одному механизму и содержат одинаковую серосодержащую вулканизирующую группу. Для сравнения рассмотрена и вулканизация более простых систем – СКИ с полиизобутиленом, который не подвержен вулканизации.

На рис.4 показаны зависимости модуля накопления G' и модуля потерь G'' от времени вулканизации t для смесей СКИ/ПИБ и СКИ/СКД. Для обоих типов смесей

наблюдается качественно одинаковое изменение параметров $G'(t)$ и $G''(t)$. В большинстве случаев указанные кривые имеют S-образный вид. Для СКИ/ПИБ положение кривых вдоль оси времени не меняется при изменении содержания второго каучука вплоть до его концентрации 50 %. Напротив, для смесей СКИ/СКД с ростом содержания в смеси СКД кривые сдвигаются в область более высоких значений t . В обоих случаях кривые $G'(t)$ и $G''(t)$ пересекаются, что соответствует образованию в смесях вулканизационной сетки; при этом G' становится больше величины G'' .

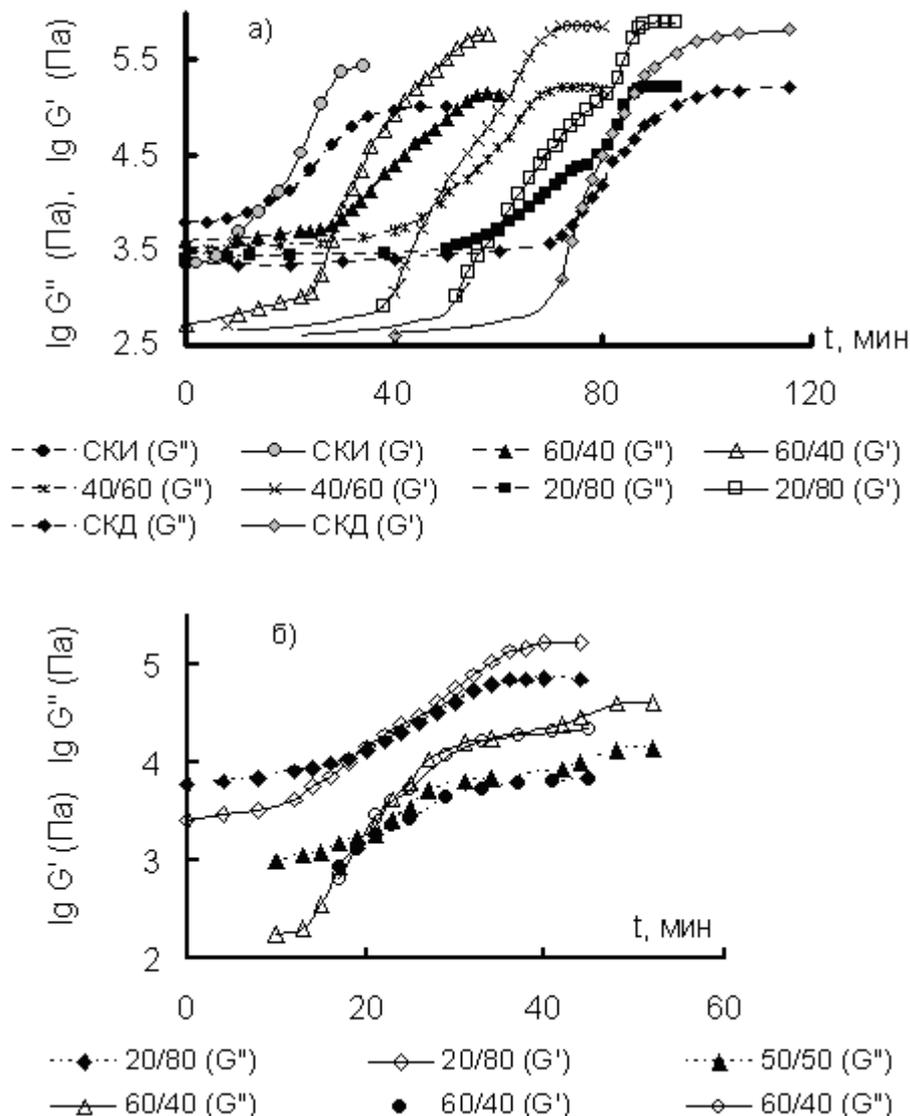


Рис. 4. Зависимость модулей упругости (G') и потерь (G'') от продолжительности вулканизации смесей а) СКИ-3/СКД; б) СКИ/ПИБ разного состава при 140°C и $\omega = 0.40 \text{ с}^{-1}$.

В дальнейшем временные зависимости модулей выходят на плато из-за завершения процесса вулканизации. Контроль растворимости на разных стадиях процесса на примере смесей СКИ/СКД показал, что моменту пересечения зависимостей $G'(t)$ и

$G''(t)$ отвечает образование в системе сильно набухшего геля в смеси растворителя-толуола и осадителя – этанола. Дальнейшее увеличение времени вулканизации сопровождается уменьшением степени набухания в смеси после времени достижения

плато на кривой $G'(t)$ величина набухания смесей переставала зависеть от продолжительности вулканизации. Присутствие в смеси до 50 % ПИБ не влияет на вулканизацию СКИ, и образование сетки в системе идёт только за счет вулканизации последнего.

Для смесей СКИ/СКД t_r и t_b немонотонно возрастают с увеличением в смеси более медленно сшивающегося СКД. При этом наиболее сильное изменение, связанное с изменением состава наблюдается при содержании СКД в смеси от ≈ 30 до 40 % и от ≈ 70 до 100 %. В первом случае происходит усиленное нарастание t_r и t_b при увеличении содержания СКД в смеси, а во втором – усиленное снижение этих параметров при добавлении к СКД полиизопрена. Такие изменения t_r и t_b качественно совпадают с изменением состава смеси её структуры, которое вытекает из рассмотренных реологических данных по вязкости невулканизованных смесей СКИ/СКД.

В отличие от вулканизации индивидуальных каучуков вулканизация в смесях несовместимых эластомеров сопровождается наложением нескольких процессов: вулканизацией каждой из каучуковых фаз с характерной для них скоростью, совулканизацией на границе раздела фаз и возможным диффузионным перераспределением компонентов вулканизирующей группы между каучуками в процессе приготовления и вулканизации смеси. Такие процессы миграции хорошо известны из литературы [55, 56].

Известно также, что структура смесей полимеров зависит не только от их термодинамической совместимости, но и условий приготовления. Так, например, неизменная постоянная морфология в смесях тройного этилен-пропиленового сополимера с диеновым каучуком достигается лишь после длительного смешения в пластикордере Брабендер при 45°C в течение 30 мин. [57]. Совулканизаты СКИ с СКД, а также СКИ с 1,2-ПБ-78, приготовленные на вальцах в течение 15 мин, остаются гетерогенными, о чем свидетельствуют данные по концентрационной зависимости вязкости от состава смеси. При этом для обоих видов смесей следует ожидать существования в них морфологии типа взаимопроникающих фаз.

Этому способствует разная растворимость вулканизирующих агентов в полимерных компонентах. Учитывая величины коэффициента диффузии этих ингредиентов в эластомерах (равны $10^{-7} \div 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$) [55], эти процессы быстро протекают на стадии приготовления смесей. Однако во время вулканизации, по мере исчерпания вулканизирующего компонента в каучуковой фазе возможна его миграция из другой, более медленно вулканизирующейся эластомерной фазы.

В общем случае роль этих процессов и их влияние на величины t_r и t_b должны проявляться по-разному в зависимости от структуры смеси. В области до 30 % СКД, где он по всем признакам, образует дискретную фазу, ведущую роль в начале процесса вулканизации и образования сетки должен играть СКИ, находящейся в виде непрерывной фазы. При этом оба неполярных и близких по строению каучука должны обладать сравнимой растворимостью по отношению к замедлителю вулканизации. Поэтому следует ожидать, что, будучи предварительно введенным в СКД, он начнет частично мигрировать в СКИ, уменьшая индукционный период СКД и увеличивая его в случае СКИ.

В области составов 70-100 % СКД при временах, сравнимых с t_r индивидуального СКД, дискретные частицы СКИ должны находиться в вулканизованном состоянии и играть роль наполнителя СКД. При этом миграция замедлителя из непрерывной фазы СКД в частицы СКИ снижает величину t_r СКД и ускоряет начало вулканизации смеси в целом. Этот эффект должен возрастать с увеличением концентрации СКИ.

В промежуточной области составов 30-70 % СКД, в которых следует ожидать образование каучуками структуры типа двух взаимопроникающих фаз, помимо миграции замедлителя, ускоряющего начало вулканизации СКИ, большую роль играет совулканизация этих каучуков на границе раздела фаз.

Следует иметь в виду, что совулканизация несовместимых каучуков может проходить только в тонком переходном слое на границе их раздела. Величина этого слоя, обычно составляет несколько десятков нанометров [55, 58], в которой оба полиме-

ра оказываются взаиморастворимы. Вместе с тем, учитывая обычно высокую степень дисперсности частиц в смесях расплавов термопластов или каучуков, имеющих микронные и субмикронные размеры, следует ожидать большую величину удельной поверхности на границе раздела фаз. Согласно [55] ее значения в этом случае могут достигать нескольких сотен квадратных метров на 1 грамм материала. Поэтому, вероятно, начало образования сеток в рассматриваемых смесях будет происходить на границе раздела фаз.

Важной характеристикой при изучении кинетики процессов и получения сшитых полимеров из олигомеров, а также при вулканизации каучуков, является реологическая степень превращения:

$$\beta = \frac{G' - G'_0}{G'_\infty - G'_0} \quad (22)$$

где G' , G'_0 , - текущее и начальное значение модуля накопления, а G'_∞ - величина этого модуля на плато. Значение $\beta = 1$ соответствует завершению процесса сшивания. По крайней мере, в случае получения сшитых полиэпоксидных смол отмечалось почти количественное совпадение зависимости реологической степени превращения β со степенью превращения, установленной с помощью метода инфракрасной спектроскопии. Параметр β был использован и в технологической практике для регулирования рецептуры резиновых смесей в процессе их вулканизации [27, 28].

На рис. 5 а) и б) приведены зависимости β от времени вулканизации для смесей СКИ/ПИБ и СКИ/СКД. Эти кривые имеют S-образный вид и в случае смесей СКИ/ПИБ разного состава практически совпадают. Напротив, в случае смесей СКИ/СКД кривые сдвигаются в область больших времен с ростом содержания СКД в смеси. Вертикальными стрелками у кривых указаны величины t_r . Точки перегиба кривых смесей СКИ/СКД располагаются в области $\beta = 0.5$. Ниже этих значений скорость вулканизации возрастает, а при $\beta \geq 0.5$ замедляется с увеличением времени вулканизации. Однако, в целом, кривые $\beta = f(t)$ несимметричны относительно точки перегиба, отражая сложный процесс вулканизации как самих каучуков, так и их смесей.

Кривая $\beta = f(t)$ для СКД в целом проходит более полого, чем кривая для СКИ, что говорит о меньшей скорости вулканизации СКД в области главного периода вулканизации $t_v - t_r$.

Вместе с тем кривые $\beta = f(t)$ смесей, содержащих до 80 % СКД приблизительно параллельны аналогичной зависимости для СКИ, что говорит о близкой скорости их вулканизации в главном периоде.

Была предпринята попытка количественного описания зависимости $\beta = f(t)$ рассмотренных смесей с помощью уравнения скорости химической реакции первого порядка:

$$\beta(t) = 1 - \exp[-k \cdot (t - t_0)] \quad (23)$$

где t_0 и k имеют смысл времени индукционного периода и константы скорости процесса вулканизации, соответственно.

Такого вида уравнение применялось формально в случае получения сетчатых полимеров и вулканизации индивидуальных каучуков при иных способах нахождения параметра β [10, 27, 28]. Расчетные величины β нанесены на рис. 5 закрытыми символами. Видно, что экспериментальные зависимости $\beta(t)$ как в случае систем СКИ/ПИБ, так и смесей СКИ/СКД могут быть приблизительно описаны с помощью уравнения (23). Однако использованные в этом случае для расчета величины t_0 не совпадают с экспериментально найденными значениями t_r и могут превышать последние на 15-30 %.

Сравнительное изучение вязкоупругих характеристик смесей каучуков разного состава при вулканизации представляет интерес и для возможности предсказания их изменения во времени на основе существующих теорий. В работе была предпринята попытка описания модуля накопления G' смесей СКИ/СКД в зависимости от их состава при разных временах вулканизации.

Это уравнение выведено на основе модели несовместимых полимеров, в которой дискретные частицы одного полимера находятся в непрерывной фазе второго. Очевидно, исходя из полученных нами результатов, такая модель может быть и применена к данным по смесям СКИ/СКД при содержании одного из этих каучуков до 30-40 %.

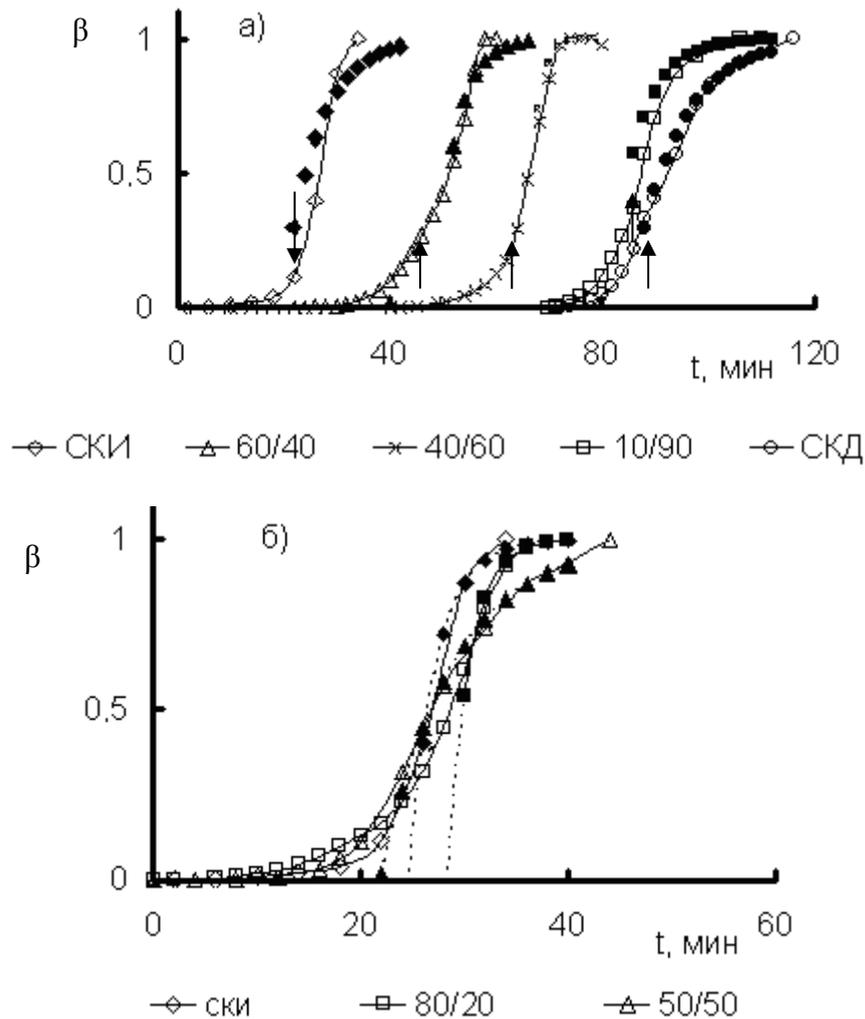


Рис. 5. Зависимость реологической степени превращения (экспериментальные данные - открытые символы, расчётные - закрытые (соответствие символов указано в «легенде»)) от продолжительности вулканизации смесей а) СКИ/СКД; б) СКИ/ПИБ при 140°C и $\omega = 0.40 \text{ c}^{-1}$.

При этом исходили из широко известного уравнения Такаянаги [59].

$$G = G'_M \frac{(7 - 5\nu_M)G'_m + (8 - 10\nu_m)G'_f - (7 - 5\nu_m)(G'_m - G'_f)\phi_f}{(7 - 5\nu_m)G'_m + (8 - 10\nu_m)G'_f + (8 - 10\nu_m)(G'_m - G'_f)\phi_f} \quad (24)$$

где индексы m и f относятся к матрице и фазе, а символы G , ν и ϕ означают модуль накопления, коэффициент Пуассона и объёмную долю дисперсной фазы. В случае эластомеров принимаем $\nu = 0.5$.

Экспериментальные значения для невулканизованных смесей монотонно изменяются с их составом. То же самое происходит и в случае полностью завулканизованных смесей ($t = 120$ мин). Однако в промежуточных случаях при $t = 40$ мин и 70 мин экспериментальные зависимости G' – состав смеси имеют S – образную форму. Такой тип зависимости от состава смеси в ряде случаев наблюдают и для других полимерных смесей, связывая его со структурными изменениями в смеси с изменением концентрации полимеров. Видно, что зависимости G' – состав смеси до их вул-

канизации ($t = 0$) и после завершения этого процесса достаточно точно могут быть описаны с помощью уравнения Такаянаги независимо от того, какая из фаз (СКИ или СКД) принята в качестве дискретной.

Картина меняется при промежуточных временах вулканизации. Так, при $t = 40$ мин СКИ находится в почти полностью завулканизованном состоянии, а образование сетки в СКД начинается только через 30 мин, расчётные и экспериментальные кривые приблизительно совпадают в области составов 0-30 (40) % СКД, а также при от 0 до 40 % СКИ. При расчете полагалось, что в

первом случае дискретной фазой является СКД, а во втором – СКИ. При 70 мин, когда СКИ находится в полностью завулканизованном состоянии, а в СКД начинает образовываться сетка, экспериментальные и расчетные кривые расходятся, независимо от схемы расчета последних. По-видимому, это обусловлено изменением G' СКИ с составом смеси из-за протекания в нем процессов сшивания по мере обеднения его замедлителем за счет процессов миграции последнего, что не учитывается при подсчете по уравнению Такайнаги [59]. Вероятно такие систематические расхождения экспериментальных и расчетных зависимостей G' – состав смеси могут быть использованы для более детального анализа процессов сшивки в смесях несовместимых полимеров [49].

Проведенный реологическими методами комплекс исследований вулканизации полибутадиенов разной микроструктуры в их смесях с полиизопреном и полихлоропреном показал, что для смесей всех полибутадиенов с полиизопреном зависимость их вязкости от состава смеси характеризуется её отрицательным отклонением от значений, вытекающих из правила логарифмической аддитивности вязкости. Такое поведение, не зависящее от микроструктуры и разветвленности цепей полибутадиена, в свете существующих представлений, свидетельствует о гетерогенности изученных систем и о скольжении различных фаз смеси относительно друг друга в процессе течения.

Использование разных реологических подходов для исследования вулканизации показало, что измерение вязкости смесей при непрерывном деформировании позволяет лишь полуколичественно определить время начала сшивания в смесях эластомеров (t_r) и дает возможность оценить кинетику вулканизации смесей разного состава по времени потери ими адгезионного контакта с измерительным узлом вискозиметра при достижении определенной плотности вулканизационной сетки. Более эффективным является метод периодического малоамплитудного деформирования. В этом случае измерение динамических модулей накопления и потерь в процессе вулканизации позволило количественно оценить не

только время t_r , но и время завершения формирования сетки t_b , а также наблюдать изменение модулей в главном периоде, что дает возможность расширить применение динамического метода исследования сшивания в индивидуальных полимерах на случай образования сеток в их смесях. Метод позволил установить закономерности вулканизации смесей каучуков в зависимости от сходства или различия механизмов их вулканизации, совместимости друг с другом, структуры смеси, а также за счет возможности перераспределения компонентов вулканизирующей группы в процессе смешения и вулканизации смеси. Полученные результаты показывают, что уже в простом случае смесей несовместимых и сшивающихся по одному механизму серной вулканизации полиизопрена и 1,4-циклопобутадиена происходят сложные изменения времени t_r при переходе от первого ко второму каучуку, обладающего меньшей скоростью вулканизации из-за наличия в нем малой добавки замедлителя. Эти изменения могут быть связаны с разными структурными состояниями исследуемых смесей, вытекающими из анализа концентрационной зависимости вязкости невулканизированных смесей данной пары каучуков, что согласуется с имеющимися представлениями. В области составов 30-70 %, где обе фазы являются непрерывными, начало образования пространственной сетки в смеси происходит в обоих каучуках при частичном перераспределении между ними за счет диффузии замедлителя, а также совулканизации на границе раздела фаз. В области составов 0-30 % и 70-100 % полибутадиена уменьшение его содержания в смеси приводит к значительному снижению t_r из-за перехода к структуре – частицы одного полимера в матрице второго. В первом случае это приводит к тому, что начало вулканизации происходит в матрице полиизопрена, обладающего меньшим индукционным периодом вулканизации. Во втором случае увеличение концентрации дискретных частиц полиизопрена за счет миграции в них замедлителя из непрерывной фазы полибутадиена снижает t_r смесей.

Что касается времени завершения вулканизации t_b , то для рассматриваемого типа

смесей оно изменяется с составом таким же образом, как t_r . Отсюда вытекает, что продолжительность главного периода ($t_b - t_r$) вулканизации не зависит от состава смеси, как это наблюдалось в случае рассмотрения модельных системах полиизопрен – полиизобутилен.

Переход к смесям каучуков, вулканизирующихся по одинаковому механизму серной вулканизации, но обладающих большей растворимостью друг в друге (смеси полиизопрена с полибутадиеном, содержащим 78 % 1,2-звеньев), качественно не влияет на изменение кинетических параметров с составом смеси. Однако частичная растворимость полимерных компонентов друг в друге в условиях эксперимента приводит к их более сильной совулканизации на границе раздела фаз, что вытекает из данных по расслаиванию дублированных пластин этих полимеров (сырых и сшитых). Наблюдается также более размытый переход от одной к другой области изменения с составом смеси величин t_r и t_b , а с другой стороны, наблюдается резкое снижение этих величин при содержании полиизопрена в смеси 5-10 %. При этом продолжительность главного периода вулканизации с ростом концентрации полибутадиена более 50 %, в целом, возрастает.

Наконец, в случае смесей каучуков, вулканизирующихся по разным механизмам и частично взаиморастворимых (смеси полихлоропрена с 1,2-полибутадиеном) наблюдается качественно отличное изменение с составом параметров t_r и t_b . При этом, в области составов, где более быстро вулканизирующийся полихлоропрен содержится в количестве более 70 % и образует непрерывную фазу, t_r и t_b соответствуют значениям для полихлоропрена. При снижении доли ПХП от 70 % начинается моно-

тонное возрастание t_r , наблюдается резкий рост значений t_b и дальнейшее плавное увеличение. В целом, это приводит к изменению главного периода вулканизации (t_r и t_b) с составом смеси по кривой с максимумом. Такое изменение параметров вулканизации в средней области составов смеси и при высоком содержании ПБ связано как с совулканизацией на границе контакта этих полимеров, так и с перераспределением компонентов вулканизирующих групп за счет диффузии между каучуками, обладающими разной полярностью [49, 55, 56].

Все полученные результаты показывают, что скорость вулканизации изученных каучуков в рамках представлений о реологической степени превращения β может быть формально описана уравнением скорости химической реакции первого порядка. Однако такое описание для смесей каучуков ограничено применимо, очевидно, из-за различия в ходе реакций в полимерных фазах, взаиморастворимости каучуков, а также диффузионных процессов миграции компонентов вулканизирующей группы между фазами. При этом, в случае смесей каучуков, сшивающихся по разным механизмам: полихлоропрена и 1,2-полибутадиена, - в области составов, где сосуществуют две непрерывные фазы, наблюдается снижение скорости вулканизации по сравнению со скоростью вулканизации индивидуальных полимеров [48, 49].

Анализ приведенных литературных данных позволяет установить области составов и времен вулканизации, в которых в рамках существующих представлений о вязкоупругости смесей полимеров может быть количественно описано изменение модулей накопления и потерь смесей несовместимых или малорастворимых каучуков.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Резниковский Н.Н., Лукомская А.И. Механические испытания каучука и резины. – М.: Химия, 1984. – 525 с.
2. Уральский М.Л., Горелик Р.А., Буканов А.М. Контроль и регулирование технологических свойств резиновых смесей. – М.: Химия, 1983. – 123 с.
3. Новаков И.А., Новопольцева О.М., Кракшин М.А. Методы оценки и регулирования пластоэластических и вулканизационных свойств эластомеров и композиций на их основе. – М. Химия, 2000. – 240 с.
4. Пол Д.Р., Ньюмен С. Полимерные смеси. – М.: Мир, 1981. – Т.1. – 549 с. – Т.2. – 453 с.

5. Malkin A.Ya., Kulichikhin S.G. //Adv. Polym. Sci. – 1991. – V. 101. – P. 217-257.
6. Winter H.H., Chambon F. //J. Rheol. 1– 986. – V. 20. – P.367-382.
7. Winter H.H., Can //Polym. Eng. And Sci. – 1987. – V. 27. – P. 1697-1702.
8. Chandra R., Mishra S., Parida T.R. //Brit. Polym. J. – 1995. – V. 37., № 2. – P. 141-147.
9. Mours M., Winter H.H. //Macromolecules. – 1996. – V. 29. – P. 7221.
10. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. – М.: Химия, 1985. – 240 с.
11. Malkin A.Ya., Kulichikhin S.G. Rheokinetics. Rheological Transformations in Synthesis and Reactions of Oligomers and Polymers. – Huthing@Wepf Verlag Zug. Heidelberg. Oxford, CT/USA, 1996. – P. 10-20.
12. Winter H.H., Mours M. //Adv. Polym. Sci. – 1997. – V. 134., № 1. – P.165.
13. Роговина Л.З., Слонимский Г.Л. Структура и свойство критических гелей. //Высокомолек. соед. – 1997. – Т.39, №8. – С.341.
14. Te Nijenhuis K. Thermoreversible networks. //Adv. Polym. Sci. – 1997. –V. 130. – P. 1-252.
15. Lenghaus K., Qiao G.G., Solomon D.H. // Polymer, 2000. – V41, №6. – P.1973-1979.
16. Rodd A.B., Cooper-White J., Dunstan D.E., Boger D.V. //Polymer. – 2001. – V.42, №1. – P.185-198.
17. Leon L.M., Larrauri E., Julian C.A., Rodriguez M., Laza J.M. //Polymer. – 1999. – V.40, №1. – P.35-45.
18. Rodriguez M., Martin J.S., Laza J.M., Leon L.M., Morras M.L. //Polymer. – 2000. – V.41, №11. – P.4203-4211.
19. Tsang C.F., Hui H.K. //Thermochimica Acta. – 2001. – V.367-368. – P.93-99.
20. Kip B.J., Berghmans T., Palmes P., van der Pol A., Huys M., Hartwig H., Scheepers M., Wienke D. //Vibrational Spectroscopy. – 2000. – V.24, №1. – P.75-92.
21. Assche G. Van, Verdonck E., Van Mele B. //Journal of Thermal Analysis and calorimetry. – 2000. – V.59, №1-2. – P.305-318.
22. Ikkai F., Shibayama M., Kashihara H., Nomura S. //Polymer, 1997. – V.38, №4. – P.769-774.
23. Rodd A.B., Cooper-White J., Dunstan D.E., Boger D.V. //Polymer. – 2001. – V.42, №1. – P.185-198.
24. Pavsky M., Bubenikova Z., Bouchal K., Fahrnich J. //Polymer. – 1996. – V.37, №17. – P.3851-3860.
25. Lipschits L.D., Macosko C.W. //J. Polym. Sci. – 1976. – V. 16. – P.803-810.
26. Vlassopoulos D., Chira I., Loppinet Benoit, McGrail Patrick T. //Rheologica Acta. – 1998. – V.37, №6. – P.614-623.
27. Донской А.А., Куличихин С.Г., Малкин А.Я., Шершнёв В.А., Юловская В.Д., Давтян А.Г. //Высокомолек. соед. – 1991. – Т. 33., № 9. – С. 1999-2003.
28. Донской А.А., Куличихин С.Г., Шершнёв В.А., Юловская В.Д., Малкин А.Я. //Высокомолек. соед. – 1992. – Т. 34, № 1.– С. 62.
29. Куличихин С.Г., Астахов П.А, Чернов Ю.П. Кожина В.А., Голубенкова Л.И., Малкин А.Я. //Высокомолек. соед. – 1986. – Т. 28, № 10. – С.2115-2119.
30. Куличихин С.Г., Реутов А.С., Мирошникова И.И., Минаков В.Т., Малкин А.Я. //Высокомолек. соед. – 1992. – Т.34, № 5. – С.57-63.
31. Zhang J.-Y., Windall G., Boyd I.W. //Applied Surface Science. – 2002. – V.186, №1-4. – P.568-572.
32. Masson F., Decker C., Jaworek T., Schwalm R. // Progress in Organic Coatings. – 2000. – V.39, №2-4. – P.115-126.
33. Scherzer T., Tauber A., Mehnert R. //Vibrational Spectroscopy. – 2002. – V.29, №1-2. – P.125-131.
34. Kim B.S., Inoue T. //Polymer. – 1995. – V.36, №10. – P.1985-1989.

35. Tabellout M., Randrianantoandro H., Emery J.R., Durrand D., Hayward D., Pethrick R.A. //Polymer. – 1995. – V.36, №24. – P.4547-4552.
36. Tanaka A., Kago K., Uchida Y., Nagata H., Nitta K.-h. //Polymer. – 2001. – V.42, №1. – P.137-142.
37. Ghaemy M., Riahy M.H. //European Polymer Journal. – 1996. – V.32, №10. – P.1207-1212.
38. Alig I., Schawe J.E.K., Jenninger W. //Journal of Non-Crystalline Solids. – 1998. – №235-237. – P.504-509.
39. Alig I., Jenninger W., Schawe J.E.K. //Polymer. – 2000. – V.41, №4. – P.1577-1588.
40. Cook W.D., Simon G.P., Ooi S.K., Such C.H. //Polymer. – 2000. – V.41, №10. – P.3639-3649.
41. Rosu D., Mustata F., Cascaval C.N. //Thermochimica Acta. – 2001. – V.370, №1-2. – P.105-110.
42. Martn J.L. //Polymer. – 1999. – V.40, №12. – P.3451-3462.
43. Schawe J.E.K., Jenninger W., Alig I. //Thermochimica Acta. – 1999. – V.330, №1-2. – P.167-174.
44. Lange J., Altmann N., Kelly C.T., Halley P.J. //Polymer. – 2000. – V.41, №15. – P.5949-5955.
45. Sugiyama M., Nakamura A., Maeda Y., Hayakawa Y., Hiramatsu N., Yuasa C., Hara K. //Physica B: Condensed Matter. – 1997. – V.241-243. – P.999-1001.
46. Kwon K.-W., Park M.J., Bae Y.H., Kim H.D., Char K. //Polymer. – 2002. – V.43, №11. – P.3353-3358.
47. Raghavan S.R., Li A.C., McDowell C., Khan S.A., Hwang R., White S. //Polymer. – 1996. – V.37, №26. – P.5869-5875.
48. Емельянов С.В., Шершнеv В.А., Юловская В.Д., Древаль В.Е. //Каучук и резина. – 2002. – №1. – С.5-8.
49. Древаль В.Е., Емельянов С.В., Шершнеv В.А., Куличихин В.Г., Чалых А.Е., Алиев А.Д., Вокаль М.В. //Высокомолек. соед. – 2005. – Т.47, № 7. – с. 1178-1186.
50. Куличихин С.Г., Шамбилова Г.К., Рыбина О.Е., Кожина В.А., Лазутина Т.П., Продувалова С.С., Малкин А.Я. //Механика композит. материалов. – 1990. – № 3. – С.387-390.
51. Куличихин С.Г., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Самардуков Е.В. //Высокомолек. соед. – 1995. – Т.37, № 3. – С.533-536.
52. Куличихин С.Г. // Механика копозит. материалов. – 1986. – №6. – С.1087-1092.
53. Малкин А.Я. //Успехи химии. – 1985. – Т. 29. – С. 509-527.
54. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнеv В.А. Химия эластомеров. – М.: Химия, 1981. – 376 с.
55. Кулезнёв В.Н. Смеси полимеров. – М. Химия, 1980. – 304 с.
56. Dutta S. Elastomers Blends. Ch. 34 in Polymer Blends, V. 2 ed Paul D.R., Buckuall C.B. New York: Wiley J.and Sons, 2000. – P.477-515.
57. Marsh A.Peter, Voet A, Price L.D., Mullens T.J// Rubber. chem. technol. – 1968. – V.4. – P.344-355.
58. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. – М.: «Янус-К», 1998. – 214 с.
59. Uemura S., Takayanagi M. // J. Appl. Polym. Sci. – 1966. – V. 10, № 1. – P.113.

Н.А. Булычев,
И.А. Арутюнов,
*К. Айзенбах,
В.П. Зубов

*Институт прикладной
макромолекулярной химии, Штутгарт

МОДИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ПОЛИМЕРАМИ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

УДК: 620.179.4

В статье обсуждены результаты систематических исследований дисперсности водных суспензий органических и неорганических пигментов. Установлено, что с помощью механического воздействия в присутствии поверхностно-активных полимеров можно существенно повысить их стабильность, дисперсность и качество. С помощью методов ИК-спектроскопии, проникающей электронной микроскопии, электрокинетической звуковой амплитуды оценены свойства суспензий органических и неорганических пигментов, полученных в присутствии поверхностно-активных полимеров различной природы, вычислены толщины полимерных адсорбционных слоев и определена их структура. Показана перспективность использования температурно-чувствительных ("smart") полимеров для модификации поверхности как гидрофильных, так и гидрофобных пигментов.

Широкое применение дисперсных систем открывает ряд проблем, связанных с повышением долговечности и надежности изделий на их основе. Решение этих проблем может быть осуществлено с помощью синтеза дисперсных систем с заданными свойствами и модифицированием свойств промышленных материалов. К последнему, можно отнести направленное изменение свойств поверхности твердой дисперсной фазы (пигментов и наполнителей) в системах с полимерсодержащей дисперсионной средой (примером этого являются различные наполненные полимерные материалы) путем адсорбции этих полимеров и регулирование тем самым свойств системы.

Дисперсные системы, поверхность которых модифицирована полимерами, или наполненные полимеры можно рассматривать как коллоидные системы, в кото-

рых дисперсная фаза (пигменты и наполнители различной природы) распределены в полимере (его растворе, расплаве). Процесс наполнения полимерных систем связан с совмещением твердой дисперсной фазы с полимерным связующим. Характер и прочность возникающих при этом структур, определяющих свойства наполненных полимеров, в значительной степени обуславливаются процессами взаимодействия компонентов на границе раздела фаз наполнитель – полимер. Определение путей создания оптимальных структур и улучшение тем самым свойств материалов на основе дисперсных систем – одна из важнейших задач физико-химической механики дисперсных систем, созданной П.А. Ребиндером [1]. Ю.С. Липатовым с сотр. [2] были проведены исследования различных типов взаимодействия полимеров с поверхностями дисперсных минеральных наполнителей. Они показали, что граница раздела фаз является одной из причин, определяющих свойства и структуру дисперсных систем с участием полимеров. Поэтому направленное изменение свойств поверхности твердой фазы, достигаемое с помощью ее модифицирования путем создания на поверхности частиц слоев ПАВ, полимеров или других органических соединений, сближающих ее природу с дисперсионной средой, можно считать одним из наиболее перспективных направлений улучшения качества и технологии получения дисперсных систем и полимерных композиционных материалов с заданными свойствами [3].

Основная роль модификатора сводится к получению лучшего распределения – пептизации твердой фазы в дисперсионной среде и, следовательно, к достижению максимально возможной его дисперсности [4]. Было отмечено [5], что активность

твердой фазы возрастает с ростом поверхности раздела среды, содержащей полимер-модификатор и твердой фазы, т.е. с увеличением дисперсности последней. Чем больше дисперсность твердой фазы, тем больше точек соприкосновения ее с полимером и тем интенсивнее их взаимодействие.

Однако высокая дисперсность твердой фазы не является гарантией ее высокой активности по отношению ко всем полимерам-модификаторам, т.к. в дисперсных системах и наполненных полимерах большинство применяемых гидрофильных твердых наполнителей малоактивны не только вследствие их низкой дисперсности, но и, главным образом, ввиду резкого отличия молекулярной природы наполнителя и полимера. При совмещении полимеров и твердых наполнителей, отличающихся по молекулярной природе, первоначально высокая дисперсность наполнителя может резко снижаться из-за отсутствия интенсивного взаимодействия частиц твердой фазы с полимером, как, например, в случае сочетания сажи с полярными полимерами (акриловыми и нитроцеллюлозными) [6]. Следовательно, необходимым условием активности твердой фазы является лиофильность ее поверхности по отношению к полимеру. Это способствует интенсивному смачиванию твердой фазы полимером.

Связь между смачиванием твердой поверхности и адсорбционным взаимодействием полимера с наполнителем была обнаружена в работе В.А. Каргина с сотр. [7]. Под смачиванием понимают такое распределение макромолекул на поверхности, которое определяет возможность образования ими сплошного плотно упакованного слоя, что связано с изменением конформации цепей полимеров (например, разворачивания глобул).

Природа поверхности твердой фазы определяется ее химическим составом. Известно, что поверхность твердой фазы может быть как нейтральной, так и проявлять основные, кислые, амфотерные свойства, что определяется числом и силой кислотных и основных центров или тех и других вместе [8]. Было показано [3, 6, 9-11], что на поверхности пигментов и

наполнителей основного характера адсорбируются полимеры и ПАВ с карбоксильными группами; на поверхности кислого характера – с аминными и амидными группами; пигменты и наполнители, обладающие амфотерными свойствами поверхности, сорбируют полимеры и ПАВ обоих типов. Таким образом, взаимодействие твердой фазы с дисперсионной средой, характеризующее свойства дисперсной системы в целом, зависит от степени дисперсности и природы поверхности частиц, которая, в свою очередь, определяется химическим составом, условиями получения и обработки и должна по своим молекулярным свойствам соответствовать природе дисперсионной среды.

В связи с этим эффективным методом модификации частиц твердой фазы является сорбция на их поверхности органических соединений в т.ч. полимеров и ПАВ, что позволяет приблизить их природу к природе полимерной матрицы, улучшить смачивание и распределение частиц наполнителя в матрице.

Возможность активации минеральных наполнителей путем создания на их поверхности ориентированного адсорбционного слоя ПАВ показана в работе [5]. Были установлены закономерности и механизм действия ПАВ в наполненных полимерных системах. Согласно [3, 6, 9, 10], активирующее действие ПАВ в дисперсных системах проявляется при покрытии поверхности частиц твердой фазы адсорбированным слоем ПАВ, имеющим сродство к дисперсионной среде. Эти условия являются универсальными правилами модификации для самых различных наполненных систем.

Основные закономерности модификации адсорбционно-активными полимерами не отличаются от установленных для ПАВ [3, 10, 11]. Преимуществом полимерных модификаторов по сравнению с ПАВ является возможность создания на поверхности твердой фазы наиболее прочного адсорбционного слоя, позволяющего задействовать наряду с адсорбционно-сольватным и электростатическим структурно-механическим и энтропийный факторы устойчивости.

Физико-химия поверхностных явлений в гетерофазных системах с участием полимеров в настоящее время является одним из важнейших разделов физической химии полимеров и коллоидной химии. Это связано с тем, что создание новых материалов, непосредственно связано с использованием гетерогенных систем. Действительно, большая часть современных полимерных материалов является гетерогенными системами с высокоразвитыми поверхностями раздела фаз. Это армированные пластики, наполненные термопласты, усиленные резины, лакокрасочные покрытия, клеи и др.

Вследствие этого поверхностные явления в полимерах и полимерных материалах играют существенную роль во всем комплексе их свойств, и прежде всего, в структурно-механических свойствах, а исследование особенностей поведения макромолекул на границе раздела фаз является сейчас одной из важнейших задач в этой области. Говоря о проблеме поверхностных явлений с участием полимеров, нельзя забывать, что она имеет большое значение не только с технической точки зрения, но и с биологической, поскольку роль поверхностных явлений в биологических процессах, где принимают участие молекулы биополимеров, также очень велика. Наконец, проблема существенна и для решения вопросов новой развивающейся области - применения полимеров в медицине, где поверхностные явления происходят на границе раздела фаз с живыми тканями [12-15].

Проблема адсорбции полимеров - весьма разносторонняя и многообразная. Она включает такие важные вопросы, как адгезию полимеров к твердым поверхностям, структуру и свойства монослоев, структурно-механические свойства граничных слоев полимеров, находящихся в контакте с твердыми телами, и многие другие. Все эти вопросы тесно связаны с одним, центральным, вопросом всей проблемы - адсорбцией полимеров на твердых поверхностях [16-20].

Действительно, взаимодействие на границе раздела полимер-модификатор - твердое тело есть, прежде всего, адсорб-

ционное взаимодействие между двумя телами. Адсорбция полимеров на поверхности твердого тела определяет особенности структуры граничного слоя, характер упаковки макромолекул в граничных слоях, а отсюда - молекулярную подвижность цепей и их релаксационные и другие свойства. Процессы адсорбции играют существенную роль не только в комплексе конечных физико-химических и физико-механических свойств материалов, но и в ходе формирования материала, при его переработке или синтезе в тех случаях, когда эти процессы протекают в присутствии твердых тел иной природы - наполнителей и пигментов, на поверхности металлов, стекла и др. Образование клеевых соединений, нанесение лакокрасочных покрытий и ряд других технологических процессов также включают в себя как первую стадию адсорбцию полимеров. Отсюда вытекает важная роль исследования процессов адсорбции полимеров на твердых поверхностях в большинстве технологических процессов.

Обобщение и развитие представлений об адсорбции как основе процесса модификации поверхности в гетерофазных, в частности, дисперсных системах должно стать фундаментом для дальнейшего развития этого важнейшего раздела физической химии полимеров, а также физико-химии дисперсных систем.

Предлагаемый обзор посвящен рассмотрению процессов сорбции полимеров из водных растворов на поверхности твердых частиц как подход к модификации их поверхностных свойств и возможностям активации этих процессов путем механического, в первую очередь, ультразвукового воздействия. В основе обзора лежат результаты, полученные авторами на кафедре химии и технологии высокомолекулярных соединений МИТХТ им. М.В. Ломоносова и в институте прикладной макромолекулярной химии университета в г. Штутгарт (Германия).

1. Модификация поверхности частиц полимерами в дисперсных системах неорганических пигментов

Наглядную картину о сорбции полимеров на поверхности твердых частиц и ее

модификации можно получить путем исследования коллоидных свойств дисперсии, в частности их стабильности.

Качественную информацию о стабильности дисперсных систем можно получить с помощью седиментационных исследований. Результаты исследования седиментационной стабильности водных дисперсий пигментов (TiO_2 , Fe_2O_3 , CuPc , SiO_2 , сажи и других) подчиняются следующей закономерности. Суспензии исследованных пигментов в воде без полимеров и интенсивного воздействия стабильны в течение 20-30 мин. Подвергнутые механоактивации, системы разрушаются в течение нескольких минут. Дисперсные системы, стабилизированные поверхностно-активными полимерами, особенно с применением интенсивного механического воздействия, обнаруживают гораздо боль-

шую стабильность. Их стабильность увеличивается по мере повышения энергии механоактивации – простое механическое перемешивание позволяет получить суспензии, стабильные в течение нескольких суток, воздействие в звуковом диапазоне частот – дезинтегратор или виброволновое воздействие – обеспечивают стабильность на срок до месяца, а ультразвуковая обработка дисперсных систем позволяет получить системы, стабильные в течение нескольких месяцев [21-25].

Эти данные представлены на рис. 1 в виде седиментационных кривых на примере суспензии диоксида титана, модифицированной этилгидроксиэтилцеллюлозой (ЭГЭЦ), которая демонстрирует зависимости, характерные для всех исследованных систем.

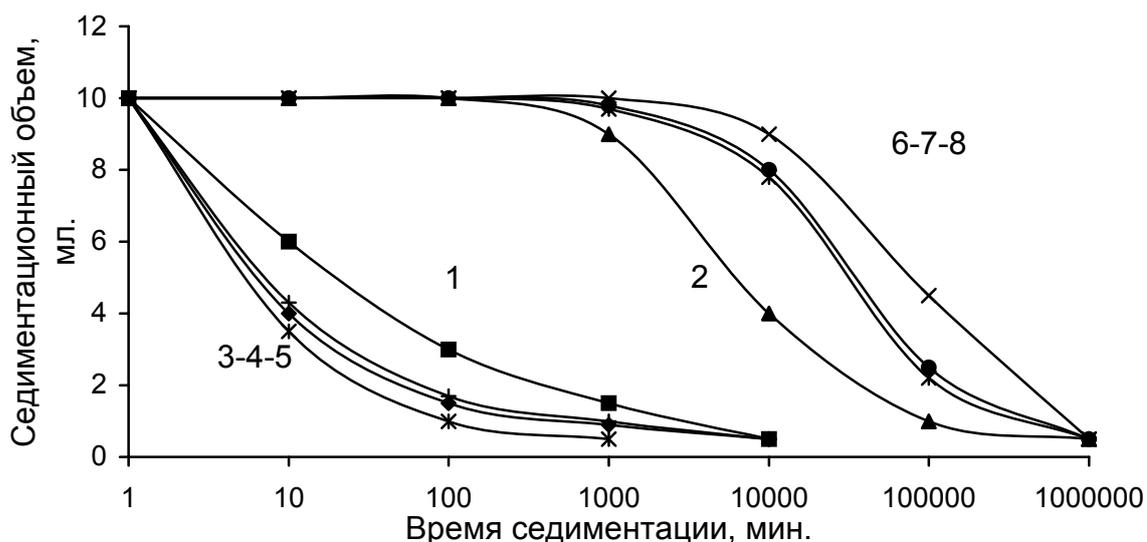


Рис. 1. Влияние механоактивации на стабильность 1% водных суспензий TiO_2 .

1 – без ЭГЭЦ, без механоактивации, 2 – с ЭГЭЦ, без механоактивации, 3 – без ЭГЭЦ, ультразвуковая обработка, 4 – без ЭГЭЦ, виброволновое воздействие, 5 – без ЭГЭЦ, обработка в дезинтеграторе, 6 – с ЭГЭЦ, обработка в дезинтеграторе, 7 – с ЭГЭЦ, виброволновое воздействие, 8 – с ЭГЭЦ, ультразвуковая обработка.

Данные об эффективных размерах частиц пигмента в дисперсных системах, стабилизированных полимерами и подвергнутых механоактивации, полученные с помощью седиментационных исследований и с использованием физических методов измерения дисперсности, представленные на рис. 2, подтверждают выводы, сделанные на ос-

нове анализа стабильности дисперсий. В результате интенсивного воздействия в присутствии полимера размер частиц дисперсной фазы снижается до размеров первичных частиц (0.2 – 0.3 мкм) и значительно сужается распределение частиц по размерам, т.е. дисперсные системы становятся более однородными, и их качество заметно повышается [26-29].

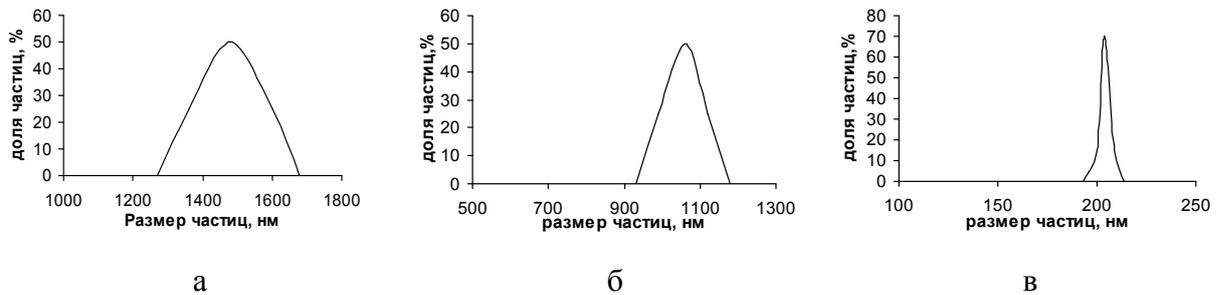


Рис. 2. Распределение по размерам частиц диоксида титана в 1% водной суспензии. а – без поверхностно-активных соединений и механоактивации, б – стабилизированной этилгидроксиэтилцеллюлозой (ЭГЭЦ) без механоактивации, в – стабилизированной этилгидроксиэтилцеллюлозой (ЭГЭЦ) при обработке в ультразвуковом поле.

Можно полагать, что роль полимера в сочетании с интенсивным механическим воздействием на водные системы пигментов и наполнителей заключается в адсорбции на поверхности частиц с образо-

ванием защитных слоев, а механическая активация дезагломерирует ассоциаты и активирует поверхность первичных частиц. Это можно проиллюстрировать следующей схемой.

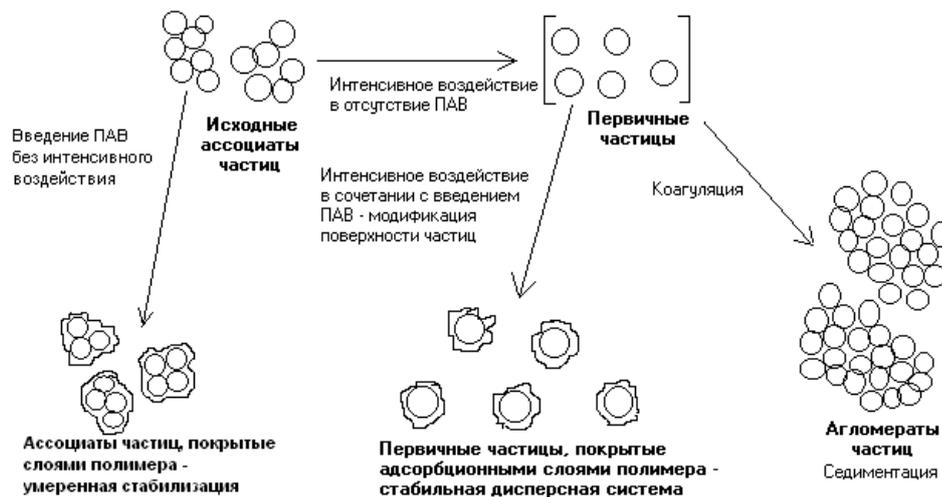


Рис. 3. Влияние интенсивного механического воздействия на дисперсность водных систем пигментов и наполнителей в присутствии и в отсутствие полимерных стабилизаторов.

В отсутствие полимерных стабилизаторов механоактивация приводит к укрупнению частиц (ассоциаты частиц в процессе механоактивации диспергируются до первичных частиц с активированной поверхностью, которые быстро коагулируют и превращаются в агломераты). В присутствии полимера процесс диспергирования «закрепляется» образованием защитных адсорбционно-сольватных слоев полимера, что в конечном итоге и приводит к получению стабильных дисперсных систем с модифицированной поверхностью.

Методы механоактивации дисперсных систем пигментов, использованные для проведения экспериментов, различаются между собой по принципу воздействия на систему. Диспергирующее воздействие

ультразвука основано на явлении кавитации, которое возникает в жидкости в результате местного понижения давления при прохождении акустической волны большой интенсивности. Образовавшиеся кавитационные пузырьки при захлопывании излучают ударные волны. Дезагломерация частиц может происходить в течение короткого времени и сопровождается образованием свежей поверхности с большим числом активных центров адсорбции [30-33].

Остальные методы, использованные в рамках настоящих исследований, имеют другой принцип диспергирования. Как дезинтегратор, так и метод виброволнового воздействия не создают столь интенсивных колебаний, чтобы преодолеть ка-

витационный порог, а воздействуют на систему чисто механически в звуковом диапазоне частот. Из рис. 1 видно, что как в присутствии, так и в отсутствие поверхностно-активного полимера результаты, полученные при использовании дезинтегратора и виброволнового воздействия, очень схожи и характеризуют эффективность вибрационного воздействия на систему.

В результате проведенных исследований стабильности и дисперсности на примере ряда систем показано, что оптимальными параметрами виброволнового воздействия являются частота 50 Гц, время может варьироваться от 5 до 10 мин. в зависимости от обрабатываемой системы и других специфических требований, оптимальными параметрами ультразвуковой обработки являются 2 мин. при 1.5 Вт/см^2 [21].

Для подтверждения протекания адсорбции полимера на пигментных частицах в дисперсных системах и выявления особенностей адсорбционных процессов, протекающих в условиях механоактивации, а также исследования влияния природы пигмента и способа механоактивации на характер взаимодействия полимера с поверхностью частиц проведены исследования методом инфракрасной Фурье-спектроскопии [27, 29]. Проведено сравнение ИК-спектров образцов дисперсий пигментов TiO_2 и Fe_2O_3 , полученных в отсутствие интенсивного механического воздействия (при перемешивании на лабораторной мешалке) в воде и в 1% водном растворе этилгидроксиэтилцеллюлозы (ЭГЭЦ) с ИК-спектрами образцов этих дисперсий, полученных при диспергировании механическим способом (в дезинтеграторе и на вибростенде) и с использованием УЗ-обработки. Эти данные позволили подтвердить факт адсорбции полимера на поверхности пигментных частиц. Сравнение ИК-спектров пигментов TiO_2 и Fe_2O_3 , обработанных раствором ЭГЭЦ, с ИК-спектрами исходных пигментов и ЭГЭЦ показывает, что на фоне полос оксида появляются дополнительные полосы поглощения, принадлежащие ЭГЭЦ, что

говорит об адсорбции полимера на поверхности частиц оксида. Об участии поверхностных групп Me-O оксидов во взаимодействии с ЭГЭЦ свидетельствует появление в разностных спектрах интенсивного пика при 885 см^{-1} в спектрах с TiO_2 и при 670 см^{-1} в случае Fe_2O_3 . Появление данных полос обусловлено перераспределением связей металл-кислород на поверхности оксидов вследствие адсорбции полимера. Кроме того, при адсорбции ЭГЭЦ уменьшается интенсивность поверхностных «свободных» гидроксильных групп оксида титана, что вызвано их взаимодействием с ЭГЭЦ.

В спектре ЭГЭЦ после взаимодействия с поверхностью оксидов можно отметить ряд отличий от спектра исходного полимера. В частности, уменьшается интенсивность полосы 1635 см^{-1} , то есть при адсорбции на пигментах ЭГЭЦ освобождается от части слабо связанной воды. Полоса валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ свободных OH-групп ЭГЭЦ при 3731 см^{-1} исчезает, то есть OH-группы ЭГЭЦ реагируют с поверхностью оксидов. Значительно изменяется вид спектра в других областях – в области валентных колебаний связей C-N при $2800\text{-}2980 \text{ см}^{-1}$, в области колебаний связей C-O-C и C-O-H. Уменьшается интенсивность полосы пиранозных колец при 1170 см^{-1} и исчезает полоса при 1030 см^{-1} , принадлежащая первичным спиртовым группам. Полоса вторичных спиртовых групп смещается от 1070 см^{-1} в исходной ЭГЭЦ к 1096 см^{-1} , а полоса простых эфирных группировок смещается от 1122 см^{-1} к 1096 см^{-1} .

По росту интенсивности полос поглощения адсорбированного полимера (интенсивности полосы валентных колебаний связей C-H в группировках $-\text{CH}_2-$ при $2920\text{-}2927 \text{ см}^{-1}$ приняты за стандарт в измерениях количества адсорбированной ЭГЭЦ) можно оценить влияние механоактивации на адсорбционное взаимодействие ЭГЭЦ с оксидами титана и железа, т.е. во сколько раз увеличивается количество адсорбированного полимера под воздействием различных методов механоактивации. Эти данные представлены в табл. 1.

Таблица 1. Соотношение количества адсорбированного полимера на поверхности пигментов в присутствии и отсутствие различных типов механоактивации.

Система	Отношение интенсивности полос поглощения адсорбированной ЭГЭЦ после и до механоактивации	
	Механическая обработка	Ультразвуковая обработка
TiO ₂	1.7	3.5
Fe ₂ O ₃	1.3	1.7

Видно, что оба типа механоактивации приводят к увеличению количества адсорбированного полимера, причем для одного и того же оксида наблюдаются существенные различия между воздействием ультразвуковой и механической обработки. Для TiO₂ увеличение количества адсорбированного полимера несколько больше по сравнению с Fe₂O₃.

Доказательством появления новых активных центров адсорбции на свежеработанной поверхности в результате механоактивации служит также тот факт, что изменение интенсивностей и отношений интенсивностей различных полос молекулы ЭГЭЦ различно, то есть наблюдаемые изменения невозможно объяснить только как результат увеличения общего количества адсорбированной ЭГЭЦ из-за роста площади поверхности при дезагрегировании. Одновременно происходит и рост количества измененных (взаимодействующих с поверхностью оксидов) фрагментов молекулы.

Для более детального изучения процессов, происходящих в дисперсных системах пигментов TiO₂ и Fe₂O₃ при механоактивации и характеристик формирующихся при этом полимерных адсорбционных слоев эффективность модификации поверхности пигментов этилгидроксипроцеллюлозой была исследована методом электрокинетической звуковой амплитуды (ЭЗА). Этот метод основан на измерении интенсивности звуковых волн, излучаемых частицами, движущимися в переменном электрическом поле высокой частоты. Метод позволяет измерить ξ -потенциал поверхности частиц пигмента и их т.н. динамическую мобильность в переменном электрическом поле, изменение которой характеризует толщину поверхностного слоя адсорбата [37-42]. Динамическая мобильность частиц является приведенной величиной, не зависящей от свойств дисперсной фазы и дисперсионной среды. Она связана с ξ -потенциалом следующей зависимостью:

$$\mu_D = \frac{2 * \epsilon * \xi}{3 * \eta} * G \left(\frac{\omega * r^2}{\nu} \right) * [1 + f(\lambda, \omega)] \quad (1)$$

где r – радиус частицы, η – вязкость жидкости, ϵ – электропроводность жидкости, ν – кинематическая вязкость. Безразмерная величина λ – параметр, характеризующий электропроводность поверхности частиц. Функция $1 + f(\lambda, \omega)$ пропорциональна тангенциальной составляющей электрического поля на поверхности частиц, $G(r)$ – коэффициент инерции частиц при движении в осциллирующем электрическом поле.

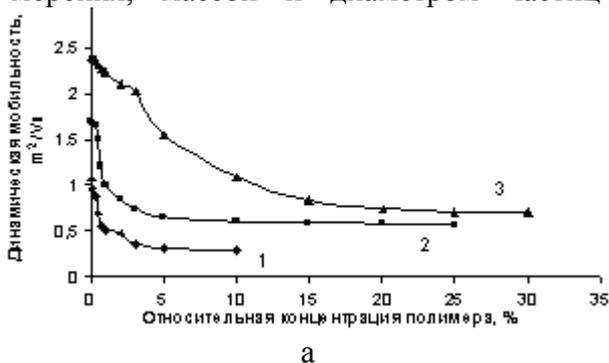
На рис. 4 представлены зависимости динамической мобильности частиц диоксида титана и оксида железа от относительной концентрации полимерного модификатора.

Из рис. 4 видно, что значения динамической мобильности частиц пигментов, не покрытых полимером (начальные точки кривых) до и после интенсивного воздействия сильно различаются. Без обработки начальное значение динамической мо-

бильности составляет, например, для диоксида титана 1.05, тогда как в процессе ультразвуковой обработки эта величина резко возрастает и составляет 2.4. Это свидетельствует об активации поверхности частиц при механической обработке и образовании при дезинтеграции новой поверхности с нескомпенсированными зарядами.

Частицы дисперсии, подвергнутой механоактивации в отсутствие полимера быстро коагулируют, однако при частотах

переменного электрического поля порядка 1 МГц, при которых проводились эти измерения, массой и диаметром частиц



можно пренебречь, т.к. они не оказывают существенного влияния на значения динамической мобильности.



Рис. 4. Зависимость динамической мобильности частиц диоксида титана («а») и оксида железа («б») в 1% водной дисперсии от относительной концентрации полимерного модификатора этилгидроксиэтилцеллюлозы (ЭГЭЦ). 1 – без механоактивации, 2 – после виброволнового воздействия, 3 – после ультразвуковой обработки.

По мере добавления полимера в систему наблюдается изменение значения ζ -потенциала и динамической мобильности в результате протекания адсорбции полимера на поверхности частиц. Знак изменения напрямую связан с наличием и зарядом ионов в полимерных молекулах – неионные полимеры, в данном случае ЭГЭЦ, понижают значения динамической мобильности частиц при адсорбции, ионогенные, например, сополимеры акриловой кислоты, – повышают. При добавлении первых порций полимера наблюдается значительное изменение ζ -потенциала и динамической мобильности, затем эти величины меняются не столь заметно и вскоре достигают постоянной величины, что соответствует насыщению адсорбционного слоя. Относительная концентрация полимера, при которой изменение динамической мобильности прекращается и кривая выходит на плато, называется концентрацией насыщения [43-45].

Изменение значений динамической мобильности частиц по мере увеличения концентрации полимера позволяет судить о процессе адсорбции полимера на поверхности частиц. Важными параметрами тут являются значения концентрации насыщения адсорбционного слоя, изменение значения динамической мобильности относительно исходной величины, т.е. наклон кривой на начальном участке, а также значения динамической мобильности в начальный момент, т.е. в отсутствие полимера в системе и в момент насыще-

ния адсорбционного слоя. Сравнение этих значений для различных систем позволяет сделать выводы о протекании адсорбции полимера и влиянии на нее различных факторов, например, наличия интенсивного механического воздействия на систему.

Сравнивая кривые на рис. 4, в частности, для диоксида титана можно видеть, что без механоактивации насыщение адсорбционного слоя полимера достигается при 1% ЭГЭЦ по отношению к пигменту, затем, после 3%, наблюдается дальнейшее осаждение полимера. Для дисперсий после виброволнового воздействия значение ζ -потенциала и динамической мобильности частиц пигмента выше за счет активации поверхности и насыщение адсорбционного слоя достигается лишь к 5% полимер/пигмент, а после ультразвуковой обработки дисперсии вследствие активации поверхности насыщение адсорбционного слоя достигается лишь к 15% полимер/пигмент.

Таким образом, сравнивая концентрации насыщения адсорбционных слоев для обработанных и необработанных образцов, полученные методом ЭЗА, можно заключить, что механоактивация приводит не только к увеличению стабильности и дисперсности системы, но и к более активной сорбции полимера на поверхности, а значит, к увеличению общего количества адсорбированного полимера. Однако механическая обработка влечет за собой снижение размера частиц и, следовательно, увеличение

суммарной площади поверхности частиц дисперсной фазы, следовательно, увеличение суммарного количества адсорбированного полимера. Для получения данных о росте количества адсорбированного полимера на единицу площади поверхности частиц были проведены вычисления соотношений площади поверхности частиц до и после механообработки для сравнения с соотношением концентраций насыщения.

Принимая, что частицы имеют сферическую форму, соотношение суммарных

Таблица 2. Увеличение площади поверхности частиц пигмента, стабилизированных полимером при концентрации насыщения после интенсивной обработки (по данным измерений размеров частиц методом ЭЗА).

Система	Средний диаметр частиц, мкм			Соотношение площадей поверхности частиц после и до обработки		Соотношение концентраций насыщения после и до механической обработки	
	Без механообработки	После вибро-механической обработки	После УЗ-обработки	$S_{tot 2} / S_{tot 1}$		Вибро	УЗ
				Виброволновая обработка	УЗ-обработка		
TiO ₂ + ЭГЭЦ	0.85	0.52	0.25	1.6	3.4	5	15
Fe ₂ O ₃ + ЭГЭЦ	1.4	0.65	0.3	2.1	4.7	3	7

Из табл. 2 видно, что для обеих систем суммарная площадь поверхности частиц увеличивается соответственно в 1.6 и 2.1 раза после виброволнового воздействия и в 3.4 и 4.7 раза после ультразвуковой обработки. Однако значения концентраций насыщения увеличиваются соответственно в 5 и 3 раза (вибромеханическое воздействие) и в 15 и 7 раз (ультразвук). Это доказывает, что количество адсорбированного полимера на единицу поверхности после механоактивации возрастает.

Измерения показателя преломления супернатанта дисперсий подтвердили практически полное осаждения полимера на поверхности пигментных частиц при концентрациях ниже и равных концентрациям насыщения адсорбционного слоя. Это позволило получить данные о количестве адсорбированного полимера, а следовательно, зная суммарную площадь поверхности частиц дисперсной фазы и принимая, что плотность полимера в слоях равна его плотности в массе, можно оценить

площадью поверхности частиц до и после механоактивации может быть получено как соотношение средних диаметров частиц.

Подставляя значения размеров частиц при концентрации насыщения для обработанных и необработанных дисперсий TiO₂ и Fe₂O₃, можно вычислить увеличение площади поверхности частиц при механической обработке. Эти данные представлены в табл. 2. Погрешность при определении средних размеров частиц методами ЭЗА и светорассеяния не превышает 5%.

значения толщин адсорбционных слоев этилгидроксиэтилцеллюлозы. Результаты вычислений представлены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что для обеих исследованных систем толщина адсорбционных слоев после вибромеханической и ультразвуковой обработки возростала. Особенно ярко этот эффект проявился на примере дисперсии диоксида титана, где после виброволнового воздействия толщина слоя адсорбированного полимера выросла в 2 раза, а после ультразвуковой обработки – в 3.4 раза. Это доказывает факт активации поверхности пигментов в процессе механической обработки их водных дисперсий, сопровождающейся эффективной дезагломерацией и дезинтеграцией частиц и образованием новой поверхности с активными центрами адсорбции, что открывает возможности для модификации поверхности пигментов поверхностно-активными соединениями различной природы для придания поверхности новых свойств [46].

Таблица 3. Значения величины адсорбции и толщины адсорбционных слоев полимера для механически обработанных и необработанных дисперсий.

Система	Количество адсорбированного полимера на поверхности пигмента, *10 ⁶ г/см ² /Толщина адсорбционного слоя полимера на поверхности частиц пигмента, нм.			Соотношение толщин слоев для обработанных и необработанных дисперсий.	
	Без обработки	Виброволновое воздействие	УЗ-обработка	Вибро/без обработки	УЗ/без обработки
TiO ₂ + ЭГЭЦ	0.45 / 5	0.92 / 10	1.65 / 17	2	3.4
Fe ₂ O ₃ + ЭГЭЦ	0.21 / 11	0.68 / 13	1.43 / 16	1.2	1.5

С целью получения наглядного представления о процессах, протекающих на поверхности частиц при традиционной адсорбции полимеров и при активированной адсорбции вследствие механоактивации, водные дисперсные системы TiO₂ и Fe₂O₃, модифицированные этилгидроксиэтилцеллюлозой были исследованы методом проникающей электронной микроскопии, что позволяет получить фотографии частиц дисперсной системы и адсорбционных слоев полимеров. Для проведения этих исследований образцы дисперсных систем были предварительно нанесены на подложку и высушены.

Фотографии частиц TiO₂ без добавления полимера до и после ультразвуковой обработки приведены на рис. 5.

Из рис. 5 видно, что частицы диспер-

сной фазы сильно агрегированы; размер агрегатов для механически необработанных систем составляет порядка 1 мкм. для используемой марки диоксида титана, что согласуется с результатами, полученными ранее при измерении размера частиц. После интенсивной (ультразвуковой) обработки размер частиц увеличивается из-за коагуляции вследствие механической активации и достигает 4-5 мкм. В результате такой коагуляции наблюдается быстрая седиментация и разрушение дисперсной системы, как было отмечено выше. Из рис. 5 также видно, что форма первичных частиц, а также агрегатов частиц близка к сферической, что подтверждает правильность допущения, принятого для расчета площади поверхности частиц.

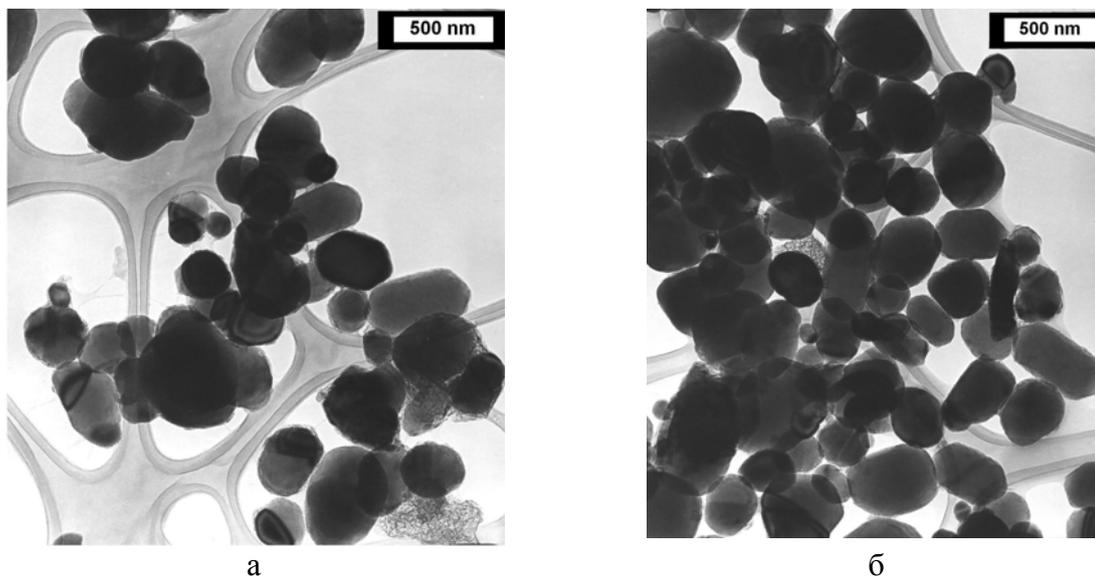


Рис. 5. Фотографии частиц диоксида титана в водной дисперсии. а – без интенсивной обработки, б – после ультразвуковой обработки.

Далее проведены исследования водных дисперсных систем TiO₂ и Fe₂O₃, модифицированных этилгидроксиэтилцеллюлозой. На рис. 6 и 7 представлены фотографии частиц с адсорбционными слоями

полимера для дисперсных систем до и после механоактивации.

Похожие результаты были получены для водных дисперсных систем оксида железа.

Из фотографий на рис. 6 и 7 видно, что толщина адсорбционных слоев полимера на поверхности частиц до и после механоактивации сильно различаются. После ультразвуковой обработки толщина адсорбционных слоев возрастает в 4 раза для TiO_2 и в 2 раза для Fe_2O_3 . Эти результаты позволяют подтвердить ранее сделанный вывод о том, что интенсивная механическая, в частности, ультразвуковая обработка сильно влияет на процесс взаимодействия пигмента и полимера в дис-

персных системах, значительно повышает количество адсорбированного полимера за счет активации поверхности, что приводит к увеличению толщины адсорбционных слоев. Данные исследований методом проникающей электронной микроскопии хорошо согласуются с результатами расчетов параметров частиц и адсорбционных слоев, приведенных выше. Однако вопрос о структуре таких слоев и влиянии механоактивации на их структуру остается открытым.

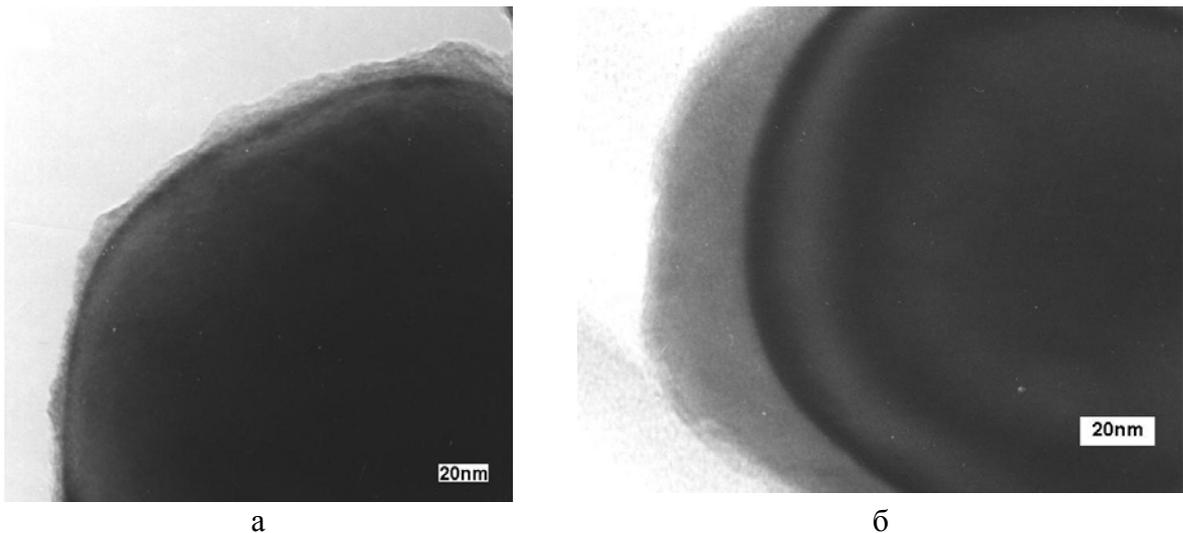


Рис. 6. Фотографии частиц диоксида титана в водной дисперсии, модифицированной ЭГЭЦ при концентрации насыщения (а – без интенсивной обработки, толщина адсорбционного слоя 4-6 нм, б – после ультразвуковой обработки, толщина адсорбционного слоя 15-20 нм).

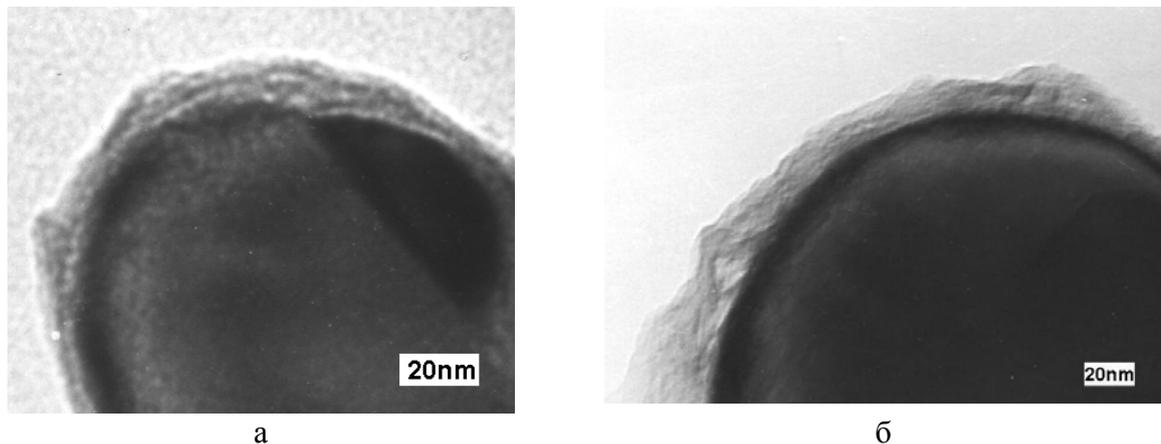


Рис. 7. Фотографии частиц оксида железа в водной дисперсии, модифицированной ЭГЭЦ при концентрации насыщения (а – без интенсивной обработки, толщина адсорбционного слоя 8 – 12 нм, б – после ультразвуковой обработки, толщина адсорбционного слоя 15-20 нм).

Для получения количественной информации о строении образующихся на поверхности частиц адсорбционных слоев полимера могут быть использованы зависимости ξ -потенциала и динамической мобильности от частоты переменного электрического поля, воздействующего на дисперсную систему.

Исследование дисперсных систем методом Электрокинетической Звуковой Амплитуды позволяет получить такие частотные зависимости в соответствии с методикой, описанной в литературе [44]. Авторы исходят из допущения, что адсорбционный слой полимера на поверхности частиц твердой фазы не

является однородным, а состоит из двух под-слоев, внешнего и внутреннего. Схематиче-ски это представлено на рис. 8.

Внутренний слой, расположенный не

посредственно на поверхности частицы, является более плотным, он образуется за счет непосредственного адсорбционного взаимодействия пигмента и полимера.



Рис. 8. Модель адсорбционного слоя полимера. Δ – толщина внутреннего слоя, d – толщина внешнего слоя, ξ_0 , ξ_Δ и $\xi_{\Delta+d}$ – значения ξ -потенциала соответственно чистой поверхности частицы, на границе между слоями и на границе внешнего слоя.

Внешний слой более рыхлый, образован в результате межмолекулярных взаимодействий и представляет собой, в более широком смысле, слой полимера с более высокой степенью набухания. Граница между этими слоями весьма условна, по-видимому, речь идет о градиентном изменении плотности, но может быть определена как граница между молекулами полимера, вступившими в адсорб-

ционное взаимодействие с поверхностью пигмента и молекулами, взаимодействующими друг с другом. Анализ частотных зависимостей ξ -потенциала и динамической мобильности частиц дисперсной системы, полученных методом ЭЗА, позволяет произвести расчет толщины внешнего и внутреннего слоя полимера. Формула для расчета выглядит следующим образом:

$$\frac{\mu}{\mu_0} = e^{-\kappa\Delta} \left\{ -\frac{i\omega\alpha/\gamma - k^2}{k^2 - \kappa^2} \cdot \left[e^{-\kappa\Delta} \left(1 + \frac{\kappa}{k} thkd \right) - \frac{\kappa^2}{k^2 chkd} \right] - \frac{i\omega\alpha}{\gamma k^2} \right\} \quad (2)$$

где: $k^2 = \frac{\alpha}{\eta} \left(1 + \frac{i\omega\eta}{\gamma} \right)$ и $\gamma = \omega_0\eta$

μ/μ_0 – соотношение динамической мобильности частицы, покрытой слоем полимера, к динамической мобильности чистой частицы. Δ – толщина внутреннего адсорбционного слоя, d – толщина внешнего адсорбционного слоя, ω – частота переменного электрического поля, η – динамическая вязкость системы, κ – параметр Дебая-Хюккеля, α – коэффициент свернутости макромолекулы, ω_0 – частота релаксации.

Необходимо также учитывать изменение размеров частиц дисперсии при добавлении полимерного стабилизатора, поскольку, как было показано выше, размер частиц дисперсии в присутствии полимера заметно ниже, чем без него. При интенсивной обработке системы разница размеров частиц чистого пигмента и пигмента, стабилизированного поверхностно-активным полимером еще вы-

ше. При измерениях ξ -потенциала и динамической мобильности методом ЭЗА при низких частотах массой и размером частиц можно пренебречь, однако при использовании данных, полученных в диапазоне более высоких частот, необходимо вводить в расчет коэффициент инерции частицы. Коэффициент инерции вычисляется следующим образом:

$$G(r) = \frac{1+(1+i)\sqrt{r/2}}{1+(1+i)\sqrt{r/2}+i(r/9)(3+2(\Delta\rho/\rho_m))} \quad (3)$$

где r – радиус частицы, ρ_m – плотность среды, $\Delta\rho$ – разность плотностей частиц и среды.

Методика расчета заключалась в следующем. Во-первых, для каждой частоты, при которой проводились измерения, были вычислены соотношения экспериментальных величин динамической мобильности частиц пигмента, модифицированного слоем адсорбированного полимера, и частиц чистого пигмента (точки на рис. 9 и 10). Затем, используя уравнение (1), для каждой исследованной частоты были вычислены значения толщины внутреннего (Δ) и внешнего (d) адсорбционных слоев

полимера и определены средние значения. Подставляя средние значения Δ и d в уравнение (1), были получены теоретические значения соотношений величин динамической мобильности частиц модифицированного и чистого пигмента для всего диапазона частот и построены зависимости (линии на рис. 9 и 10). Сравнивая экспериментальные и теоретические данные, можно сделать вывод об их соответствии и правильности произведенных вычислений.

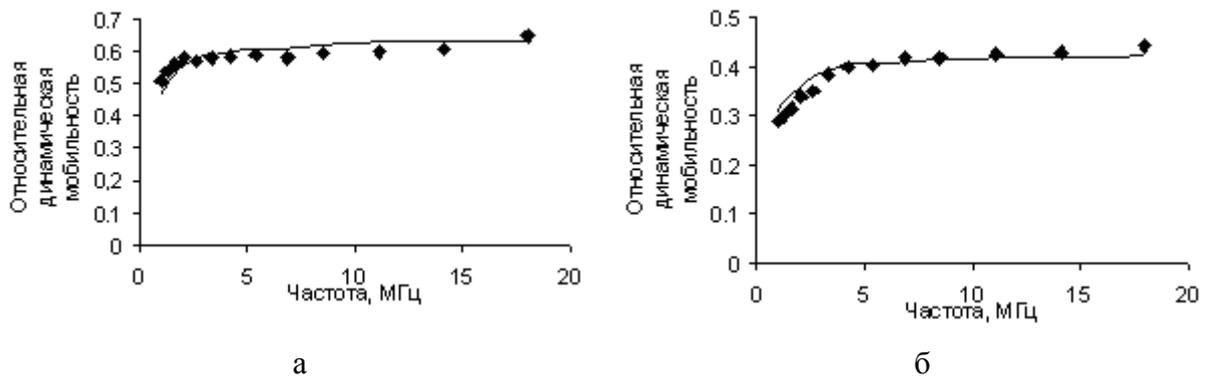


Рис. 9. Зависимость относительной динамической мобильности частиц 1% водной дисперсии диоксида титана, модифицированного ЭГЭЦ при концентрации насыщения от частоты переменного электрического поля. Точки – экспериментальные данные, линия – теоретические результаты (а – без механоактивации, б – после ультразвуковой обработки).

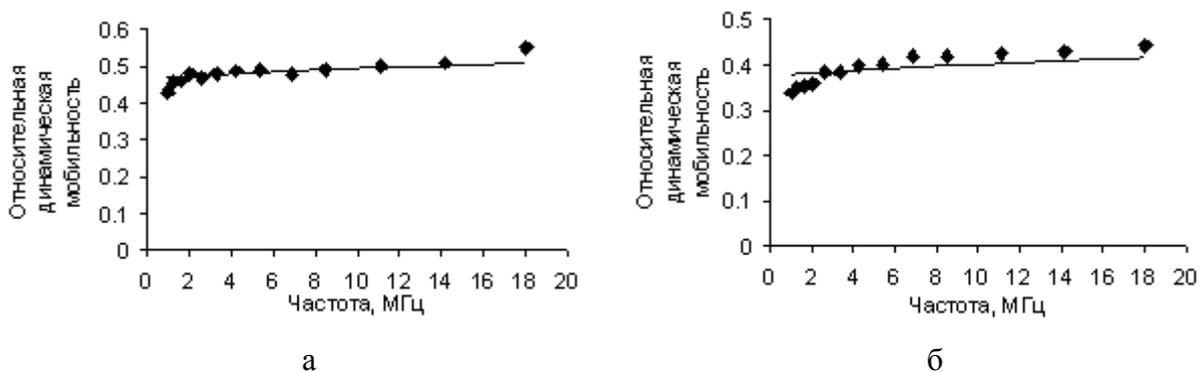


Рис. 10. Зависимость относительной динамической мобильности частиц 1% водной дисперсии оксида железа, модифицированного ЭГЭЦ при концентрации насыщения от частоты переменного электрического поля. Точки – экспериментальные данные, линии – теоретические результаты (а – без механоактивации, б – после ультразвуковой обработки).

В соответствии с такой методикой были рассчитаны значения толщины внутренних и внешних адсорбционных слоев ЭГЭЦ для дисперсных систем TiO_2 и Fe_2O_3 , полученных в присутствии и отсутствие ультразвуковой обработки в качестве метода механической активации системы. Эти данные представлены в табл. 4, а на рис. 9 и 10 показана сходи-

мость экспериментальных и расчетных данных в виде зависимостей экспериментальных (точки) и теоретических (линии) величин относительной динамической мобильности от частоты.

Сравнивая значения толщин адсорбционных слоев, можно заметить, что для обеих исследованных систем ультразвуковая обработка влияет главным образом

на внутренний адсорбционный слой, образующийся благодаря взаимодействию полимера с поверхностью пигмента, при этом толщина внутреннего слоя после обработки существенно увеличивается. Толщина внешнего слоя в результате ультразвуковой обработки изменяется не столь значительно. Это доказывает ранее сделанный вывод об активации поверхности пигмента в результате механообработки, появлении новых активных центров адсорбции на поверхности пигмента, что ведет к активированной адсорбции

полимера с образованием более толстых и плотных адсорбционных слоев. Различия в значениях толщины адсорбционных слоев, полученных в результате вычислений и с помощью методов ЭЗА и проникающей электронной микроскопии можно объяснить погрешностью при определении размеров частиц и динамической мобильности, а также некоторой неравномерностью осаждения полимера на частицах, что видно из фотографий, полученных на электронном микроскопе.

Таблица 4. Значения толщины внутренних и внешних адсорбционных слоев полимера на поверхности пигментов

Система	Значения толщины адсорбционных слоев полимера без механоактивации		Значения толщины адсорбционных слоев полимера после ультразвуковой обработки	
	Внутренний слой Δ , нм.	Внешний слой d , нм.	Внутренний слой Δ , нм.	Внешний слой, d , нм.
TiO ₂ + ЭГЭЦ	1.2	4.7	8.7	6.5
Fe ₂ O ₃ + ЭГЭЦ	2.4	7.3	3.8	7.7

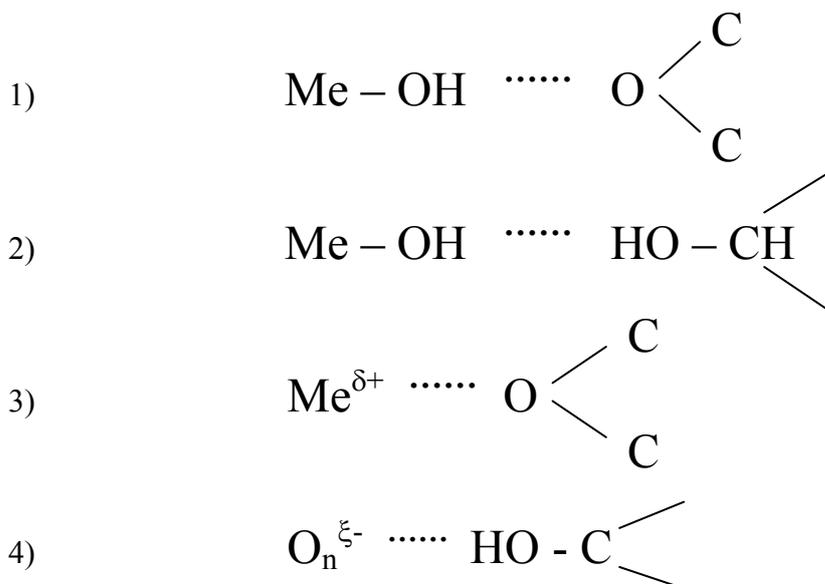
Причины формирования адсорбционных слоев различной плотности в зависимости от природы пигмента и интенсивного воздействия на систему могут быть выявлены при изучении конформации адсорбированных макромолекул методом ИК-Фурье-спектроскопии [29]. Из рассмотрения изменений в ИК-спектрах ЭГЭЦ при ее адсорбции на оксидах, можно заключить, что ЭГЭЦ связывается с поверхностью через гидроксильные группы и при этом происходят значительные изменения конформации макромолекулы по сравнению с ее конформацией в чистом виде или в матрице КВг.

В принципе, возможны два крайних случая расположения фрагментов макромолекулы относительно поверхности – «клещеобразная» структура, когда ЭГЭЦ связывается с поверхностью только при помощи ацетального кислорода и через боковые гидроксильные группировки, а пиранозные кольца находятся на расстоянии от поверхности, или «плоская» конформация, когда во взаимодействии с поверхностью принимают участие как концевые ОН-группы, так и ОН-группы пиранозных колец. Из ИК-спектров следует, что адсорбция ЭГЭЦ на Fe₂O₃ происходит преимущественно в «клещеоб-

разной» конформации, так как наблюдается конформационный переход «креслованна» пульсационных колебаний пиранозных колец – вместо характерной для креслообразной формы полосы 870 см⁻¹ в исходной ЭГЭЦ при адсорбции появляется полоса 911 см⁻¹, принадлежащая конформации «ванна». В случае TiO₂ ЭГЭЦ адсорбируется преимущественно в «плоской» конформации, так как сильно возрастают интенсивности полос поглощения группировок С-Н пиранозных колец 1314 и 1419 см⁻¹.

Различия в росте количества адсорбированной ЭГЭЦ между TiO₂ и Fe₂O₃ можно объяснить в рамках такой модели различных конформационных состояний ЭГЭЦ на TiO₂ и Fe₂O₃. В плоской конформации адсорбированные молекулы могут быть упакованы более плотно, чем в клещеобразной, и молекул, необходимых для максимального заполнения поверхности, нужно больше.

Известно о существовании различных активных центров на поверхности TiO₂ и Fe₂O₃. Взаимодействие этих центров с адсорбированными молекулами ЭГЭЦ может привести к образованию следующих связей:



Реакции 1-4 могут протекать как с образованием новых водородных связей, так и по кислотно-основному типу. Реакции типа 3 и 4 связаны с наличием на поверхности координационно ненасыщенных ионов $\text{Me}^{\delta+}$ и кислородных дефектов $\text{O}_n^{\xi-}$, которые освобождаются от сорбированной на них воды с последующим ее замещением на молекулы полимера. На участие ОН-групп во взаимодействии пигментов с молекулами ЭГЭЦ указывает исчезновение полос поглощения свободных ОН-групп поверхности оксидов 3694 см^{-1} и свободных ОН-групп ЭГЭЦ 3731 см^{-1} . Таким образом, методом ИК-спектроскопии установлены группы, участвующие в связывании полимера с поверхностью пигмента, а также сделаны выводы о конформационных изменениях ЭГЭЦ в процессе адсорбции [27-29].

В результате исследований с помощью методов ИК-спектроскопии, ЭЗА и проникающей электронной микроскопии показано, что интенсивное механическое воздействие приводит к активизации процессов адсорбции молекул полимера на свежееобразованной поверхности пигментов, т.к. в процессе механоактивации в присутствии полимера происходит диспергирование агломератов пигментных частиц, сопровождающееся образованием «свежей» поверхности с большим числом активных центров адсорбции, на которой происходит дополнительное образование адсорбционно- сольватных слоев вслед-

ствие активированной адсорбции полимерного модификатора. Интенсивное механическое воздействие приводит к изменению толщины и структуры адсорбционных слоев полимера.

2. Модификация поверхности частиц полимерами в водных дисперсных системах органических пигментов

Органические пигменты представляют значительный интерес с точки зрения модификации их поверхности и эффективного диспергирования в водной среде. Они имеют гидрофобную поверхность и практически не смачиваются водой. Хотя общее представление о том, что коллоидные стабилизаторы гидрофобных частиц в воде должны иметь амфифильную природу и были известны, более конкретная информация об оптимальных структурах амфифильных полимерных стабилизаторов отсутствовала. Для выяснения этого вопроса в качестве объектов исследования были выбраны фталоцианин меди (CuPc) и сажа (технический углерод), которые являются широко используемыми пигментами. В качестве модификаторов была использована серия новых специально синтезированных статистических, двух и трехблочных, а также графт-сополимеров метилвинилового эфира с точно определенной молекулярной структурой и закономерно варьируемыми параметрами [47, 48] (табл. 5). Исследованные сополимеры являются амфифильными, т.к. включают в себя гидрофильные звенья полиме-

тилвинилового эфира и гидрофобные звенья изобутилвинилового эфира.

Эти сополимеры способны к взаимодействию с гидрофобной поверхностью органических пигментов благодаря наличию гидрофобных фрагментов изобутилвинилового эфира, а гидрофильные участки метилвинилового эфира, обращенные в водную фазу, обеспечивают создание амфифильных полимерных пленок на поверхности частиц.

Проведенные исследования стабильности водных дисперсий показали принципиальную возможность модификации поверхности органических пигментов дифильными сополимерами метилвинилового эфира, а также позволили выявить наиболее оптимальный состав и структуру полимера. Эти данные приведены в табл. 5 и на рис. 11.

Из табл. 5 видно, что моноблочные и статистические сополимеры не обладают стабилизирующей способностью.

Таблица 5. Седиментационная стабильность водных дисперсных систем фталоцианина меди и сажи, стабилизированных сополимерами полиметилвинилового эфира.

Стабилизатор	Mn (к)	Стабильность, сут.	
		CuPc	Сажа
PMVE 95	5600 (1.09)	1	0.5
PIBVE 22	2300 (1.07)	2	1.5
PMVE 30 –ст– PIBVE 70	4500 (1.09)	0.3	0.2
PMVE 50 –ст– PIBVE 50	6200 (1.18)	0.4	0.3
PMVE 80 –ст– PIBVE 20	5300 (1.15)	0.4	0.2
PMVE 36 –б– PIBVE 54	7500 (1.07)	4	3
PMVE 43 –б– PIBVE 10	3500 (1.13)	15	12
PMVE 55 –б– PIBVE 10	4200 (1.2)	70	65
PMVE 83 –б– PIBVE 8	5700 (1.15)	30	26
PMVE 50 –б– PIBVE 20 –б– PMVE 50	7800 (1.18)	8	7
PMVE 62 –б– PIBVE 10 –б– PMVE 62	8200 (1.22)	15	16
PIBVE 26 –б– PMVE 40 –б– PIBVE 26	7600 (1.25)	30	28
PIBVE 22 –б– PMVE 75 –б– PIBVE 22	8800 (1.35)	90	80
PODVE 4 –б– PMVE 168 –б– PODVE 4	12000 (1.18)	90	95
PMVE 48 –б– PODVE 11 –б– PMVE 48	7300 (1.5)	7	5
PMVE 28 –б– PODVE 10 –б– PMVE 28	8400 (1.3)	1	2



а



б

Рис. 11. Оптимизация состава двухблочных (а) и структуры трехблочных сополимеров метилвинилового эфира (б) ■■■■ - гидрофильный блок, ■■■■ - гидрофобный блок.

Для двухблочных сополимеров было установлено, что наиболее эффективными стабилизаторами являются полимеры, у которых соотношение длины гидрофильного и гидрофобного блоков составляет 5-6 (рис. 11). Для трехблочных сополимеров установлена четкая зависимость эффективности модификации и стабилизирующей способности от структуры полимера. Полимеры с гидрофильным блоком в центре обеспечивают стабилизацию, с гидрофобным блоком в центре – нет [47, 48].

Вероятная схема строения поверхностного адсорбционного слоя представлена на рис. 11 б. В соответствии со схемой именно в случае трехблочного полимера с гидрофильным блоком в центре обеспечивается лучшее экранирование адсорбированных на поверхности частиц гидрофобных блоков ПМВА и формирование стабильного «двухслойного» адсорбционного слоя.

3. Температурно-контролируемая модификация поверхности частиц органических пигментов сополимерами метилвинилового эфира

Как уже указывалось выше, сорбция полимеров на поверхности твердых частиц и, соответственно, их стабилизирующее действие определяются «соответствием» химической структуры поверхно-

сти и полимера. Иными словами, это может означать, что для каждого вида частиц требуется специальный синтез «своего» оптимального полимерного стабилизатора определенной структуры. Это может сделать проблему подбора стабилизаторов весьма непростой и дорогостоящей. В то же время известно [50, 51], что термочувствительные («smart») полимеры, имеющие нижнюю критическую температуру растворимости (НКТР) в водных растворах, способны существенно изменять свой гидрофильно – гидрофобный баланс (ГЛБ) при переходе через НКТР (выше НКТР они становятся более гидрофобными).

Можно было полагать, что это свойство позволит температурно контролировать сорбцию полимеров, структуру и свойства сорбционного слоя и соответственно коллоидную стабилизацию водных дисперсий без изменения химической природы коллоидного стабилизатора.

Поскольку полиметилвиниловый эфир в водных растворах имеет нижнюю критическую температуру растворения (НКТР = 37⁰С), представляло значительный интерес изучить влияние температуры на стабилизирующую способность его сополимеров. Результаты этого эксперимента представлены в виде седиментационных кривых на рис. 12 [54.]

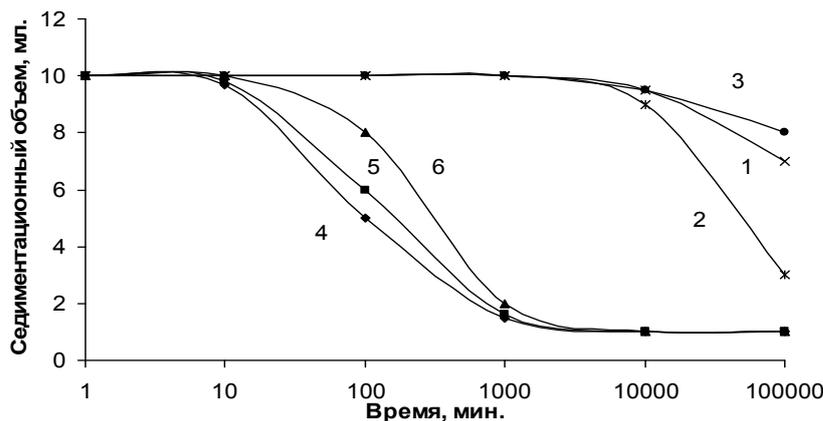


Рис. 12. Седиментационные кривые водных дисперсных систем CuPc, стабилизированных сополимерами метилвинилового эфира при температурах ниже НКТР (20 °C) и выше НКТР (50 °C).

PMVE 55 – PIBVE 10: 1 – при температуре 20 °C, 4 – при 50 °C,

PMVE 83 – PIBVE 8: 2 – при температуре 20 °C, 5 – при 50 °C,

PIBVE 22 – PMVE 75 – PIBVE 22: 3 – при температуре 20 °C, 6 – при 50 °C.

Концентрация CuPc – 1%, время УЗ-обработки 2 мин.

Как видно из рисунка, при температуре ниже НКТР наблюдается высокая стабилизирующая способность сополимеров. При температуре выше НКТР седиментация для всех трех сополимеров происходит гораздо быстрее. Можно заметить, что, несмотря на, отличия в составе и структуре сополимеров-стабилизаторов, седиментация протекает с практически одинаковой скоростью во всех трех системах, т.е. структурные различия исчезают.

Особенности температурно-зависимого поведения сополимеров полиметилвинилового эфира позволяют формировать поверхностные слои в результате термоосаждения полимеров на поверхности частиц пигмента. Метод НКТР-термоосаждения был описан в литературе [52]. Суть метода заключается в том, что НКТР-полимеры при нагревании существенно изменяют значение ГЛБ, что повышает их

сродство к поверхности твердой фазы и обеспечивает прочное связывание, что позволяет разработать новые перспективные способы получения прочных полимерных покрытий.

Для экспериментов с термоосаждением полимеров дисперсии обрабатывались в поле ультразвука без охлаждения и благодаря нагреву за счет ультразвуковой обработки температура образцов достигала 45 – 50 °С. Это выше, чем НКТР полиметилвинилового эфира, и полимер, превращаясь из дифильного в полностью гидрофобный, за счет гидрофобного взаимодействия полностью осаждался на поверхности пигмента [50].

Приготовленные таким образом образцы дисперсий были исследованы методом ЭЗА с целью получения информации о параметрах адсорбционных слоев полимера. Эти данные приведены на рис. 13 [54].

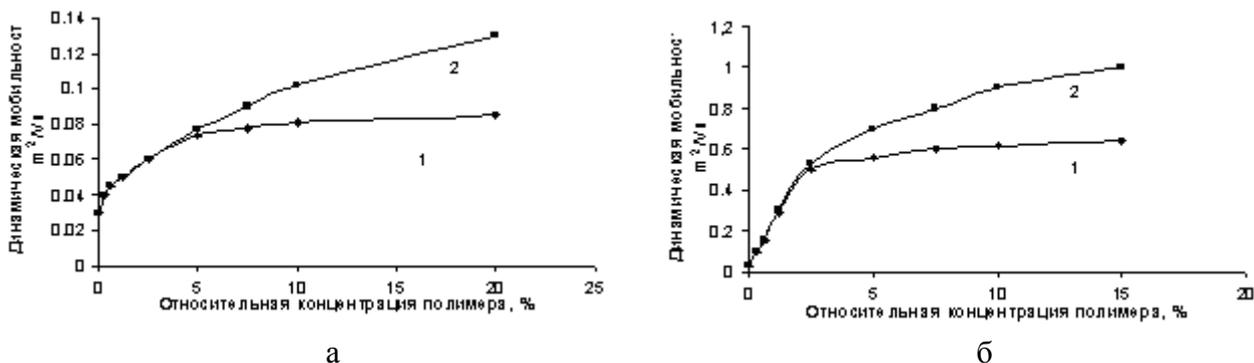


Рис. 13. Зависимость динамической мобильности частиц фталоцианина меди от концентрации полимерного модификатора. Кривая 1 показывает процесс обычной адсорбции ниже точки НКТР, кривая 2 – термоосаждение полимера на поверхности при повышении температуры. а – двухблочный полимер PMVE 55 – PIBVE 10, б – трехблочный PIBVE 22 – PMVE 75 – PIBVE 22

Из рисунков видно, что при осаждении полимеров при 20°C (кривая 1) динамическая мобильность частиц последовательно растет (что говорит об увеличении толщины полимерного слоя) до примерно 3-5% концентрации полимера по отношению к пигменту, когда наступает насыщение полимерного слоя. Избыток полимера при введении дополнительных количеств полимера, по-видимому, остается в виде мицелл или микрочастиц в водной фазе. При термоосаждении выше НКТР насыщения полимерного слоя не наступает, т.к. весь полимер, добавленный в систему, осаждается на поверхности пигмента. Это дает возможность создавать на поверхности пигментных частиц прочные

полимерные слои заданной толщины [50].

Водные дисперсные системы CuPc, стабилизированные сополимерами метилвинилового эфира были исследованы методом проникающей электронной микроскопии.

Фотографии частиц CuPc, стабилизированных двух- и трехблочными сополимерами метилвинилового эфира при помощи осаждения при температуре 20°C с использованием обработки в УЗ-поле, представлены на рис. 14. Толщина полимерных слоев ограничена количеством полимера, который может осаждаться на поверхности частиц до насыщения полимерного слоя. Различия в толщине слоя для двух- и трехблочных сополимеров согласуется с данными ЭЗА.

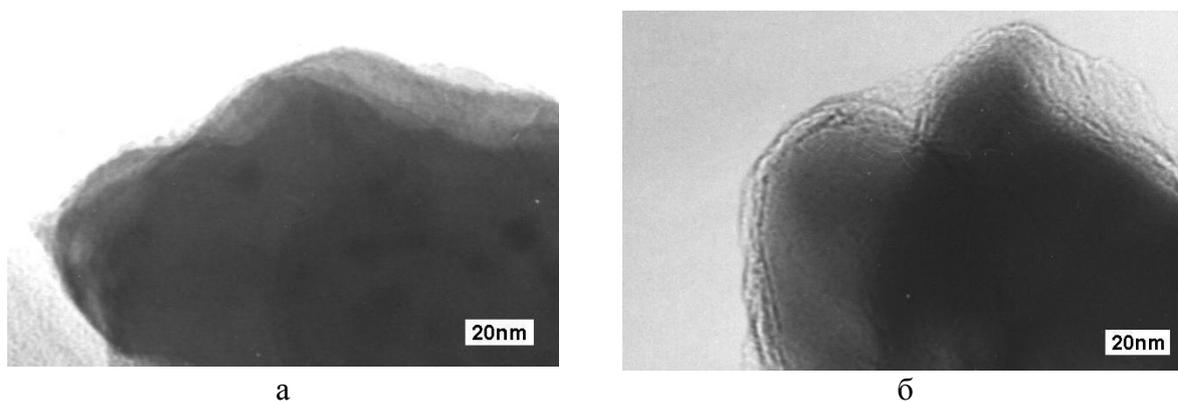


Рис. 14. Фотографии частиц CuPs в водной дисперсии после ультразвуковой обработки при 20°C (ниже НКТР) (а – модификатор PMVE 55 – PIBVE 10, б – PIBVE 22 – PMVE 75 – PIBVE 22).

На рис. 15 показаны фотографии частиц CuPs, модифицированных сополимером PMVE55 – PIBVE10 по методу термоосаждения.

Из рис. 15 видно, что термоосаждение полимера, который становится более гидрофобным выше НКТР ведет к быстрой коагуляции водной дисперсии. Частицы сильно агрегированы, размер таких агрегатов 5 – 10 мкм. Получение стабильных систем возможно при охлаждении ниже НКТР с последующей кратковременной интенсивной обработкой для дезагрегирования коагулята. Полимерный слой значительно толще по сравнению с традиционными системами (рис. 14). После понижения температуры ниже НКТР полиметилвинилового эфира сополимеры вновь становятся гидрофиль-

ными и наблюдается частичная десорбция полимера; скоагулировавшая система может быть редиспергирована.

Для исследования температурно-контролируемого взаимодействия сополимеров метилвинилового эфира с поверхностью пигментов различной природы была изучена серия графт-сополимеров метилвинилового эфира (основная цепь – полиметилвиниловый эфир, боковые цепи – полиэтиленоксид). Эти сополимеры гидрофильны ниже НКТР PMVE, при повышенной температуре проявляют дифильные свойства, что дает возможность использовать их для температурно-контролируемого осаждения как на полярных, так и на неполярных частицах в водных средах.

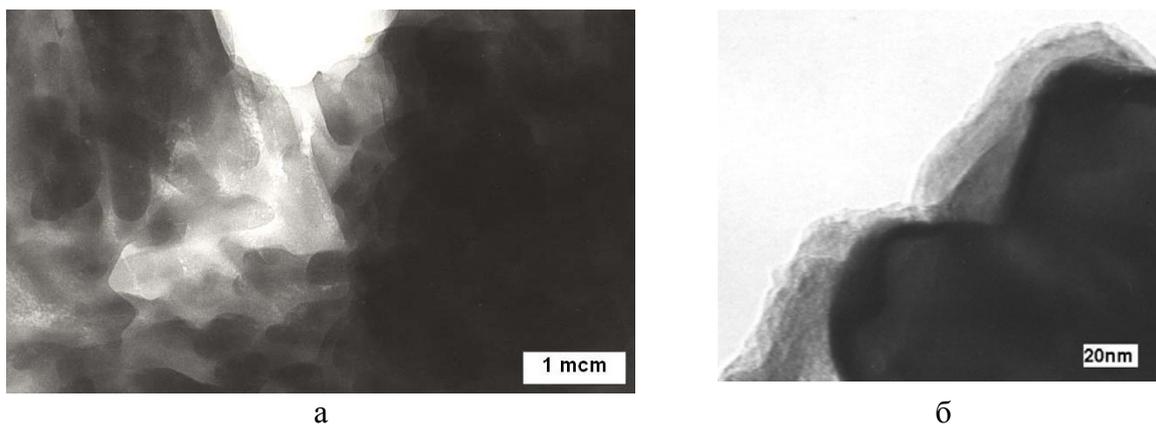


Рис. 15. Фотографии частиц водной дисперсии CuPs, модифицированных сополимером PMVE55 – PIBVE10 при ультразвуковом воздействии по методу НКТР-термоосаждения полимера (а – общий вид дисперсной системы, б – отдельная частица со слоями полимера).

Для этой цели они были использованы в качестве стабилизаторов водных дисперсных систем TiO₂ и CuPs при различных температурах. Дисперсные системы были обработаны в поле ультразвука. Результаты исследования седиментационной стабильности дисперсий TiO₂ и CuPs

представлены в табл. 6. Результаты можно объяснить гидрофобным взаимодействием обращенных в водную среду цепей PMVE, которые выступают в роли «мостиков» между частицами TiO₂, на которых адсорбированы полиэтиленоксидные цепи.

Таблица 6. Седиментационная стабильность водных дисперсных систем TiO_2 и $CuPc$ с графт-сополимерами полиметилвинилового эфира и полиэтиленоксида.

Полимер	Боковые цепи ПЭО: кол-во/Mn	Время полуоседания дисперсии, сут.			
		20 °С		50 °С	
		TiO_2	$CuPc$	TiO_2	$CuPc$
1	9/2000	5			7
2	2/5000	30			18
3	3/5000	30	10-15 мин.	30-40 мин.	20
4	7/5000	25			23
5	13/5000	25			20

Однако последующее охлаждение в сочетании с УЗ-обработкой позволяет редуцировать систему. При этом стабильность вновь редуцированных систем сравнима со стабильностью дисперсий, не подвергавшихся нагреву.

Для водных суспензий $CuPc$ наблюдается обратная картина – при температуре ниже НКТР не происходит сорбции сополимеров на поверхности, выше НКТР все полимеры становятся дифильными и

стабилизируют водные дисперсии $CuPc$, при этом на поверхности частиц сорбируются фрагменты полиметилвинилового эфира.

Таким образом, использование терморегулирования ГЛБ и стабилизирующей способности дает возможность использовать такие «smart»-полимеры для модификации поверхности широкого ряда пигментов с гидрофильной и гидрофобной поверхностью.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. – М.: Наука, 1979. – С. 45.
2. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. – К.: Наукова думка, 1977. – С.304.
3. Толстая С.Н., Шабанова С.С. Применение поверхностно-активных веществ в лакокрасочной промышленности. – М.: Химия, 1976. – С. 151.
4. Толстая С.Н. Классификация поверхностно-активных модификаторов по эффективности их действия в наполненных полимерах. – Киев.: Наук. думка, 1979. – С. 119.
5. Ребиндер П.А., Маргаритов В.Б. //Журн. резиновой промышленности. – 1935. – Т. 12, № 11. – С. 991-1005.
6. Толстая С.Н. Физико-химические основы адсорбционной активации минеральных наполнителей и пигментов в полимерных системах. //Дисс... д-ра хим. наук, М., 1970. – С. 170.
7. Каргин В.А., Константинопольская М.Б., Берестнева З.Я. //Высокомолекул.соед. – 1959. – Т. 1, № 7. – С. 1074-1076.
8. Танабе К. Твердые кислоты и основания. – М.: Мир, 1973. – 183 с.
9. Таубман А.Б., Толстая С.Н., Михайлова С.С., Бородин В.Н. Адсорбционное модифицирование наполнителей и пигментов и структурообразование в растворах полимеров. //Изв. АН СССР. – 1962. – Т. 142. – С. 407-410.
10. Эрман В.Ю., Толстая С.Н., Таубман А.Б. //Коллоид. журн. – 1969. – Т. 31, № 4. – С. 617-622.
11. Толстая С.Н. Закономерности модифицирования наполнителей полимерами.- В кн.: Поверхностные явления в полимерах. – Киев: Наук. думка, 1976. – С. 3-13.
12. R.R. Netz, D. Andelman. //Physics reports. – 2003. – V. 380. – P. 1-95
13. P. Somasundaran, S. Krishnakumar. //Colloids and surfaces, A: Physicochemical and engineering aspects. – 1997. – V. 123. – P. 491-513.
14. Theo G.M. Van de Ven. //Advances in colloid and interface science. – 1994. – V.48. – P. 121-140.
15. P. Somasundaran, Xiang Yu. //Advances in colloid and interface science. 1994. – V.53. – P. 39-49.
16. B. van Lent, J. Scheutjens, T. Cosgrove. //Macromolecules. – 1987. V. 20. – P. 366.
17. G. Stratouras, M. Kosmas. //Macromolecules. – 1992. –V.25. – P. 3307.
18. С.М. Marques, J.F. Joanny. //Macromolecules. – 1990. V. 23. – P. 268.
19. B. van Lent, J. Scheutjens. //J. Phys. chem. – 1990. – V. 94. – P. 5033.
20. J.P. Donley, G.H. Fredrickson //Macromolecules. – 1994. – V. 27 – P. 458.
21. Н.А. Булычев, В.Н. Фомин, И.А. Арутюнов, В.П. Зубов, О.В. Абрамов, Э.В. Кистерев. //Материаловедение. –2005.– № 4. – С. 16.

22. В.Н. Фомин, Е.Б. Малюкова, Н.А. Булычев, В.П. Зубов. //Инженерно-физический журнал. – 2006. –№ 1. – С. 76.
23. I. F. Kuzkina, N. A. Bulychev, I. A. Arutunov, N. V. Serebryakova, O. V. Abramov, V. P. Zubov. //8th Conference of the European Society of Sonochemistry, Villasimius, Italy, 14 – 19 September. – 2002. – P.111.
24. I. F. Kuzkina, N. A. Bulychev, I. A. Arutunov, N. V. Serebryakova, O. V. Abramov, V. P. Zubov. //16th International Symposium on Nonlinear Acoustics, Moscow, Russia, August 19 – 23. – 2002. – P. 56-58.
25. И.Ф. Кузькина, Н.А. Булычев, И.А. Арутюнов, В.П. Зубов. //VIII Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии», Уфа, 7 – 11 октября. – 2002. – С.79.
26. Н.А. Булычев, И.Ф. Кузькина, И.А. Арутюнов, В.П. Зубов, Конференция НТТМ «Химия и экология – партнеры или...», Москва, ВВЦ, 5 – 6 июля – 2002. – С.2-3.
27. В.П. Зубов, Н.В. Серебрякова, И.А. Арутюнов, Н.А. Булычев. //II международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике, Минск, Беларусь, 20 – 24 октября. – 2003. – С. 128-130.
28. Н.А. Булычев, В.П. Зубов, Н.В. Серебрякова, И.А. Арутюнов. //Третья Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры – 2004», Москва, МГУ, 27 января – 1 февраля. – 2004 г. – Т. 1. –С. 223
29. В.П. Зубов, Н.В. Серебрякова, И.А. Арутюнов, Н.А. Булычев, И.Ф. Кузькина, Ю.А. Хрусталев. //Коллоидный журнал. – 2004. – Т.67, № 3. – С. 342.
30. Н.А. Булычев, В.П. Зубов, И.А. Арутюнов. //Ученые Записки МИТХТ. – 2004. – № 10. С. 24.
31. И.А. Арутюнов, Н.А. Булычев, В.П. Зубов. //Производство и использование эластомеров. – 2004. – № 2. С. 15.
32. Н.А. Булычев, И.А. Арутюнов, В.П. Зубов. //Международная научно-техническая конференция «Наука и образование – 2004», Мурманск, МГТУ, 7 – 15 апреля. – 2004. – С. 55-57.
33. Н.А. Булычев, В.П. Зубов, Н.В. Серебрякова, И.А. Арутюнов. //X международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии – 2004», Волгоград, 7 – 10 сентября. – 2004. – С.127-129.
34. Н.А. Булычев, В.П. Зубов, Н.В. Серебрякова, И.А. Арутюнов. //II Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах ФАГРАН - 2004», Воронеж, 11 – 15 октября. – 2004. – С. 81-83.
35. В.П. Зубов, Е.Б. Малюкова, В.Н. Фомин, В.И. Кашников, Н.А. Булычев, А.Н. Генералова. //Лакокрасочные материалы и их применение. – 2004. –№ 10. – С. 29.
36. И.А. Арутюнов, Н. А. Булычев, В.П. Зубов, Е.Б. Малюкова, В.Н. Фомин, А.Н. Генералова. //Лакокрасочные материалы и их применение. – 2004. – № 11. – С. 29.
37. P.J. Debye. //J. Chem. phys. – 1933. – V.1. – P. 13.
38. R.W. O'Brien. //J. Fluid. mech. – 1988. – V. 190. – P. 71.
39. R.W. O'Brien, B.R. Midmore, A. Lamb, R.J. Hunter. //Faraday discuss. chem. soc. – 1990. – V. 90. – P. 301.
40. M. Loewenberg, R.W. O'Brien. //J. Colloid interface sci.. – 1992. – V. 150. – P. 158.
41. P.F. Rider, R.W. O'Brien. //J. fluid. mech. – 1993 – V. 257. – P. 607.
42. H. Maier, J.A. Baker, J.C. Berg. //J. Colloid interface. Sci. – 1987. – V. 119. – P. 512-517.
43. N.P. Miller, J.C. Berg. //Colloids and surfaces. – 1991. V. 59. – P. 119-128.
44. M.L. Carasso, W.N. Rowlands, R.W. O'Brien. //J. Colloid Interface Sci. – 1997. – V. 193. – P. 200-214.
45. R.W. O'Brien. //Part. syst. charact. – 2002. – V. 19. – P. 1-9.
46. Н.А. Булычев, В.Н. Фомин, И.А. Арутюнов, С.Д. Eisenbach, В.П. Зубов, В.Ф. Ганиев. //ДАН. – 2006. –№4. – С. 35.
47. B. Verdonck, E. J. Goethals, F.E. Duprez. //Makromol. chem. phys. – 2003. –V. 204. – P. 2090.
48. N. A. Bulychev, I. A. Arutunov, V. P. Zubov, B. Verdonck, E. J. Goethals, F. E. Du Prez. //Macromolecular chemistry and physics. – 2004. – V 205. – P. 2457.
49. N. Bulychev, K. Dirnberger, V. Zubov, C.D. Eisenbach, Wissenschaftlicher Seminar der Stipendiaten des «Michail Lomonosov» Programms», Bonn, Germany, 10-12 February. – 2005. – S.112-113/
50. T Nishi, K. Kwei. //Polymer. – 1975. – V. 16. – P. 285.
51. S. Schäfer, R. Moerkerke, H. Bergmans, R. Koningsveld, K. Dušelj, K. Šolf. //Makromolecules. – 1997. –B. 30. – S. 410.
52. T. Schauer, C.D. Eisenbach. //European coatings journal. – 2003. – V. 3. – P. 114.
53. N. Bulychev, K. Dirnberger, V. Zubov, C.D. Eisenbach. //19 Stuttgarter kunststoff-kolloquium, Stuttgart, Germany, 9-10 March. – 2005. – S.64-66/
54. Н.А. Булычев. //Дисс... к-та хим. наук, М., 2006. – 170 с.

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

*Институт физической химии и
электрохимии им А.Н. Фрумкина РАН
** ЗАО НТЦ «Владимир»

МАТРИЧНЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИАНИЛИНА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕРНОЙ СУЛЬФОКИСЛОТЫ

УДК 541.64:547.551

Исследовано влияние соотношения концентраций сульфокислотных групп и анилина на полимеризацию последнего при его протонировании полимерной сульфокислотой и электронную структуру образующегося полианилина.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к изучению проводящих полимеров связан с наличием у них комплекса необычных физико-химических свойств, обуславливающих широкие возможности их применения. Полианилин (ПАНИ) является одним из наиболее перспективных полимеров этого класса. В многочисленных работах [1-4] по химическому синтезу ПАНИ показано, что скорость полимеризации анилина, степень полимеризации образующегося ПАНИ и его электронная структура зависят не только от концентрации анилина в растворе, соотношения концентраций анилина и окислителя, но и от pH раствора. В работе [4] сделан вывод, что, регулируя pH реакционного раствора, можно контролировать скорость процесса.

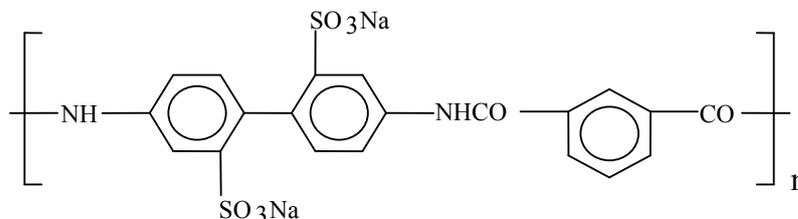
Ранее нами [5, 6] было показано, что полимеризация анилина имеет место не

только при его протонировании низкомолекулярными кислотами и полимерными кислотами с высокой концентрацией сульфокислотных групп и их регулярном распределении вдоль цепи макромолекулы, но и при протонировании анилина ароматическими полиамидами с относительно низким содержанием и неравномерном распределении сульфокислотных групп вдоль цепи макромолекулы. Это – полиамиды, полученные поликонденсацией 4,4'-(2,2'-дисульфонат)дифенилендиамина с изо- или терефталевой кислотами. Жесткость макромолекулярных цепей этих полиамидов и ПАНИ затрудняют изменения их конформации и формирование двунитевой структуры интерполимерного комплекса.

Представляло интерес исследовать влияние соотношения количеств сульфонатных групп такого полиамида в H⁺-форме и анилина на полимеризацию последнего и электронную структуру образующегося ПАНИ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез поли-4,4'-(2,2'-дисульфонат натрия)дифениленизофталамида (СПА):



описан в работе [7]. Полимер переводили из Na⁺- в H⁺-форму, пропуская его водный раствор через ионообменную колонку с катионитом КУ-2. Для об-

ратного перевода части сульфокислотных групп в Na⁺-форму их нейтрализовали расчетным количеством гидроксида натрия.

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.

Полимеризацию проводили при температуре 25°C и постоянной, равной 19.7 мг-экв/л, концентрации сульфокислотных групп в растворе и эквимольном соотношении концентраций анилина и пер-

сульфата аммония. Порядок смешивания компонентов был следующим: к водному раствору СПА последовательно добавляли расчетные количества водных растворов анилина и персульфата аммония. Сразу после смешивания компонентов раствор переносили в оптическую кювету.

Спектры электронного поглощения регистрировали на спектрофотометре «Shimadzu UV 3101 PC» в спектральном диапазоне 300-1400 нм.

Таблица 1. Начальные концентрации реагентов и время индукционного периода при полимеризации анилина. $[H^+] = 19.7$ мг-экв/л.

Серия №	СПА		[Анилин], ммоль/л	$[H^+]/[Анилин]$, г-экв/моль	Индукционный период, мин.
	концентрация, г/л	содержание $-SO_3H$ групп, г-экв. %			
1	6.9	96	9.6	2.05	4
			4.8	4.10	13
			2.4	8.21	20
2	7.3	85.5	19.7	1	20
	12	60.0			22
	20.3	41.3			25
	31.1	25.2			125

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первая серия опытов проведена при постоянной концентрации СПА в H^+ -форме и изменении соотношения концентраций сульфогрупп в H^+ -форме и анилина от 1 до 8 (табл. 1).

На рис. 1 показана динамика изменения спектров электронного поглощения растворов во время полимеризации анилина при низкой степени нейтрализации анилином сульфокислотных групп. Вид

электронных спектров мало зависит от концентрации анилина. При разных соотношениях концентраций сульфогрупп в H^+ -форме и анилина наблюдаются широкие полосы поглощения, охватывающие видимую и ближнюю ИК-область спектра с характерными для ПАНИ [8, 9] максимумами в областях длин волн 430-450 нм и 600-800 нм. Максимум в области 430-450 нм связывают с образованием катион-радикалов.

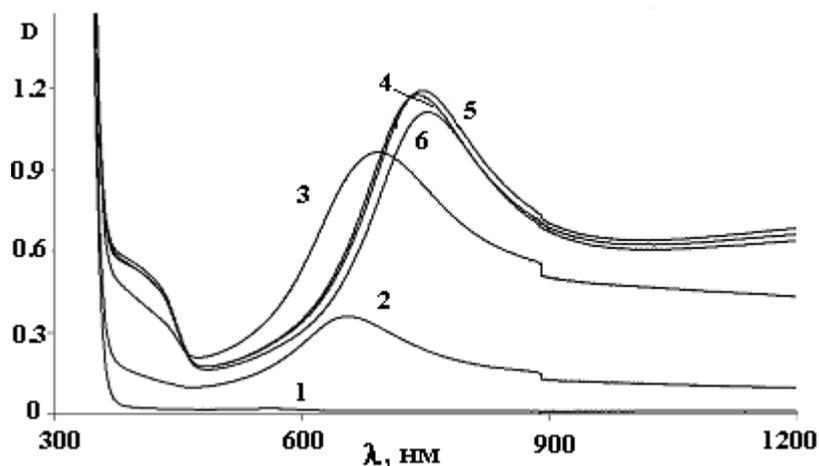


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов при полимеризации анилина. $[H^+]/[Анилин] = 8.21$ г-экв/моль. Время полимеризации: 0 (1), 20 (2), 25 (3), 30 (4), 35 (5) и 50 мин. (6).

В процессе полимеризации не наблюдается сдвига максимума этой полосы. Напротив, в процессе полимеризации наблюдается батохромный сдвиг максимума широкой полосы в области 600-800 нм от 600-650 нм, относящегося к хинониминным фрагментам, к 750-800 нм, относящегося к локализованным поляронам. Из анализа электронных спектров [8] следует, что при таком методе полимеризации анилина образуется ПАНИ в полуокисленном состоянии.

Одинаковая длительность индукционных периодов на кинетических кривых изменения оптической плотности для полос 450, 650 и 750 нм (рис. 2) предполагает, что при полимеризации анилина одновременно образуются все вышеперечисленные электронные структуры ПАНИ, а на поздних стадиях полимеризации происходит превращение части хинониминных звеньев в катион-радикальную форму в виде локализованных поляронов.

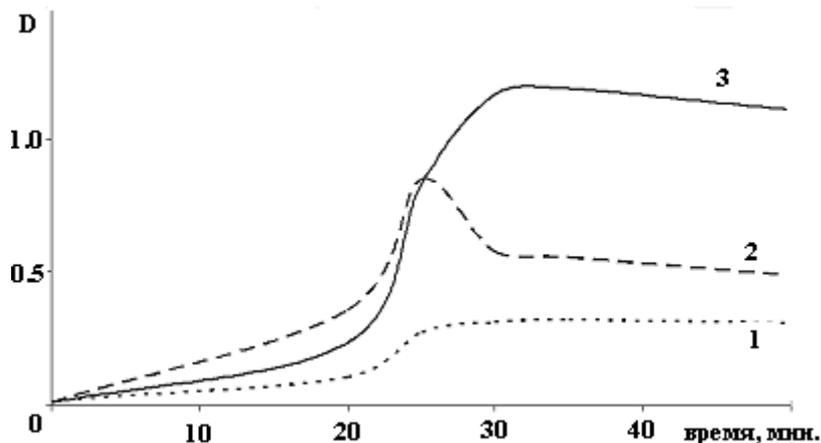


Рис. 2. Кинетика изменения оптической плотности полос 450 (1), 650 (2) и 750 нм (3) при полимеризации анилина. $[H^+]/[Анилин] = 8.21$ г-экв/моль.

Во второй серии опытов анилин протонировали полимером, часть сульфокислотных групп в котором была переведена из H^+ - в Na^+ -форму. В отличие от первой серии опытов, где начальную концентрацию анилина изменяли, эти опыты проведены при постоянной концентрации анилина и соотношении концентраций анилина и протонов, равном 1 моль/г-экв (табл. 1). Принципиально, что в этой серии опытов при изменении доли сульфокислотных групп, нейтрализованных анилином, рН раствора оставалось постоянным, тогда как в первой серии опытов рН раствора снижалось при уменьшении доли сульфокислотных групп, нейтрализованных анилином.

Анализ кинетики изменения электронных спектров поглощения в процессе полимеризации показал, что и в этой серии опытов происходило одновременное образование различных электронных структур ПАНИ. Индукционный период, как и в первой серии опытов, монотонно, но мало увеличивался (от 20 до 25 мин.) при протонировании анилина полимерами, со-

держащими 85, 60 и 45 г-экв. % сульфонатных групп в H^+ -форме и резко возрастал до 125 мин. при протонировании анилина полимером, содержащим лишь 25 г-экв. % сульфонатных групп в H^+ -форме (табл. 1).

Напротив, в первой серии опытов продолжительность индукционного периода монотонно возрастала с уменьшением степени нейтрализации сульфокислотных групп анилином (таблица), что связано со снижением скорости иницирования и полимеризации при уменьшении концентрации анилина и персульфата аммония в растворе. Такие различные зависимости величин индукционного периода в двух сериях опытов не объясняет различия концентраций анилина в этих опытах: в первой серии концентрация анилина даже ниже. Вероятной причиной таких различий является полимерная природа сульфокислоты. В соответствии с принятым механизмом полимеризации анилина [10] на первой стадии этого процесса происходит окисление протонированных молекул анилина с образованием катион-

радикалов, участвующих в дальнейших стадиях окисления. По этой причине снижение рН приводит к росту скорости полимеризации анилина, как отмечалось выше. В работе [9] сделано предположение, что более высокая скорость полимеризации анилина при его протонировании гибкоцепными полимерными кислотами по сравнению с процессом, где анилин протонирован низкомолекулярными кислотами, связана с высокой локальной концентрацией протонированного анилина, являющегося противоионом, вблизи макромолекулы, много превышающей его концентрацию в растворе.

В первой серии опытов изменение соотношения количеств сульфокислотных групп и анилина достигалось уменьшением концентрации анилина при постоянной концентрации сульфокислотных групп. Во второй серии опытов часть сульфокислотных групп была переведена в Na^+ -

форму и постоянство соотношения сульфогрупп в H^+ -форме и анилина обеспечивали пропорциональным увеличением концентрации полимера (табл. 1). Следствием этого является снижение локальной концентрации анилина вблизи макромолекулы поликислоты и, учитывая автокаталитический механизм полимеризации анилина [9], столь резкое увеличение продолжительности индукционного периода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, настоящее исследование показало, что основные отличия процессов полимеризации анилина при его протонировании низкомолекулярными и полимерными сульфокислотами связаны с тем, что в последнем случае вблизи макромолекулы поликислоты создается повышенная локальная концентрация анилина, что, в свою очередь, приводит к увеличению скорости полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Cao Y., Andreatta A., Heeger A.J., Smith P. //Polymer. – 1989. – V.30, №.12. – P.2305-2311.
2. Morales G.M., Llusa M., Miras M.C., Barbero C. //Polymer. – 1997. – V.38. – P.5247-5250.
3. Gospodinova N., Mokreva P., Terlemezyan L. //Polymer. – 1994. – V.35, № 14. – P.31002-3106.
4. Ya. L. Kogan, G. I. Davidova, E. I. Knerelman, G. V. Gedrovch, L. S. Fokyeva, L. V. Emelina, V. I. Savchenko. //Synthetic Met. – 1991. – № 41-43. – P. 887-890.
5. R. Zh. Brinetskaya, V. F. Ivanov, K. V. Tcheberiko, V. A. Tverskoy, A. V. Vannikov, Yu. A. Fedotov. //Spectroelectrochemistry of conducting polymers: International conference, Moscow, Russia, october 19-23 2002. M., 2002. – P. 117-118.
6. О. Л. Грибкова, В. Ф. Иванов, А. А. Исакова, А. А. Некрасов, А. В. Ванников, Р. Ж. Бринецкая, В. А. Тверской. //Полимеры-2004: докл. 3 Всероссийская Каргинская конференция, Москва, Россия, 27 января – 1 февраля 2004 г. М.: МГУ, 2004. Т. 1. – С. 62.
7. Ю. Э. Кирш, Ю. А. Федотов, Н. Н. Иудина, Е. Е. Каталевский. //Высокомолек. соед. – 1990. – Т. 32, № 6. – с. 403-404.
8. Nekrasov, V. F. Ivanov, A. V. Vannikov, J. Electroanalyt. //Chem. – 2000. – V. 482. – P. 11-17.
9. В. Ф. Иванов, О. Л. Грибкова, К. В. Чеберяко, А. А. Некрасов, В. А. Тверской, А. В. Ванников. //Электрохимия. – 2004. – Т. 40, № 3. – С. 339-345.
10. E. M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis. //Synth. Met. – 1990. – V. 36. – P. 139-142.

Д. А. Дрожжин,
Л. Б. Кандырин,
В. Н. Кулезнев,
*Н. Б. Урьев

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

СТРУКТУРА И ФИЗИКО- МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННОЙ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ И ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

УДК 666.974:678.6+691.32:678.6

Исследованы прочностные и деформационные свойства отвержденных композиций на основе ненасыщенной полиэфирной смолы и портландцемента во всем диапазоне составов. Было определено оптимальное соотношение компонентов, при котором композиционный материал обладает не только высокими прочностными свойствами, но и приобретает высокую деформационную способность.

Введение

Минеральные вяжущие вещества, в частности портландцемент, и полимерные терморезистивные связующие уже очень давно известны и хорошо изучены, композиционные материалы на их основе – бетоны и полимербетоны – нашли широкое применение во многих отраслях промышленности. С целью придания ряда специальных свойств (увеличения морозостойкости, деформативности, уменьшения влагопоглощения и др.) для цементов и бетонов на их основе применяют модификаторы в виде небольших количеств добавок полимеров [1, 2]. Область же составов композиций, в которой минеральные вяжущие вещества и полимерные терморезистивные связующие присутствуют приблизительно в равных количествах и образуют взаимопроникающие фазовые структуры, изучена плохо. Данная работа посвящена изучению прочностных и деформационных свойств отвержденных композиций на основе минерального вяжущего (портландцемент М-500) и полимерного терморезистивного связующего (ненасыщенная полиэфирная смола (НПС) марки Synolite 0562-A-1) во всем диапазоне составов и при разных водоцементных соотношениях ($V/C=0.2$ и $V/C=0.3$).

Сырье и материалы

1. Полимерное связующее: ненасыщенная полиэфирная смола марки Synolite 0562-A-1.
2. Ускоритель отверждения ненасыщенной полиэфирной смолы: нафтенат кобальта марки НК-2 (ТУ 6-05-1075-76 изменение 1-6).
3. Инициатор отверждения ненасыщенной полиэфирной смолы: перекись метилэтилкетона (ТУ 6-01-465-80).
4. Минеральное связующее: портландцемент М-500 (ГОСТ 10178-85). Минералогический состав портландцемента: $3CaO \cdot SiO_2$ – 60%, $2CaO \cdot SiO_2$ – 20%, $3CaO \cdot Al_2O_3$ – 4%, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ – 14%.
5. Пластификатор для портландцемента, одновременно выполняющий роль эмульгатора для ненасыщенной полиэфирной смолы: пластификатор С-3 (ТУ 5870-002-58042865-03).

Исследование механических свойств отвержденных минеральных, полимер-минеральных и полимерной композиций

В работе исследовались механические свойства композиций следующих составов: 1) 100% масс. портландцемент; 2) 97% масс. портландцемент + 3% масс. НПС; 3) 95% масс. портландцемент + 5% масс. НПС; 4) 93% масс. портландцемент + 7% масс. НПС; 5) 90% масс. портландцемент + 10% масс. НПС; 6) 80% масс. портландцемент + 20% масс. НПС; 7) 70% масс. портландцемент + 30% масс. НПС; 8) 60% масс. портландцемент + 40% масс. НПС; 9) 50% масс. портландцемент + 50% масс. НПС; 10) 40% масс. портландцемент + 60% масс. НПС; 11) 20% масс. портландцемент + 80% масс. НПС; 12) 100% НПС. Во всех исследуемых системах для отверждения НПС были использованы концентрации нафтената кобальта НК-2 и перекиси метилэтилкетона равные 0.1% и 0.7% масс., соответственно, для затворе-

ния портландцемента были приняты водоцементные соотношения равные 0.2 и 0.3, причем используемый пластификатор С-3 в количестве 1% масс. от массы портландцемента также входил в это количество воды. Также нужно отметить технологическую особенность приготовления смеси, состоящую в том, что портландцемент предварительно затворялся водой, а лишь затем вводился в НПС уже содержащую нафтенат кобальта и перекись метилэтилкетона.

Из исследуемых минеральных, полимер-минеральных и полимерной композиций формовалось по 5 образцов размером 20×20×120 мм. Все образцы выдерживались в течение 7 суток в форме в условиях воздушного хранения. По истечении этого срока образцы испытывались на прочность при изгибе и сжатии, также определялась относительная деформация сжатия при разрушении образцов.

Испытания по определению разрушающего напряжения при изгибе проводились на машине для проведения испытаний на изгиб следующим образом. Образец размещался на опорах (расстояние между опорами 60 мм), строго к середине образца подводился нагружающий наконечник, который со скоростью 2 мм/мин. изгибал образец. В момент разрушения образца фиксировалось значение разрушающего усилия, которое пересчитывалось в значение разрушающего напряжения при изгибе по ГОСТ 4648-71. После проведения испытаний на изгиб половинки образцов под-

вергались механической обработке и испытывались на сжатие с целью определения разрушающего напряжения при сжатии и относительной деформации сжатия при разрушении. Образец располагался между двумя плоскопараллельными площадками, причем нижняя площадка самоустанавливающаяся. Нагружение образцов осуществлялось со скоростью 1.5 мм/мин. В момент разрушения образца фиксировались разрушающее усилие и расстояние между площадками (высота образца в момент разрушения), которые затем пересчитывались в значения разрушающего напряжения при сжатии и относительной деформации сжатия при разрушении по ГОСТ 4651-82.

Прочность при сжатии и относительная деформация сжатия при разрушении образцов

В данной части работы исследовалось влияние состава композиций на их прочностные и деформационные свойства при испытаниях на сжатие. Были получены зависимости разрушающего напряжения при сжатии и относительной деформации сжатия при разрушении образцов от состава исследуемых систем.

При рассмотрении зависимостей разрушающего напряжения при сжатии от состава образцов можно отметить, что данные зависимости при водоцементных соотношениях 0.2 и 0.3 очень похожи друг на друга (рис.1). Условно данные зависимости можно разбить на три участка.

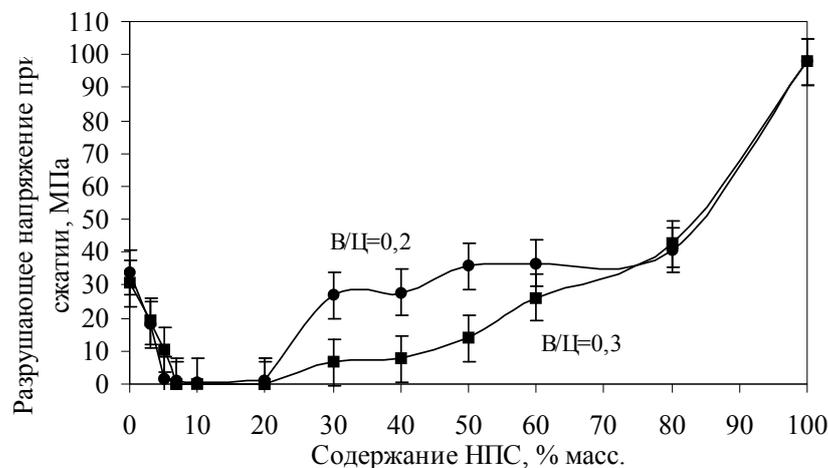


Рис.1. Прочностные свойства образцов исследуемых композиций в зависимости от содержания в них НПС и водоцементного соотношения при испытаниях на сжатие (возраст 7 суток).

Первый участок соответствует содержанию НПС в образцах от 0 до 20% масс. На данном участке обеих зависимостей наблюдается падение прочности образцов при сжатии по мере увеличения содержания в них НПС и при достижении содержания НПС в образцах равном 7% масс. значения разрушающего напряжения при сжатии не превышают 1 МПа, то есть образцы разрушаются при воздействии на них даже небольшого усилия, что наблюдается вплоть до достижения содержания НПС в образцах равном 20% масс. Такое поведение обеих зависимостей может быть объяснено тем, что при содержании НПС в образцах вплоть до 20% масс. смола, не являясь непрерывной фазой, затрудняет взаимодействие между частицами минерального связующего. Прослойки НПС между частицами портландцемента препятствуют процессу образования кристаллизационной структуры в цементном камне [1, 2]. Чем больше содержание НПС в образцах, тем в большей степени смола препятствует процессу образования кристаллизационной структуры в цементном камне и тем меньше значения разрушающего напряжения при сжатии образцов исследуемых систем.

Второй участок обеих зависимостей соответствует содержанию НПС в образцах от 20% до 80% масс. Этот участок зависимостей можно охарактеризовать тем, что наблюдается рост значений разрушающего напряжения при сжатии до 40.7 МПа ($V/C=0.2$) и 42.5 МПа ($V/C=0.3$) при содержании НПС равном 80% масс. Рост прочности образцов можно объяснить тем, что при содержании НПС выше 20% масс. концентрация смолы становится достаточной, чтобы образовать непрерывную фазу в цементном камне. Таким образом, в образцах обеих исследуемых систем образуется взаимопроникающая фазовая структура [5]. По мере увеличения содержания НПС в системах растут и значения разрушающего напряжения при сжатии. Также очень важно отметить, что значения разрушающего напряжения при сжатии образцов с водоцементным соотношением равным 0.2 на втором участке зависимости выше, чем значения разрушающего напряжения при сжатии образцов с водоцементным соотношением равным 0.3 на том же участке зависимости. Это можно объяснить тем, что в образцах с $V/C=0.2$ содержится меньше воды, следовательно, и микропор, которые снижают прочность образцов при сжатии.

Третий участок обеих зависимостей соответствует содержанию НПС в образцах от 80% масс. вплоть до ненаполненной смолы. На данном участке обе зависимости практически полностью совпадают и наблюдается резкий рост значений разрушающего напряжения при сжатии, достигающем 97.8 МПа (100% масс. НПС). Рост прочности образцов можно объяснить тем, что при содержании НПС в обеих исследуемых системах выше 80% масс. цементный камень перестает быть непрерывной фазой и выполняет роль дисперсного наполнителя. По мере уменьшения содержания дисперсного наполнителя в системе прочность образцов увеличивается и стремится к значению прочности отвержденной ненаполненной НПС [4].

Рассмотрим полученные зависимости относительной деформации сжатия при разрушении образцов исследуемых систем от их состава (рис. 2).

При рассмотрении экспериментальных данных, полученных для исследуемых систем с $V/C=0.2$ и 0.3, можно отметить, что обе зависимости похожи друг на друга. Значения относительной деформации сжатия при разрушении образцов исследуемых композиций в области содержания НПС от 0 до 20% масс. малы, незначительно возрастают по мере увеличения содержания смолы в образцах, так как при увеличении содержания НПС в образцах сказывается воздействие смолы на структуру цементного камня, в результате чего увеличивается деформационная способность образцов. При содержании НПС в образцах исследуемых систем выше 20% масс. наблюдается резкий рост значений относительной деформации сжатия при разрушении образцов, достигая своих максимальных значений при содержании НПС в образцах обеих систем равном 60% масс. (43.0% при $V/C=0.2$ и 38.6% при $V/C=0.3$). При содержании смолы в образцах выше 60% масс. происходит падение в значениях относительной деформации сжатия при разрушении образцов до 18.4% для образцов со 100% содержанием НПС в своем составе.

Увеличение деформативности образцов исследуемых систем на участке зависимости, соответствующему содержанию НПС в образцах выше 20% масс., можно объяснить тем, что содержание смолы становится достаточным для образования непрерывной фазы в цементном камне, таким образом, в исследуемых системах образуется взаимопроникающая фазовая струк-

тура, которая обладает большей деформационной способностью по сравнению с цементным камнем с характерной для него жесткой кристаллизационной структурой. Появление же

на обеих зависимостях максимума, соответствующего содержанию НПС в образцах 60% масс., пока не находит объяснения, но были выдвинуты следующие предположения.

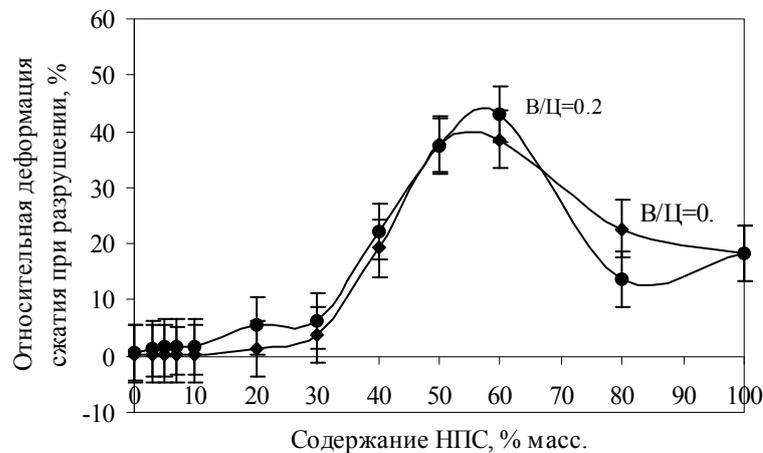


Рис. 2. Зависимости относительной деформации сжатия при разрушении образцов исследуемых композиций от содержания в них НПС и водоцементного соотношения (возраст 7 суток).

Во-первых, по-видимому, соотношение 60% масс. НПС и 40% масс. портландцемента, является оптимальным, при котором образуется взаимопроникающая фазовая структура с максимальной поверхностью раздела, которая и придает максимальную деформативность образцам исследуемых систем, приготовленных и с $V/C=0.2$, и с $V/C=0.3$. Во-вторых, при приготовлении образцов обеих исследуемых систем, в процессе смешения ингредиентов образуются стабильные эмульсии, состоящие из НПС в виде жидкой дисперсионной среды и дисперсной фазы в виде микрокапелек воды затворения портландцемента, что было подтверждено микроскопическими исследованиями. Так как НПС отверждается быстро, такая структура фиксируется в образцах, что также было подтверждено микроскопическими исследованиями. В течение 7 суток, пока образцы выдерживаются в форме, происходит постепенное отверждение портландцемента за счет поглощения воды затворения из микропор [2, 3]. Часть воды не связывается с портландцементом, диффундирует на поверхность образцов и испаряется, часть так и остается непрореагировавшей в микропорах. В результате всех этих процессов получается материал с микропористой структурой, которая и придает высокую деформационную способность образцам обеих исследуемых систем. Уменьшение же значений относительной деформации сжатия при разрушении образцов обеих систем при сдвиге от максимума в сторону увеличе-

ния содержания портландцемента можно объяснить тем, что цементный камень обладает малой деформативностью. Падение значений относительной деформации сжатия при разрушении образцов обеих систем при сдвиге от максимума в сторону увеличения содержания НПС можно объяснить тем, что из-за уменьшения содержания цементного теста в системах: 1) уменьшается количество микропор в структуре материала; 2) уменьшается поверхность раздела во взаимопроникающей фазовой структуре материала. Но нужно отметить, что падение значений относительной деформации сжатия при разрушении образцов приготовленных с $V/C=0.2$ более резкое, а у образцов приготовленных с $V/C=0.3$ менее резкое, что можно объяснить наличием большего количества микропор в структуре материала у образцов с $V/C=0.3$, по сравнению с образцами с $V/C=0.2$.

Также были получены зависимости от состава разрушающего напряжения при сжатии, разрушающего напряжения при изгибе и относительной деформации сжатия при разрушении образцов для всех вышеописанных исследуемых композиций, но при сроке выдержки образцов в условиях воздушного хранения равном 28 суткам. К сожалению, полученные данные обработаны еще не до конца, поэтому не могут быть представлены в данной статье, но общее поведение зависимостей можно охарактеризовать. В возрасте 28 суток прочностные

свойства композиций возрастают, а деформационные падают, что можно объяснить ростом степени отверждения полимерного связующего (НПС) и минерального вяжущего (портландцемента). Но нужно отметить, что характер всех зависимостей сохраняется и на зависимостях относительной деформации сжатия при разрушении образцов от состава исследуемых композиций сохраняется наличие максимума деформативности и для систем с В/Ц=0.2, и для систем с В/Ц=0.3, но значения относительной

деформации сжатия при разрушении образцов становятся меньше.

Прочность при изгибе

В работе кроме исследования прочностных и деформационных свойств образцов при сжатии были также проведены исследования по определению прочности образцов тех же составов при испытаниях на изгиб. В результате проведенной работы были получены зависимости разрушающего напряжения при изгибе образцов от их состава (рис.3).

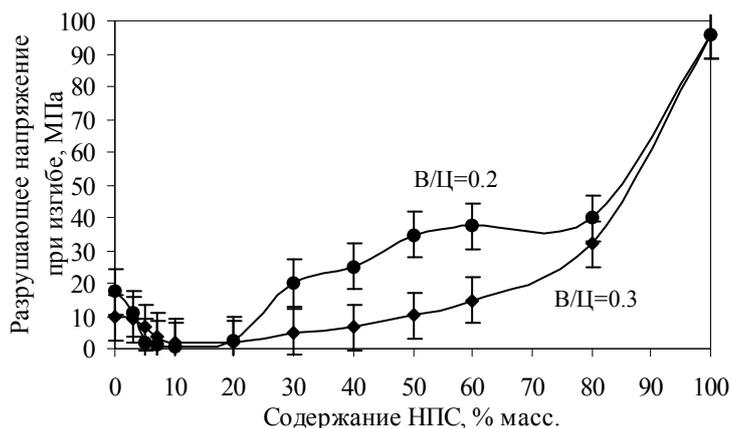


Рис.3. Прочностные свойства образцов исследуемых композиций в зависимости от содержания в них НПС и водоцементного соотношения при испытаниях на изгиб (возраст 7 суток).

Заключение

При рассмотрении полученных зависимостей разрушающего напряжения при изгибе от состава образцов исследуемых композиций можно заметить, что они аналогичны ранее описанным зависимостям разрушающего напряжения при сжатии образцов от их состава, и их поведение может быть объяснено аналогичным образом.

В работе были проведены исследования по определению механических свойств отвержденных минеральных, полимерной и полимер-минеральных композиций в возрасте 7 суток с разным соотношением полимерной и минеральной фаз при В/Ц = 0.2 и 0.3. Было выяснено, что при совместном отверждении в одной системе разных по своей природе материалов – полимерного

связующего (НПС марки Synolite 0562-A-1) и минерального связующего (портландцемент М-500) и при оптимальном их соотношении (60% масс. НПС и 40% масс. портландцемента) можно получить полимер-минеральный материал, который будет, с одной стороны, обладать высокой прочностью (разрушающее напряжение при сжатии – 26.2 МПа (В/Ц=0.3) и 36.6 МПа (В/Ц=0.2), разрушающее напряжение при изгибе – 14.6 МПа (В/Ц=0.3) и 37.5 МПа (В/Ц=0.2)), сопоставимой с прочностью отвержденного портландцемента, а, с другой стороны, высокой деформационной способностью (относительная деформация сжатия при разрушении – 38.6% (В/Ц=0.3) и 43.0% (В/Ц=0.2)).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 060332232.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Урьев Н. Б., Дубинин И. С. Коллоидные цементные растворы. – Л.: Стройиздат, Ленингр. отделение, 1980. – 192 с.
2. Саталкин А. В., Солнцева В. А., Попова О. С. Цементно-полимерные бетоны. – Л.: Стройиздат, 1971. – 169 с.
3. Волженский А. В., Буров Ю. С., Колокольников В. С. Минеральные вяжущие вещества. – М.: Стройиздат, 1966. – 407 с.
4. Власов С.В., Кандырин Л. Б., Кулезнев В. Н. и др. Основы технологии переработки пластмасс – М.: Химия, 2004. – 600 с.
5. Кандырин Л. Б., Черкезова Р. Ц., Раденков Ф. Д. и др. //Пластические массы. – 2004. – № 10. – С. 27 – 28.

*Ю.П. Иощенко,
*Д.А. Кондруцкий,
*В.Ф. Каблов
*Волжский политехнический
институт

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ХИТОЗАНА С БИОРАЗЛАГАЕМЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

УДК 541.64:547.995

Получены полимолекулярные комплексы хитозана с биоразлагаемыми полимерами. Изучены их механические и структурные свойства, рассчитаны термодинамические характеристики. Показано, что пленки на основе комплексов обладают большей прочностью, сорбционной способностью и огнестойкостью по сравнению с пленками на основе индивидуальных полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время повышенный интерес представляют биоразлагаемые полимеры, способные при соответствующих условиях биodeградировать на безвредные для окружающей среды компоненты. Среди них, хитозан – природный биополимер, биоразлагаемый, нетоксичный, обладает высокими сорбционными свойствами по отношению к ионам металлов и органическим молекулам.

Достоинством хитозана является доступность сырьевых источников. Так ежегодно в мире образуется свыше 2.5 млрд. т. аминоксодержащего полисахарида хитина – сырья для производства хитозана. Весь этот спектр уникальных свойств обуславливает перспективность его использования и представляет широкий интерес для различных областей применения.

Пленкообразующие свойства хитозана известны давно, но в последнее время возрос интерес к ним, в связи с тем, что при переработке его в изделие после срока службы он легко утилизируется под воздействием природных условий и не создает экологической опасности. Однако такие пленки являются довольно хрупкими, т.к. хитозан – жесткоцепный полимер, к тому же сам по себе хитозан дорогой продукт [1-12].

Таким образом, существует практическая потребность удешевления и улучшения механических свойств хитозановых пленок, что может быть сделано совмещением с другими полимерами. На наш взгляд целесообразно для этого применять

белки из отходов пищевых производств, например белки молочной сыворотки.

В настоящей работе исследовались композиции хитозан-желатин, хитозан-метилцеллюлоза, хитозан-белок молочной сыворотки и хитозан-поливиниловый спирт, образующие оптически прозрачные пленки в видимом диапазоне длин волн с удовлетворительными физико-механическими свойствами, хорошими сорбционными свойствами и пониженной горючестью.

Основная цель настоящей работы – получение и изучение механических, структурных, сорбционных свойств пленок и полимолекулярных комплексов на основе хитозана с добавками поливинилового спирта (ПВС), белка молочной сыворотки, желатина и метилцеллюлозы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Для исследований брали хитозан, полученный из панцирей ракообразных, со степенью деацетилирования 95 %, растворенный в 2%-ной уксусной кислоте, концентрация 5 масс.%. Раствор фильтровали через бязь, а затем для удаления крупных ворсинок ткани – через фильтр Шотта.

Использовали пищевой желатин марки П-11 (ЗАО «Агроэкспорт» ТУ 9219-017-179102261-01), белок молочной сыворотки, полученной при производстве творога (ОАО Молсыркомбинат «Волжский») и промышленные образцы метилцеллюлозы и поливинилового спирта, растворенные в дистиллированной воде с концентрацией 5 масс. %. Растворы фильтровали через марлю, а затем через фильтр Шотта.

Определение молекулярной массы исходных веществ

Молекулярную массу хитозана определяли вискозиметрически на вискозиметре Уббелюде в растворителе, состоящем из 2 %-ной CH_3COOH + 0.2 М CH_3COONa при стандартных условиях. По данным вискозиметрии $\text{MM}_{\text{ХЗ}} = 9 \cdot 10^4$.

Молекулярные массы желатина, ПВС, метилцеллюлозы и белка молочной сыворотки определяли на вискозиметре ВПЖ-2 в дистиллированной воде при стандартных условиях [13]. По данным вискозиметрии молекулярные массы желатина, ПВС, метилцеллюлозы и белка молочной сыворотки составили $4.4 \cdot 10^3$, $8.3 \cdot 10^4$, $5.6 \cdot 10^4$ и $3.6 \cdot 10^4$, соответственно.

Получение полимолекулярных комплексов и пленок на их основе

Для получения полимолекулярных комплексов хитозана в приготовленные растворы метилцеллюлозы, ПВС, желатина, белка молочной сыворотки в дистиллированной воде заданной концентрации добавляли при перемешивании раствор хитозана в уксусной кислоте, обеспечивая необходимое эквимольное соотношение хитозан-метилцеллюлоза, хитозан-ПВС, хитозан-желатин, хитозан-белок молочной сыворотки, и перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 минут.

Пленки получали поливом получившихся смешанных растворов хитозан-метилцеллюлоза, хитозан-ПВС, хитозан-желатин и хитозан-белок молочной сыворотки на стеклянную подложку. Для удаления растворителя пленки сушили в вакууме при 25°C .

Механические испытания пленок из полимолекулярных комплексов

Для механических измерений образцы нарезали на полоски длиной 80 и шириной 18 мм. Их толщина по всей длине составляла 0.20 мм. Перед проведением испытаний образцы кондиционировали по ГОСТ 12423-66. Определение прочности и относительного удлинения пленок при разрыве проводили на разрывной машине при скорости перемещения зажима 50 мм/мин.

Таблица 1. Степень очистки сточной воды от нефтепродуктов (НП) полимолекулярными комплексами.

Композиции	Концентрация НП в пробе, X, мг/дм ³	Степень очистки, Q, %
Хитозан	0.147	98.9
Хитозан-метилцеллюлоза	0.155	98.7
Хитозан-желатин	0.162	98.5
Хитозан-белок молочной сыворотки	0.163	98.3
Хитозан-ПВС	0.153	98.4

Исходная концентрация нефтепродуктов в воде составляла $X_{\text{исх}}=1.450$ мг/дм³.

Измерение сорбционной способности полимолекулярных комплексов

Для измерения сорбционной способности полимолекулярных комплексов хитозан-метилцеллюлоза, хитозан-ПВС, хитозан-желатин и хитозан-белок молочной сыворотки по отношению к нефтепродуктам использовали анализатор жидкости «Флюорат-02» [15].

Изучение сорбции ионов металлов комплексами на основе хитозана

Навески исследуемых комплексов заливали раствором солей металлов с молярной концентрацией (C_M) 0.1 М. Равновесие устанавливалось при перемешивании в течение суток. Содержание иона в полимолекулярном комплексе определяли по разности между исходным и равновесным содержанием. Ионы всех исследуемых металлов (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и Fe^{3+}) определяли комплексонометрическим титрованием [16]. Статическую обменную ёмкость комплексов в мг-экв/г по ионам металла определяли по формуле:

$$COE = \frac{C_M \cdot V^0 - V_{III} \cdot C_M^{III} \cdot \frac{V^0}{V_n}}{m_{III}}$$

где V_{III} – объём 0.01 М (C_M^{III}) раствора комплекса III, мл; V_n – объём пипетки, мл; V^0 – исходный объём раствора соли металла, мл; m_{III} – навеска полимера, г.

Изучение огнестойкости пленок на основе полимолекулярных комплексов

Кислородный индекс полученных образцов определяли по ГОСТ 21793. Исходные образцы имели длину 80 мм, ширину 10 мм и толщину 0.2 мм и кондиционировались в течение 88 ч в стандартной атмосфере 23/50 по ГОСТ 12423 [17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании измерения сигнала флуоресценции в гексановом растворе были получены данные по степени очистки воды от нефтепродуктов путем их сорбции хитозаном и полимерными комплексами на его основе (табл. 1).

На основании полученных данных

можно говорить, что сочетание в полимолекулярном комплексе хитозана и различных составляющих обеспечивает сравнительно большую эффективность сорбции нефтепродуктов при уменьшении расхода хитозана за счет активации функциональных групп соединений, образующих структуру комплекса.

Таблица 2. Количество поглощенного металла (мг-экв/г) хитозаном и его комплексами.

Металл	Хитозан	Хитозан-метилцеллюлоза	Хитозан-желатин	Хитозан-белок молочной сыворотки	Хитозан-ПВС
Cu^{2+}	4.8	5.3	5.5	5.5	4.9
Cd^{2+}	4.9	5.5	5.7	5.6	4.9
Ni^{2+}	2.3	2.5	3.0	3.1	2.5
Zn^{2+}	3.2	3.6	4.1	4.0	3.4
Fe^{3+}	3.0	3.8	4.5	4.5	3.1

Как видно из табл. 2, даже при некоторой разнице в цифрах сохраняются определенные соотношения между сорбируемостью различных металлов. Так лучше всего сорбируется медь, хуже – никель. Комплексы с белками обладают несколько лучшей сорбционной способностью по сравнению с другими комплексами и самим хитозаном, что может быть объяснено наличием большего числа активных

центров комплексообразования за счет хелатогенных группировок протеинов. Комплексы металлов, скорее всего, имеют полиядерную структуру с многоцентровым связыванием через лигандообразующие группы полимолекулярного комплекса, что обуславливает их повышенную прочность. Результаты механических испытаний образцов полученных пленок представлены в табл. 3.

Таблица 3. Прочностные показатели пленок.

Композиции	Разрывное напряжение σ_p , МПа	Относительное удлинение ϵ_p , %
Хитозан	120.0	31
Хитозан-метилцеллюлоза	97.2	29
Хитозан-желатин	89.8	27
Хитозан-белок молочной сыворотки	86.3	25
Хитозан-ПВС	107.0	25

В состав композиций входит вода, которая обеспечивает эластичность пленок и, возможно, является агентом, увеличивающим количество межмолекулярных водородных связей. Как показали исследования, при испарении влаги из материалов прочность снижается.

Определение кислородного индекса пленок хитозана и полимерных комплексов на его основе показало, что эти композиции относятся к классу материалов с пониженной горючестью и являются самозатухающими. Это позволяет использовать их для получения огнезащитных покрытий. Данные по

кислородному индексу анализируемых полимеров и их комплексов представлены в таблице 4.

Рассчитывались термодинамические характеристики: энтальпия, энтропия и энергия Гиббса и определялись константы равновесия образования полимолекулярных комплексов по известным термодинамическим функциям исходных компонентов. Термодинамический расчёт проводился с использованием полуэмпирических методов расчета, реализованных в пакете специализированных программ.

Таблица 4. Кислородный индекс исходных веществ и полимерных комплексов.

Композиции	Кислородный индекс, %
Хитозан	30
Хитозан-метилцеллюлоза	26
Хитозан-желатин	31
Хитозан-белок молочной сыворотки	29
Хитозан-ПВС	28

По известной химической структуре определяли термодинамические функции веществ ΔH^0_{298} , ΔG^0_{298} , C_p .

Энтропию рассчитывали по уравнению Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Константу равновесия определяли по уравнению Гиббса:

$$\ln(K_p) = \frac{-\Delta G}{RT},$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К.

В таблице 5 приведены термодинамические функции полимолекулярных комплексов, рассчитанные на одно звено макромолекулы.

Изучение термодинамики образования комплексов хитозана с белками показало,

что общее теплосодержание системы (ΔH) снижается при их синтезе, что можно объяснить более энергетически выгодными конформациями исходных веществ в полимолекулярном комплексе, вызванными образованием центров ионно-координационных взаимодействий между положительно заряженными протонированными аминогруппами хитозана $\sim\text{NH}_3^+$ и анионом карбоксилата – аминокислотных остатков белка $\sim\text{COO}^-$.

При образовании комплекса хитозан-желатин и хитозан-белок молочной сыворотки протекают экзотермические реакции с выделением тепла в объеме 21.9 и 23.4 кДж/моль, соответственно. Это свидетельствует в пользу более высокой устойчивости комплекса хитозан-белок молочной сыворотки.

Таблица 5. Изучение термодинамических свойств полимолекулярных комплексов

Композиции	ΔH^0_{298} , кДж/моль	ΔS^0_{298} , Дж/моль*К	ΔG^0_{298} , кДж/моль	C_p , Дж/моль*К	K_p л/моль
Хитозан	-823.4	242	-896	54.3	-
Хитозан-метилцеллюлоза	-1889	506	-2039	145.2	1389
Хитозан-желатин	-1447	329	-1545	127.3	40459
Хитозан-белок молочной сыворотки	-1300	330	-1398	133.4	87026
Хитозан-ПВС	-1680	283	-1765	122.5	52847

При образовании комплекса хитозан-метилцеллюлоза происходят межмолекулярные взаимодействия, обусловленные водородными связями между полярными группами хитозана ($\sim\text{NH}_2$ и $\sim\text{OH}$) и метилцеллюлозы ($\sim\text{OH}$). Так как водородные взаимодействия характеризуются меньшим тепловым эффектом и менее прочные, то константа равновесия реакции образования данного комплекса самая низкая из всех показателей. Поэтому данный комплекс наименее прочный. Комплекс хитозан-ПВС характеризуется повышен-

ной прочностью, обусловленной значительным количеством координационных взаимодействий за счет более высокой гибкости макромолекул ПВС, что приводит к активации большинства реакционных центров, а также к более плотной упаковке макромолекулярных цепей внутри комплекса.

Структура фрагмента полимолекулярного комплекса хитозан-желатин, обладающего наилучшими показателями по результатам наших исследований представлена на рис. 1.

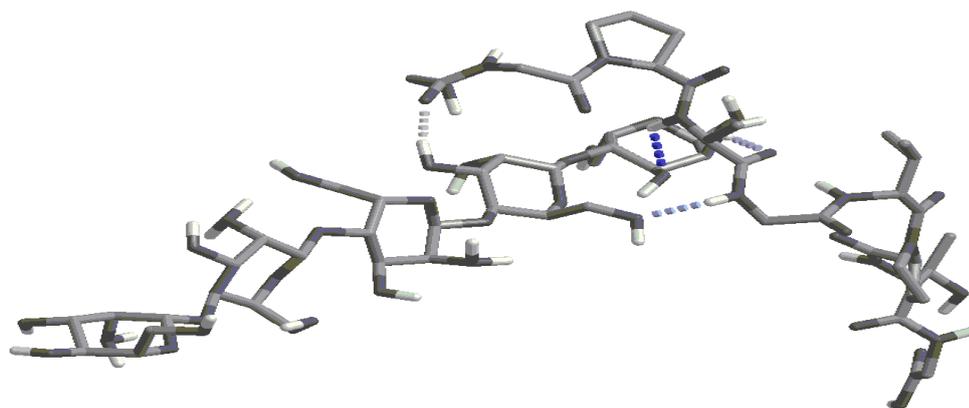


Рисунок 1. Структура фрагмента комплекса хитозан-желатин.

Межмолекулярные взаимодействия, присутствующие в комплексе, показаны пунктирными линиями. Количество межмолекулярных взаимодействий отражает устойчивость.

Разработанные и полученные материалы перспективно использовать в качестве основы сорбентов для извлечения из вод-

ных растворов нефтепродуктов и ионов металлов, для получения огнестойких, защитных покрытий, мембран и др. Достоинствами данных материалов является доступность сырья, возможность использования вторсырья, нетоксичность, биодegradуемость, экологическая безопасность.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Biomedical polymers /Ed. by Shalaby S.W. New York: Hanser Publ., 1994. – 413 p.
2. Chitin and chitosan sources, chemistry, biochemistry, physical properties and applications /Ed. by Skjak-Braen G., Anthonsen T., Sanford P. London: New York: Elsevier, 1989. – 835 p.
3. Вихорева Г. А., Горбачева И. Н., Гальбрайт Л. С. //Химические волокна. –1994. – №5. – С. 36-45.
4. Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение /Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. – М.: Наука, 2002. – 368 с.
5. Плиско Е.А., Нудьга Л.Н., Данилов С.Н. //Успехи химии. – 1977. –Т. 46, №8. – С. 1470-1487.
6. Чесунов В.М. Образование пленок из растворов полимеров. – М.: Химия, 1970. – 52 с.
7. Вихорева Г.А., Енгибарян Л.Г. и др. //Хим. волокна. – 1998. – № 1. – С. 14-19.
8. Геллер Б.Э., Геллер А.А., Чиргилов В.Г. Практическое руководство по физико-химическим волокнообразующим полимерам. – М.: Химия, 1996. – 432 с.
9. Николаев А.Ф., Прокопов А.А., Шульгина Э.С., Голенищева С.А., Клубникова Л.Е., Мусихин В.А. //Пластические массы. –1987. –№11. – С. 40.
10. Прокопов А.А., Шульгина Э.С. //Журнал прикладной химии. –1989. – №6. – С. 1406.
11. Погодина Н.В., Павлов Г.М., Бушин С.В., Мельников А.Б., Лысенко Е.Б., Нудьга Л.А., Маршева В.Н. и др. //Высокомолек. соед. – Серия А. –1986 – Т.28, №2. – С. 232.
12. Мухина В.Р., Пастухова Н.В., Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А., Кирьянов К.В., Жеренков М.Н. //Высокомолекулярные соединения. – Серия А. – 2001. – Т. 43, №10. – С. 1797.
13. Практикум по химии и физике полимеров. /Под ред. В.Ф. Куренкова. – М.: Химия, 1990. – 340 с.
14. Методы исследования структуры и свойств полимеров /Под ред. И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань, 2002. – 604 с.
15. Методика выполнения измерений массовой концентрации фенолов в пробах сточной воды на анализаторе жидкости Флюорат-02 ТУ 4321-001-20506233.
16. Коростелев П.П. Фотометрический и комплексометрический анализ в металлургии. 1984. – С. 248-249.
17. Метод экспериментального определения кислородного индекса пластмасс. ГОСТ 21793.
18. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. Т.1. Атомно-молекулярный уровень. – М.: Научный мир, 1999. – 544 с.
19. Соловьев О.В., Соловьев М.М. Компьютерная химия. М.: Солон-пресс, 2005. – 536 с.

**В.Я. Киселев
Ю.И. Лякин
И.Н. Скворцов**

**КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИЕ
ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ
МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

УДК 620.172.24

В статье кратко представлено результаты исследования возможностей применения новых силаксановых полимеров при проведении стоматологических процедур. Приведены результаты сравнительных испытаний силаксановых полимерных материалов и материалов на основе натурального каучука, имеются графические зависимости, подтверждающие правомерность сделанных выводов.

В детской стоматологии в качестве фиксирующих колечек широкое применение находят различные полимерные материалы на базе натурального каучука, в основном зарубежного производства. Красивое оформление, широкая гамма цветов, полный ассортимент, безусловно, находят широкий спрос у потребителей (стоматологов) и, что тоже немаловажно, вызывают положительные эмоции у детей и их родителей. Однако, срок службы этих композиций в условиях агрессивной среды полости рта не превышает 2-3 дней из-за разрушающего действия на полимер, усиливающегося при смене pH среды и постоянного действия переменных нагрузок, возникающих при разговоре, питании и других манипуляциях челюстями.

Проведенные многочисленные исследования воздействия агрессивных сред на полимерные композиции [1] показали, что прочность и долговечность полимерных композиций во многом определяются природой полимерной матрицы [2], количеством и природой компонентов, входящих в композицию [3], а также концентрацией и природой органических [4], и неорганических [5] низкомолекулярных веществ, содержащихся в слюне (растворителе). Прочностные характеристики полимеров в среде значительно снижаются, когда композиция находится под малой постоянной нагрузкой (что наблюдается при коррекции зубов), так как среда в этом случае выполняет роль смазывающей (пластифицирующей) добавки, об-

легчающей «скольжение» (трение) [5] полимерных макромолекул относительно друг друга (релаксационные эффекты). А в случае образования трещин, углублений, дислокаций (объемного пространства внутри системы), молекулы среды и ее компоненты диффундируют в образовавшейся полости и ориентируются в них таким образом, чтобы увеличить «расклинивающее» [6] давление, способствующее самопроизвольному ослаблению межмолекулярных связей внутри системы. Независимо от природы полимеров агрессивные среды, их дифильные компоненты, изменяющие степень ориентации, плотность упаковки, термодинамические характеристики адсорбционных слоев, вносят, в основном, отрицательный эффект в прочностные свойства полимерных композиций.

Широкое применение в медицине в последнее время нашли композиции на основе кремнеорганических полимеров [3], которые в отечественной и зарубежной стоматологии практически не применяются. Силиконовые соединения существуют в виде жидкостей, независимо от их молекулярной массы, и превращаются в эластомеры только за счет образования поперечных связей (вулканизации) между цепями макромолекул. Варьируя степень сшивки (плотность поперечных связей) можно получить полимерную композицию с заранее заданными физико-механическими свойствами. Прививка к мономерам определенных функциональных групп позволяет получить эластичную полимерную композицию со строго заданной природой, обладающей преимуществом к действию определенных агрессивных сред.

Большими отличиями силиконовых каучуков от натурального каучука, безусловно, являются их полная водостойкость (гидрофобность; угол смачивания 110°), высокие диэлектрические, антиадгезионные и коррозионные свойства.

Еще одним немаловажным отличием кремнеорганических эластомеров, применяемых в медицине, является полное отсутствие вулканизирующих, пластифицирующих и других компонентов, требующих специального биотестирования и разрешения органов медицинского надзора. Структурирование композиций осуществляется в специальных реакторах с помощью γ -лучей, варьируя дозу облучения и вводя в состав кремнеорганической эластомерной матрицы наполнитель (диоксид кремния), можно создать композицию с заранее заданными физико-механическими свойствами, полностью отвечающими требованиям заказчика.

Целью настоящей работы явилось сравнительное исследование зарубежных колец из натурального каучука и колец из отечественных композиций на основе кремнеорганических эластомеров (жидкий

силоксановый каучук СКТВ-1) с разной степенью сшивки и различным содержанием диоксида кремния. Для изучения воздействия агрессивной среды на прочность и долговечность полимерных композиций образцы подвергали растяжению на 300% на специальных струбцинах, имитирующих растяжение колечек между грибками на зубах, и погружали в специальный раствор (среда), по составу и pH отвечающий свойствам человеческой слюны, на 3 и 10 суток. Образцы разрушали на универсальной разрывной машине «ИНСТРОН» с записью диаграммы «прочность – удлинение» и расшифровкой с помощью ЭВМ. Скорость раздвижения зажимов при разрушении образцов составляла 0.0015 м/с. За величину прочности при растяжении брали среднее из показаний 5 образцов. Ошибка эксперимента составляла 6.7%, а коэффициент вариации 4.3%.

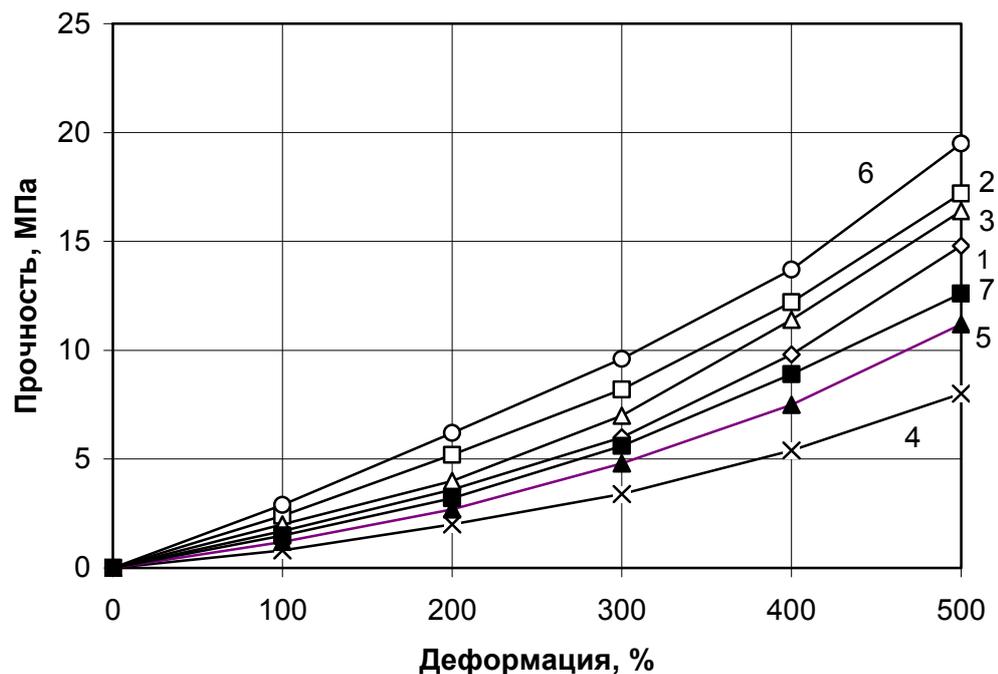


Рис.1 Изменение эластических свойств «прочность – удлинение» композиций на основе натурального и винилсилоксанового каучуков.

Кольца на основе НК толщиной 1.5 мм, диаметром 5 мм (кр. 1), 6 мм (кр. 2), 7 мм (кр. 3).

Кольца на основе винилсилоксанового каучука толщиной 1.5 мм, диаметром 5 мм со степенью набухания 182% (кр. 4), -407% (кр. 5), 407% с содержанием диоксида кремния 15% масс. (кр. 6), 7 мм со степенью набухания 182% (кр. 7).

На рис. 1 приведено изменение физико-механических характеристик колечек из натурального каучука (кр. 1-3) и винилсилоксанового каучука (кр. 4-7). Кривые изменения «нагрузка-удлинение» для НК ли-

нейно увеличиваются до растяжения на 300% практически одинаково для всех диаметров колечек, а затем резко возрастают в результате процесса кристаллизации полимера [7]. В тоже время образцы на основе

винилсиликонового каучука не кристаллизуются вплоть до полного разрушения [7] и их упругие свойства несколько ниже, чем у НК, что говорит об отличии в эластических характеристиках. Уменьшение степени сшивки (кр. 5) приводит к значительному возрастанию удлинения образца при тех же нагрузках по сравнению с более структурированным каучуком (кр. 4). Увеличение диаметра колечек из винилсиликонового каучука (кр. 7) также не изменяет физико-механических показателей, как и в случае НК (кр. 1-3). Введение в винилсиликоновый каучук двуокиси кремния (кр. 6) значительно упрочняет полимерную композицию с потерей эластических свойств.

Таким образом, при подборе образцов колечек из винилсиликонового каучука необходимо учесть, прежде всего, до ка-

кой степени растяжения деформировать колечко, чтобы его характеристики могли бы быть использованы для коррекции зубов. По-видимому, растяжение образца между фиксаторами не может превышать 200-300%, тогда образцы из винилсиликонового каучука, обладающие несколько худшими эластическими свойствами, кроме образца на кр. 5, вполне могут заменить корректоры на основе НК. Подбором степени сшивки образцов на основе винилсиликонового каучука можно создать полимерные композиции с заранее заданными эластическими свойствами. Прочностные характеристики как НК, так и винилсиликонового каучука в пределах их применения в стоматологии полностью отвечают поставленным перед полимерами задачам.

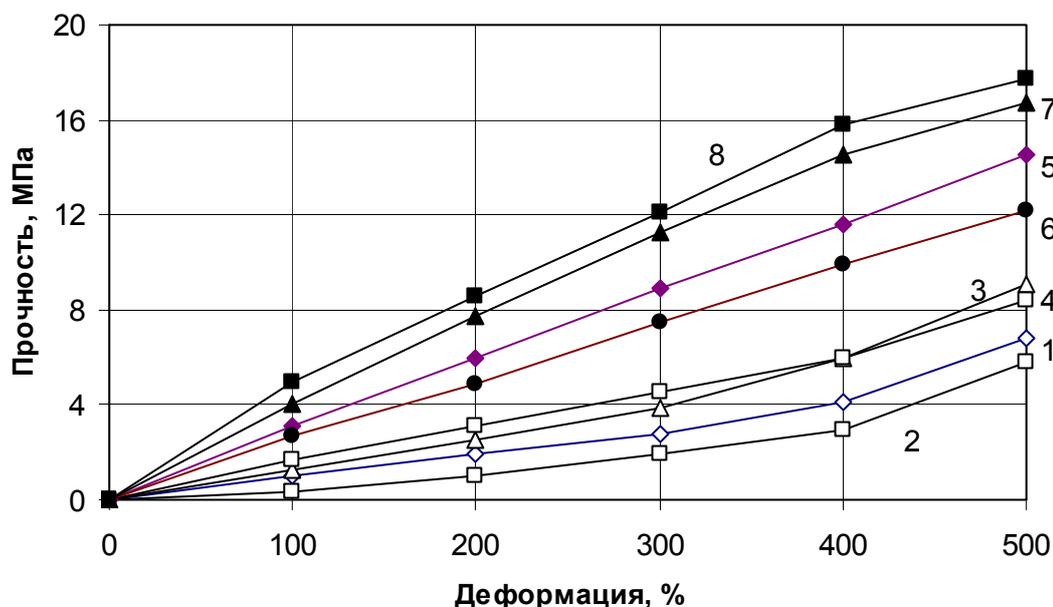


Рис.2 Изменение эластических свойств «прочность – удлинение» композиций на основе НК и винилсилоксанового каучука после пребывания их в растянутом состоянии (300%) в агрессивной среде (слюна).

Кольца на основе НК диаметр - 6 мм, время выдержки 10 суток (кр. 1), - 5 мм, время выдержки 10 суток (кр. 2), - 6 мм, время выдержки 3 суток (кр. 3), - 5 мм, время выдержки 3 суток (кр. 4).

Кольца на основе винилсилоксанового каучука диаметром 5 мм, степень набухания 407%, время выдержки 10 суток (кр. 5), - степень набухания 407%, время выдержки 10 суток (кр. 6), содержание диоксида кремния 15% масс., - степень набухания 182%, время выдержки 10 суток (кр. 7), - степень набухания 182%, время выдержки 3 суток (кр. 8).

Наиболее интересными являются данные (рис. 2) по изменению физико-механических характеристик колечек после воздействия на них агрессивной среды. Так, все образцы на основе НК (кр. 1-

4) значительно (на 60%) потеряли свои прочностные свойства. Это, естественно, сказывается на фиксирующих характеристиках колечек, что заставляет стоматологов раз в 2 дня менять их пациентам. В то

же время, силиконовые образцы (кр. 6-8) практически не изменяют своих физико-механических характеристик после пребывания в растянутом состоянии в агрессивной среде (имитация слюны) в течение 3 (кр. 7) и 10 суток (кр. 8). Введение диоксида кремния в винилсиликоновый каучук (кр. 6) значительно ухудшает прочностные свойства композиции, пребывающей в жидкой среде, что связано с контактом, противоположных по природе тел – неполярного структурированного силиконового каучука и сильно полярных частиц диоксида кремния. При растяжении между поверхностью твердого тела и эластомера могут произойти разрывы межмолекулярных связей, которые, во-первых, медленно восстанавливаются у противоположных по природе молекул, а во-вторых, место разорванных связей занимают молекулы среды, снижающие площадь фактического контакта «полимер – твердое тело» и уменьшающие прочность наполненной композиции за счет экранирования водородных связей [8].

Главное, что диффузия составляющих агрессивной среды – молекул жидкости,

ионов, органических молекул – вглубь полимерной матрицы и их адсорбция на твердых частицах двуокиси кремния приводит к значительному ослаблению связей и падению прочности системы в целом из-за «расклинивающего» давления. Возникает эффект Ребиндера [9] – адсорбционное понижение прочности. Однако в кристаллизующемся при растяжении НК, эти нарушения более заметны по сравнению с винилсиликоновым каучуком, т.к. натуральный каучук содержит некоторое количество белковых макромолекул, а также несколько компонентов отличных по природе от макромолекул, составляющих полимерную цепь. Винилсиликоновый каучук, состоящий только из макромолекул одной природы, более устойчив к воздействию агрессивных сред, обладает высокими прочностными характеристиками, и, изменяя степень структурирования, можно получить композиции с заранее заданными эластическими свойствами. Это позволяет рекомендовать к использованию полимерные композиции на основе кремнеорганических эластомеров для детской стоматологии.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Тынный А.Н. Прочность и разрушение полимеров под воздействием жидких сред. – Киев: Наукова думка, 1975 – 206 с.
2. Перцов Н.В., Синевич Е.А., Щукин Е.Д. // Доклады АН СССР. – 1968. – Т.179, №3. – С. 633-636.
3. Силиконовые эластомеры: токсикология и другие вопросы безопасности. Сб.: Промышленность шин, техуглера, РТИ, резинообувных латексных изделий. – 1994. – №1. – С. 24-39.
4. Горчакова В.М., Киселев В.Я., Марков Д.А. // Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности. – 1988. – №4. – С. 38-40.
5. Горчакова В.М., Киселев В.Я., Внукова В.Г. // Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности. – 1993. – №4. – С. 62-67.
6. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. – М.: Наука, 1987. – 218 с.
7. Кошелев Ф.Ф., Корнеев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины. М.: Химия, 1978. – 527 стр.
8. Внукова В.Г., Киселев В.Я. // Каучук и резина. – 1989. – №10. – С. 29-31
9. Перцов Н.В., Горюнов Ю.В. Эффект Ребиндера. – М.: Мир, 1966. – 189 с.

Н.Н. Комова,
Ю.В. Сыров,
М.Д. Григорьев

ФИЗИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ПРОВОДИМОСТИ ЭТИЛЕН- ПРОПИЛЕНОВОГО СОПОЛИМЕРА, НАПОЛНЕННОГО ХЛОРИДОМ ОЛОВА

УДК 541.135:541.64

Показано, что проводимость этилен-пропиленового сополимера, наполненного хлоридом олова, имеет ионную природу. Рассмотрены возможные механизмы ионной проводимости полимерных электролитов, основанные на экспериментальных данных для системы СКЭПТ- SnCl_2 .

С момента появления пластмасс, или полимерных материалов, началось использование их изолирующих свойств. Но уже с конца семидесятых годов прошлого века ведутся исследования того, каким образом сделать некоторые полимеры такими же проводниками, как металлы, подобные ртути. Одним из результатов этих работ явились выпускаемые в промышленном масштабе «органические» батареи, в которых металлы заменены полимерами. Ведутся работы по созданию электронных схем на базе полимерных проводников и полупроводников, разрабатываются материалы для создания фотодиодов и сенсоров для различного рода детекторов. Таким образом, рост потребностей в новых проводниковых и полупроводниковых полимерных материалах, как и рост интереса к теоретическим основам разработки и принципам использования этих материалов, растёт с развитием различных отраслей науки и техники.

Проводящие полимерные материалы делятся на две большие группы: полимеры с ионной проводимостью или полимерные электролиты и полимеры с электронной проводимостью. В зависимости от механизма проводимости полимеры с электронной проводимостью, согласно представлениям, изложенным в работе [1] делятся на полимеры с внешней и внутренней проводимостью.

Полимеры, обладающие ионной проводимостью, сочетают в себе механические свойства полимеров и транспортные

характеристики жидких электролитов. С точки зрения компонентного состава полимерные электролиты можно разделить на две группы: электролиты, содержащие низкомолекулярный растворитель, и электролиты, не содержащие низкомолекулярного растворителя – твёрдые полимерные электролиты. В первой группе различают микропористые гелевые и пластифицированные электролиты [2]. Гелевые полимерные электролиты представляют собой пространственную сетку, образованную макромолекулами или их агрегатами, в которой распределен раствор соли в биполярном апротонном растворителе. В пластифицированных электролитах содержание биполярного растворителя значительно ниже, чем в гелевых. Существенным недостатком полимерных электролитов, содержащих низкомолекулярный растворитель (за исключением микропористых) является возможная термодинамическая нестабильность их фазового состава, возможность испарения низкомолекулярного растворителя при хранении и эксплуатации, а также нежелательная соинтерколяция молекул растворителя в материал катода.

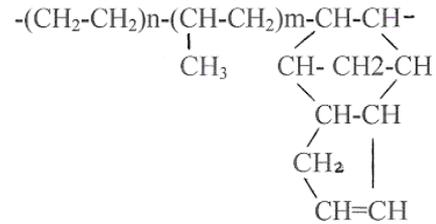
Твёрдые полимерные электролиты, не содержащие низкомолекулярных жидкостей и представляющие собой системы типа полимер (или смесь полимеров) – соль, наиболее инертны по отношению к материалам электродов. Кроме того, их компонентный состав не изменяется со временем. Однако твёрдые полимерные электролиты обладают недостаточно высокими транспортными характеристиками. Принципы создания таких материалов могут быть выбраны на базе фундаментальных исследований механизмов ионного транспорта в твёрдых полимерных электролитах. В работе [3] было установлено, что высокую проводимость обеспе-

чивает аморфная часть полимерного электролита. Поэтому для создания полимерных электролитов эффективней использовать аморфные полимеры, а введение тонкодисперсной неорганической фазы приводит к получению отдельного класса электролитических материалов – композитных полимерных электролитов.

Как показали исследования [4, 6], в качестве полимерных матриц с успехом могут быть использованы различные сополимеры, представляющие собой синтетические каучуки. В основном – это акрилонитрильные каучуки, содержащие электродонорные группы $-C\equiv N-$. В качестве неорганических солей в полимерную матрицу добавляли соли одновалентных катионов – соли лития ($LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$) [4] и соли многовалентных катионов – соли кобальта ($CoCl_2$) [6].

Целью настоящей работы явилось исследование возможности реализации одного (или нескольких одновременно) рассмотренных выше типов проводимости в такой аморфной системе, как тройной этилен-пропиленовый сополимер марки

СКЭПТ-40Д. Структурная формула этого соединения имеет вид:



Для реализации проводимости ионного типа в полимер вводили соль – хлорид олова ($SnCl_2$). Приготовление полимерного электролита проводили смешением растворов: этилен-пропиленового сополимера в растворе бензола и хлорида олова в этиловом спирте. Приготовленная смесь растворов при интенсивном перемешивании тонким слоем наносилась на подготовленную специальным образом медную подложку, снабженную электропроводящими контактами для подачи напряжения в процессе непрерывных измерений проводимости. Электропроводность растворов с течением времени уменьшалась (рис. 1).

К тонкому слою плёнки в течение всего времени измерений подводилось напряжение величиной 2 В.

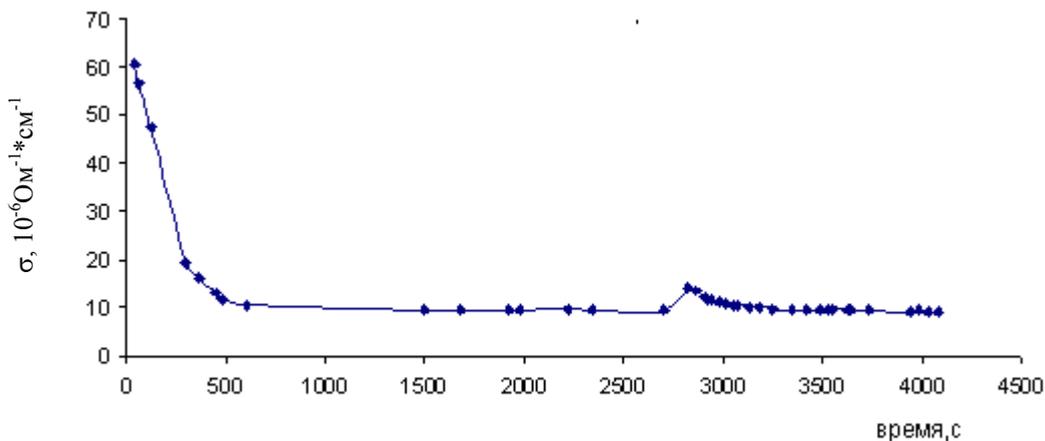


Рис. 1. Кинетика проводимости пленки из смеси растворов этиленпропиленового сополимера и хлорида олова.

В это время происходило непрерывное удаление растворителей. Таким образом, кинетическая зависимость отражает ионную проводимость полимерного электролита, содержащего смесь растворителей, в процессе уменьшения концентрации растворителей в системе. Период интенсивного удаления растворителей происходит в течение 500 с (около 8 мин), и в конце этого периода

устанавливается в основном постоянное значение проводимости, соответствующее значению $10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Следует отметить возникновение небольших увеличений проводимости в процессе формирования твёрдой плёнки (рис. 1), что объясняется структурными перестройками как полимерной матрицы, так и образованием ассоциатов неорганической соли.

Таблица 1. Положение полос валентных колебаний ν_3 гексафторарсенат-иона в спектрах растворов гексафторарсената лития в дипольных апротонных растворителях и их отнесение по типам ионных ассоциатов

Растворитель	ϵ	DN* $SbCl_5$	ν_3, cm^{-1}		
			Свободные ионы	ионные пары	ионные тройники
Ацетонитрил	38.0	14.0	704	675 715	
Нитрометан	35.9	2.7	704	720	
γ -Бутиролактон	30.0	16.0	702	708	
Ацетон	20.0	17.1	702	675 714	710; 727
1,2-Диметоксиэтан	7.2	24.0	701	677 716	
Трибутилфосфат	6.8	23.7	700	677 708	
Этилацетат	6.0	17.0	703	677 716	711; 727
Диэтиловый эфир	4.3	19.2	706	677 717	703; 733

* - Донорное число по Гутману.

Исследование процессов ионной ассоциации в широком интервале концентраций соли (до предела растворимости) было выполнено на модельной системе СКН-40 – LiAsF_6 [4]. Выбор этой системы обусловлен тем, что в литературе имеются данные относительно проявления ионной ассоциации в ИК-спектрах гексафторарсенат-аниона (табл. 1) [5, 6]. Эти характерные области поглощения в ИК-спектрах позволяют идентифицировать присутствие в полимерных плёнках свободных анионов AsF_6^- , контактных ионных пар $\text{Li}^+\text{AsF}_6^-$ и спектроскопически неразличимых с ними ионных тройников типа $\text{AsF}_6^-\text{Li}^+\text{AsF}_6^-$ и $\text{Li}^+\text{AsF}_6^-\text{Li}^+$, а также ассоциатов более высокого порядка (рис. 2).

Установлено, что по мере увеличения концентрации соли в системе происходит закономерное изменение ионной структуры твёрдого полимерного электролита: полная диссоциация (область низких концентраций до $[\text{CN}]:[\text{Li}]=30:1$), затем возникновение ионных пар, резкое увеличение их числа и появление ионных тройников (область средних концентраций, $[\text{CN}]:[\text{Li}]$ от 30:1 до 10:1) и далее образование ионных ассоциатов высокого порядка и постепенное формирование от-

дельных фрагментов кристаллической структуры LiAsF_6 по мере приближения к пределу растворимости LiAsF_6 в СКН-40 (область высоких концентраций, $[\text{CN}]:[\text{Li}]$ от 10:1 до 4:1). Есть все основания полагать, что существование концентрационных интервалов с различным характером ионной ассоциации (а, следовательно, и с различными механизмами ионного транспорта) является общей закономерностью для всех твёрдых полимерных электролитов.

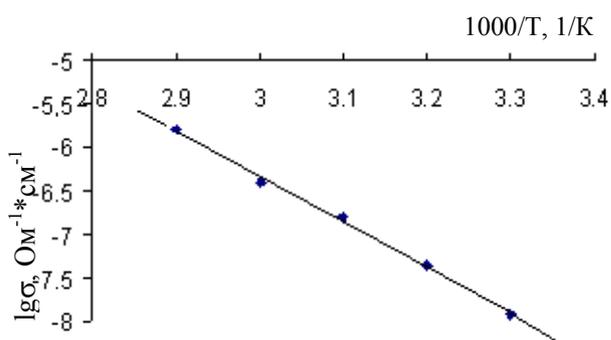


Рис. 2. Зависимость проводимости системы СКЭПТ-40 Д – SnCl_2 от температуры.

На примере модельной системы СКН-40 – LiAsF_6 было показано, что существует явная корреляция между ионной структурой полимерного электролита и его транспортными характеристиками. Температурные зависимости ионной проводимости

сти полностью диссоциированного электролита (область низких концентраций) в аррениусовских координатах имеют вид дуги и описываются уравнением Вогеля-Таммана - Фульшера:

$$\sigma = AT^{1/2} \exp[-b/(T - T_0)].$$

Температурные зависимости твёрдых полимерных электролитов с заметной ролью ионной ассоциации формально подчиняются уравнению Аррениуса:

$$\sigma = A/T \exp[-E_a / RT].$$

На рис. 3 дана температурная зависимость проводимости этилен-пропиленового сополимера, содержащего хлорид олова в области высоких концентраций. Линейный характер в аррениусовских координатах этой зависимости свидетельствует об ионной проводимости полимерного электролита с участием ионных ассоциатов хлорида олова. Образование различных локальных структур должно с неизбежностью порождать и различные механизмы переноса ионов. Единая точка зрения относительно механизма транспорта ионов существует только для полностью диссоциированного электролита. В твёрдых полимерных электролитах, в отличие от жидких неводных электролитов, не может происходить трансляционный перенос сольватированного полимерными цепями катиона, а имеет место лишь перемещение ионов вследствие локального движения сегмента цепи, например, поворота.

В работах [7, 8] предполагается, что транспорт ионов осуществляется посредством разрыва координационных связей и образования новых связей между ионом и координирующими группами полимерной матрицы. Для реализации такого механизма должен быть доступен некоторый свободный объём, обеспечивающий сегментальную подвижность полимерной цепи. Если транспорт ионов осуществляется по модели свободного объёма, то температурные зависимости проводимости должны описываться уравнением Вогеля-Таммана-Фульшера.

По всей вероятности такой механизм ионной проводимости имеет место на

начальном участке кинетической кривой (рис. 1).

Однако экспериментальное подтверждение, связанное с получением температурной зависимости проводимости на этом этапе, сильно затруднено из-за непрерывного процесса ускорения увеличения концентрации полимерного электролита с увеличением температуры. Такого рода кинетические исследования требуют отдельной детальной разработки и постановки специального эксперимента. При этом все высказанные предположения не противоречат имеющимся в литературе данным и общим теоретическим предпосылкам.

Макромолекулярный растворитель – среда с низкой диэлектрической проницаемостью (для СКЭПТ-40Д $\epsilon=2,2$), поэтому образование в твёрдых электролитах ионных пар и ионных ассоциатов является вполне ожидаемым эффектом [7, 9]. Относительно механизма ионного транспорта с участием ионных пар и ионных тройников были высказаны в работе [7] следующие предположения:

1) имеет место миграция ионных тройников по механизму, аналогично, описанному выше;

2) перенос осуществляется в результате протекания процессов редиссоциации ионных пар и ионных тройников.

На основании имеющихся экспериментальных данных нельзя сделать окончательных выводов относительно механизма переноса ионов в твёрдых полимерных электролитах в области средних и высоких концентраций. Можно лишь утверждать, что проводимость твёрдых полимерных электролитов в этой области не является униполярной.

Анализ литературных данных показывает, что для всех изученных систем полимер – неорганическая соль этой концентрационной области отвечают максимумы на изотермах электропроводности. Следует отметить, что достаточно высокие величины проводимости зарегистрированы пока при температурах существенно выше комнатной.

В концентрированных макромолекулярных ионных растворах должны существовать сильные ионные взаимодействия, поэтому полимерный электролит с предельно высоким содержанием соли можно рассматривать как «кулоновскую жидкость», имеющую больше общего с расплавленной солью или сольватом, чем с неводным раствором [7, 8].

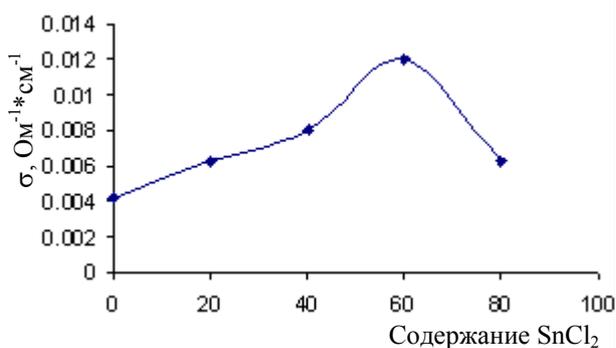


Рис. 3. Зависимость проводимости пленки полимерного электролита от содержания SnCl₂.

Модельные расчёты [10, 11] показывают, что при очень высоких концентрациях соли состояние равновесия в системе может быть представлено образованием больших кластеров и аппроксимировано структурой расплавленной соли. При этом

высказаны предположения о вероятности существования принципиально иного механизма транспорта ионов за счёт кооперативной перестройки ионных ассоциатов.

На рис. 3 представлена экспериментальная зависимость проводимости плёнок этиленпропиленового сополимера, содержащего хлорид олова, от концентрации соли. Зависимость имеет экстремальное значение при содержании хлорида олова в районе 60 масс. %, что соответствует области средних концентраций для этой системы. Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с предположением об образовании ионных ассоциатов высокого порядка. Их появлением, сопровождаемым постепенной сменой механизма проводимости, по-видимому, и объясняются особенности процессов переноса в концентрированных твёрдых полимерных электролитах. Увеличение концентрации соли в системе приводит к возрастанию размеров ионных агрегатов, к постепенному формированию фрагментов кристаллической решётки хлорида олова и в конечном итоге – к фазовому разделению и выходу за пределы области гомогенности.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Garnier F. Les polymers conducteurs. // La Recherche. – 1987. – №193. – P. 1306-1312.
2. Колосницын В.С. Литьевые источники тока. // Теория, методы и средства измерений, контроля и диагностики: докл. VI Междунар. конф., Новочеркасск, Россия. – 2000. – С.117.
3. Berthier C., Gortcki W., Minier M. e.a. // Solid State Ionics. – 1983. – V.11. – P. 91.
4. Жуковский В. М., Бушкова О. В., Лирова Б.И., Тютюнник А.П., Анимица И. Е. // Ж. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2001. – Т. XLV., №4. – С.35-43.
5. Перельгин И. С., Климчук М.А. // Координационная химия. – 1990. – Т.16., вып.8. – 1042-1046.
6. N.Inoue, M. Xu, S.Petrucci. // J.Phys.Chem. – 1987. – V.91. – P.4628-4635.
7. Бушкова О.В., Жуковский В. М., Лирова Б. И., Корякова И. П., Ульянов О.В. // СЕНСОР-2000. Сенсоры и микросистемы: докл. Всерос. конф., Санкт-Петербург, Россия. – 2000. – С.81.
8. Gray F.M. Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications. – New York: VCH Publishers, Inc., 1991. – P.245.
9. Bruce P.G., Gray F.M. Solid State Electrochemistry. – Cambridge: Cambridge University Press, 1995. – P.95-117.
10. McCallum J.R., Vincent C. A. Polymer Electrolyte Review -1. Eds. J.R. McCallum, C. A. Vincent. Elsevier Science Publishing Co., Inc., 1987. – P.29.
11. Forsyth M., Payne V.A., Ratner M.A., de Leeuw S.W. // Solid State Ionics. – 1992. – V.53-56. – P.1011-1016.

**А.Е. Корнев,
И.М. Агаянц,
*В.Г. Никольский,
*И.А. Красоткина,
Ю.А. Наумова,
И.Б. Кравченко
*ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН**

РЕЗИНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ТОНКОДИСПЕРСНЫЕ ЭЛАСТИЧНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ

УДК 541.135:541.64

В работе рассмотрены эколого-экономические проблемы утилизации отработанных резиновых изделий и использования получаемых из них методом высокотемпературного сдвигового измельчения тонкодисперсных порошков. Представлены результаты исследования влияния эластичного наполнителя на пласто-эластические свойства резиновых смесей и физико-механические свойства резин на основе бутадиен-стирольного каучука СКМС-30 АРКМ-15.

Переработка вторичных материальных ресурсов в индустрии производства изделий на основе эластомеров, в частности вышедших из эксплуатации шин и других резиновых изделий, представляет собой важную экологическую и технико-экономическую задачу. Решение данной проблемы требует постановки специальных научно-исследовательских и прикладных работ, создания специального оборудования и больших материальных затрат. Значительные трудности представляет сбор и транспортирование изношенных шин, в которых содержится большое количество отработанной резины. Изношенные автопокрышки представляют основную массу вторичного сырья для переработки, причем ежегодный объем их составляет около 2 млрд. тонн, но только 20% подвергается утилизации [1]. Это свидетельствует об отсутствии достаточно эффективных и экономичных методов переработки и об ограниченной потребности в таких материалах.

До настоящего времени различные страны в зависимости от экономических и территориальных возможностей реализуют следующие направления технологии переработки и утилизации резиновых отходов: химическое (сжигание, пиролиз), физико-химическое (регенерация) и механическое

(грубое и тонкое механическое измельчение), а также закапывание и создание искусственных рифов и дамб [1].

Поиск новых способов переработки и утилизации резиновых отходов, интенсификация исследований в этом направлении в значительной степени свидетельствует о том, что существующие методы не в полной мере отвечают требованиям по экологической безопасности и недостаточно эффективны с экономической точки зрения.

Благодаря высокой теплоте сгорания, сравнимой с углем, резиновые отходы в ряде случаев используются для производства энергии в специальных печах сгорания [2]. Однако, при этом процессе выделяются токсичные (канцерогенные) вещества – бензопилены, а также сернистый газ, сероводород, меркаптаны [3]. Очистка от них требует существенных затрат.

Резину можно рассматривать как ценное углеводородное сырье. Измельченная или молотая резина пиролизом в закрытых реакторах превращается в твердые (технический углерод, оксид цинка, минеральные компоненты: мел каолин, белая сажа), газообразные (различные по составу газы, включая кислород, азот, оксиды углерода, водород и различные углеводороды от метана до бутана) и жидкие продукты (смесь различных углеводородов, из которых путем ректификации можно выделить бензин, соляровое масло, керосин и тяжелые фракции типа масел И8А и ПН-6).

С тех пор как в 1846 г. Паркс запатентовал метод, позволяющий превращать старую резину в пластичный материал – регенерат, способный подвергаться технологической обработке и вулканизоваться при введении в него вулканизирующих агентов [3], его стали применять в составе резиновых смесей при производстве автомобильных шин (ограничено), формовых и неформовых

резино-технических изделий; из одного регенерата изготавливают изделия неответственного назначения: резиновые настилы, бытовые дорожки, полутвердые трубки для изоляции, садовые рукава и др. [3, 5].

Основой процесса регенерации является максимальное разрушение трехмерной сетки вулканизата (девулканизация), частичное разрушение адсорбционных связей каучук – технический углерод, технический углерод – технический углерод и превращение эластичной резины в пластичный продукт, способный к повторной переработке [1]. Однако, ухудшение пласто-эластических и физико-механических свойств резиновых смесей и резин при его введении, требует использования такого соотношения регенерата и каучука, при котором учитываются экономические показатели и необходимые свойства резиновых смесей и вулканизатов.

В течение длительного времени регенерация являлась основным методом вторичной переработки изношенных шин. Однако в последние годы с развитием техники измельчения и совершенствованием знаний о структуре и свойствах совмещенных систем эластомеров все большее значение приобретает использование отходов резин, получаемых в виде дисперсных материалов без регенерации.

К основным методам измельчения резины относятся следующие.

Криогенный способ. Шины (после удаления бортовых колец) поступают в охлаждающую камеру, куда подается хладагент (жидкий азот, сухой лед), и охлаждаются до температуры $-60 \div -120^\circ\text{C}$ в течение 20-25 минут. Преимущества: меньше энергозатраты, отсутствие загрязнения окружающей среды, возможность получения резиновой крошки любой дисперсности (от 0.15 мм). Однако сложность и высокая стоимость криогенного оборудования не позволяют широко применять этот метод.

Озонная технология. Резиновые изделия подвергаются одновременному воздействию механических нагрузок и озона, что приводит к растрескиванию резины и отделению от нее армирующих элементов без механического резания или дробления. Преимущества данного метода: малые энергозатраты, экологическая чистота, малый износ технологического оборудования, сравнительно низкая стоимость оборудования, высокая эффективность при получении резиновой крошки размером до 2 см [4-6].

Эти методы позволяют получать разные по размеру и форме частицы резинового порошка. Однако специфика механического разрушения эластомерного материала такова, что при различных значениях температуры измельчение приводит к образованию частиц порошка со слишком гладкой поверхностью, что в свою очередь ограничивает вторичное использование получаемых порошков [2].

Высокоскоростное измельчение резины. При реализации этого метода измельчения на специальном оборудовании скорость деформации материала превышает скорость релаксации полимерных цепей и, следовательно, основное свойство резины – ее высокоэластичность не проявляется. Этим методом получают достаточно мелкую резиновую крошку с развитой поверхностью [4].

В настоящее время перспективной технологией переработки изношенных автопокрышек и других резино-технических отходов является метод высокотемпературного сдвигового измельчения (ВСИ) отработанных резиновых изделий и получение активного частично девулканизованного резинового порошка [2].

По этому методу измельчение осуществляют в режиме импульсного или «шокового» нагрева с последующим очень быстрым охлаждением или закалкой. В таком режиме удается получать уникальный частично девулканизованный порошок резины с размером частиц 30-800 мкм с возможным последующим его фракционированием. Каждая частица состоит из микроблоков резины размером не более 20 мкм, окруженных слоем частично девулканизованного материала. В пределах каждой частицы входящие в нее микроблоки связаны друг с другом проходными макромолекулами или проходными тяжами из резины с частично разрушенной сеткой межмолекулярных связей [4].

В представленной работе проведено исследование влияния содержания резинового порошка, полученного методом ВСИ, на технологические и физико-механические свойства резиновых смесей и резин на основе некристаллизующегося бутадиенстирольного каучука марки СКМС-30 АРКМ-15. Активный частично девулканизованный резиновый порошок был получен из отработанных крупногабаритных шин

карьерной автотехники. Удельная поверхность порошка составляла 0.3-2.5 м²/г.

В качестве объектов исследования были рассмотрены модельные резиновые смеси на основе стандартной рецептуры в которые вводили высокоактивный технический углерод П234 и тонкодисперсный эластичный наполнитель (резиновый порошок) в различных соотношениях.

В работе был использован план Хартли,

который обеспечивает при минимальном числе испытаний получение модели второго порядка:

$$y=b_0+b_1 \cdot x_1+b_2 \cdot x_2+b_{11} \cdot x_1^2+b_{22} \cdot x_2^2+b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2,$$

где $x_1 \in [30;50]$ – содержание технического углерода; $x_2 \in [0;30]$ – содержание эластичного наполнителя. Координаты точек этого плана приведены ниже.

Наименование ингредиентов	Соотношение ингредиентов						
	1	2	3	4	5	6	7
СКМС-30 АРКМ-15, масс.ч.	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Технический углерод П234, масс.ч.	50.0	40.0	30.0	30.0	40.0	50.0	40.0
Резиновый порошок, масс.ч.	—	—	15.0	30.0	15.0	15.0	30.0

Для оценки технологических свойств резиновых смесей, т.е. определения возможности их переработки по заданной технологической схеме, были исследованы пластичность, показатель, характеризующий способность материала к формованию и другим необратимым деформациям, и вулканизационные характеристики резиновых смесей – склонность к подвулканизации и скорость процесса сшивания.

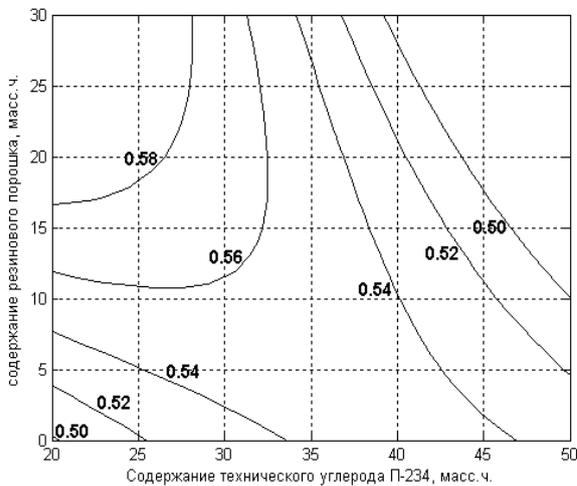


Рис. 1. Влияние соотношения технического углерода и эластичного наполнителя на пластичность резиновых смесей.

Характер изменения показателя пластичности (рис. 1) позволяет сделать следующий вывод: при постоянном содержании технического углерода в интервале концентрации П234 20 – 30 масс.ч. увеличение содержания эластичного порошка приводит к некоторому повышению пластичности эластомерной композиции, в то время как в интервале 30 – 50 масс.ч. П234

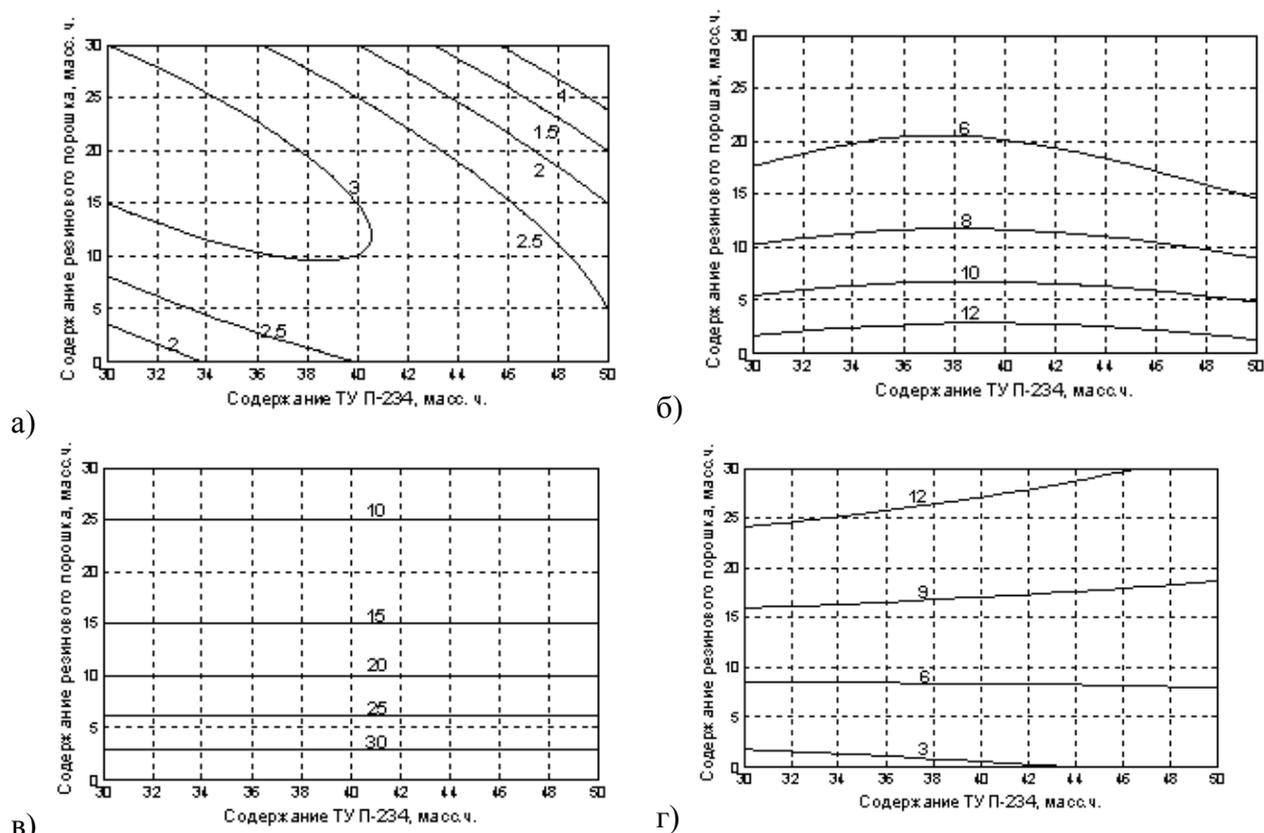
значения этого показателя находятся на одном уровне в пределах ошибки эксперимента.

Анализ характера изменения вулканизационных характеристик резиновых смесей при варьировании содержания технического углерода и резинового порошка свидетельствует о высокой химической активности эластичного наполнителя (рис.2).

Все вулканизационные характеристики: t_s , $t_{C(50)}$, $t_{C(90)}$, R_v , существенным образом меняются с увеличением содержания резинового порошка. В выбранном диапазоне изменения содержания резинового порошка в два раза сокращается продолжительность процесса, соответствующего 50% превращению; в три раза уменьшается значение величины, принимаемой за оптимум вулканизации; возрастает показатель скорости сшивания.

Все это позволяет рассматривать данный порошок в качестве агента, оказывающего существенное влияние на вулканизацию за счет наличия большого количества микрокристаллов серы на поверхности порошковых частиц частично девулканизованной резины, как это следует из данных электронной микроскопии [4, 8].

Проблема утилизации вышедших из эксплуатации изделий на основе эластомерных композиционных материалов связана не только с разработкой эффективных технологий переработки изделий. Экономическая целесообразность внедрения этих технологий будет определяться расширением сферы дальнейшего применения тонкоизмельченных порошков резины и регенерата в различных областях.



а) t_s – время начала вулканизации, мин.; б) $t_{C(50)}$ – время, при котором процесс вулканизации прошел на 50%, мин.; в) $t_{C(90)}$ – время, при котором процесс вулканизации прошел на 90%, мин.; г) R_v – показатель скорости вулканизации.

Рис. 2. Влияние содержания технического углерода и эластичного наполнителя на вулканизационные характеристики резиновых смесей.

Большинство работ в этом направлении в резиновой промышленности относится к применению эластичных наполнителей при изготовлении неотвержденных изделий. Измельченная резина с размером частиц больше 0.5 мм используется в подошвенных резинах, некоторых изделиях РТИ, в протекторных резинах, предназначенных для восстановительного ремонта шин и в боковинах дешевых шин.

Дробленая резина с размером частиц менее 0.3 мм может применяться в качестве эластичного наполнителя в эластомерных материалах для более ответственных изделий; по литературным данным, определяющую роль в возможности использования измельченной крошки играет ее фракционный состав: средний размер частиц и степень полидисперсности [5-7].

В настоящей работе исследование влияния тонкодисперсного эластичного наполнителя, полученного методом высокотемпературного сдвигового измельчения с размером частиц менее 0.4 мм, проводилось путем определения основных физико-механических характеристик ре-

зину на динамометре Instron-3445. Полученные результаты (рис.3) демонстрируют, что при равном содержании технического углерода увеличение содержания резинового порошка в смеси до 30 масс.ч. приводит к снижению условной прочности при растяжении и условного напряжения при удлинении 100%. При этом, чем больше содержание технического углерода, тем в меньшей степени происходит уменьшение значений данных характеристик. Следует отметить, что при содержании эластичного наполнителя в рецептуре до 5 масс.ч., значения условной прочности при растяжении и условного напряжения при заданном удлинении практически не изменяются и сохраняются на уровне требований, отвечающих эластомерным материалам на основе саженатолненных смесей. Так как резино-технические изделия различного назначения работают в широком диапазоне эксплуатационных воздействий (различные виды деформации, температура, давление, агрессивные среды и т.д.), требования к эластомерным конструкционным материалам разнообразны.

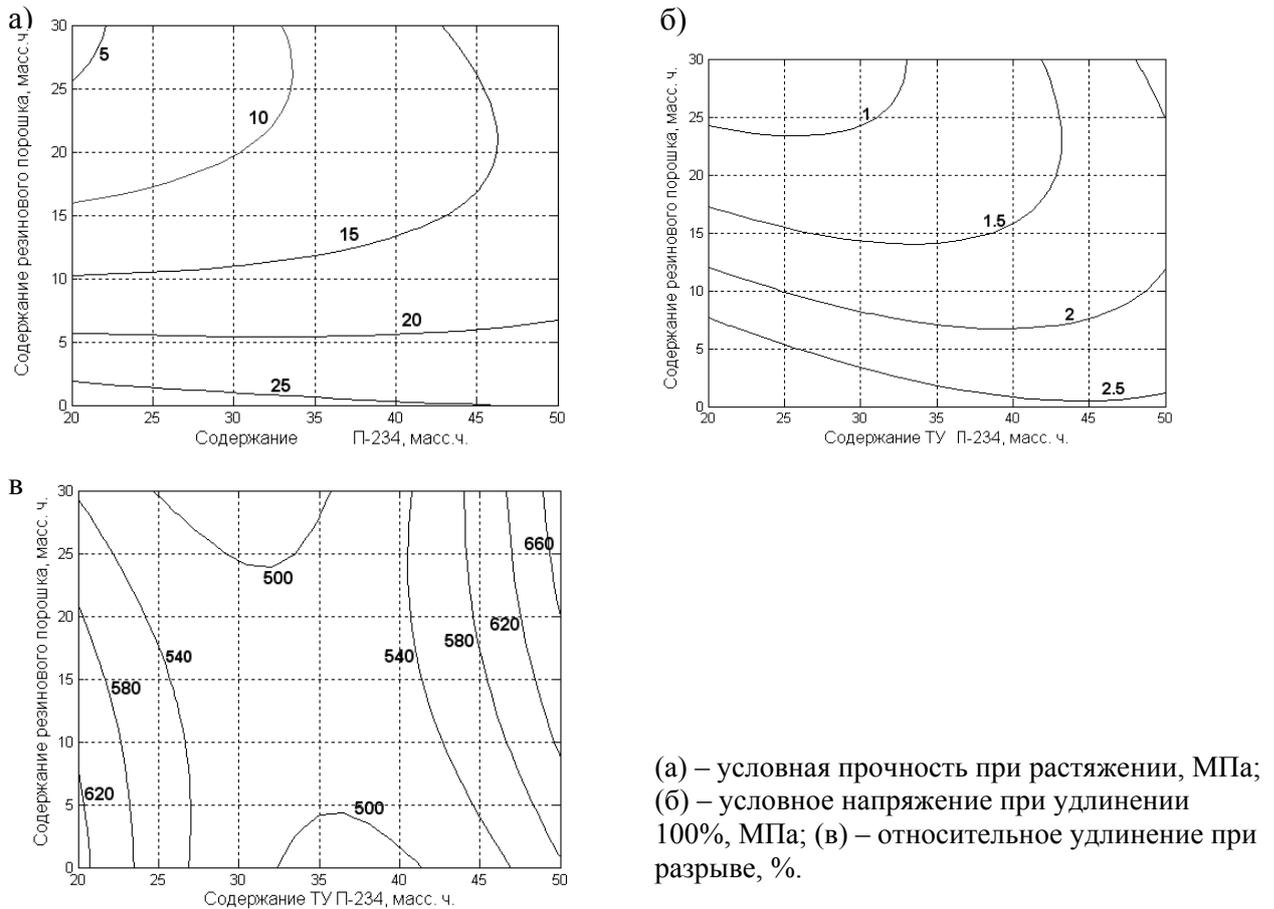


Рис. 3. Влияние содержания технического углерода и эластичного наполнителя на физико-механические свойства резин.

Поэтому в дальнейшем целесообразно осуществить исследования резин, содержащих тонкодисперсный эластичный наполнитель, полученный методом высокотемпературного сдвигового измельчения, на основе широкого спектра каучуков; провести комплекс испытаний и получить набор данных, направленный на соответствие получаемого материала техни-

ческим требованиям для изделий РТИ различного назначения, а также оценить возможность использования в больших количествах данных наполнителей без ухудшения качества резин по сравнению с широко применяемыми в настоящее время тонкоизмельченными порошками резины и регенерата, полученными другими методами.

ЛИТЕРАТУРА:

1. А.Е. Корнев, А.М. Буканов, О.Н. Шевердяев. Технология эластомерных материалов: Учеб. для вузов. – М.: Издательство «Эксим», 2000. – С. 275-287.
2. В.Г. Никольский, Л.В. Внукова, С.А. Вольфсон, Т.В. Дударева, И.А. Красоткина. //Вторичные ресурсы. – 2002. – №6. – С. 45-53.
3. А.Е. Корнев, А.М. Буканов, Н.Я. Овсянников Вторичное использование резины. Учебно-методическое пособие. – М.: ИПЦ МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2002. – 53с.
4. В.Г. Никольский. //Вторичные ресурсы. – 2002. – №1. – С. 48-51.
5. Г.Н. Зачесова, А.Н. Жеребцов, Л.А. Зиновьева. Получение и применение тонкоизмельченных порошков резины и порошкового регенерата. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. – 59с.
6. Э. Пара. Проблемы использования отработанной резины. – М.: НИИТЭХИМ, 1974. – 43с.
7. В.Г. Никольский, Л.В. Внукова, С.А. Вольфсон, Т.В. Дударева, И.А. Красоткина //Химическая техника. – 2002. – №4. – С. 4-11.
8. В.Г. Никольский, Т.В. Дударева, И.А. Красоткина. //Химическая техника. – 2003. – №3. – С. 36-37.

А.Н. Матвиенко,
Ю.П. Мирошников

ИЗМЕРЕНИЕ МЕЖФАЗНОГО НАТЯЖЕНИЯ В РАСПЛАВАХ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.12.012.5

Рассмотрены конструкция прибора и основные методики, использующиеся при измерении поверхностного и межфазного натяжения в высоковязких расплавах полимеров. В основу метода положена теория вращающейся капли Воннегута. Измеренные значения поверхностного и межфазного натяжения для нескольких полимерных систем хорошо коррелировали с соответствующими литературными данными. Относительная погрешность измерений находилась в интервале 2 – 8%.

Гетерогенные смеси полимеров обладают основными признаками коллоидных систем, морфология и свойства которых в существенной мере определяются взаимодействием компонентов на границе раздела фаз. Одной из объективных характеристик, отражающих интенсивность межфазного взаимодействия, является межфазное натяжение σ_{12} , определяющее толщину переходного слоя и величину межфазной адгезии. На основе значений σ_{12} можно прогнозировать фазовую структуру смесей полимеров [1, 2] и конечные свойства изделий на их основе.

Известные методы измерения межфазного натяжения [3] разработаны в основном для жидких (низковязких) низкомолекулярных систем и предполагают использование достаточно сложных методик и квалифицированных исполнителей. Большая часть этих методов не может быть простыми средствами адаптирована к расплавам смесей полимеров. В таких высоковязких системах время установления равновесия между фазами очень велико, что приводит к деградации полимеров при повышенных температурах и искажению результатов измерения. Это, вероятно, является главной причиной того, что в современных монографиях и справочниках [4-6] приведены значения σ_{12} для очень небольшого числа полимерных пар. Но даже эти данные часто должны корректироваться, так как промышленные

полимеры разных производителей содержат добавки различной природы, влияющие на межфазное натяжение. В связи со сказанным возникает необходимость в разработке доступного и надежного метода измерения межфазного натяжения в расплавах полимеров.

Для жидких систем известен надежный, точный и довольно простой методически способ измерения поверхностных и межфазных натяжений (метод вращающейся капли Воннегута) [7, 8], который при соответствующем конструктивном воплощении, можно использовать для измерения величин σ_{12} в расплавах полимеров при температурах до 300°C.

В настоящей работе приведено краткое описание конструкции и результатов испытания прибора для измерения межфазных и поверхностных натяжений жидкостей в интервале температур 20 – 300°C, основанного на принципе Воннегута.

Теоретические основы метода

В основе методики лежит теория Воннегута вращающейся капли [3, 7-9]. Если каплю более легкой фазы 2 с плотностью ρ_2 поместить в среду более плотной жидкости 1 с плотностью ρ_1 и вращать эту систему с угловой скоростью ω , то капля вытягивается вдоль оси вращения (рис. 1).



Рис. 1. Система координат для описания сил, действующих на каплю, вращающуюся вдоль оси x.

На каплю действуют сила внешнего давления среды:

$$f = f_o + \frac{\rho_2 \omega^2 R^2}{2} \quad (1)$$

сила внутреннего давления в капле

$$f' = f_o + \frac{2\sigma_{12}}{R_o} + \frac{\rho_1 \omega^2 R^2}{2} \quad (2)$$

и силы капиллярного давления вдоль поверхности капли (межфазного натяжения)

$$\Delta f = f' - f = \sigma_{12} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (3)$$

где r_1 и r_2 – радиусы кривизны.

Записав баланс этих сил и проведя математические преобразования, Воннегут получил следующие формулы для расчета межфазного натяжения:

$$\frac{L_o}{R_o} = \frac{2 \cdot (C \cdot R_o^3 + 1)}{3 \cdot (C \cdot R_o^3)^{1/3}} \quad (4)$$

$$\sigma_{12} = \frac{(\rho_2 - \rho_1) \cdot \omega^2}{4C} \quad (5)$$

где L_o – половина длины вытянутой капли; R_o – радиус исходной сферической капли, рассчитываемый из ее объема; C – постоянная. Значения L_o/R_o при разных значениях $C \cdot R_o^3$ табулированы автором. Определив значение R_o из исходного объема капли, рассчитывают значение постоянной C из (4) и затем величину натяжения по формуле (5).

Если измерение исходного объема внутренней фазы (капли) затруднительно, используют другую формулу Воннегута, в которую входит радиус деформированной при вращении капли (цилиндра):

$$\sigma_{12} = \frac{(\rho_2 - \rho_1) \cdot \omega^2 \cdot R^3}{4} \quad (6)$$

где ω – угловая скорость вращения пробирки (рад/с); ρ_i – плотности исследуемых жидкостей; R – радиус цилиндрической части вращающейся капли.

Таким образом, измерив плотности жидкостей, скорость вращения пробирки и равновесный радиус вытянувшейся капли (цилиндра) или ее длину, рассчитывают величину межфазного (поверхностного) натяжения.

Экспериментальная часть

Схема установки для измерений межфазного натяжения приведена на рис. 2.

Главной деталью прибора (рис. 2) является цилиндрическая полая массивная латунная камера 1 с продольными прорезями для освещения, закрытыми термостойкими стеклами, снабженная тремя встроенными нагревателями 2.

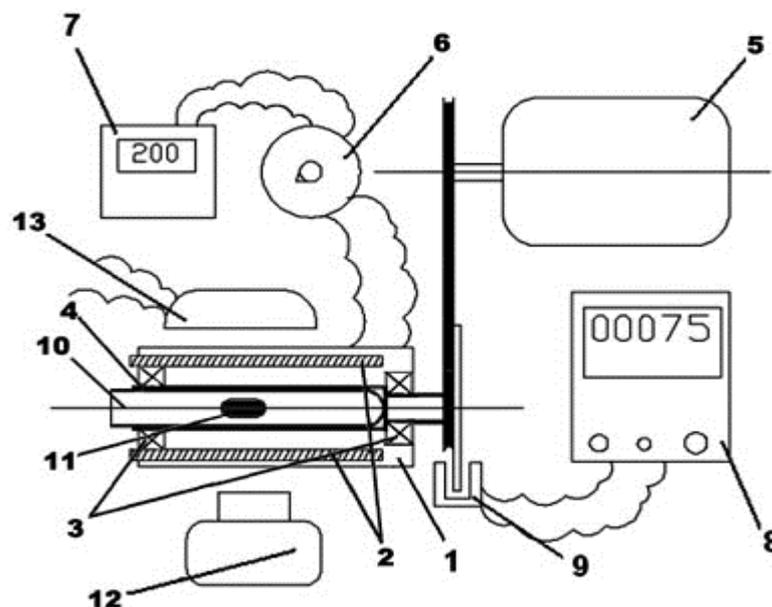


Рис. 2. Схема установки для измерения межфазных натяжений методом вращающейся капли: 1 - латунная камера со встроенными нагревателями 2 и вращающейся в подшипниках 3 полой втулкой 4; 5 - синхронный электродвигатель; 6 - ЛАТР; 7 - терморегулятор; 8 - электронный частотомер; 9 - датчик числа оборотов; 10 - пробирка, заполненная средой с помещенной в нее каплей второй фазы 11; 12 - цифровая фотокамера; 13 - источник света.

В камеру запрессованы термостойкие прецизионные подшипники 3, в которых вращается тонкостенная полая латунная трубка (штулка) 4 с приводным шкивом и двумя продольными прорезями для освещения. Внутрь трубки вставляют калиброванную стеклянную пробирку 10 из молибденового стекла, заполненную исследуемыми жидкостями. Трубка с пробиркой и введенной каплей 11 приводится во вращение синхронным двигателем 5 с жесткой характеристикой, число оборотов которого постоянно и зависит только от частоты электрической сети. Напряжение на нагревателях устанавливают с помощью лабораторного автотрансформатора 6 и контролируют цифровым терморегулятором 7 с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Частоту вращения измеряют с помощью индукционного датчика 9 и частотомера 8. Освещение от источника 13 через прорези в камере и трубке позволяет фотографировать изображение вращающейся капли в пробирке и измерять ее параметры.

Обработка результатов включает копирование изображений с фотокамеры 12 на компьютер, увеличение и измерение размеров капли. Компенсацию оптических искажений при измерении радиуса капли осуществляют путем предварительного фотографирования стержня известных размеров, который помещают в пробирку, заполненную средой.

Для проверки адекватности методики сначала были измерены поверхностные и

межфазные натяжения для нескольких систем на основе низкомолекулярных жидкостей, олигомеров и жидких полимеров с низкими значениями вязкости при комнатной температуре. В данном случае заполненную более плотной жидкостью пробирку закрывали фторопластовой пробкой с отверстием, через которое удаляли избыток этой жидкости и воздух и вводили каплю более легкой фазы с помощью прецизионного микрошприца. Последний использовался также для измерения плотности жидкостей путем взвешивания известных объемов каждой из фаз.

При измерении межфазного натяжения в расплавах полимеров пользовались более сложной методикой, состоявшей из следующих этапов. Полимерные гранулы подвергали вакуумной сушке при $80 - 90^\circ\text{C}$ в течение суток для удаления следов влаги. Из гранул компонента с большей плотностью методом горячего прессования получали цилиндрические образцы диаметром чуть меньшим внутреннего диаметра пробирки. В одном торце цилиндра формовалось малое углубление цилиндрической формы, куда вкладывали выточенный на токарном станке цилиндр более легкой фазы при измерении межфазного натяжения или оставляли пустым при измерении поверхностного натяжения. Полученные полимерные заготовки вкладывали в пробирку (или трубку) так, как показано на рис. 3.

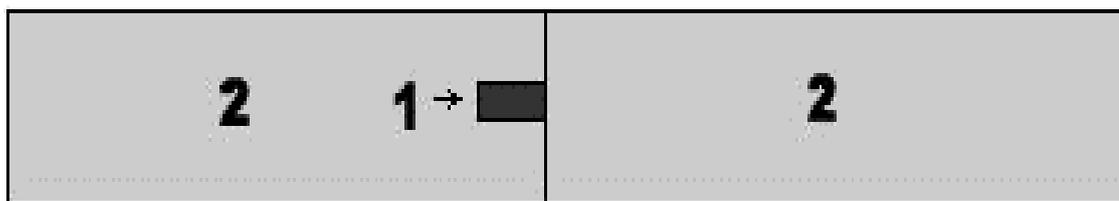


Рис. 3. Расположение компонентов во вращающейся пробирке: 1 – вставка более легкого компонента; 2 – два цилиндра более плотного полимера.

Существенные трудности встретились при попытке удаления воздуха из пробирки. Было опробовано несколько подходов, в том числе, вакуумирование расплавов, не давших положительных результатов. Приемлемым оказалось решение, названное нами условно «зонным плавлением» и состоящее в следующем. Вместо пробирки используется стеклянная трубка такой длины, чтобы один ее конец выступал за

пределы нагревательной камеры на 3 – 4 см. Цилиндры полимера помещали в трубку как показано на рис. 3, один ее конец закрывали фторопластовой пробкой и этой стороной частично вводили в нагретую камеру, установленную с небольшим уклоном. Обретая текучесть, компонент 1 заполнял свободное пространство, вытесняя воздух в зазоры между не расплавленной частью полимерных цилиндров и стен-

ками трубки. Трубку постепенно продвигали в камеру, обеспечивая плавление новых порций цилиндрических образцов. Периодически трубку поворачивали на 180° для предотвращения всплывания капли более легкой фазы 2 и касания ее стенки пробирки. Подобным образом удалось полностью удалить воздух из рабочей части трубки.

Затем трубку с образцом центрировали в нагревательной камере так, чтобы часть полимера на противоположных концах трубки выходила за пределы камеры. Таким образом, в рабочем режиме полимеры 1 и 2 (рис. 3) в средней части трубки, расположенной между подшипниками, находились в вязкотекучем состоянии, тогда как вне нагревательной камеры полимер 2 оставался твердым и играл роль пробок, предотвращающих попадание воздуха в рабочую зону и обеспечивающих температурную компенсацию объема полимерных фаз и стекла.

Очень важным параметром, входящим в расчетные формулы, является плотность жидкостей. Она должна быть определена с высокой точностью при температуре измерения. Как упоминалось ранее, измерение плотности жидких при комнатной температуре жидкостей не вызывает проблем. В то же время измерение плотности твердых полимеров сопряжено с рядом трудностей. Анализ известных методов измерения этого параметра [6] и возможностей их практической реализации привел к выбору следующего способа.

Несколько гранул полимера ополаскивали в вводно-спиртовой смеси, сушили в вакууме и взвешивали с точностью до четвертого знака. Медицинский шприц

общим объемом 1 мл и ценой деления 0.01 мл заполняли вводно-спиртовой смесью до определенного значения объема. Предварительно измеряли плотность смеси; она должна быть ниже плотности полимера. Взвешенную гранулу осторожно помешали в шприц, не допуская захвата воздушных пузырьков. Убедившись в отсутствии воздушных включений, выдавливали объем жидкости, замененный гранулами, до значения объема первоначального наполнения. Вытесненный объем жидкости взвешивали и, зная плотность смеси при заданной температуре, рассчитывали ее объем, который равен объему гранулы полимера. На основании полученных данных рассчитывали плотность твердого полимера. Опыты повторяли несколько раз до получения минимального разброса результатов.

Для всех исследованных в работе полимеров есть табличные данные по коэффициентам объемного расширения [10]. Обычно объем жидкости меняется линейно с температурой после определенного значения температуры, указанного в таблицах. Зная коэффициент объемного расширения, рассчитывали плотность полимера при интересующей температуре по формуле (7):

$$\rho_T = \frac{\rho_0}{1 \pm \alpha \cdot \Delta T} \quad (7)$$

где ρ_T – плотность полимера при температуре T ; ρ_0 – известная плотность; α – коэффициент объемного расширения; ΔT – разность между интересующей температурой и температурой, при которой измерена плотность.

Таблица 1. Измеренные и литературные данные по межфазному натяжению низкомолекулярных жидкостей при 25°С.

Система	Межфазное натяжение σ , мН/м		
	экспериментальное значение	Относительная погрешность, %	табличное значение [11]
Гептан-вода	51.4±1.9	3.7	51.0
Силиконовое масло-вода	26.3±1.2	4.6	26.1
Бензол-вода	35.8±1.0	2.8	35.0
Гептан-глицерин	30.6±1.0	3.3	29.6
Тетрахлорметан-вода	45.9±0.9	2.0	45.0

Результаты и их обсуждение

В работе использованы следующие материалы: полистирол (ПС), полиметилметакрилат (ПММА), полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), полиизобутилен (ПИБ), полипропилен (ПП), полидиметилсилоксан (ПДМС).

В табл. 1 представлены данные измерений поверхностного и межфазного

натяжения для нескольких низкомолекулярных систем при температуре 25°C. Сравнение этих результатов с литературными данными свидетельствует о хорошей их корреляции и адекватности предлагаемого метода. В табл. 2 приведены измеренные в работе значения плотности при 25°C и некоторых других свойств исследованных промышленных полимеров.

Таблица 2. Некоторые свойства полимеров, использованных в работе.

Полимер	Плотность при 25°C, ρ , г/см ³	Коэффициент объемного расширения, $\alpha \cdot 10^3$ °C ⁻¹ [11]	Температура плавления (размягчения), °C	Температура термодеструкции, °C
ПММА	1.1869	0.500	160	>200
ПС	1.0561	0.585	150	260
ПЭНП	0.9217	0.850	110	290
ПП	0.9067	0.110	170	300
ПИБ	0.9245	0.555	90	200
ПДМС	0.9472	0.575	жидкий при 25°C	>300

Принципиальной проблемой при измерении межфазного натяжения является достижение истинного равновесия контактирующих фаз. Если для низковязких низкомолекулярных систем равновесие устанавливается достаточно быстро, то в случае высоковязких расплавов полимеров может длиться несколько десятков часов. Понятно, что столь длительное нагревание приводит к процессам термоокислительной деструкции материалов, газообразованию и искажению результатов.

Поэтому авторы [8] предложили ускоренный способ измерений, состоящий в следующем. Снимают кинетику процесса в координатах логарифм радиуса (или

длины) вытянутой капли – обратное время. Поскольку эта зависимость описывается прямой линией, то экстраполяция ее до пересечения с осью ординат ($1/t = 0$) дает равновесное значение формы капли при условиях эксперимента.

В качестве примера на рис. 4 изображены опытные кинетические зависимости формы капли для нескольких исследованных систем. Экспериментальные точки аппроксимированы прямыми с использованием метода наименьших квадратов в компьютерной программе Excel.

Расчет межфазных натяжений осуществляли по формуле Воннегута (6); результаты измерений приведены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты измерений поверхностных и межфазных натяжений в полимерных системах

Система	T, °C	Измеренные значения σ_{12} , мН/м	Относительная погрешность опыта, %	Литературные данные σ_{12} , мН/м	Литературный источник
ПЭНП-воздух	180	24.1±1.3	5.4	24.6; 23.7	[4,5]; [9]
ПС-воздух	200	30.7±1.7	5.5	27.8; 32.4	[4,5]; [9]
ПММА-воздух	200	30.4±0.6	2.0	27.4	[4,5]
ПП-воздух	200	28.5±0.7	2.5	29.4	[4]
ПС-ПИБ	200	4.5±0.6	13.3	–	–
ПЭНП-ПС	200	4.9±0.4	8.2	4.7	[4,5]
ПДМС-ПИБ	100	4.9±0.4	8.2	4.4	[4,5]
ПММА-ПЭНП	200	9.5±0.5	5.3	8.6; 10.0	[4,5]; [9]
ПММА-ПС	200	1.6±0.3	18.8	0.8; 1.3	[4,5]; [9]

Сравнение полученных результатов с литературными данными позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, погрешность измерений, не превышающая в среднем 10%, может считаться вполне приемлемой, учитывая сложность используемых методик и использование высоких температур. Во-вторых, измеренные значения достаточно уверенно коррелируют с соответствующими литературными данными. Следует отметить, что в цити-

рованных источниках зачастую не указываются значения погрешности опытов и способы измерения. Разумеется, полимеры, использованные в работе и литературных источниках, не могут считаться идентичными. Таким образом, можно считать, что изготовленный прибор и разработанные методики можно использовать для измерения поверхностных и межфазных натяжений в полимерных системах в широком интервале температур.

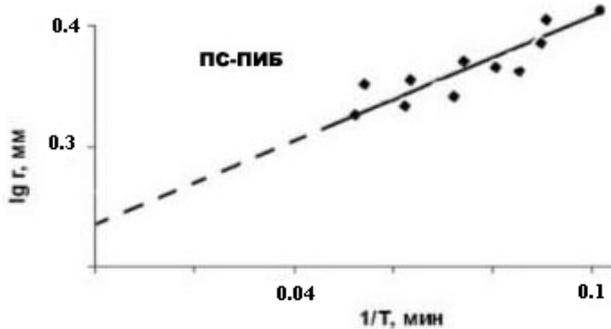


Рис. 4 Зависимость радиуса деформированной капли от времени при 200°C и частоте вращения 4800 об/мин для системы ПС-ПИБ.

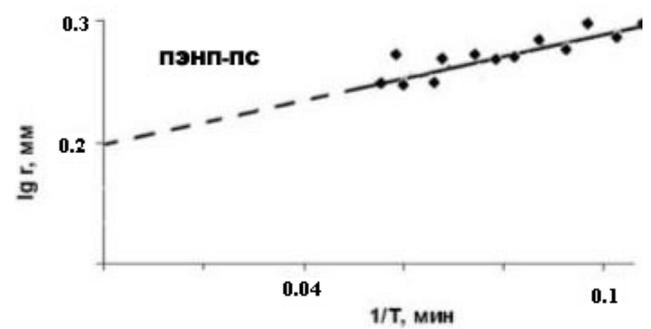


Рис. 5 Зависимость радиуса деформированной капли от времени при 200°C и частоте вращения 4800 об/мин для системы ПЭНП-ПС.

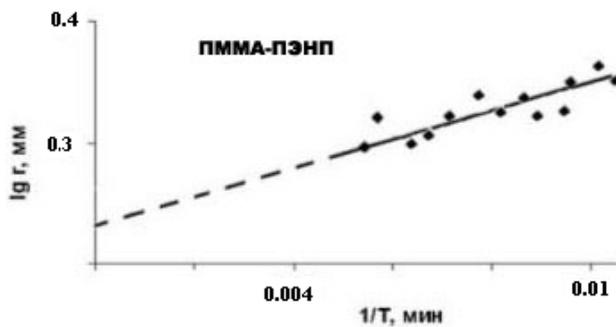


Рис. 6. Зависимость радиуса деформированной капли от времени при 200°C и частоте вращения 4800 об/мин для системы ПММА-ПЭНП.

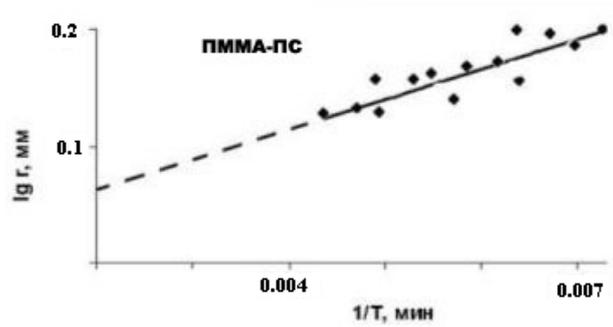


Рис. 7. Зависимость радиуса деформированной капли от времени при 200°C и частоте вращения 4800 об/мин для системы ПММА-ПС.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Полимерные смеси. /Ван Оуэн Х.. – М.: Мир, 1998. – Т. 1. – С.337-394.
2. Hobbs S.Y., Dekkers M.E.J., Watkins V.H. //Polymer. – 1988. – V.29. – P.1598-1602.
3. Пугачевич П.П., Бегляров Э.М., Лавыгин И.А.. Поверхностные явления в полимерах. – М.: Химия, 1982. – С.61-83.
4. Polymer Handbook. /Wu S. – N.Y.: Wiley, 1989. –P.VI/411-VI/434.
5. Полимерные смеси. /Бу С. – М.: Мир, 1981. – Т. 1. – С. 282-332.
6. Липатов Ю.С., Веселовский Д.Н., Керча Ю.Ю. и др. Справочник по физической химии полимеров. Свойства растворов и смесей полимеров. – Киев: Наукова думка, 1984. – С. 260-270.
7. Princen H.M., Zia I.Y.Z. //J. Colloid Interface Sci. – 1967. – V. 23, № 1. – P. 99-107.
8. Patterson T., Hut K.H., Grindstaff T.H. //J. Polym. Sci. – 1971. –V. 34, №10. – P. 31-43.
9. Elmendorp J. J., de Vos G. // Polym. Eng. Sci. – 1986. – V. 26, № 6. – P. 415-417.
10. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. – М.: Химия. 1976. – 416 с.
11. Кей Дж., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. – М.: Государственное изд-во физико-математической литературы, 1962. – С.54-63.

Л.А. Меледина,
Е.В. Сахарова,
К.Л. Кандырин,
Е.Э. Потапов

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ В КОМБИНИРОВАННЫХ ПРОМОТОРАХ АДГЕЗИИ РЕЗИНЫ К ЛАТУНИРОВАННОМУ МЕТАЛЛОКОРДУ

УДК 541.12.012.5

Использование активного серосодержащего компонента совместно с ККН, в качестве носителя, позволяет снизить содержание металла в промотирующей системе. Повышение адгезионной прочности при введении в резину системы «ККН – органическая соль металла – тиокол» обусловлено взаимной активацией компонентов. Однако нами было установлено, что адсорбция тиокола на поверхности ККН сопровождается химическим взаимодействием между этими компонентами системы, тем самым, снижая эффективность системы в целом.

Основным фактором, определяющим прочность связи резин с латунированным металлокордом, является формирование на его поверхности нестехиометрических сульфидов меди, образующих с граничным слоем резины связи физической и, возможно, химической природы. Влияние традиционных, содержащих соединения кобальта (редко – никеля) промоторов адгезии на формирование межфазного сульфидного слоя на границе раздела «резина-латунь» и на свойства граничных с латунью слоев резины обусловлено в первую очередь, образованием в процессе вулканизации нестехиометрических сульфидов кобальта (никеля). Сульфиды кобальта и никеля, имеющие близкие к сульфидам меди параметры кристаллической решетки, входят в состав межфазного сульфидного слоя, повышая его устойчивость к электрохимическим превращениям, что положительно сказывается на устойчивости адгезионного соединения [1-5].

Однако использование промоторов адгезии на основе соединений металлов переменной валентности (СМПВ) сопряжено с рядом отрицательных явлений: увеличением окислительной деструкции эластомерной основы композиции, снижени-

ем степени сшивания граничных с латунью слоев резины, необходимостью применения повышенных дозировок серы. В связи с этим, введение органических солей металлов в резины не должно превышать 0.2% в пересчете на металл.

В процессе формирования сульфидного слоя определяющую роль играют активные серосодержащие соединения в массиве вулканизуемой резиновой смеси, обеспечивающие образование сульфидов металлов необходимой структуры и состава [6-8]. Помимо серосодержащих соединений, образующихся в процессе серной вулканизации, положительную роль могут играть дополнительно вводимые добавки, такие как тиурамполисульфиды [9], дисульфиды алкилфенолов [10], тиоколы [11-13] и др.

Ван Оой [14] показал, что промотирующая активность органических солей металлов переменной валентности увеличивается при использовании систем с носителем. В своих исследованиях он использовал в качестве носителя осажденную кремнекислоту, оксиды алюминия и циркония, а также технический углерод. На наш взгляд, для этой цели предпочтительны кремнекислотные наполнители (ККН). При их использовании улучшаются как физико-механические свойства вулканизатов так и адгезионные свойства композитов [15, 16]. Исходя из этого, логичным представляется введение в промотирующую систему как активных серосодержащих соединений, так и кремнекислотных носителей с целью направленного воздействия на межфазный сульфидный слой при одновременном снижении содержания кобальта в композиции.

Для получения комбинированных промоторов адгезии мы использовали в качестве серосодержащего компонента жидкие органические полисульфиды

(тиоколы). Органические соли металлов наносили на кремнекислотный наполнитель (Росил-175) с помощью раствора тиокола в органическом растворителе.

Резины, содержащие комбинированные промотирующие системы со сниженным со-

держанием ионов металла, обеспечивают одинаковый уровень прочности связи с металлокордом и прочностных свойств, обладая лучшим комплексом свойств по сравнению с резинами, содержащими традиционные промоторы адгезии (табл. 1).

Таблица.1 Свойства модельных резин брекерного типа* содержащих различные промоторы**

показатели	смесь			
	1	2	3	4
Содержание промотора, масс.ч.	1.0	2.0	2.0	2.0
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	15.2	15.3	16.2	16.4
Относительное удлинение при разрыве, %	450	420	425	460
Условная прочность при растяжении, МПа при 20 ⁰ С	23.4	23.5	22.9	22.9
после старения в течение 72ч., T=100 ⁰ С	15.4	15.0	15.6	18.4
Прочность связи резины с металлокордом Зл30 по Н-методу, Н при 20 ⁰ С	328	343	355	346
после паровоздушного старения, в течение 96 ч., T=90 ⁰ С	219	209	220	218
коэффициент стабильности	0.67	0.61	0.62	0.63

* смеси на основе каучука СКИ-3 (масс.ч. на 100 масс.ч. каучука): П-234 – 60; ПН-6ш – 4; Стеариновая кислота – 1; Ацетонанил – 1; оксид цинка – 5; сера полимерная – 7.5; сульфенамид Т – 0.8; температура вулканизации 155⁰С, время 20 мин, для Н-метода 40 мин.

** смесь 1 – стеарат Со (9.6% Со); смесь 2 – стеарат Ni (9.6% Ni) смесь 3 – стеарат Со:Тиокол: Росил-175 (3.8%Со); смесь 4 – стеарат Ni:Тиокол: Росил-175 (3.8% Ni).

Тиокол выступает в качестве дополнительного вулканизующего агента [17], обеспечивающего образование дополнительных связей с высокой теплостойкостью. Наличие тиокола в комбинированных промоторах способствует формированию вулканизационной сетки со связями различной степени сульфидности, что приводит к улучшению механических свойств вулканизатов, особенно после старения.

Использование комбинированных промоторов адгезии способствует повышению как исходной прочности связи между резиной и латунированным металлокордом, так и ее устойчивости в условиях паровоздушного старения. По мнению Ваддела [18], улучшение адгезионных свойств в системе резина-латунь в присутствии ККН обусловлено не только его положительным влиянием на физико-механические свойства резин. Осажденная кремнекислота способна оптимизировать относительные концентрации элементов внутри межфазного сульфидного слоя, образующегося на поверхности латуни во время вулканизации. ККН легко адсорбирует жидкий тиокол благодаря

своей высокой адсорбционной способности и дисперсности. Макромолекулы тиокола образуют гидрофобный слой на поверхности частиц ККН, тем самым улучшая диспергирование наполнителя в массе полимера. В таких системах тиокол может рассматриваться как донор активной серы, а также как комплексообразователь, способный повысить активность традиционных кобальт-содержащих соединений.

Основным преимуществом комбинированных систем мы считаем то, что они способны медленно выделять ионы металла, подобно неорганическим системам, действуя при этом в качестве ингибиторов коррозии. Важной особенностью таких систем является то, что системы, содержащие никель, показывают такую же адгезионную активность, как и аналогичные системы с кобальтом (табл. 1).

Нами было установлено, что адсорбция тиокола на поверхности ККН сопровождается химическим взаимодействием между функциональными группами тиокола и поверхностными группами носителя, которое приводит к образованию геля. Таким образом, ККН не является инерт-

ным субстратом для системы «тиокол-СМПВ».

Как известно, поверхность ККН содержит гидроксильные (силанольные) группы, их количество колеблется от 4 до 6 на 1 нм² [19]. Число силанольных групп, их распределение и структура поверхности частиц оказывает влияние на адсорбционные свойства, следовательно, на активность ККН в качестве наполнителя или адсорбента.

Взаимодействие тиокола с носителем происходит уже при комнатной температуре; при выдержке смеси в течение 24 часов, содержание геля составляет 27%. При 100⁰С содержание геля уже через 20 минут достигает 53%. (рис. 1).

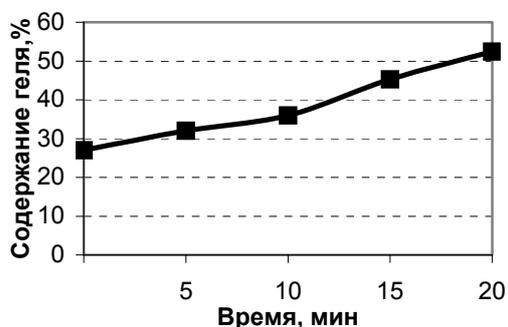


Рис.1 Кинетика сшивания тиокола на поверхности ККН при 100⁰С.

Механизм взаимодействия тиокола и ККН изучали с помощью метода инфракрасной спектроскопии, в качестве дисперсионной среды для всех образцов использовали вазелиновое масло.

Полоса поглощения в ИК-спектре ККН (рис. 2) при 1020-1100 см⁻¹ обусловлена валентными колебаниями связей Si-O-Si. Размытые полосы поглощения в интервале 3200-3600 см⁻¹ обусловлены валентными колебаниями OH-групп.

В ИК-спектре тиокола четко выделяется полоса поглощения при 2550-2590 см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями групп -SH. К сожалению, в ИК-спектрах ККН и тиокола в вазелиновом масле происходит перекрывание полос поглощения в областях 2800-3000 см⁻¹ и 1300-1500 см⁻¹, что делает интерпретацию результатов достаточно сложной.

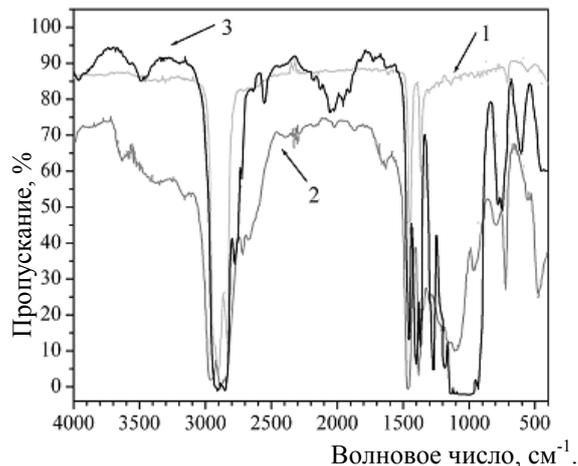


Рис.2. ИК-спектры вазелинового масла (1), ККН (2) и тиокола (3).

Однако, четко видно, что имеющаяся в спектре тиокола полоса поглощения с максимумом при 2550-2590 см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями сульфгидрильных групп -SH, отсутствует в спектре смеси тиокола и ККН (рис. 3).

На основании анализа данных спектроскопии можно сделать вывод, что взаимодействие тиокола с поверхностью ККН протекает с участием концевых сульфгидрильных групп тиокола и силанольных групп ККН с отщеплением воды или сероводорода и образованием связей Si-S или Si-O, соответственно, по схемам:

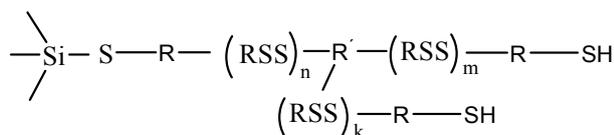
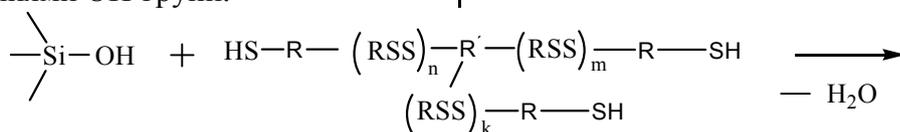


Схема 1

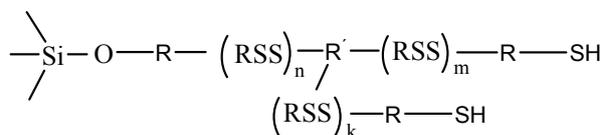
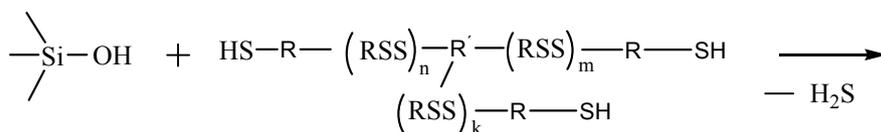


Схема 2

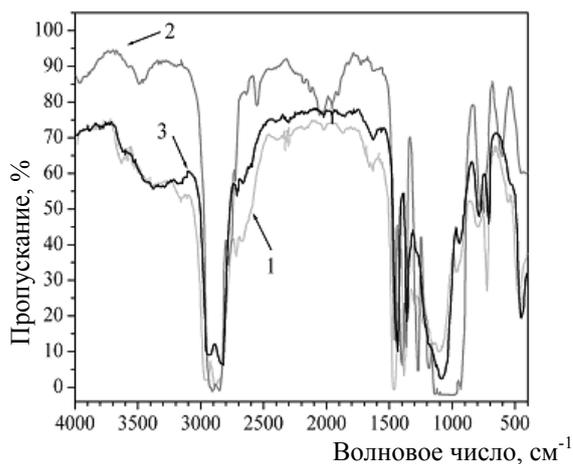


Рис.3. ИК-спектры смеси * тиокола и ККН (1), тиокола (2) и ККН (3).

* смесь при соотношении тиокол/ККН=1/2 из раствора в хлороформе была прогрета в течение 1 часа при 100°C.

Более вероятным представляется протекание реакции по второй схеме, с образованием более прочной связи Si-O, однако, можно предположить параллельное течение обеих реакций. В результате происходит сшивание макромолекул тиокола с образованием гетерогенных вулканизационных узлов на поверхности ККН.

Таким образом, тиокол в изучаемых комбинированных промотирующих системах находится в сшитом состоянии, что облегчает использование таких систем, практически не снижая доступности содержащейся в них серы. Изучаемые комбинированные системы с пониженным содержанием соединений металлов переменной валентности могут служить альтернативой существующим промоторам на основе органических солей кобальта и никеля.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Van Ooij W.J. //Rubber Chem Technol. – 1984. –V.57. –P.686.
2. Бобров Ю.А., Кандырин К.Л., Шмурак И.Л., Потапов Е.Э. //Каучук и резина – 2005. – № 2. – С. 37 – 45.
3. Fulton W.S. //Rubber Chem Technol. – 2005. – V. 78. – P.426.
4. Van Ooij W.J. Handbook of rubber bonding. – UK: RAPRA Technology, 2001. – 359 p.
5. Kim J.M., Van Ooij W.J. //Rubber Chem Technol. – 2002. – V.75. –P.199.
6. Ishikawa Y. //Rubber Chem Technol. – 1984, –V.57. –P.855.
7. Hamed G.R., Donatelli T. //Rubber Chem Technol. – 1983. – V.56. – P.450.
8. Салыч Г.Г., Сахарова Е.В., Кузин В.С., Потапов Е.Э. //Каучук и резина.–1988.–№4.–С.14–17.
9. Пат. США 5 085 905, 1992, МКИ⁵ В29D 022/00.
10. Агатова И.Г., Сахарова Е.В., Потапов Е.Э., Шершнева В.А. //Каучук и резина. – 1987. – №7. – С. 36–38.
11. Пат. США 4 269 250, 1981, МКИ⁵ В60С 009/02.
12. Прокофьев Я. А. Влияние органических олигомерных полисульфидов и соединений кобальта на комплекс адгезионных свойств резин. //Дисс.... канд. хим. наук, М., 1997. – 184 с.
13. Салыч Г.Г., Сахарова Е.В., Потапов Е.Э., Шершнева В.А. //Каучук и резина. – 1987. – №9. – С.24–27.
14. Van Ooij W.J. //Rubber Chem Technol. – 1984. – V.57. – P.421.
15. Tate P.E.R. //Rubber World. – 1985 – V.192. – №1. – P.37.
16. Cochet Ph.; Butcher D.; Bomal Y. //Kautsch Gummi Kunstst. – 1995. – V.48. – P.353.
17. Пат. Великобритании 1,144,634, 1969, МКИ⁵ С08К5/372.
18. Waddell W.H.; Evans L.R.; Goralsky E.G.; Snodgrass L.J. //Rubber Chem Technol. – 1996. – V.69. – P.48.
19. Sears G.W. //Anal. Chem. – 1956. – V.28, №12. – P.1981.

Н.В. Иванова,
*С.И. Свиридов,
А.Е. Степанов
*ООО «Кембридж»

СИНТЕЗ 2-(1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ИЛ)-БЕНЗИМИДАЗОЛЬНОЙ БИБЛИОТЕКИ

УДК 547.7.8

С использованием методов комбинаторной химии осуществлён синтез 2-(1,2,4-триазол-3-ил)бензимидазольной библиотеки из триазилилальдегидов и фенилендиаминов и проведено биохимическое тестирование библиотеки на ингибирование киназной активности.

Некоторые биологически активные вещества, являющиеся потенциальными лекарствами, содержат в своей химической структуре пятичленный гетероцикл. 1,2,4-Триазольный фрагмент присутствует в некоторых антиастматических, противовирусных (рибавирин), противогрибковых (флуконазол), антибактериальных и гипнотических (триазолам) препаратах [1–7]. Благодаря своему широкому спектру биологической активности соединения, содержащие 1,2,4-триазольную систему,

привлекательны для разработки методологии синтеза в жидкой фазе и производства комбинаторных библиотек.

Известны единичные примеры производных триазола, содержащих бензимидазольные заместители [8–12]. В то же время они представляют интерес для киназно-ориентированных библиотек.

Наиболее известные способы получения бензимидазолов включают конденсацию-дегидратацию 1,2-фенилендиаминов с карбоновыми кислотами или конденсацию с альдегидами, с последующим окислением [13]. Использование карбоновых кислот требует применения высоких температур или сильноокислых реагентов. В случае альдегидов реакция протекает через образование бензимидазолина **2**, с последующим окислением до бензимидазола **3** (Схема 1).

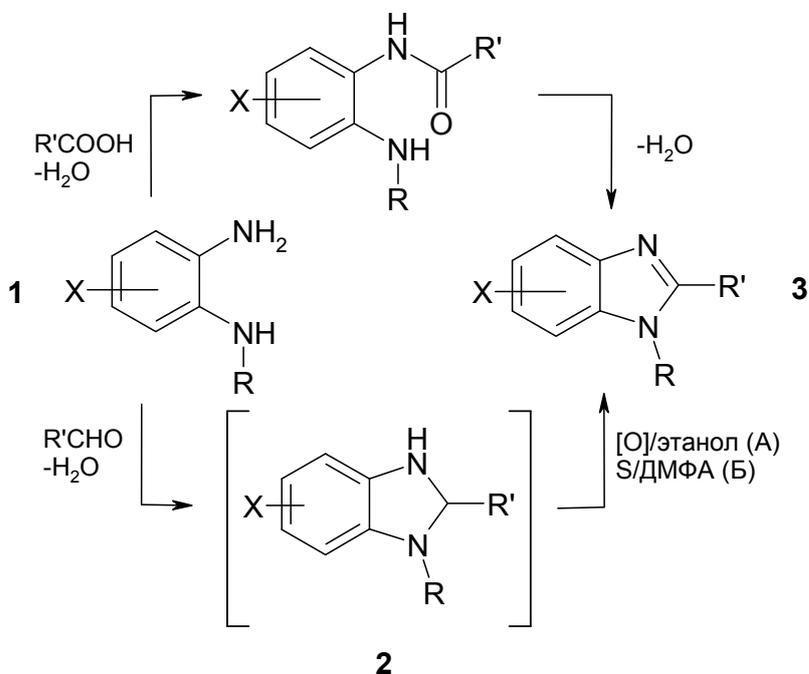


Схема 1.

Учитывая труднодоступность соответствующих кислот, более перспективным представляется подход через альдегиды. Нами была синтезирована серия новых производных бензимидазола [14], используя

ранее полученные альдегиды [15] и коммерчески доступные 1,2-фенилендиамины. Одним из наиболее мягких методов окисления промежуточного бензимидазолина является окисление кислородом воздуха

(Метод А), который и был проверен первым.

Мы обнаружили, что окисление бензимидазолина до целевого триазолзамещенного бензимидазола сопровождается побочной реакцией, в ходе которой образуются 2-незамещенные бензимидазолы **4** и триазолы **5** (Схема 2). Происходит расщепление С–С-связи, что обусловлено кислым характером СН-группы в 3-м положении

триазола. В наибольшей степени это характерно для фенилендиаминов с электроноакцепторными заместителями. Так, для нитро- и цианопроизводных фиксировались только следовые количества целевого продукта, и они были исключены из библиотеки. То же наблюдалось и для гетероциклических диаминов. Выраженных закономерностей в поведении различных альдегидов отмечено не было.

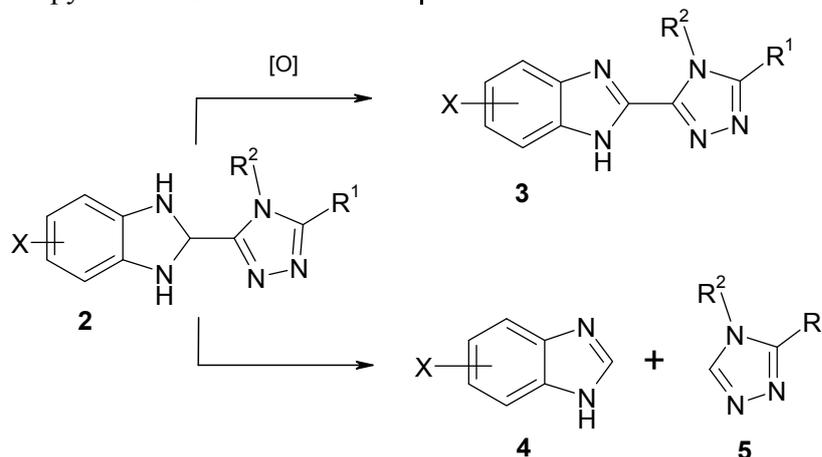


Схема 2.

Другим распространенным мягким окислителем является элементарная сера. Ее использование в ДМФА (Метод Б) показало, что в этих условиях отщепление бензимидазола идет в еще большей степени, делая этот метод непригодным для большинства фенилендиаминов. Однако, к нашему удивлению, этот способ позволяет получить с умеренными выходами продук-

ты с гетероциклическими диаминами, которые не образовывались при окислении воздухом [14].

Полученные соединения были переданы на биохимическое тестирование. Испытания проводили в биологической лаборатории ООО «Кембридж» (Москва), и они были подтверждены сотрудниками Биогруппы CRL (Сан-Диего, США).

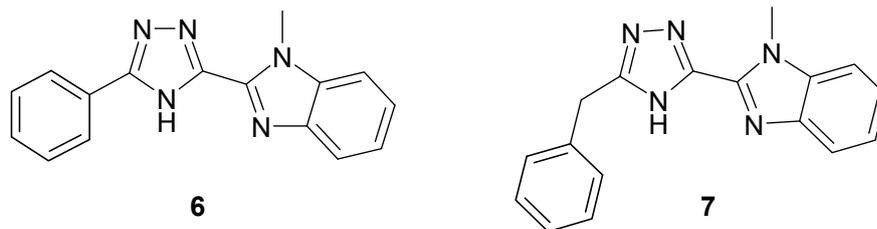


Рис. 1.

Биохимические тесты на ингибирование киназной активности выполнены с использованием метода KinaseGlo при концентрации тестируемых соединений 30 мкмоль:

- Биохимический тест на ингибирование Alk (KinaseGlo при 10 мкмоль АТФ, IC₅₀ в диапазоне до 20 мкмоль).

- Биохимический тест на ингибирование IGF1R (KinaseGlo при 10 мкмоль АТФ, IC₅₀ в диапазоне до 20 мкмоль).

Результаты тестов (все экспериментальные данные приведены ниже):

1. При изучении ингибирования киназы Alk при 10 мкмоль АТФ не выявлено результатов. Вещества не ингибируют данную киназу (рис. 2).

2. При изучении ингибирования киназы IGF1R обнаружены два соединения (рис. 1), которые ингибируют активность киназы в районе низких концентраций (рис. 3).

Результаты воспроизводятся в нескольких экспериментах. Формы кривых искаженные, с разбросом данных (рис. 4, рис. 5). Сложные формы кривых ингибирования и разброс экспериментальных точек указывает на возмож-

ное существование различных по активности изомерных форм, которые переходят одна в другую в ходе эксперимента. К сожалению, нам не удалось показать существования этих форм спектральными методами. Данные низкомолекулярные структу-

ры имеют потенциал как отправные точки для разработки киназных ингибиторов. Мы планируем синтезировать дополнительную библиотеку производных обоих соединений с разнообразными заместителями в бензимидазольной и гидрофобной частях молекулы.



Рис. 2.



Рис. 3.

Экспериментальная часть

Метод А. В блок на 48 стеклянных пробирок (6 мл) загружали по 400 мкл растворов соответствующих альдегидов (0.2 ммоль) и 400 мкл 1,2-фенилендиаминов **1** (0.2 ммоль) в этаноле. Пробирки закрыли крышкой от блока с тефлоновой прокладкой. Реакционные массы перемешивали и выдерживали при температуре 85°C в течение 12 ч. Затем открыли крышку и упарили растворитель при перемешивании и температуре 85°C. Добавили 500 мкл этанола и снова упарили на воздухе при перемешивании и нагреве. Процедуру повторили несколько раз. Процесс окисления контролировали LCMS. Сырые реакционные смеси очищали методом препаративной хроматографии.

Метод Б. В блок на 48 стеклянных пробирок (6 мл) загружали по 400 мкл раство-

ров соответствующих альдегидов (0.2 ммоль) и 400 мкл 1,2-фенилендиаминов **1** (0.2 ммоль) в ДМФА, добавили один эквивалент серы (в виде порошка). Пробирки закрыли крышкой от блока с тефлоновой прокладкой (неплотно, выделялся H_2S). Реакционные смеси выдерживали при температуре 130°C в течение 5 ч, затем охладили и отфильтровали серу. Осадок промыли 3 раза по 400 мкл ДМФА. Растворитель упарили досуха в Savant'e (при температуре 60°C в течение 6 ч). Сырые реакционные смеси очищали методом препаративной хроматографии.

Для очистки образцов использовали препаративный жидкостной хроматограф 1100 LCMSD (Agilent Technologies, США), укомплектованный двумя препаративными насосами, автоматическим пробоотборником,

ультрафиолетовым детектором, коллектором фракций и масс-спектрометрическим детектором. Использовали колонку Kromasil 7 мкм C18 длиной 150 мм и внутренним диаметром 30 мм (Akzo Nobel, Швеция). Для

разделения применяли программу градиента подвижной фазы от 10% ацетонитрила, 90% воды, 0,1% трифторуксусной кислоты до 0,1% трифторуксусной кислоты в ацетонитриле.

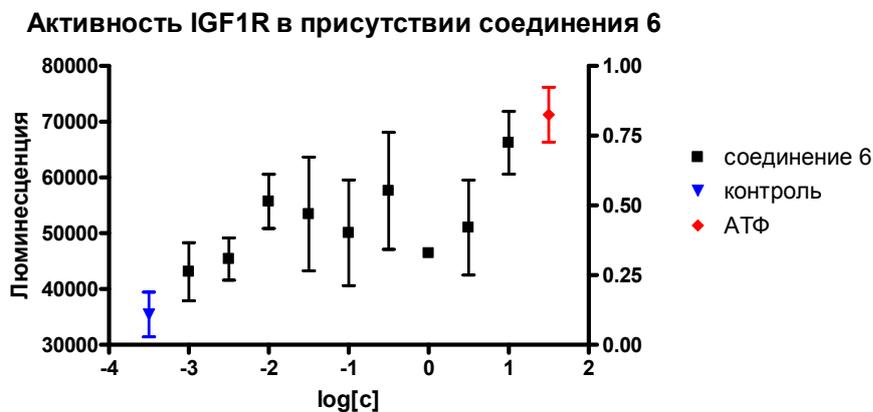


Рис. 4.

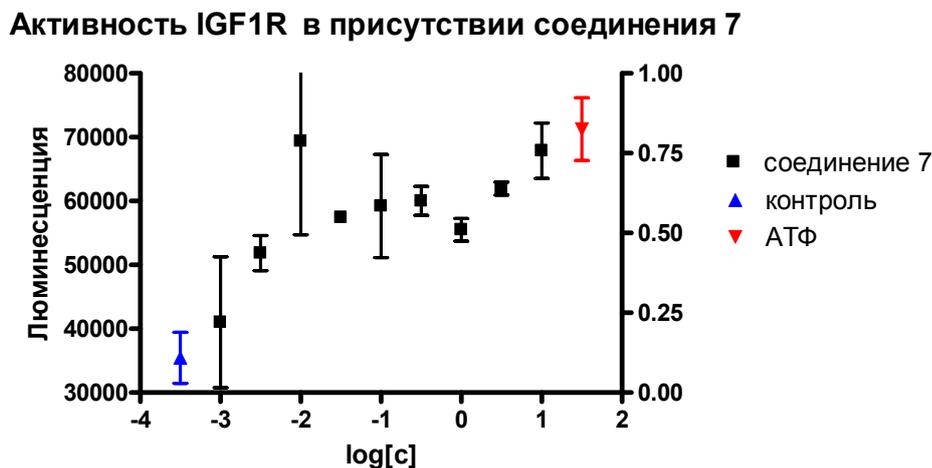


Рис. 5.

ЛИТЕРАТУРА:

- Naito Y., Akahoshi F., Takeda S. //J. med. chem. – 1996. – V.39. – P. 3019-3029.
- Clercq E.D. //J. clin. virol. – 2004. – V. 30. – P. 115-133.
- Collin X., Sauleau A. //Bioorg. med. chem. letters. – 2003 – V. 13. – P. 2601-2605.
- Papakonstantinou-Garoufalas S., Pouli N., Marakos P. //Formac. – 2002. – V. 57. – P. 973-977.
- Hester J.B., Rudzik A.D., Kamdar B.V. //J. med. chem. – 1971. – V 14. – P. 1078-1081.
- Thompson S.K., Eppley A.M., Frazer J.S. //Bioorg. med. chem. Lett. – 1994. – V. 4. – P. 2441-2446.
- Duncia J.V., Santella J.B., Higley C.A., VanAtten M.K. //Bioorg. Med. Chem. Lett. – 1998. – V. 8. – P. 775-780.
- Ranft D., Lehwerk-Yvetot G., Schaper K.J. //Pharmazine. – 2001. – V 56. – P. 226.
- Thiel W. //Z. chem. – 1990. – V. 30. – P. 365-367.
- Thiel W., Mayer R. //J. f. pract. chemie. – 1989. –V. 331. – P. 243-262.
- Верещагина, Н.Н., Мелкозерова, Г.С., Фролова, Н.Н. //Khim. farm. zh. – 1973. – V. 7. – P. 18-20.
- Sawhney, S.N., Gupta A. //Indidan j. chem. – Sect. B. – 1991. – V. 30. – P. 407-412.
- Beaulieu, P.L., Hache B. //Synthesis. – 2003. – P. 1683-1692.
- Ivanova N.V., Sviridov S.I., Stepanov A.E. //Tetrahedron letters. – 2006. – V. 47. – P. 8025-8027.
- Ivanova N.V., Sviridov S.I., Shorshnev S.V., Stepanov A.E. //Synthesis. – 2006. – V 1. – P. 156-160.

В. С. Кублицкий,
А.Е. Степанов,
* В.М. Трухан
*ООО «Кембридж»

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КУПРАТНЫХ РЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА МЕДИ (I) ДЛЯ СИНТЕЗА *транс*-3- ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ α -АМИНОКИСЛОТ

УДК 546.271

Описан эффективный способ синтеза 3-замещенных циклических аминокислот через реакцию 1,4-сопряженного присоединения купратных реагентов к α,β -ненасыщенным циклическим α -аминокислотам. Показана повышенная активность купратных реагентов на основе хлорида меди (I) по сравнению с CuCN , CuBr , CuI и $\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2$.

Введение.

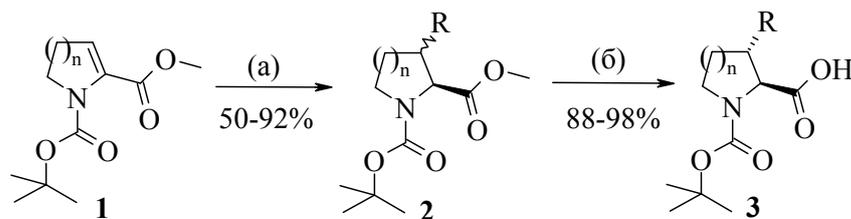
Модифицирование β -положения циклических α -аминокислот – удобный синтетический путь к разнообразным неприродным аминокислотам. Дальнейшее использование данных соединений в качестве исходных реагентов становится все более интересным направлением в биомедицинской химии и поиске новых лекарственных средств.

Обсуждение результатов.

Известно, что β -замещенные пролины могут быть синтезированы циклизацией

ацетамидомалонатов и α,β -непредельных альдегидов, с последующим восстановлением и декарбоксилированием полученного пятичленного цикла [1]. Соответствующие 3-замещенные пипеколиновые кислоты получают каталитическим гидрированием подходящих пиполиновых кислот [2]. И только несколько публикаций посвящено присоединению диорганокупратов по Михаэлю к α,β -непредельным α -аминокислотам. При этом используется большой избыток (5–10 эквивалентов) металлорганических реагентов [3].

Нами предложен новый подход к синтезу *транс*-3-замещенных циклических α -аминокислот, основанный на реакции 1,4-сопряженного присоединения купратных реагентов из хлорида меди (I) к 1,2-дидегидро- α -аминокислотам. Для исследования были выбраны гомологи – пролин и пипеколиновая кислота (Схема 1).



(a) $\text{R}_2\text{Cu}\cdot\text{MCl}$ (M = Li_2 или Mg); (б) NaOH/MeOH

2,3а: R = Et, n = 1

2,3б: R = *i*-Pr, n = 1

2,3в: R = Bn, n = 1

2,3г: R = Ph, n = 1

2,3д: R = Et, n = 2

2,3е: R = *i*-Pr, n = 2

2,3ж: R = Bn, n = 2

2,3з: R = Ph, n = 2

Схема 1. 1,4-Присоединение купратных реагентов, полученных из CuCl (I) и соответствующих металлорганических соединений.

Исходные непредельные аминокислоты **1** были получены новым способом в три стадии с суммарным выходом 77–88% [4].

В начале нашей работы мы использовали купратные реагенты из солей одновалентной меди, таких как иодид, бромид

и бромид*диметилсульфид. Органокупраты такого типа упоминаются как наиболее эффективные нуклеофилы для 1,4-присоединения. Однако, выходы продуктов оказались неожиданно низкими и не увеличивались при добавлении во время реакции таких активирующих соеди-

нений, как триметилхлорсилан и эфират трехфтористого бора.

Исследование поведения органокупратных реагентов в реакции 1,4-присоединения мы продолжили на других солях одновалентной меди и нашли, что использование CuCl (I) для получения симметричных диорганокупратов существенно влияет на повышение выхода 3-замещенных циклических α -аминокислот. При этом избыток медьорганических реагентов составлял всего 1.3–1.5 эквивалента. В зависимости от природы органического радикала (алкил или арил) время полной конверсии исходных непердельных со-

единений при температуре проведения реакции в интервале $-20 \div -10^\circ\text{C}$ составляло 1–2 ч. После обработки и хроматографического разделения продуктов реакции выход эфиров пролина и пиперидинкарбоновых кислот был в интервале 50–92%. Последующий гидролиз сложноэфирной группы приводил к Вос-защищенным аминокислотам с общим выходом 44–90%.

Серия экспериментов с различными купратными реагентами и соединениями **1** показала значительное преимущество CuCl (I) в качестве источника одновалентной меди, что наглядно представлено в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Выходы продуктов ($n = 1$)*.

R-	Соотношение <i>транс/цис</i>	Выход <i>транс/цис</i> , (%)	Выход смеси изомеров, (%)	Выход гидролиза (%)	Общий выход <i>транс</i> -кислот на две стадии (%)
Et ^a	9/1	75/8	83	96	72
Et ^b	1/1	24/22	46		
Et ^B	3/1	40/13	53		
Et ^r	8/1	61/7	68		
<i>i</i> -Pr ^a	~100/0	91	91	94 ^e	86
<i>i</i> -Pr ^b	~100/0	46	46		
<i>i</i> -Pr ^B	~100/0	49	49		
<i>i</i> -Pr ^r	~100/0	54	54		
Bn ^a	15/1	83/5	88	89 ^e	74
Ph ^a	~100/0	92	92	98	90
Ph ^d	-	-	-		

Таблица 2. Выходы продуктов ($n = 2$)*.

R-	Соотношение <i>транс/цис</i>	Выход <i>транс/цис</i> (%)	Выход смеси изомеров (%)	Выход гидролиза (%)	Общий выход <i>транс</i> -кислот на две стадии, (%)
Et ^a	5/4	50/41	91	89 ^d	45
<i>i</i> -Pr ^a	5.6/1	79/14	93	94 ^d	74
Bn ^a	2/1	56/28	84	91 ^d	51
Ph ^a	3/1	70/22	92	98	69

*Соответствующие органокупраты получены реакцией металлоорганических соединений RLi или RMgHal с: ^aCuCl, ^bCuI, ^BCuBr, ^rCuCN, ^dCuBr·SMe₂;

^eПосле перекристаллизации из смеси гексан–эфир, 4:1.

Таким образом, нами разработан удобный, малостадийный и универсальный метод синтеза 3-замещенных производных пролина и пипеколиновых кислот из коммерчески доступных соединений и показана повышенная активность в данной реакции органокупратных реагентов

на основе CuCl (I) по сравнению с другими солями одновалентной меди.

Экспериментальная часть

Общая методика 1,4-сопряженного присоединения органокупратов на основе хлорида меди (I) (получение соединений 2a–3)

К суспензии CuCl (4.94 г, 0.05 моль) в 200 мл ТГФ при -80°C прибавляют раствор соответствующего металлоорганического соединения RLi или RMgHal в количестве 0.09 моль. После этого реакционной смеси дают нагреться до -30°C и выдерживают при этой температуре 40–60 мин. Далее реакционную смесь снова охлаждают до -80°C и при этой температуре прибавляют 0.038 моль соответствующего акцептора Михаэля **1**. Затем смеси дают нагреться до $-20 \div -10^{\circ}\text{C}$ и выдерживают в этом интервале температур 1–2 ч (до исчезновения исходного непредельного соединения, контроль ТСХ: этилацетат–гексан, 1 : 6). После завершения реакции реакционную смесь обрабатывают раствором 70 г лимонной кислоты в 300 мл воды и экстрагируют продукт реакции эфиром (2*200 мл). Объединенные органические вытяжки сушат сульфатом натрия, упаривают, а остаток хроматографируют на силикагеле в системе этилацетат–гексан, 1 : 15.

Общая методика гидролиза сложноэфирных групп (получение соединений **3а–з**)

К раствору 0.01 моль соответствующего сложного эфира **2** в 50 мл метанола прибавляют 0.6 г (0.015 моль) гидроксида натрия в 5 мл воды и оставляют реакцию на 16–20 ч при комнатной температуре. Затем удаляют метанол при пониженном давлении, а остаток обрабатывают 20 мл 1 М соляной кислоты. Продукт экстрагируют хлористым метиленом (2*30 мл). Объединенные органические вытяжки сушат сульфатом натрия и упаривают.

Соединение **3а**: ^1H -ЯМР-спектр (DMSO- d_6 , 400 МГц, 353 К, δ , м.д.): 0.92 (т, 3H, J 7.3 Гц), 1.38 (с, 9H), 1.38–1.59 (м, 2H), 1.94–2.03 (м, 1H), 2.03–2.12 (м, 1H), 3.26–3.32 (м, 1H), 3.4–3.46 (м, 1H), 3.71 (уш. д, 1H, J 4.9 Гц), 12.1 (уш. с, 1H). ^{13}C : 11.3, 25.6, 27.8, 28.8, 44.5, 45.2, 63.9, 78.4, 153, 173.4. Вычислено в % для $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ (243.3): С, 59.24; Н, 8.7; N, 5.76. Найдено, %: С, 59.06; Н, 8.55; N, 5.53. LC-MS ($M-H^+$) 242.1 (ELSD 100%).

Соединение **3б**: ^1H -ЯМР-спектр (DMSO- d_6 , 400 МГц, 353 К, δ , м.д.): 0.9 (д, 3H, J 6.6 Гц), 0.94 (д, 3H, J 6.6 Гц), 1.38 (с,

9H), 1.59–1.74 (м, 2H), 1.86–1.94 (м, 1H), 1.98–2.06 (м, 1H), 3.23–3.31 (м, 1H), 3.4–3.47 (м, 1H), 3.83 (уш. д, 1H, J 5.4 Гц), 12.1 (уш. с, 1H). ^{13}C -ЯМР-спектр (400 МГц, 353 К, δ , м.д.): 19, 20.3, 26.3, 27.8, 29.7, 45.4, 50.2, 62, 78.4, 153, 174. Вычислено в % для $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ (257.3): С, 60.68; Н, 9.01; N, 5.44. Найдено, %: С, 60.49; Н, 9.0; N, 5.38. LC-MS ($M-H^+$) 256.1 (ELSD 100%).

Соединение **3в**: ^1H -ЯМР-спектр (DMSO- d_6 , 400 МГц, 353 К, δ , м.д.): 1.39 (с, 9H), 1.54–1.63 (м, 1H), 1.81–1.9 (м, 1H), 2.44–2.53 (м, 1H), 2.66 (дд, 1H, J 8.8, 13.9 Гц), 2.85 (дд, 1H, J 6.3, 13.9 Гц), 3.27–3.35 (м, 1H), 3.4–3.47 (м, 1H), 3.85 (уш. д, 1H, J 4.4 Гц), 7.18–7.23 (м, 3H), 7.27–7.32 (м, 2H), 12.17 (уш. с, 1H). ^{13}C -ЯМР-спектр (400 МГц, 353 К, δ , м.д.): 27.8, 28.2, 38.2, 44.1, 44.8, 63.4, 78.4, 125.8, 127.9, 128.5, 139, 153.2, 173.1. Вычислено в % для $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ (305.3): С, 66.87; Н, 7.59; N, 4.59. Найдено, %: С, 66.7; Н, 7.45; N, 4.55. LC-MS ($[M-H]^+$) 304.1 (ELSD 100%).

Соединение **3г**: ^1H -ЯМР-спектр (DMSO- d_6 , 400 МГц, 353 К, δ , м.д.): 1.4 (с, 9H), 1.94–2.03 (м, 1H), 2.21–2.28 (м, 1H), 2.44–2.53 (м, 1H), 3.4–3.47 (м, 2H), 3.56–3.61 (м, 1H), 4.12 (уш. д, 1H, J 5.8 Гц), 7.22–7.36 (м, 5H), 12.2 (уш. с, 1H). ^{13}C -ЯМР-спектр (400 МГц, 353 К, δ , м.д.): 27.7, 31.7, 45.6, 48.9, 65.2, 78.7, 126.5, 126.6, 128.2, 141.1, 152.9, 172.9. Вычислено в % для $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ (291.3): С, 65.96; Н, 7.26; N, 4.81. Найдено, %: С, 65.92; Н, 7.14; N, 4.79. LC-MS ($[M-H]^+$) 290.1 (ELSD 100%).

Соединение **3д**: ^1H -ЯМР-спектр (DMSO- d_6 , 400 МГц, 353 К, δ , м.д.): 0.92 (т, 3H, J 7.56 Гц), 1.4 (с, 9H), 1.32–1.56 (м, 6H), 2.01–2.08 (м, 1H), 2.88–2.98 (м, 1H), 3.8–3.87 (м, 1H), 4.49 (уш. с, 1H), 12.4 (уш. с, 1H). ^{13}C -ЯМР-спектр (400 МГц, 353 К, δ , м.д.): 11.7, 18.9, 23.4, 24.3, 28.1, 36.0, 40.8, 57.1, 78.9, 155.2, 172.8. Вычислено в % для $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ (257.3): С, 60.68; Н, 9.01; N, 5.44. Найдено, %: С, 60.6; Н, 8.92; N, 5.44. LC-MS ($M-H^+$) 256.1 (ELSD 100%).

Соединение **3е**: ^1H -ЯМР-спектр (DMSO- d_6 , 400 МГц, 353 К, δ , м.д.): 0.91 (д, 3H, J 6.36 Гц), 0.99 (д, 3H, J 6.36 Гц), 1.38 (с, 9H), 1.3–1.54 (м, 3H), 1.64–1.79 (м,

3H), 2.93–3.02 (м, 1H), 3.77–3.84 (м, 1H), 4.68 (уш. с, 1H), 12.3 (уш. с, 1H). ^{13}C -ЯМР-спектр (400 МГц, 353 К, δ , м.д.): 18.8, 19.6, 20.8, 21.9, 25.9, 27.7, 41.1, 45.6, 55.6, 78.6, 154.7, 172.8. Вычислено в % для $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ (271.3): С, 61.97; Н, 9.29; N, 5.16. Найдено, %: С, 61.83; Н, 9.29; N, 5.1. LC-MS ($M-H^+$) 270.1 (ELSD 96.6%).

Соединение **3ж**: ^1H -ЯМР-спектр (DMSO- d_6 , 400 МГц, 353 К, δ , м.д.): 1.39 (с, 9H), 1.35–1.56 (м, 3H), 1.63–1.76 (м, 1H), 2.46–2.53 (м, 1H), 2.64 (дд, 1H, J 6.4, 13.7 Гц), 2.76 (дд, 1H, J 9.3, 13.7 Гц), 2.87–2.96 (м, 1H), 3.88–3.95 (м, 1H), 4.42 (уш. с, 1H), 7.18–7.24 (м, 3H), 7.27–7.33 (м, 2H), 12.4 (уш. с, 1H). ^{13}C -ЯМР-спектр (400 МГц, 353 К, δ , м.д.): 18.95, 24.6, 28.1, 36.2,

36.9, 40.9, 56.6, 78.9, 126, 128.2, 128.9, 140.3, 153.2, 172.6. Вычислено в % для $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}_4$ (319.3): С, 67.69; Н, 7.89; N, 4.39. Найдено, %: С, 67.54; Н, 7.8; N, 4.31. LC-MS ($[M-H]^+$) 318.1 (ELSD 100%).

Соединение **3з**: ^1H -ЯМР-спектр (DMSO- d_6 , 400 МГц, 353 К, δ , м.д.): 1.42 (с, 9H), 1.38–1.45 (м, 2H), 1.71–1.88 (м, 2H), 3.01–3.1 (м, 1H), 3.5–3.54 (м, 1H), 3.83–3.89 (м, 1H), 4.89 (уш. с, 1H), 7.18–7.24 (м, 1H), 7.3–7.33 (м, 4H), 12.5 (уш. с, 1H). ^{13}C -ЯМР-спектр (400 МГц, 353 К, δ , м.д.): 19.13, 27.2, 28.1, 38.7, 41, 57.45, 79.3, 126.1, 127.3, 128.2, 143.2, 155, 172.6. Вычислено в % для $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ (305.37): С, 66.87; Н, 7.59; N, 4.59. Найдено, %: С, 66.68; Н, 7.44; N, 4.55. LC-MS ($[M-H]^+$) 290.1 (ELSD 100%).

ЛИТЕРАТУРА:

1. John Y. L. Chung, James T. Wasicak, William A. Arnold, Catherine S. May, Alex M. Nadzan, and Mark W. Holladay. //J. org chem. – 1990. V. 55. – P. 270.
2. Chakrapani Subramanyam, Sankar Chattarjee and John P. Mallamo. //Tetrahedron lett. – 1996. – V. 37. – P. 459.
3. Zaparucha, A.; Danjoux, M.; Chiaroni, A.; Royer, J. and Husson, H.-P. //Tetrahedron lett. – 1999. –V. 40. – P. 3699.
4. Momose, T. and Toyooka, N. J. //Org chem. – 1994. – V. 59. – P. 943.
5. Toyooka, N.; Fukutome, A; Nemoto, H.; Daly, J.W.; Spande, T.F.; Garraffo, H.M. Kaneko. //Organic lett. – 2002. – V. 4. – P. 1715.
4. Кублицкий В.С., Трухан В.М., Степанов А.Е. // заявка № 2006136896 с приоритетом от 19.10.06. на выдачу патента РФ: «Способ получения защищенных циклических 2,3-дегидро- α -аминокислот».

***Ю.Г. Аляев,
Ю.А. Ефимова,
Г.М. Кузьмичева,
И.Ю. Ловчиновский,
А.С. Ольшанская,
*Е.В.Философова,
*Л.М. Рапопорт,
*В.И. Руденко
Медицинская академия
им. И.М.Сеченова**

МЕТОДЫ АНАЛИЗА СОСТАВА И СТРОЕНИЯ МОЧЕВЫХ КАМНЕЙ

УДК 548.5

Проведены исследования комплексом методов мочевого камня, дезинтегрированных в результате операции. Получена информация о фазовом и элементном составе каждого конкремента; изучена микроструктура камней, выяснены причины аномальной твердости некоторых образцов.

Введение

Мочекаменная болезнь (МКБ) является актуальной медицинской и социальной проблемой. Заболеваемость МКБ сильно варьирует в различных странах мира, составляя в среднем 5-9% в Европе, 13% в Северной Америке и до 20% в Саудовской Аравии.

Последние данные Министерства здравоохранения РФ свидетельствуют о том, что только за последние 4 года заболеваемость МКБ среди младшей детской возрастной группы увеличилась с 17.8 до 19.9 на 100 000 населения [1].

Камни могут самопроизвольно отойти из организма или быть разрушены в результате проведения дистанционной ударно-волновой литотрипсии (ДЛТ), или удалены при выполнении оперативных вмешательств. ДЛТ в настоящее время является наиболее безопасным и эффективным методом лечения, позволяющим избавить больных от камней за счет разрушения их до фрагментов, способных к самопроизвольному отхождению. Однако выбор технических параметров литотрипсии (количество ударных импульсов, мощность энергетического воздействия) зависит не только от размера мочевого

камня, но и от его твердости. Главная опасность, возникающая при применении ДЛТ, травмирование (гематома) почки. Отсюда возникает необходимость в уменьшении твердости камня и его размеров с помощью лекарственных препаратов, что должно позволить оптимизировать технические режимы фрагментации камня. Для этого необходимо знать размер и физические свойства мочевого камня, их макро-, микро- и атомно-кристаллическую структуру, фазовый и элементный составы. С другой стороны, знание фазового и элементного состава мочевого камня позволяет судить о патологии и предотвратить повторное камнеобразование, а также проводить профилактику МКБ [2].

Результаты изучения мочевого камня различными химическими и физико-химическими методами, среди которых можно выделить рентгенофазный анализ, ИК-спектроскопию, количественный рентгеноспектральный микрозондовый анализ, атомно-эмиссионный спектральный анализ, поляризационную микроскопию, растровую электронную микроскопию и др., представлено в многочисленных публикациях [1-8].

Цель данной работы – выявить минимальный комплекс наиболее информативных методов исследования, который позволяет охарактеризовать мочевые камни, отличающиеся по своим свойствам.

Для этого необходимо решить ряд задач: 1. выделить ряд мочевого камня, дезинтегрированных в результате операций, по конкретным отличительным признакам,

2. определить фазовый и элементный составы центральной части и периферии данных камней,
3. выявить отличия в составах и в микроструктуре центра и периферии этих же мочевых камней.

Методы исследования

Для анализа были отобраны очень твердые камни (мочевой камень I и мочевого камень II), мочевиные камни, относящиеся к одному классу (оксалаты), но разной твердости (мочевиные камни III и IV), камни примерно одинаковой твердости для одних и тех же частей конкремента, но разного состава (мочевиные камни V и VI).

В работе использовались следующие методы исследования: рентгенографический анализ (количественный и качественный), рентгеноспектральный, спектрофотометрический, ИК-спектроскопия, термогравиметрия.

Рентгеновская съемка мочевиных камней осуществлена на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 (CuK α , графитовый плоский монохроматор) в интервале углов 2 θ 2-50°. Во время съемки осуществлялось вращение образца для предотвращения проявления возможной текстуры.

Качественный рентгенофазовый анализ основан на определении рентгенометрических данных изучаемых соединений - интенсивности дифракционных отражений (I , %) и их межплоскостных расстояний (d , Å), которые являются индивидуальными для каждого соединения, и сравнении их с рентгенометрическими данными известных соединений. Идентификация рентгенометрических данных мочевиных камней проведена с применением базы данных PDF-2. Чувствительность рентгенофазового анализа для данных соединений ~3%.

Количественное определение кристаллических фаз выполнено путем сравнительной оценки интенсивностей дифракционных максимумов на порошковой дифрактограмме: $I_i = kx_i / (\rho_i \sum x_j \mu_j)$, где I_i - интенсивность отражения, x_i - содержание соответствующего соединения в образце, ρ_i - плотность фазы, μ_j - массовый коэффициент отдельных компонентов, входящих в состав соединения, x_j - содержание

этих компонентов в соединении. Коэффициент k определяется режимом съемки (длиной волны первичного пучка, углом дифракции, скоростью счета импульсов и т.д.), который при аналогичных экспериментах постояен. Плотность соединения (величина ρ_i , г/см³) или определяется экспериментально, или рассчитывается (рентгеновская плотность) по формуле: $\rho_i = 1.6607 M_i z / V_i$ (M_i -молекулярная масса в у.е., z -число формульных единиц в элементарной ячейке, V_i -объем элементарной ячейки, который представляет собой скалярно-векторное произведение параметров элементарной ячейки $V_i = (a[bc])$). Для двухкомпонентной смеси получаем следующее выражение для соотношения двух наиболее сильных дифракционных отражений, принадлежащих двум разным соединениям n и m $I_n / I_m = k(x_n / (\rho_n \sum x_i \mu_i)) / (kx_m / (\rho_m \sum x_j \mu_j)) = K(x_n / x_m)$, где $K = (\rho_m / \rho_n) (\sum x_j \mu_j / \sum x_i \mu_i)$.

Качественный фазовый анализ мочевиных камней выполнен на ИК-Фурье спектрометре Eq.55 (диапазон длин волн 4000 - 400 см⁻¹).

Для *качественного* определения элементного состава мочевиных камней мы использовали *химический анализ*, наиболее распространенный для этих целей (табл. 1).

Количественный элементный состав мочевиных камней и их микроструктура была определена на приборе Quanta 400 (фирма Philips), который представляет собой комбинированную установку, включающую растровый сканирующий микроскоп (энергия 1-50КэВ, фокусное пятно 1 мкм) с разрешением 35Å и дисперсионный рентгеновский спектрометр EDAX (США) с системой компьютерного управления и обработки информации. Использовался Si-Li детектор с ультратонким окном, что позволяет проводить количественный анализ элементов с атомным номером $N \geq 4$. Калибровка прибора (6 итераций) осуществлялась по двум линиям К-серии Al и Cu эталонного образца при постоянном контроле за разрешением прибора, определяемым по ширине линии Mn на половине высоты пика. Результаты количественного анализа в виде отношения интенсивностей для выбранной линии ха-

рактистического спектра элемента и этой же линии из библиотеки программного обеспечения корректировались на поглощения эмиссионного рентгеновского излучения, атомный номер и флуоресценцию. Ошибка измерения 0.7-3.5%.

Таблица 1. Применяемая методика химического анализа на отдельные компоненты камней [9-12].

Элемент	Методика
Общий анализ	Наносят несколько капель КОН (20%) на уrolит: 1. ураты - быстрое и полное растворение, 2. фосфат - медленное без пены растворение, 3. CO_3^{2-} медленное с пеной, 4. CaC_2O_4 - отсутствие растворения, 5. Смешанный - растворение частичное, при этом остается аморфная масса.
Ca^{2+}	Упаривание раствора соли кальция и разбавленного раствора H_2SO_4 до появления каемки на краях капли с образованием характерных кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Mg^{2+}	Фосфат натрия Na_3PO_4 в присутствии аммонийной соли NH_4Cl и раствора аммиака осаждает из солей магния кристаллический осадок $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
K^+	Осаждение желтого или красноватого осадка $\text{KPb}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ при взаимодействии раствора соли калия и $\text{NaPb}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$
Na^+	Выпадение желтого осадка $\text{NaCH}_3\text{CO}_2 \cdot \text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при действии цинкуранилацетата на раствор соли натрия
Fe^{3+}	Образование кроваво-красного осадка при взаимодействии соли Fe^{3+} с роданидом калия
Fe^{2+}	Соли Fe^{2+} после взаимодействия с феррицианидом калия приобретают интенсивно-синюю окраску
PO_4^{3-}	При нагревании (40-50°C) смеси фосфата, молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в присутствии HNO_3 выпадает желтый кристаллический осадок фосфоромолибдата аммония
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Обесцвечивание малинового перманганата калия в кислой среде при окислении $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ до CO_2
CO_3^{2-}	Появление характерных пузырьков газа CO_2 при обработке кислотой сухих камней
SO_4^{2-}	Белый осадок BaSO_4 , нерастворимый в кислотах, образуется при взаимодействии BaCl_2 с раствором, содержащим ионы SO_4^{2-}
Белок	Ярко-синяя окраска образуется при растворении в 1М растворе NaOH (несколько суток) при добавлении в 1 мл раствора 5 мл смеси (1.5% Na_2CO_3 в 0.1М NaOH, 0.5% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 1% растворе тартрата натрия) с дальнейшим перемешиванием и выдерживанием в течение 10 мин, затем с добавлением 1 мл смеси 5% $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_2\text{W}_{14.5}\text{Mo}_{3.5}\text{O}_{62}]$ и 5% LiSO_4 в 1М HCl с последующим перемешиванием и выдерживанием в темноте в течение 30 мин.

Спектрофотометрический анализ (количественное определение белка) осуществлен на приборе СФ-26 (длина волны $\lambda=750$ нм). Анализ проводился по следующей методике. С внутренней и внешней частей конкремента были взяты навески приблизительно по 0.4 грамма, которые были растворены в 0.1 М растворе NaOH. После растворения в пробирки было отобрано по 1 мл раствора, который разбавили в 50 раз. Затем из этих растворов отбрали еще пробы в пробирки, добавили

смесь, состоящую из 50 мл 0.5% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 1 мл 1.5% Na_2CO_3 в 0.1 М NaOH , выдержали 10 минут, затем добавили смесь, состоящую из 5% $(\text{NH}_4)_6[\text{P}_2\text{W}_{14.5}\text{Mo}_{3.5}\text{O}_{62}]$ и 5% Li_2SO_4 в 1 М HCl (реактив Фолина). Через 30 минут обе отобраные пробы с внесенными в них реактивами приобрели интенсивную синюю окраску. Была измерена оптическая плотность образцов на приборе СФ-26 при длине волны 750 нм. По методу градуировочно-го графика (для градуировки использова-

лись 6 стандартных растворов триптофана $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ с концентрацией от 8 до 48 мкг/мл) была определена концентрация белка во внешней и внутренней сферах конкремента. Ошибка измерения 3% [9].

Термогравиметрический анализ выполнен на приборе Q-дериватограф (производство Венгрия): массы навесок ~100 мг; термопара – Pt/Pt-Rh, $t_{\text{нач}} \sim 28^\circ\text{C}$, $t_{\text{кон}} = 600^\circ\text{C}$; скорость развертки (нагрева) $10^\circ/\text{мин}$; материал тигля – кварц. Ошибка измерения 0.5-1.0 %.

Ютн.

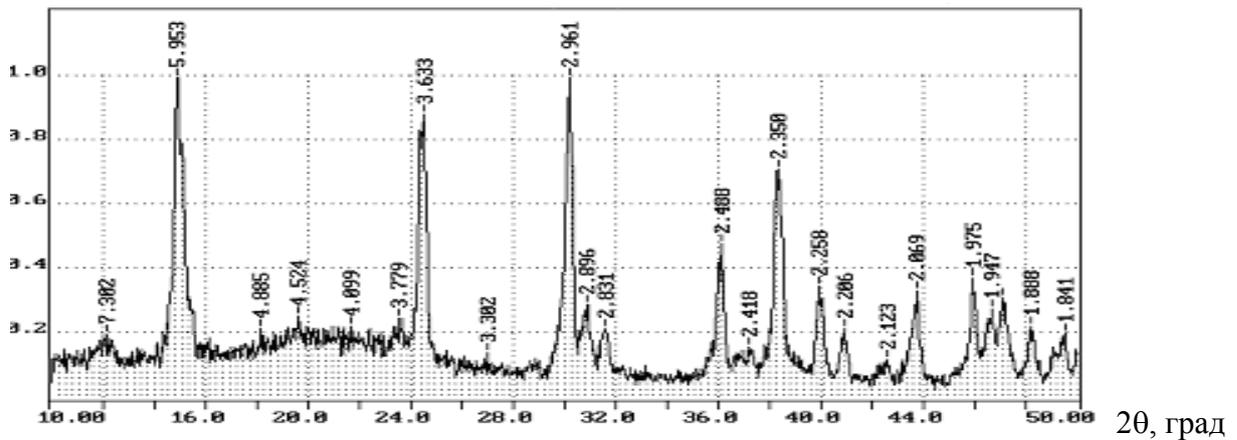


Рис.1. Дифрактограмма мочевого камня I (вевеллит – $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Здесь и далее цифрами указаны межплоскостные расстояния.

Результаты работы и их обсуждение

Мочевой камень I.

Мочевой камень был очень твердым как снаружи, так и внутри (хотя чисто качественно, внутри камень был менее твердым по сравнению с периферией). По данным рентгенофазового анализа образец как внутри, так и снаружи представлял собой вевеллит – $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 1).

Таблица 2. Результаты качественного химического анализа мочевого камня I.

центр		периферия	
Ca^{2+}	есть	Ca^{2+}	есть
K^+	нет	K^+	нет
Fe^{3+}	следы	Fe^{3+}	следы
PO_4^{3-}	нет	PO_4^{3-}	нет

Анализ микроструктуры центра и пе-

риферии этого камня (рис. 2) показывает их небольшое отличие. Периферия имеет веерообразный слоистый характер сочленения кристаллитов (рис. 2а), что является более плотным образованием по сравнению с центром (рис. 2б), представляющего собой радиальное распределение кристаллитов. Именно особенность микроструктуры обуславливает повышенную твердость данного мочевого камня.

Результаты качественного химического анализа (табл. 2) не позволили найти различий между составом центра и периферии, а по данным рентгеноспектрального микроанализа (табл. 3) на периферии существенно меньшее содержание С и большее количество Со, Са и Сl по сравнению с центральной частью.

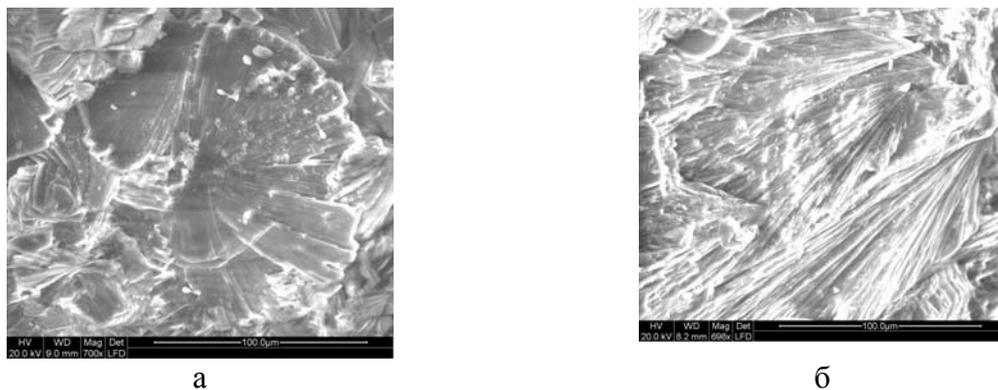


Рис. 2. Микроструктура мочевого камня I: периферия (а), центр (б).

Таблица 3. Результаты рентгеноспектрального микроанализа мочевого камня I.

Центр (вес. %)	Периферия (вес. %)
Ca-12.85	Ca-17.58
P-0.40	P-0.61
O-36.35	O-37.97
C-38.62	C-31.36
N-6.50	N-5.63
Co-2.69	Co-3.16
Na-0.81	Na-0.95
Mg-0.49	Mg-0.49
Al-0.65	Al-0.96
Si-0.47	Si-0.46
Cl-0.17	Cl-0.46

Мочевой камень II.

Данный мочевой камень (рис.3) был твердым снаружи и очень мягким внутри. По данным рентгенофазового анализа этот камень состоял из безводной мочевой кислоты – $C_5H_4N_4O_3$ (рис. 4). Данные ИК-спектроскопии (рис. 5) подтвердили резуль-

таты рентгенофазового анализа. Качественный химический анализ не показал различий в элементном составе внешней и внутренней частей камня (табл. 4), а по данным рентгеноспектрального микроанализа (табл. 5) во внешней части содержались ионы Co, Al, Zn, Mg, P, Cl, отсутствующие в центре.



Рис.3. Внешний вид мочевого камня II.

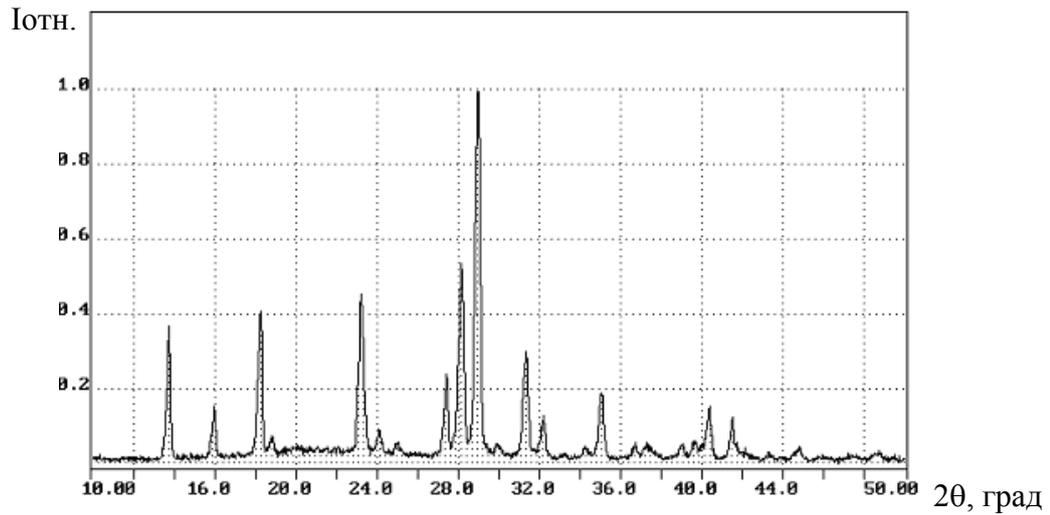
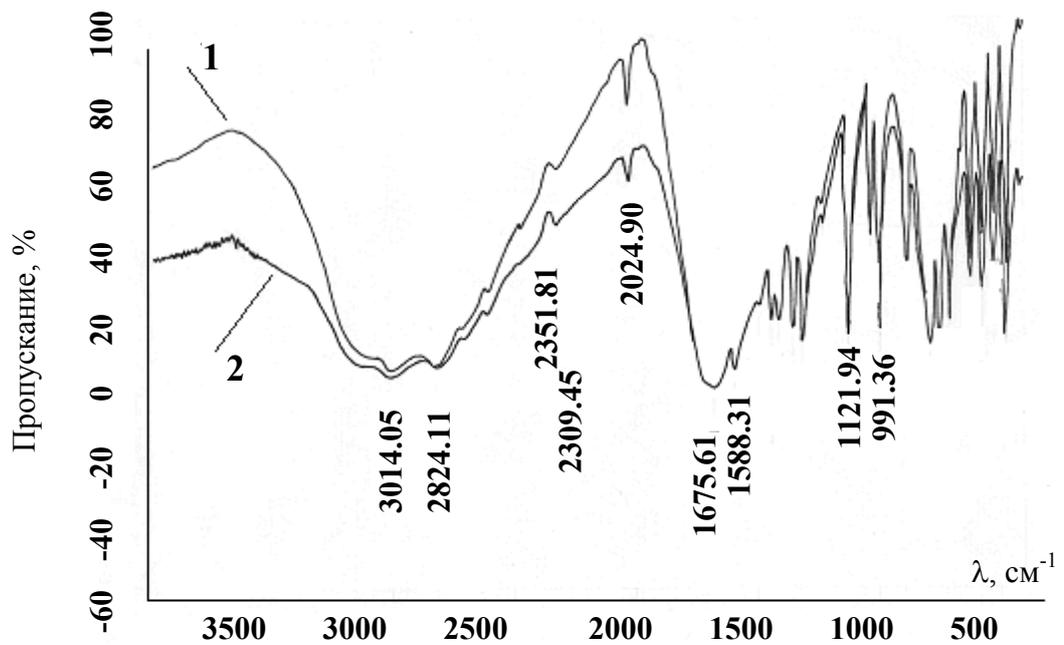
Рис.4. Дифрактограмма мочевого камня II (мочевая кислота – $C_5H_4N_4O_3$).Рис. 5. ИК-спектр мочевого камня II (мочевая кислота – $C_5H_4N_4O_3$): центр (1), периферия (2).

Таблица 4. Результаты качественного химического анализа мочевого камня II.

Центр мочевого камня		Периферия мочевого камня	
Ca^{2+}	нет	Ca^{2+}	есть
K^+	нет	K^+	нет
Fe^{3+}	следы	Fe^{3+}	следы
PO_4^{3-}	нет	PO_4^{3-}	нет
белок	есть	белок	есть

Таблица 5. Результаты рентгеноспектрального микроанализа мочевого камня II.

Центр мочевого камня, (вес. %)	Периферия мочевого камня (вес. %)
C-42.40	C-41.48
N-32.59	N-31.98
O-24.94	O-22.96
Na-0.06	Al-0.25
Al-0.00	Co-1.94
	Zn-0.77
	Mg-0.29
	P-0.21
	Cl-0.12

Для количественного определения белка на периферии и в центре образца, который был обнаружен химическим анализом (табл. 4), мы использовали спектрофотометрический анализ, в результате чего оказалось, что в центре мочевого камня содержание белка составляло 8.00 мкг/мл, а на периферии - 9.32 мкг/мл, т.е., в центральной части содержалось на 35% меньше белка, чем во внешней. Не исключено, что большую твердость периферии камня придает повышенное содержание белка.

При растворении внешней и внутренней частей этого камня в 0.1 М NaOH не все вещество перешло в раствор. После растворения, которое проводилось при комнатной температуре в течение 1.5 ча-

сов, в обоих растворах остался осадок белого цвета. Этот осадок был отфильтрован, высушен и вновь проанализирован 2 методами – ИК-спектроскопией и дифрактометрией. Судя по дифрактограммам, внутренняя (рис.6) и внешняя (рис.7) части камня имели после выщелачивания разный состав. На дифрактограмме центральной части (рис. 6) в районе $2\theta \sim 28^\circ$ видно 3 пика разной интенсивности, а на дифрактограмме периферийной части (рис. 7) в этом же месте виден 1 большой пик, а также 2 пика небольшой интенсивности обнаружены в районе $2\theta \sim 26^\circ$, которые отсутствуют на дифрактограмме центра.

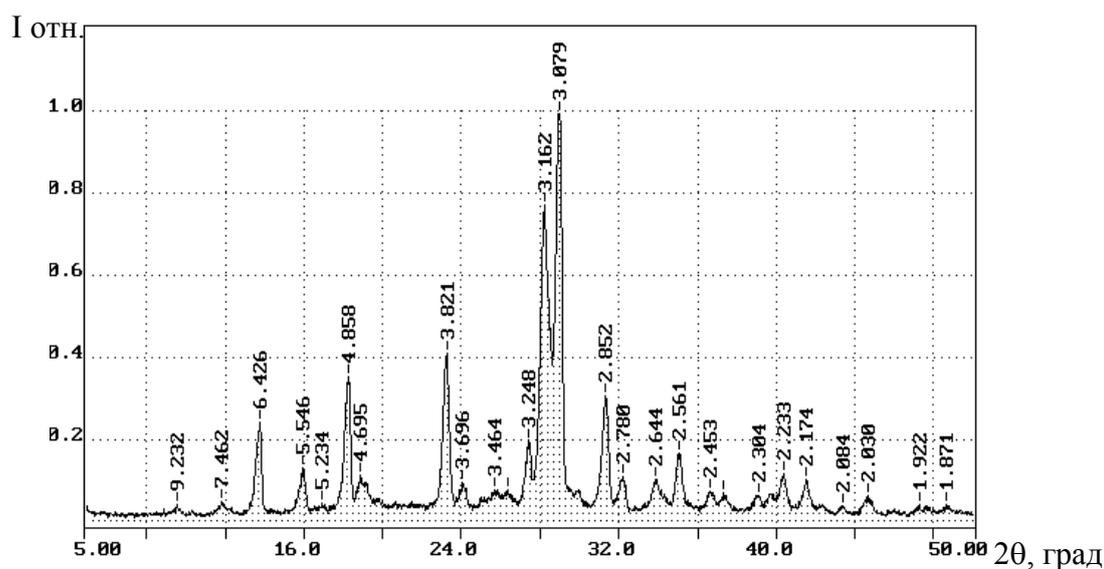


Рис. 6. Дифрактограмма мочевого камня II после выщелачивания (мочевая кислота – $C_5H_4N_4O_3$) (центр).

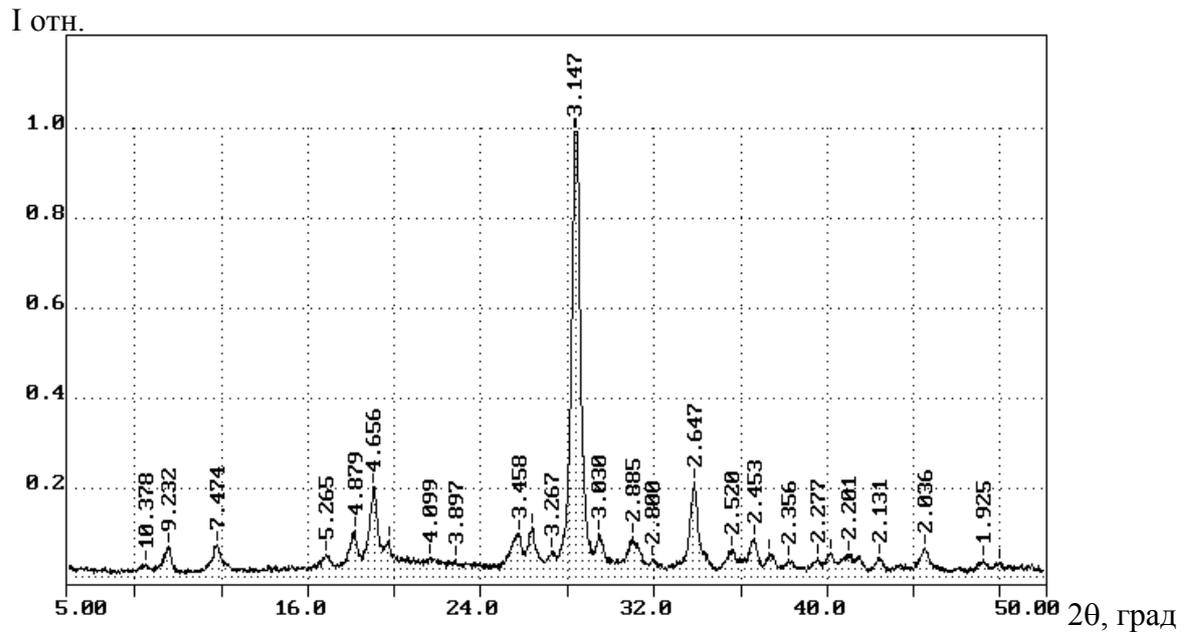
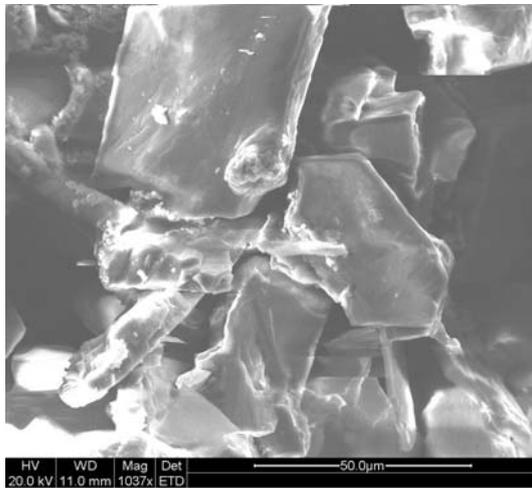


Рис. 7. Дифрактограмма мочевого камня II после выщелачивания (периферия).

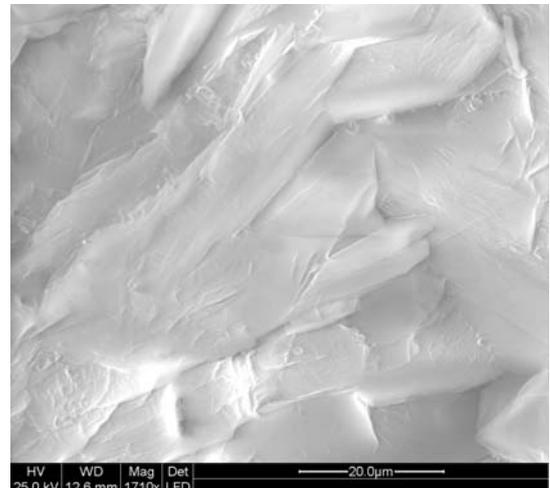
На рис. 8 представлена микроструктура внутренней (рис. 8а) и внешней (рис. 8б) частей мочевого камня, сопоставление которых подтверждает разную твердость разных частей камня: твердость периферии связана с образованием плотноупакованных удлиненных кристаллитов, а

внутренняя часть, более рыхлая, представлена отдельными кристаллами.

На различную твердость центра и периферии мочевого камня II могло повлиять одновременно несколько разных факторов, например, различная микроструктура частей камня и разница в содержании белка.



а



б

Рис. 8. Микроструктура мочевого камня II: центр (а), периферия (б).

Мочевые камни III, IV.

Мочевой камень III был довольно мягким, по данным рентгенофазового анализа он представлял собой смесь веделита $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot (2 \div 2.5)\text{H}_2\text{O}$ (60 масс. %) и вевеллита $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (40 масс.%) (рис. 9). На рис. 10 представлена дериватограмма

данного мочевого камня. Пики при температуре 100°C соответствуют потере адсорбированной воды, при температуре около 260°C, вероятно, потере кристаллизационной воды, а при температуре около 450°C – распаду некоторых органических фаз.

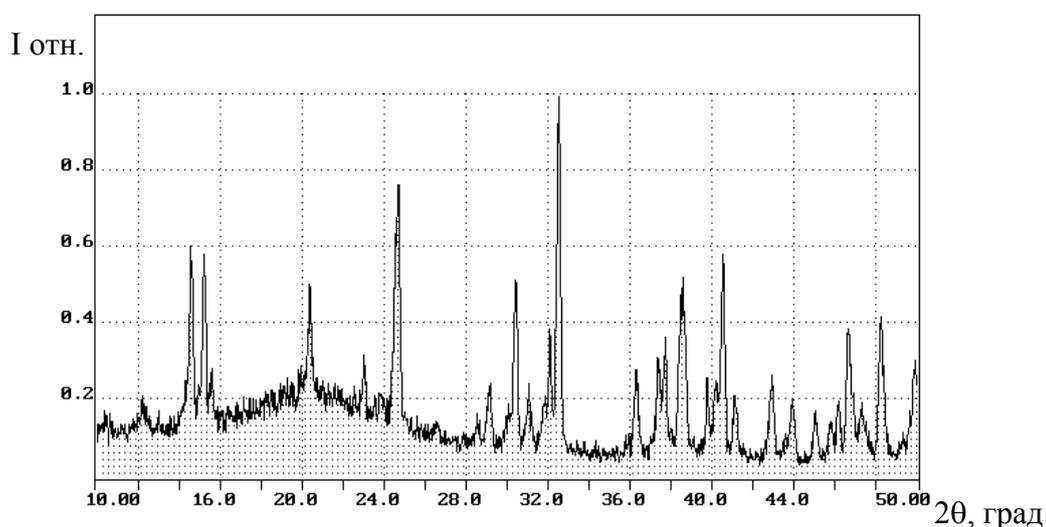


Рис. 9. Дифрактограмма мочевого камня III (смесь 60 масс.% веделита $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot (2 \div 2.5) \text{H}_2\text{O}$ и 40 масс.% вевеллита $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

По сравнению с мочевым камнем III, мочевого камень IV был более твердым, и, согласно рентгенофазовому анализу, содержал смесь веделита $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot (2 \div 2.5) \text{H}_2\text{O}$ (40 масс. %) и вевеллита $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (60 масс.%) (рис. 11).

Можно предположить, что повышенную твердость этому камню придает большее содержание безводного оксалата по сравнению с мочевым камнем III, у которого этого оксалата в составе меньше. Для подтверждения этого предположения надо прежде всего разработать экспресс-методы оценки содержания вевеллита и веделита в составе оксалатов. Первый метод, который мы использовали для ре-

шения этой задачи, количественный рентгенофазовый анализ (см. методику эксперимента). Второй, независимый метод, который мы предлагаем для этой цели, метод термогравиметрии. Судя по литературным данным, мы впервые применили этот метод для оценки содержания молекул воды в оксалатах. Как видно из сравнения дериватогамм (рис. 10 и 12), потеря массы была больше в мочевом камне III, чем в мочевом камне IV. Эти данные совпадают и с данными рентгенофазового анализа, который показал, что действительно в мочевом камне III общее содержание воды больше, чем в мочевом камне IV.

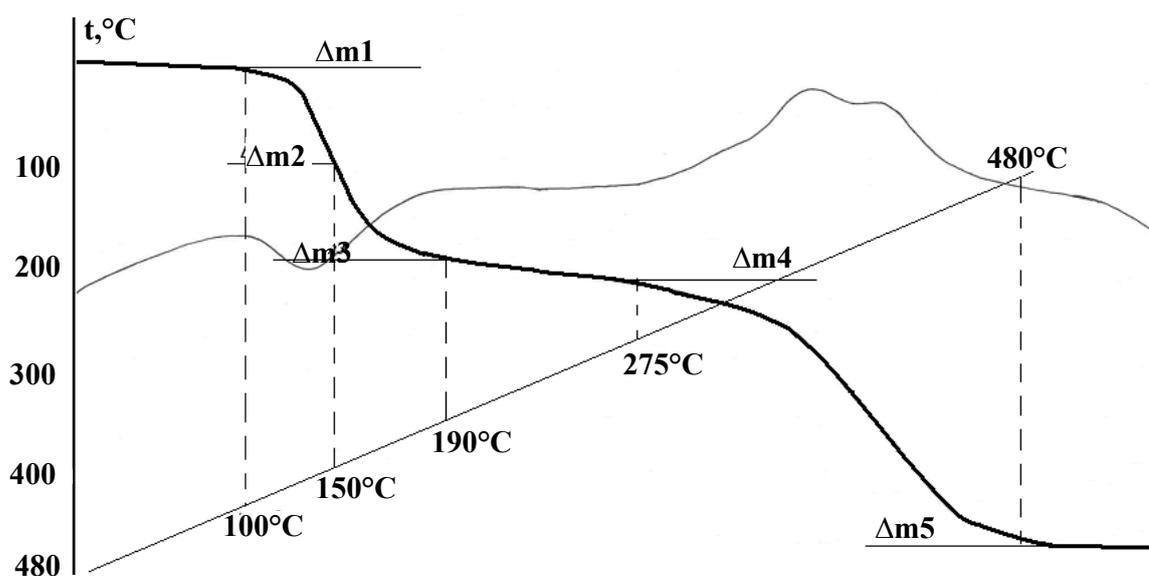


Рис.10. Дериватограмма мочевого камня III (смесь 60 масс.% веделита $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot (2 \div 2.5) \text{H}_2\text{O}$ и 40 масс.% вевеллита $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Что же касается корреляции между составом оксалатов и их твердостью, то она явно не проявляется при изучении большого количества мочевых камней с разным соотношением в них вевеллита и

ведделита. Это означает, что кроме состава мочевого камня и его атомно-кристаллической структуры на его твердость оказывают влияния другие факторы, в частности, микроструктура.

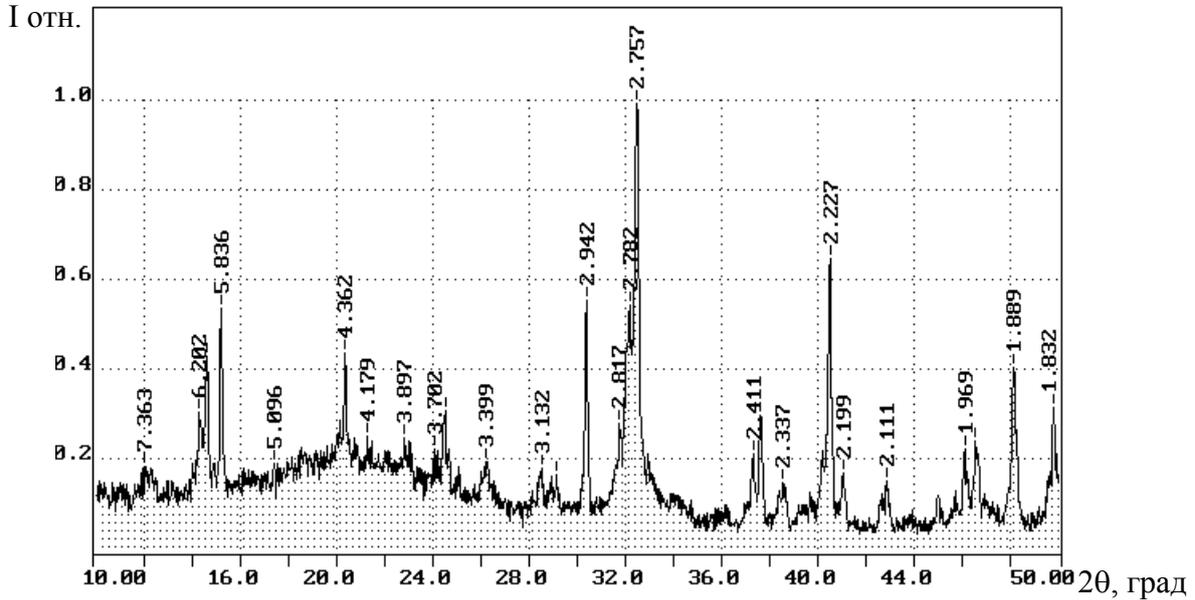


Рис. 11. Дифрактограмма мочевого камня IV (смесь 40 масс. % ведделита $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot (2 \div 2.5)\text{H}_2\text{O}$ и 60 масс.% вевеллита $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

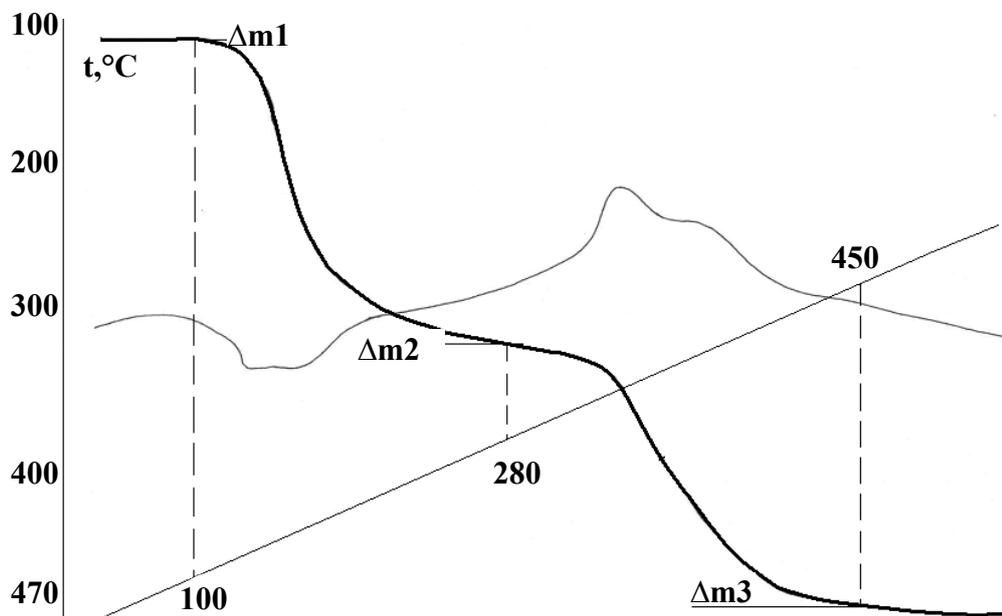


Рис.12. Дериватограмма мочевого камня IV (смесь 40 масс. % ведделита $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot (2 \div 2.5)\text{H}_2\text{O}$ и 60 масс.% вевеллита $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Мочевой камень V.

На рис. 13 представлен внешний вид камня. Судя по дифрактограммам центра камня (рис. 14) и периферии (рис. 15), данный мочевой камень в основном состоит из мочевой кислоты (хотя и есть отличия, например, в малых углах). Микроструктура центральной части (рис. 16 а) и периферии (рис. 16 б) явно отличается. Как и в случае мочевого камня II, центр камня V представлен кристаллическими образованиями, что и в данном случае обуславливает его меньшую твердость.

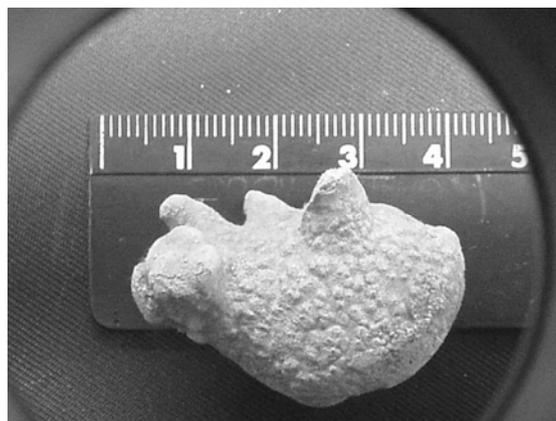


Рис. 13. Внешний вид мочевого камня V.

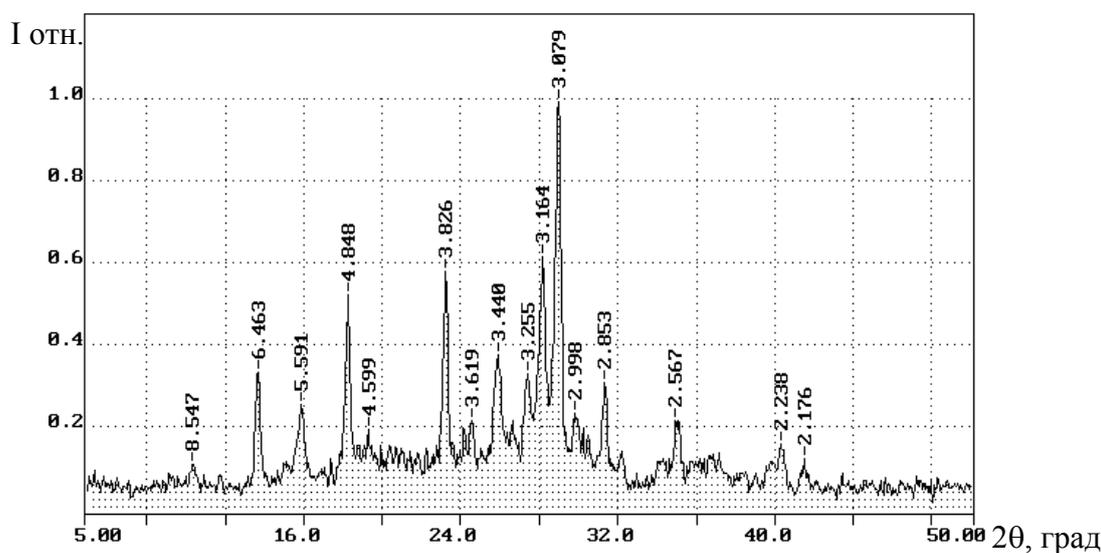


Рис.14. Дифрактограмма центральной части мочевого камня V (мочевая кислота).

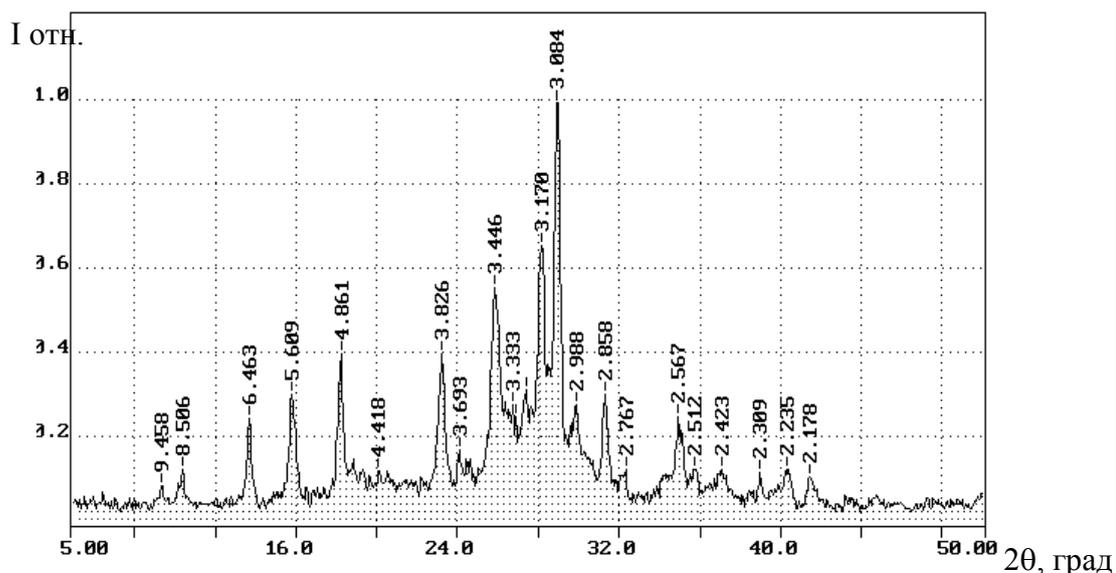


Рис.15. Дифрактограмма периферии мочевого камня V (мочевая кислота).

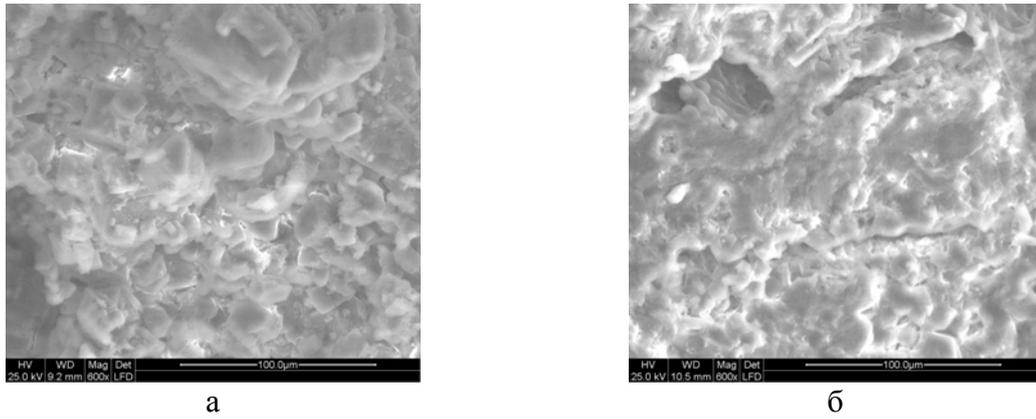


Рис. 16. Микроструктура мочевого камня V: центр (а), периферия (б).

Мочевой камень VI.

Согласно рентгенофазовому анализу этот камень состоит из струвита $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ с небольшой долей ведделита. Оболочка (рис. 17) имеет меньшую степень кристалличности (и меньшую твердость) по сравнению с цен-

тральной частью (рис. 18), что подтверждается микроструктурой этих частей (рис. 19 а и 19 б).

В табл.6 приведены результаты рентгеноспектрального микроанализа центральной части камня и периферии, откуда видно различие их составов.

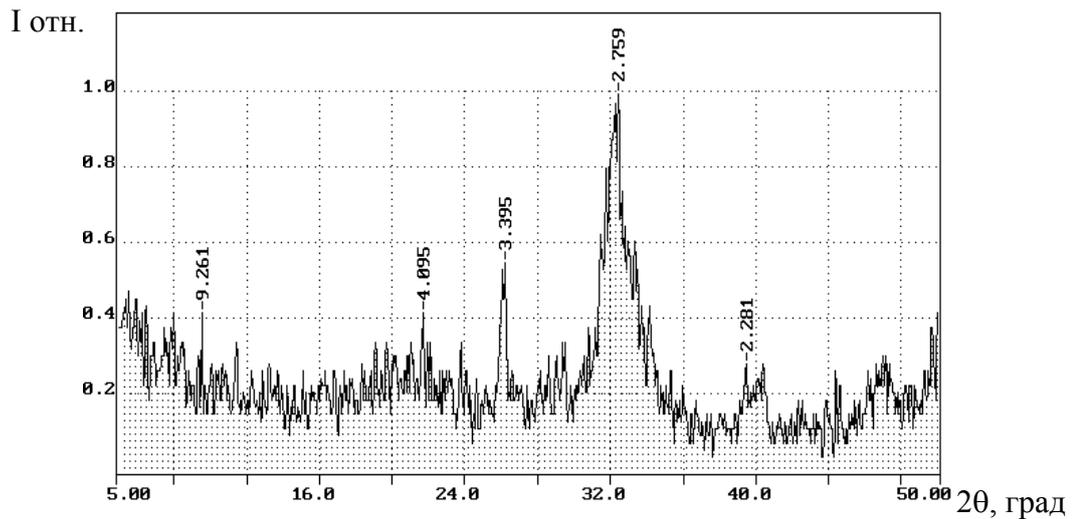


Рис.17. Дифрактограмма периферии мочевого камня VI.

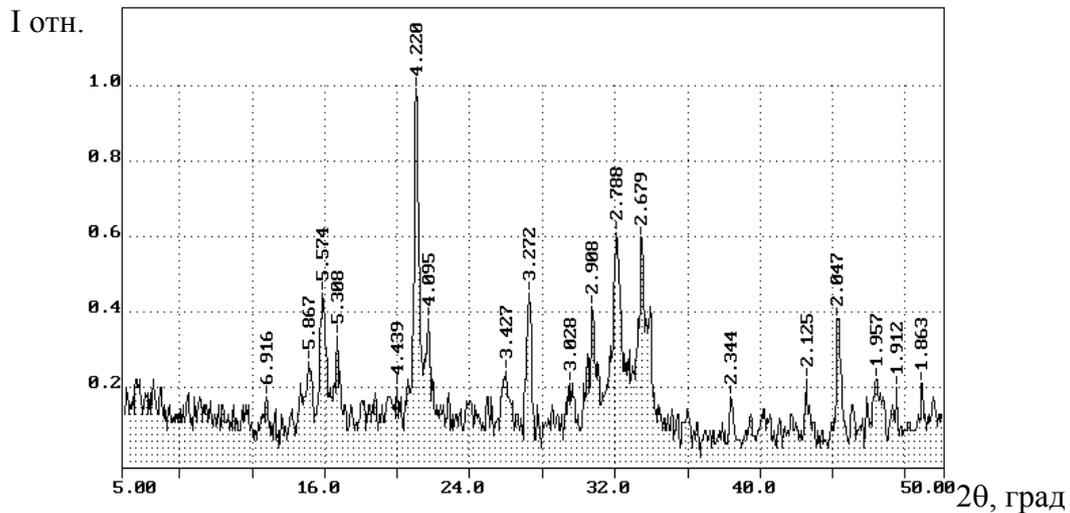


Рис.18. Дифрактограмма центра мочевого камня VI.

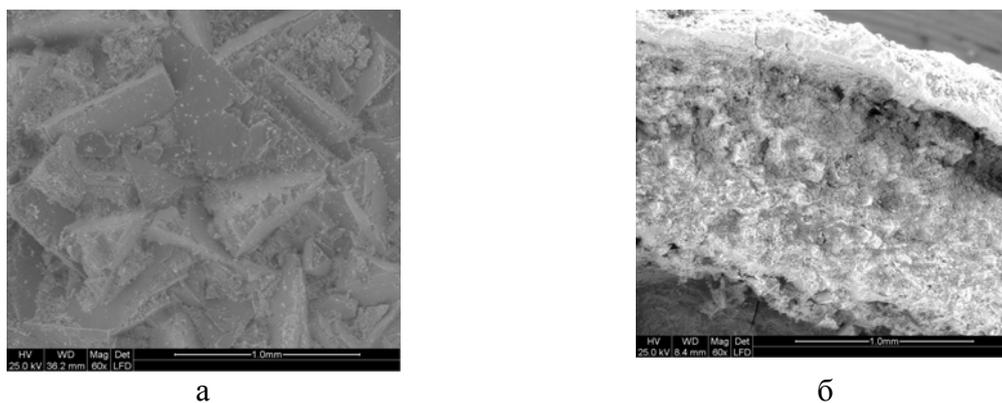


Рис. 19. Микроструктура мочевого камня VI (преимущественно струвит - $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): центр (а), периферия (б).

Таблица 6. Результаты рентгеноспектрального микроанализа мочевого камня VI.

Центр мочевого камня, (вес. %)	Периферия мочевого камня, (вес. %)
C-29.04	C-55.32
O-29.33	O-24.25
Fe-2.00	
Na-0.74	
	Zn-0.69
Mg-1.17	Mg-0.63
P-11.84	P-6.02
	S-0.60
Ca-24.89	Ca-12.50
Mo-0.80	
Cl-0.20	

Выводы:

1. Ограничен комплекс методов, позволяющих наиболее быстро и информативно определить элементный (качественный химический анализ и рентгеноспектральный анализ) и фазовый (рентгенографический анализ, ИК-спектроскопия, термогравиметрия) со-

ставы мочевых камней.

2. Впервые использован метод термогравиметрии для оценки количества кристаллизационных молекул воды в составе веделлита и вевеллита.

3. Выяснено, что на твердость мочевых камней оказывает влияние их микроструктура.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Тиктинский О.Л., Александров В.П. Мочекаменная болезнь. – С-Пб.: Питер, 2000. – 384 с.
2. Голованова О.А. //Изв. ВУЗов. – 2004. – Т.47, №1. – С. 3-12
3. Голованов С.А. Клинико-биохимические и физико-химические критерии течения прогноза мочекаменной болезни. //Дис... док. хим. наук. – М., 2002. – 196 с.
4. Пятанова П.А. Физико-химические исследования почечных камней, формальный генезис. //Дис... док. хим. наук. – М., 2004. – 157 с.
5. Нигматулина Е.Н., Сокол Э.В., Максимова Н.В. и др. //Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. – №12. – С.67-81.
6. Аляев Ю.Г., Ефимова Ю.А., Кузьмичева Г.М., Рапопорт Л.М., Руденко В.И. //Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. – 2005. – №3. – С.31-42.
7. Лонсдейл К.И., Сьютор Д. //Кристаллография. – 1971. – Т.16, вып.6. – С.1210-1219.
8. Каткова В.И. Мочевые камни: минералогия и генезис.– Сыктывкар: Коми научный центр УрО РАН, 1996. – 88 с.
9. Васильев В.П. Аналитическая химия. – М.: Высш. шк., 1989. – 384 с.
10. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. – М.: ГХИ, 1952. – 500с.
11. Тананаев Н.А. Капельный метод. – М.: ГХИ, 1953. – 271 с.
12. Полюдок - Фабини Р., Бэйрих Т. Органический анализ. – Л.: Химия, 1981. – 619 с.

ABSTRACT

- V.A. Shershnev, S.V. Emeljanov. Rheokinetic investigations of polymer networks formation. 3
Methods of networks formation in different polymers or oligomers are considered. The possibility of rheokinetic description for chemical network formation in elastomers and their binary blends evaluation was shown. These elastomers differ from each other by polarity, reactivity and crosslinking mechanisms. Rheokinetic method represents the new approach for vulcanization regimes, structure and properties of such materials optimization
- N. Bulychev, I. Arutunov, C. Eisenbach, V. Zubov. Modification of dispersed systems by polymers under mechanical treatment 19
The processes of surface modification in aqueous dispersions of hydrophilic inorganic pigments (titanium dioxide, ferrous oxide) as well as hydrophobic organic pigments (copper phthalocyanine and carbon black) by polymers of various nature were reviewed. The pigment surface modification by these polymers was achieved by conventional adsorption as well as by mechanical (ultrasonic and vibrowave) treatment of the pigment dispersion. The efficiency of the pigment surface coating was followed by the IR-analysis, Electrokinetic Sonic Amplitude (ESA) method and transmission electronic microscopy that enabled to gain quantitative data about the thickness and structure of polymer adsorption layers. Ultrasonic and vibrowave techniques have been shown to provide significant improvement of polymer adsorption layer thickness and to be a promising way for the surface modification of pigments with regard to their dispersion stability. Thermo-responsive («smart») polymers were shown to be effective temperature-controlled modifiers for both hydrophobic and hydrophilic pigments
- M.A.Guseva, O.L.Gribkova, A.A.Isakova, V.F.Ivanov, Yu.A.Fedotov V.A.Tverskoy. Template synthesis of polyaniline in presence of polymeric sulfoacid. 40
It was investigated the influence of the correlation of sulfoacid and aniline concentration on the polymerization of the latter when it was protonated by polymeric sulfoacid and on electronic structure of forming polyaniline.
- D. A. Drozhzhin, L. B. Kandyrin, V. N. Kuleznev, N. B. Uriev. Structure and physico-mechanical properties of hybrid compositions based on unsaturated polyester resin and portlandcement. 44
Strength and deformation properties of cured compositions based on unsaturated polyester resin and portlandcement were investigated in all range of concentrations. Optimal ratio of components which lead to high strength properties and high deformation ability was found
- V.F.Kablov, Y.P. Ioshchenko, D.A. Kondrutskij. Production of the multimolecular complexes between chitosan and biodegradable polymers and study of their properties. 49
The multimolecular complexes were prepared from chitosan and biodegradable polymers. Their mechanical and structural properties were studied; the thermodynamic characteristics were calculated. It was shown that the films based on complexes possess higher strength, sorbtial ability and flame resistance as compared to the films from individual polymers
- V.Y.Kiselev, S.J.Kukushkin, J.I.Lyakin, I.N.Skvorcov. The application of silicon-based polymers in children stomatology 54
Our scientific research, concerned with the opportunities of the application of some new silicon-based polymers at carrying out stomatologic procedures, is briefly submitted in this article. The results of the comparative tests with the silicon-based polymeric materials and the materials on the basis of the natural rubber are represented, as well as the graphic dependences confirming legitimacy of made conclusions. At the end of the article, there is the list of the scientific literature used as theoretical basis

- N.N.Komova, Yu.V.Sirov, M.D.Grigoriev. Physical character conductivity of system, including ethylene-propylene copolymer and SnCl₂. 58
Shown that conductivity of ethylene-polypropylene copolymer filled SnCl₂ has ionic character. The feasible mechanism of polymer electrolytes conductivity for system ethylene-polypropylene copolymer – inorganic salt is considered according to experimental data
- A.E. Kornev, I.M. Agayants, V.G.Nikolskii, I.A. Krasotkina, J.A.Naumova, I.B. Kravchenko. The rubbers containing fine elastic fillers 63
Influence elastic filler on properties of rubber mixes and vulcanizates is presented
- A.N. Matvienko, Yu.P. Miroshnikov. Measurement of interfacial tension in melts of polymer blends 68
The apparatus construction and primary techniques used on measurements of surface and interfacial tensions in high-viscous polymer melts has been examined. This method is based on spinning drop theory by Vonnegut. Measured values of surface and interfacial tensions for several polymer systems show good correlation with corresponding data from literature. Relative error of the measurements was in the range of 2-8%
- L.A.Meledina, E.V. Sakharova, K.L. Kandyrin, E.E. Potapov The study of the components` interactions in the combined brass-to-rubber adhesion promoters. 74
Addition of active sulphur-containing component into promoter system along with the use of silica as a substrate allowed us to reduce the amount of metal in rubber. The adhesion improvement using «silica – metal salt – polysulfide» system is a result of reciprocal activation of the system components. However, we found that polysulfide adsorption on the silica surface is accompanied by chemical interaction between the polysulfide molecules and surface reactive groups of silica. Hence, the silica is not the inert substrate for the «polysulfide-metal salt» system
- N.V. Ivanova, S.I. Sviridov, A.E. Stepanov. Synthesis of substituted 2-(1,2,4-triazol-3-yl)benzimidazoles. 78
A solution-phase synthesis for the preparation of substituted 2-(1,2,4-triazol-3-yl)benzimidazoles from triazole aldehydes and ortho-phenylenediamines has been developed for the purpose of producing diverse lead generation libraries.
- V.S. Kublitskii, A.E. Stepanov, V. M. Trukhan. The use of copper reagents on the base of copper (I) chloride for the synthesis of *trans*-3-substituted cyclic α -amino acids. 82
*An efficient synthesis of 3-substituted cyclic amino acids via 1,4-conjugate addition of diorganocuprates to α,β -unsaturated cyclic α -aminoacids is described. The higher reactivity of copper reagents obtained from copper (I) chloride in comparison with CuCN, CuBr, CuI and CuBr*SMe₂ has been shown*
- Yu.Alyayev, Yu. Efimova, G.Kuz'micheva, E.Filosofova, L.Rapoport, V.Rudenko. Experimental study of urinary stones 86
Study of urinary stones of surgical removal has been fulfilled by complex methods. Information of phase and element composition have been received, microstructural examination has been made, causes of anomalous hardness of some stones have been found.