

ПОДСЕКЦИЯ «ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ»**Экспертный совет подсекции:**

Председатель	д.х.н. Аржаков М.С.	(МГУ, химический ф-т)
Ответственный секретарь	к.х.н. Ефимова А.А.	(МГУ, химический ф-т)
Члены совета	д.х.н. Изумрудов В.А.	(МГУ, химический ф-т)
	д.ф.-м.н. Махаева Е.Е.	(МГУ, физический ф-т)
	д.ф.-м.н. Василевская В.В.	(МГУ, физический ф-т)
	д.х.н. Литманович А.А.	(МАДИ (ГТУ))
	д.х.н. Стародубцев С.Г.	(МГУ, физический ф-т)
	д.ф.-м.н. Филиппова О.Е.	(МГУ, физический ф-т)
	к.х.н. Ужинова Л.Д.	(МГУ, химический ф-т)
	к.х.н. Гарина Е.С.	(МГУ, химический ф-т)
	к.х.н. Ефимов А.В.	(МГУ, химический ф-т)
	к.х.н. Рогачева В.Б.	(МГУ, химический ф-т)
	к.ф.-м.н. Мешков Г.Б.	(МГУ, физический ф-т)
	к.ф.-м.н. Дубровин Е.В.	(МГУ, физический ф-т)
	к.ф.-м.н. Говорун Е.Н.	(МГУ, физический ф-т)
	к.х.н. Черникова Е.В.	(МГУ, химический ф-т)
Беркович А.К.	(МГУ, химический ф-т)	

Содержание

Содержание

Особенности протекания процесса деструкции хитозана под действием фермента гиалуронидазы

Абдуллина Лилия Борисовна, Кулиш Елена Ивановна

Изучение особенностей тримеризации бисцианового эфира бисфенола а методами ИК-фурье спектроскопии

Абраменко А.А.* , Костина Ю.В.** , Бондаренко Г.Н.** , Алентьев А.Ю.* , Яблокова М.Ю.*

Синтез сложных полиэфиров на основе адипиновой кислоты с этиленгликолем под действием микроволнового излучения

Аверьянов Денис Николаевич, Батракова Алена Владимировна, Гнездилов Дмитрий Олегович, Самуилов Яков Дмитриевич, Спиридонова Регина Романовна, Кочнев Александр Михайлович

Кинетика радикальной сополимеризация N-винилсукцинимиды с n-бутилакрилатом в триэтиламин: исследование методом ¹H ЯМР спектроскопии

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

Исследования поведения динамических термоэластопластов в условиях повышенных температур

Анкудинова Наталья Владимировна, Волосова Наталия Вячеславовна

Полиуретаны медицинского назначения с регулируемыми свойствами

Асанбаева Мадина Булатовна

Особенности полимеризации стирола несимметричными алифатическими ацилпероксидами.

Афонин Андрей Владимирович, Рахимов Александр Имануилович

Набухание в ионной жидкости полимерного микрогеля с иммобилизованными углеродными нанотрубками.

Аэров Артём Анатольевич

Ионообменные материалы на основе отходов изделий из полипропилена и полиэтилена, модифицированных привитыми цепями полиэлектролитов

Бабаев Марат Сергеевич, Бабунова Марина Викторовна

Нестехиометричные нерастворимые интерполиэлектролитные комплексы на основе звездообразной полиакриловой кислоты

Бабин Иван Анатольевич

Визуализация деформаций полимерных пленок методом атомно-силовой микроскопии

Багров Д.В., Яминский И.В., Ярышева Л.М., Волынский А.Л.

Строение комплексов, образуемых макромолекулами арабиногалактана и 5-аминосалициловой кислотой.

Бадькова Лилия Абдулхаевна, Мударисова Роза Ханифовна

Изучение микрофазового расслоения в системе поли(стирол-третбутилакрилат)

Банко В. В., Калугин Д.И.

Высокогидрофильные поливинилпирролидон-содержащие мембраны с повышенными антитромбогенными свойствами

Баран Наталия Мироновна, Мельник Юрий Ярославович

Использование системы бис(трифенилфосфин)никель дибромид –цинк для введения полифениленового фрагмента в цепь ПММА

Баранов Дмитрий Владимирович

Тритиокарбонаты как эффективные агенты обратимой передачи цепи для контролируемого синтеза полимеров.

Баскаков Артем, Терпугова Полина Сергеевна

Кислотно-основные свойства лигнинов лекарственных растений

Белый Владимир Александрович

Кинетические параметры реакции сополимеризации виниловых и аллиловых мономеров в присутствии фуллерена C₆₀

Биглова Ю.Н., Юмагулова Р.Х., Колесов С.В., Монаков Ю.Б.

Микрофазное расслоение в расплаве и тонких пленках диблок-сополимеров с жидкокристаллическими боковыми группами

Бодрова Анна Сергеевна, Потемкин Игорь Иванович

Полимеризация анилина в присутствии полисульфоновых кислот

Боева Ж.А.

Бискатехолатные комплексы олова(IV) различного состава в радикальной полимеризации стирола

Ваганова Л. Б., Колякина Е.В.

Образование гидроксипатита в пористых и набухающих полимерных матрицах.

Варганова Александра Анатольевна

Теория фазового расслоения диблок-сополимеров с заряженным блоком в селективном растворителе

Венёв Сергей Валериевич

Необычная радикальная полимеризация под действием аммин-триизобутилборана.

Буданов Дмитрий Владимирович, Вишневецкий Дмитрий Викторович

Очистка сточных вод от нефтепродуктов с помощью полимер-коллоидных комплексов

Ву Тхи Тху Хонг

Влияние производных винилацетата на комплекс свойств поливинилхлорида

Галимов Ленар Рафаэлевич, Архиреев Вячеслав Петрович, Галибеев Сергей Сергеевич

Термочувствительность сополимеров N-винилкапролактама и модифицированных волокон: «умные» ткани на их основе

Голосова А.А., Махаева Е.Е.

Влияние пигментов на электретные свойства полиэтилена

Городничева Елена Валерьевна, Галиханов Мансур Флоридович

Контролируемая радикальная полимеризация N-винилсукцинимиды в присутствии бензилдитиобензоата как агента обратимой передачи цепи

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

Физико-механические и транспортные свойства полимерных композитов на основе графитовой фольги

Гриневич Ю.В., Яблокова М.Ю., Алентьев А.А.

Быстрый контролируемый синтез полимеров в присутствии рутенакарборанов и аминов

Гришин Иван Дмитриевич

Роль матричных эффектов в синтезе новых полимер-неорганических композитов на базе пма, пэг и поликремневой кислоты

Грушина Варвара Валентиновна

Влияние воды на релаксационные свойства гетерогенных полимерных системГудь Владимир Николаевич¹**Использование фотопроводниковых материалов из карбазолсодержащих сополимеров для разработки фототермопластических носителей информации.**

Гук Максим Сергеевич, Дерменжи Лазарь Васильевич, Митьков Дмитрий Владимирович

Новые каталитические системы радикальной полимеризации стирола и метилметакрилата на основе диодидов лантаноидов

Гусев Сергей Игоревич, Зайцев Сергей Дмитриевич, Семчиков Юрий Денисович

Синтез и свойства олигоимидов для термоотверждаемых полимерных композиционных материалов

Дашкова А.С.*, Алентьев А.Ю.*, Яблокова М.Ю.**

Определение состава смесей полиакриловой кислоты с поликатионами методом потенциометрического титрования

Дудко Валерия Сергеевна

Высокоэффективные системы пролонгированного выделения лекарств на основе сополимеров поливинилпирролидона

Дудок Галина Дмитриевна, Войтко Надежда Владимировна

Электретные биоразлагаемые материалы на основе полипропилена

Жигаева Инна Александровна, Муслимова Алина Альбертовна

Нековалентные колончатые структуры на основе β-циклодекстрина

Жукова К., Панова И.Г., Аратюнян А.М., Топчиева И.Н.

Взаимодействие сополимеров диметилсилоксана с модельными липидными бислоями

Заборова Ольга Владимировна, Павлов Дмитрий Николаевич

Особенности кинетики реакций, протекающих при синтезе полиуретановых термоэластопластов на основе олигооксетандиолов

Заверкина Марина Александровна

Продукт взаимодействия 3-хлорфенилизоцианата и N-винилпирролидона

Зарипова Алия Рафиковна, Каримова Гульнара Ринатовна, Камалов Тимур Альбертович, Спиридонова Регина Романовна, Галибеев Сергей Сергеевич

Роль природы щелочного металла в процессе анионной сополимеризации ω-додекалактама и ε-капролактона

Иванова Анна Владимировна, Спиридонова Регина Романовна, Бикчентаев Марат Шамилевич, Бахтияров Рафаэль Фаритович, Кочнев Александр Михайлович

Исследование диоксанлигнина *Althea officinalis* спектральными методами

Иванова З.В.

Переработка отходов производства ПВХ методом высокотемпературного сдвигового измельчения

Кадыров Р.Г., Ахметханов Р.М.

Моделирование тепло-массопереноса при растворении гранулированного полимера

Каленова Ольга Сергеевна, Липин Александр Геннадьевич

Исследование молекулярно-массового распределения сополимеров акриловой кислоты с н-бутилакрилатом турбидиметрическим титрованием

Калинин А.Е., Сивцов Е.В.

Новые лиганды на основе 2-пиридин-2-ил-пиримидина для синтеза координационных полимеров

Клинкова А.А., Разина А.Б., Трофимов А.Е., Теньковцев А.В.

Особенности структурных превращений гребнеобразных (мет)акриловых полимеров в дисперсиях

Коваленко Татьяна Павловна, Волошинец Владислав Антонович

Взаимосвязь между диссипацией энергии ультразвуковых колебаний и теплоемкостью гетерогенных полимерных систем¹

Колупаев Борис Борисович, Клепко Валерий Владимирович

Формирование и изучение свойств полимерных гелей с иммобилизованным катализатором реакции Белоусова - Жаботинского.

Конотоп Ирина Юрьевна

Синтез комплексов окисленного арабиногалактана сибирской лиственницы с сульфатом канамицина

Коптяева Е.И.^а, Мударисова Р.Х.^б

Получение и свойства композитных латексных частиц полианилин-полистирол

Коровин Алексей Николаевич

Исследование разбавленных растворов хитозана и его производных методом динамического светорассеяния

Корчагина Евгения Викторовна, Филиппова Ольга Евгеньевна

Влияние ДССА реагентов на свойства полиметаллосилоксанов полученных золь-гель методом

Кравец Елена Владимировна

Модификация структуры и свойств металлонаполненных полимерных композитов электрическим полем

Кривцов Валентин Валериевич

Роль смачивания в формировании комплекса свойств полимерных электроизоляционных материалов

Крушевский Георгий Александрович

Каталитическая олигомеризация ε-капролактама с полифторированными спиртами

Рахимова Надежда Александровна, Косенкова Светлана Александровна, Кудашев Сергей Владимирович

Влияние вулканизирующих систем на свойства динамически вулканизованных термоэластопластов

Куцов Денис Александрович, Зарудный Ярослав Викторович

Синтез сополиариленфталидов на основе псевдодихлорангидридов о-кетокрбонновых кислот с различными ароматическими соединениями

Лаврешина Юлия Николаевна, Крайкин Владимир Александрович, Гилёва Наталья Георгиевна

Связь химической структуры и транспортных свойств полиимидов на основе диангирида бензофенонтетракарбоновой кислоты и различных диаминовых фрагментов

Лазарева Ю.Н.¹, Видякин М.Н.¹, Алентьев А.Ю.², Яблокова М.Ю.²

Влияние ингредиентов на фонную вязкость гетерогенных полимерных систем

Левчук Василий Васильевич

Мультислойная адсорбция полиэлектролитов и устойчивость полимерных слоёв

Малинин А.С., Рахнянская А. А., Ярославов А. А.

Исследование воздействия β^- - излучения на электрические свойства наполненного ПВХ.

Малиновский Евгений Викторович

Фотохромные ЖК полимеры содержащие краун-эфирные группы.

Медведев А.С., Бобровский А.Ю., Шибает В.П.

Электреты на основе смесевых термоэластопластов

Миловидова Мария Александровна, Лучихина Татьяна Александровна

Влияние алюминийорганического соединения на проявление полицентровости титановых катализаторов при полимеризации бутадиена.

Миргалиева И.Р.¹, Муллагалиев И.Р.², Глухов Е.А.³

Исследование конформационных свойств малоизмененного лигнина, выделенного из *Avena sativa*

Миронов М.В.

Влияние концентрации ПАВ и добавок углеводорода на структуру мицелл олеата калия

Молчанов В.С., Ковалев Ю.А.[†], Куклин А.И.[†], Филиппова О.Е.

Получение и свойства интерполиэлектролитных комплексов звездообразной полиакриловой кислоты в малополярных органических средах

Мороз Е.В., Гришагин И.В.

Применение системы бис-(трифенилфосфин)-никель дибромид/цинк/органический галогенид в полимеризации метилметакрилата

Москалев Михаил Владимирович

Аномальное поведение эпоксидного олигомера ЭД-20 в смеси с 2,4,6-трис (диметиламинометил) фенолом

Москвичев Александр Александрович, Москвичев Александр Николаевич, Федосеев Михаил Степанович

Исследование природы сшивок в ароматических полиимидах методами колебательной спектроскопии

Москвичёва М.В.*, Алентьев А.Ю.*, Костина Ю.В.**, Бондаренко Г.Н.***, Яблокова М.Ю.***

Модифицирование свойств клеевых систем для мебельной промышленности

Мультановская Наталья Александровна

Контролируемая радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии кобальтопорфирина и пероксида бензоила

Назарова С.В., Исламова Р.М., Монаков Ю.Б.

Процессы фотоориентации в водородно-стабилизированных смесях ЖК-полимеров с низкомолекулярным фотохромным допантом.

Образцов А.А., Бобровский А.Ю., Шибает В.П.

Влияние скользящих добавок на электреты свойства полиэтилена

Осипова Алена Петровна, Галиханов Мансур Флоридович

Влияние амфифильных сополимеров полиглицерина на стабильность биологических мембран

Павлов Дмитрий Николаевич, Заборова Ольга Владимировна

Образование комплекса с переносом заряда сопряженного полимера: «функция ассоциации» и схлопывание распределения полимерных клубков по размерам

Паращук Ольга Дмитриевна

Наноструктурированные сверхтонкие пленки, полученные путем сильной адсорбции диблок-сополимера на плоской поверхности.

Патюкова Елена Сергеевна, Потемкин Игорь Иванович

Переход клубок-глобула в блок-сополимерах с подвижными гидрофобными блоками

Певная О.С., Крамаренко Е.Ю.

Исследование влияния термопластичной фазы на спектр эксплуатационных характеристик динамических термоэластопластов.

Печурина Наталья Николаевна, Аверьянов Анатолий Олегович

Полиэферы на основе жирных кислот природного происхождения

Пинтаева Евгения Цыденовна¹, Истратов Владислав Викторович², Раднаева Лариса Доржиевна¹, Васнев Валерий Александрович²

Модификация гидролизного лигнина и его сорбционные свойства

Полина Ирина Николаевна

Дериватизация силсесквиоксана для определения структуры методом масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией

Половков Николай Юрьевич¹, Борисов Роман Сергеевич²

Модификация фторопласта-4 активированным шунгитом

Попова Инна Дмитриевна, Романова Диана Иннокентьевна

Фазовое равновесие и фазовая структура смесей эпоксидных олигомеров с полиимидами

Потеряев А.А.¹, Чалых А.Е.², Алентьев А.Ю.¹, Яблокова М.Ю.¹

Роль молекулярной массы полипропилена в изменении молекулярной подвижности макромолекул системы полипропилен-поли-ε-капролактон

Пронин Роман Михайлович, Хайруллин Руслан Зуфарович, Иванова Анна Владимировна, Архиреев Вячеслав Петрович

Сорбционная способность гидролизного лигнина в отношении ионов тяжелых металлов

Прудова Татьяна Александровна

Влияние структуры полимера на деформационно-прочностные свойства нанометровых слоев золота

Панчук Д.А., Пуклина Е.А.

Влияние синтетических полиэлектролитов на процессы окисления липидов в их комплексах с липосомами

Пятникова Д.А., Сыбачин А.В., Ефимова А.А.

Изучение комплексообразования хитозана с иодом

Резяпова Н.Р.^а, Мударисова Р.Х.^б

Механизм радикального дегидрохлорирования поливинилхлорида

Рубцова Ольга Юрьевна¹

Газоразделительные свойства нового полиимида

Русакова О.Ю.*, Алентьев А.Ю.*, Якиманский А.В.**

Спиральное упорядочение в тонких фотохромных плёнках азобензолсодержащих сополимеров

Рябчун А. В., Медведев А.С., Бобровский А.Ю., Шibaев В.П.

Радикальная сополимеризация диаллилдиметиламмоний хлорида и малеиновой кислоты в растворителях различной природы

Сагитова Д.Р., Воробьева А.И., Колесов С.В., Монаков Ю.Б.

Химический рециклинг полиуретановых отходов

Садыкова Лиана Шамилевна, Ситнов Альберт Геннадьевич, Филиппов Руслан Васильевич, Спиридонова Регина Романовна, Бакирова Индира Наилевна

Комплексно-радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии металлопорфиринов и различных инициаторов

Садыкова Г.Р., Исламова Р.М., Монаков Ю.Б.

Новые металлоценовые иницирующие системы для радикальной полимеризации метилметакрилата

Садыкова Г.Р., Исламова Р.М., Монаков Ю.Б.

Электретные свойства композиций полиэтилена с шунгитом

Салихов Альберт Иршатович, Галиханов Мансур Флоридович

Новые пиримидинсодержащие полимеры для получения высокоэффективных протонпроводящих мембран

Санжиева Евгения Владимировна, Раднаева Лариса Доржиевна, Калинина Федосья Эрдэмовна, Могнонов Дмитрий Маркович

Хроматографическое изучение термодинамики сорбции в высокопроницаемом стеклообразном полимере Р1М-1

Санфирова Ольга Юрьевна, Белов Николай Александрович, Ямпольский Юрий Павлович

Биоразрушаемые полимерные композиции

Сафин Марат Радикович, Дмитриев Станислав Николаевич, Спиридонова Регина Романовна, Кочнев Александр Михайлович, Сироткин Александр Семенович, Агзамов Рушан Зуфарович

Получение микрочастиц типа жидкое “ядро” - твёрдая “оболочка”

Сердюк Виталий Александрович, Шевчук Олег Михайлович, Токарев Виктор Сергеевич

Синтез и свойства новых функциональных олигомеров с концевой пероксидной группой

Скорохода Тарас Владимирович, Шаготова Татьяна Олеговна

Влияние специфических взаимодействий и предыстории образцов на транспортные характеристики полиэфиримидов

Соколова Екатерина Александровна

Исследование эффективности действия терпенофенольных соединений в качестве антиоксидантов для каучуков общего назначения

Соловьёва Ю.Д.

Фазовое разделение в водных растворах смесей полиакриловой кислоты с полидиаллилдиметиламмоний хлоридом

Стойчев Георги Валериев

Повышение адгезии между слоями в «сэндвич» композициях на основе ПЭ и ПВХ

Сугоняко Д.В.*, Заикин А.Е. **

**Change of kinetical characteristics of processes of association in water solutions
Of polyacrilamid in the variable electric field**

Shljapov Rustam Maratovich, Tazhimbetova Nurgul Zhumahmetovna, Khabibullin Shamil¹

Влияние этиленгликоля на полимеризацию замещенных оксетанов

Тарасов Александр Евгеньевич

**Контролируемый синтез различных акриловых сополимеров методом
полимеризации по механизму обратимой передачи цепи.**

Трифиллов Максим Юрьевич, Терпугова Полина Сергеевна

**Возможность применения КМЦ и ПАА в качестве агентов нефтевытеснения на
месторождениях нефти Юго-Запада Якутии**

Федорова Айталиа Федоровна, Портнягин Альберт Серафимович

Модель сушки пленок полиэтиленоксида

Фролов Евгений Петрович

**Химическая модификация полипропилена бинарными смесями ε-капролактона и
ε-капролактама**

Хайруллин Р.З., Архиреев В.П., Иванова А.В.

Окисление отходов полиолефиновых волокнистых и плёночных материалов

Хакимзянов Редик Инсафович, Базунова Марина Викторовна

**Влияние N-замещенных циклических иминов на физико-механические свойства
полиамида-6**

Хафизова Фарида Мизхатовна, Руденко Татьяна Яковлевна, Гараева Гульфия

Фирдавиевна, Спиридонова Регина Романовна

**Наночистота смесей вода-этанол-краситель через полимерные мембраны из
поли(1-триметилсилил-1-пропин)а**

Царьков С.Е.¹, Юшкин А.А.², Парашук В.В.¹, Волков А.В.¹

**Исследование возможности применения модифицированной нефтеполимерной
смолы для защитной обработки древесины**

Черная Анна Николаевна

Ферментативная деструкция хитозановых пленок

Чернова Валентина Витальевна, Кулиш Елена Ивановна

**Влияние химической модификации поверхности наночастиц на
термомеханические свойства нанокомпозитов эпоксид/диоксид кремния**

Шевнин Павел Леонидович, Барабанова Анна Ивановна, Аскадский Андрей

Александрович, Филиппова Ольга Евгеньевна

**Процессы взаимодействия структурных элементов макромолекул линейных
полимеров с поверхностью минерального наполнителя**

Шевчук Татьяна Николаевна

**Влияние электронодонорной способности реакционной среды на радикальную
сополимеризацию N-винилсукцинимиды с n-бутилакрилатом**

Штримх А.А., Сивцов Е.В.

**Влияние комплексообразования на реологические свойства полуразбавленных
растворов полиакриловой кислоты**

Особенности протекания процесса деструкции хитозана под действием фермента гиалуронидазы

Абдуллина Лилия Борисовна, Кулиш Елена Ивановна

ГОУ ВПО Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

E-mail: alenakulich@rambler.ru

Хитин и хитозан (ХТ) являются природными биополимерами. Их синтез, модификация и деградация связаны с ферментативными превращениями. Имеются данные о неспецифической активности многих ферментов по отношению к ХТ [1]. Например, некоторые коммерческие ферментные препараты проявляют активность, такую же, как хитиназы, а ряд протеаз (пепсин, бромелайн) деполимеризуют хитозан более эффективно, чем хитиназы. В данной работе рассмотрено ферментативное разложение ХТ под действием фермента гиалуронидазы.

В качестве объектов исследования был выбран образец ХТ, полученный щелочным дезацетилизацией крабового хитина (степень дезацетилирования ~75% с $M_n=120000$), и ферментный препарат гиалуронидаза. В качестве растворителя была использована уксусная кислота. Глубину деструктивного превращения ХТ в растворе оценивали по падению относительной вязкости раствора ХТ, а также определяя характеристическую вязкость ХТ.

Ферментный препарат гиалуронидаза, катализирует реакции гидролитического расщепления и деполимеризации основного компонента соединительной ткани – гиалуроновой кислоты. ХТ является веществом с близкой к гиалуроновым кислотам химической структурой, и в нем также под действием гиалуронидаз протекает процесс ферментативного разложения. Как показали вискозиметрические исследования, выдержка растворов ХТ в присутствии фермента в течение 26 часов сопровождается постепенным уменьшением относительной вязкости раствора, что свидетельствует о протекании процесса деструкции. Наблюдаемые закономерности изменения вязкости, отражают объективно проходящие в растворе ХТ процессы ферментативного разложения полимера (табл.).

Табл.

Характеристики образцов хитозана, выделенных из 2%-ного растворов хитозана в 1%-ной уксусной кислоте. (Время выдержки с ферментом 3 часа). Соотношение фермент:ХЗ - 10:90.

Т, °С	Изменение в ходе деструкции	
	$\Delta[\eta]$	ΔM
25	0.25	6800
35	1.45	53000
45	0.85	29000

Таким образом, в результате работы было определено:

1. Под действием фермента гиалуронидазы происходит процесс ферментативной деструкции ХТ в растворе уксусной кислоты, что подтверждается как изменением относительной, так и характеристической вязкости.

2. В интервале концентраций ХТ 0.2-2 мас.% наблюдается экстремальная зависимость степени падения относительной вязкости с максимумом в области точки кроссовера;

3. В интервале концентраций гиалуронидазы 0.1-10 мас. % как общая тенденция наблюдается уменьшение степени влияния фермента на процесс деструкции хитозана;

4. По степени падения молекулярных масс в ходе деструкции можно предположить, что неспецифический фермент разрушают основную цепь хитозана.

Литература:

1. Yalpani M., Pantaleone D. //Carbohydr. Res. 1994.V.256.P.159

Изучение особенностей тримеризации бисцианового эфира бисфенола а методами ИК-фурье спектроскопии

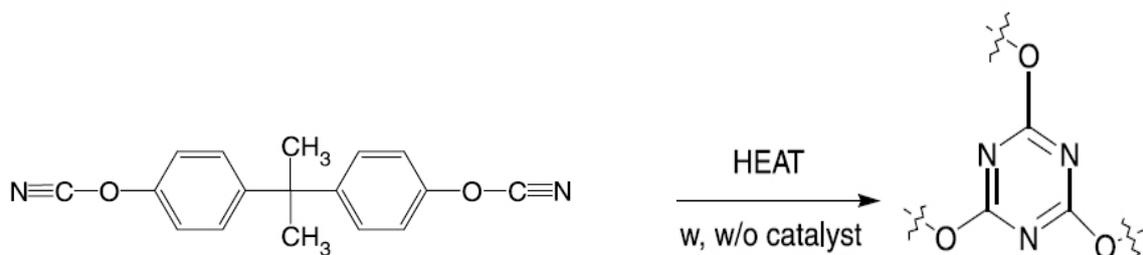
Абраменко А.А.*, **Костина Ю.В.****, **Бондаренко Г.Н.****, **Алентьев А.Ю.***, **Яблокова М.Ю.***

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва, Россия
(toxa_msu@mail.ru)

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

Бисциановые эфиры широко используются в качестве связующих в производстве печатных плат, покрытий в различных отраслях промышленности. В производстве полимерных композиционных материалов бисциановые эфиры хорошо зарекомендовали себя в реакции отверждения с бисмалеинимидами (170–250°C).

Бисциановый эфир бисфенола А (англ. BADCu) относится к ряду низкотоксичных, простых в переработке и легко полимеризующихся термореактивных смол. В результате термической полимеризации образуется цепь триазиновых колец, связанных в полимер эфирными мостиками (схема 1).



Сополимеризация BADCu с различными мономерами изучалась термическими (ТГА, ДСК, ДМА, ТМА), спектральными (ИК, ПМР, ЯМР-С13) методами. Было предположено, что в зависимости от условий полимеризации образование полимерной сетки может идти независимыми путями с получением сополимеров различной структуры: разветвленного или сетчатого строения.

Метод высокотемпературной ИК-Фурье спектроскопии был использован для изучения превращения BADCu в полимерные структуры с триазиновыми ароматическими циклами. В качестве аналитических полос для количественного изучения превращения BADCu в полимер были выбраны полосы поглощения групп OCN при 2275 и 2236 см⁻¹, интенсивность которых убывает при полимеризации, и полосы поглощения триазинового цикла при 1565 и 1370 см⁻¹, интенсивность которых соответственно увеличивается. Было отмечено, что в ИК спектрах BADCu полоса поглощения от группы –O–C≡N регистрируется в области, характерной для изоцианатов –N=C=O (2240 см⁻¹), а не в области поглощения связи –C≡N (2300 см⁻¹).

При изучении этой реакции было обнаружено, что в процессе полимеризации под влиянием добавок галогенидов щелочных металлов (KBr, CsI) не только перестают регистрироваться полосы поглощения в области 2230–2275 см⁻¹, но и появляется полоса поглощения нитрильной группы (при 2335 см⁻¹), т.е. наблюдается смещение таутомерного равновесия.

Квантовохимические расчеты систем «BADCu – щелочной металл – соль щелочного металла» позволили предложить объяснение наблюдаемому эффекту, который в дальнейшем может быть использован при анализе механизма полимеризации BADCu.

Синтез сложных полиэфиров на основе адипиновой кислоты с этиленгликолем под действием микроволнового излучения

Аверьянов Денис Николаевич, Батракова Алена Владимировна, Гнездилов Дмитрий Олегович, Самуилов Яков Дмитриевич, Спиридонова Регина Романовна, Кочнев Александр Михайлович

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

E-mail: denisaveryanov@yandex.ru

В настоящее время для интенсификации и повышения эффективности протекания химических реакций, приводящих к ценным органическим продуктам, используют различные подходы, включая гомо- и гетерогенный, межфазный, мицеллярный катализ, инициаторы, ультрафиолетовое излучение, высокое давление и многие другие физические воздействия. В последние годы достигнуты большие успехи в создании конструкций эффективных генераторов микроволнового излучения, в связи с чем, наблюдается повышенный интерес к использованию микроволнового излучения для интенсификации различных химических реакций. Микроволновое излучение оказывает значительное воздействие на скорость и направление протекания реакций. В ряде случаев применение микроволнового излучения позволяет повысить селективность протекания химических процессов. В связи с этим проведение исследований, направленных на изучение возможности широкого использования микроволнового излучения для интенсификации реакций, лежащих в основе синтеза ценных органических соединений, является актуальной задачей [1].

Задачей данной работы являлось установить возможность синтеза сложных полиэфиров на основе дикарбоновых кислот с этиленгликолем под действием микроволнового излучения.

На первом этапе исследований был поставлен термический синтез получения сложного полиэфира из адипиновой кислоты и этиленгликоля. Температура реакции поддерживалась 195 ± 5 °С. Критерием контроля реакции этерификации являлось наличие свободных карбоксильных групп в реакционной среде. Кислотное число начальной реакционной смеси составляло 677 мг КОН/г, через 1 час кислотное число снизилось до 305 мг КОН/г, через 4 часа – до 113 мг КОН/г. Параллельно термическому методу, был поставлен синтез сложного полиэфира под действием микроволнового излучения с частотой 2.45 ГГц. Температура реакции измерялась инфракрасным пирометром. Реакция проводилась в тефлоновых цилиндрических сосудах. Результаты, полученные в ходе эксперимента, занесены в таблицу

Таблица. Влияние времени воздействия и мощности микроволнового излучения на кислотные и гидроксильные числа полиэфира

Мощность, Вт	Время воздействия микроволн, мин	Кислотное число	Гидроксильное число
700	3	400	943
700/385	3/5	266	100
700/385	5/5	175	296

Еще большее снижение кислотного числа было достигнуто введением в реакционную массу ацетата натрия.

Таким образом, полученные данные в ходе эксперимента доказывают, что под действием микроволнового излучения реакция полиэтерификация адипиновой кислоты с этиленгликолем протекает интенсивнее термического нагрева.

Литература

[1] *Коньшин П.С.* Влияние ультразвука и микроволнового излучения на некоторые реакции органического синтеза. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. У., 2006. 3 с.

Кинетика радикальной сополимеризация N-винилсукцинимида с *n*-бутилакрилатом в триэтиламин: исследование методом ¹H ЯМР спектроскопии**Алексеева Т.С., Сивцов Е.В., Гостев А.И.***Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
pjeka@yahoo.fr*

Настоящая работа является продолжением исследований, посвященных влиянию природы реакционной среды на кинетику сополимеризации N-винилсукцинимида (ВСИ) с *n*-бутилакрилатом (БА). В работе [1] был предложен подход к изучению данной проблемы и показана многофакторность зависимости кинетики радикальной полимеризации от природы реакционной среды. Соплимеризация ВСИ с БА ранее была исследована в ряде растворителей, различающихся по полярности, электронодонорной способности, склонности к образованию комплексов и водородных связей: в диметилсульфоксиде (ДМСО) [2], уксусном ангидриде [3], пиридине [4]. В этой работе в качестве реакционной среды выбран широко применяемый в органическом синтезе как растворитель триэтиламин.

Целью исследований эффекта растворителя при сополимеризации ВСИ с БА является поиск возможностей сглаживания большой разницы в относительных активностях ВСИ и БА, приводящей к получению сополимеров с высокой композиционной неоднородностью. Эффективное решение этой проблемы предлагают современные техники контролируемой радикальной полимеризации. Но они на настоящий момент сопряжены с использованием очень дорогостоящих реагентов, влияние которых на токсичность получаемых полимеров (что особенно важно, если полимер будет контактировать со средами живого организма) не изучена. Поэтому не утратили актуальность поиски более простых и технологичных способов изменения активностей мономеров при их сополимеризации.

Соплимеризация ВСИ с БА в триэтиламинe изучена при общей концентрации мономеров 0,7 моль·л⁻¹, с использованием динитрила азобисизомаэляной кислоты в качестве инициатора концентрацией 0,0165 моль·л⁻¹, при 60°C, в атмосфере аргона. Наблюдается некоторое замедление реакции по сравнению с полимеризацией в ДМСО. Периодически проводился мониторинг реакционной смеси с помощью спектроскопии ¹H ЯМР, что позволило наблюдать за мономерным составом системы. На основании этих данных были получены зависимости брутто и "мгновенных" (между соседними измерениями) составов сополимера от конверсии, из которых методом Езрилева-Брохиной-Роскина были рассчитаны константы сополимеризации ВСИ с БА в триэтиламинe: $r_{\text{ВСИ}}=0,07$; $r_{\text{БА}}=2,67$. В заключение, используя известные алгоритмы, была предсказана микроструктура образующихся в данных условиях сополимеров: рассчитаны вероятности образования диад ВСИ-БА, ВСИ-ВСИ, БА-БА, среднестатистическая длина блоков, образованных звеньями каждого мономера, вероятности образования структур, состоящих из *n* звеньев ВСИ и БА.

Литература

1. Лавров Н.А., Сивцов Е.В., Николаев А.Ф. (2001) Реакционная среда и кинетика полимеризационных процессов. СПб.: Синтез, 94с.
2. Лавров Н.А., Сивцов Е.В., Николаев А.Ф. (1998) Соплимеризация N-винилсукцинимида с бутилакрилатом в диметилсульфоксиде // Журн. прикл. химии. Т.71, №12, с.2055-2058.
3. Лавров Н.А., Сивцов Е.В., Николаев А.Ф. (2000) О влиянии растворителя на сополимеризацию N-винилсукцинимида с бутилакрилатом // Журн. прикл. химии. Т.73, №4, с.683-686.
4. Лавров Н.А., Сивцов Е.В., Писарев А.Г. (2003) Влияние реакционной среды на кинетику сополимеризации N-винилсукцинимида с бутилакрилатом // Журн. прикл. химии. Т.76, №7, с.1154-1159.

Исследования поведения динамических термоэластопластов в условиях повышенных температур**Анкудинова Наталья Владимировна, Волосова Наталия Вячеславовна***Волгоградский государственный технический университет, г. Волгоград, Россия**E-mail: lit@vstu.ru*

Занимая промежуточное положение между каучуками и термопластами, термоэластопласты, полученные методом динамического смешения, находят все более широкое применение. Высокая востребованность композиции обусловлена наличием уникального комплекса свойств. Наиболее широкое применение в промышленности находят динамические термоэластопласты на основе полиолефинов и каучуков. Из существующих способов получения олефиновых термопластичных эластомеров наиболее часто применяемым является способ совмещения каучука с полиолефином на высокоскоростном оборудовании.

Одной из проблем переработки динамических термоэластопластов является возникновение трудностей обусловленных прогнозированием технологических и теплофизических свойств. Передача тепла в полимерных материалах имеет большое значение, как в процессах производства, так и при эксплуатации готовых изделий. Это явление необходимо учитывать в производственном цикле получения продукта.

Целью работы явилось изучение изменения теплофизических констант ряда бинарных смесей. Определение температур начала плавления для дальнейшего прогнозирования режима переработки термопластичных эластомеров в конечное изделие. Выявление параметров, позволяющих влиять на изменение показателей.

Были приготовлены бинарные смеси на основе СКЭПТ-40 и ПЭНД 273 в соотношениях: каучук/полиолефин: 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70. Полимерную композицию получали на промышленном резиносмесителе РС 4,5/140. Температуру начала перехода в расплав определяли методом термомеханического анализа. Коэффициент теплопроводности регистрировали на оборудовании «Измеритель теплопроводности ИТ-λ-400».

По результатам исследований выявлено, что до соотношения каучук/полиолефин 40/60 идет линейный рост температуры размягчения. При дальнейшем увеличении содержания термопласта наблюдается асимптотический рост и приближение к плато. Вероятно, что при данных соотношениях фаз различной природы происходит их инверсия. По зависимости изменения температуры начала перехода в расплав бинарных смесей можно говорить о характере поведения динамических термоэластопластов.

Получены зависимости изменения коэффициента теплопроводности от температуры. Данные позволяют оценить вклад полиолефиновой составляющей в поведение термопластичных эластомеров. Полученные результаты хорошо согласуются с представлениями о передаче тепла в аморфных и кристаллических полимерах.

В ходе работы были определены температуры размягчения ряда бинарных смесей динамических термоэластопластов. Выявлена возможность варьирования температур начала перехода в расплав с изменением содержания полиолефиновой фазы в композиции. Установили соотношения аморфной и кристаллической фаз, при которых происходит инверсия фаз. Определены зависимости изменения коэффициентов теплопроводности динамических термоэластопластов от температуры.

Литература:

1. Анкудинова Н. В. Исследование процессов плавления динамических термоэластопластов, содержащих углеродные наполнители различной природы.// Тез. докл. Третья Санкт-Петербургская конф. Молодых ученых с междунар. участием, 2007, с. 48.

Полиуретаны медицинского назначения с регулируемыми свойствами**Асанбаева Мадина Булатовна***Казахстанско- Британский Технический Университет, Алматы, Казахстан**E-mail: madika_a@mail.ru*

Способы прививки лекарственных веществ на полимер могут быть самыми разнообразными и зависят от назначения полиуретанового материала. [1, с.12] Особый интерес при этом представляет возможность регулирования лечебного действия полиуретанов, выполняющих роль так называемых «депо лекарственных веществ» в организме и контролирующей скорость подачи препаратов в пораженный орган.

Исходя из необходимых физико-механических и эксплуатационных характеристик синтезируемых полимеров, в настоящей работе в качестве исходных мономеров были выбраны 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ) и олигомерный полиоксиэтиленгликоль (ПЭГ).

Использованная нами технология получения полиуретана форполимерным методом включала две стадии. На первой стадии взаимодействием толуилен-2,4-диизоцианата и полиэтиленгликоля, взятых в соотношении 2,5:1,0 синтезировали макродиизоцианат с концевыми изоцианатными группами. При этом ПЭГ с молекулярной массой, равной приблизительно 400, подвергали сушке для удаления воды, так как концевые группы полиуретанового полимера способны активно взаимодействовать с последней. Затем температуру снижали от 120 °С до 60 °С, и дальнейший синтез проводили при этой температуре. [2, с. 68]

Полученный форполимер представлял собой прозрачное вязкое вещество бледно-желтого цвета. Следует ожидать, что полиуретан, полученный на основе синтезированного форполимера, будет обладать низкой эластичностью, так как в его синтезе использовался полиэфир с малой молекулярной массой. На второй стадии путем прибавления к форполимеру рассчитанного количества воды получали полиуретан. Образовавшиеся аминокгруппы, реагируя с изоцианатом, в свою очередь способствовали отверждению полимера с образованием мочевиновых связей.

Термическую устойчивость синтезированных в настоящей работе полиуретанов изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА). Начальная температура нагрева составляла 50 °С, образцы полимеров нагревали до температуры 550 °С со скоростью 4°С в минуту. Варьируя природу и состав исходных компонентов, можно получить полиуретановые материалы медицинского назначения с широким диапазоном физико-химических свойств. Вышеописанный синтез был проведен с ПЭГ различной молекулярной массы: 400 и 1025. Для получения готовых пленок полиуретана провели опыты для полученных нами форполимеров с ПЭГ 400 и ПЭГ 1025, с коллагеном и без.

Полиуретаны на основе ТДИ и ПЭГ в качестве удлинителя цепи, характеризовались низким модулем упругости и растяжения, имели высокую температуру стеклования мягких сегментов.

*

Результаты проведенных исследований позволили установить, что использование ПЭГ для удлинения цепи позволяет синтезировать полиуретаны с более выраженным разделением фаз, при этом уретановые группы, ассоциированные друг с другом за счет водородных связей, формируют домены, диспергированные в полигликольной фазе полимера. Последняя, являясь гидрофильной, проявляет свойства гидрогелей и образует поверхность полимера, предохраняя клетки и белки организма от механического повреждения.

Литература

1. Б.А. Жубанов, Е.О. Батырбеков, Р.М. Искаков. Полимерные материалы с лечебным действием. Алматы: Комплекс, 2000-220 с., ил.
2. Саундерс Дж. Х., Фриш К.К.. Химия полиуретанов. М.:Химия, 1968.-448 с.

Особенности полимеризации стирола несимметричными алифатическими ацилпероксидами.

Афонин Андрей Владимирович, Рахимов Александр Имануилович

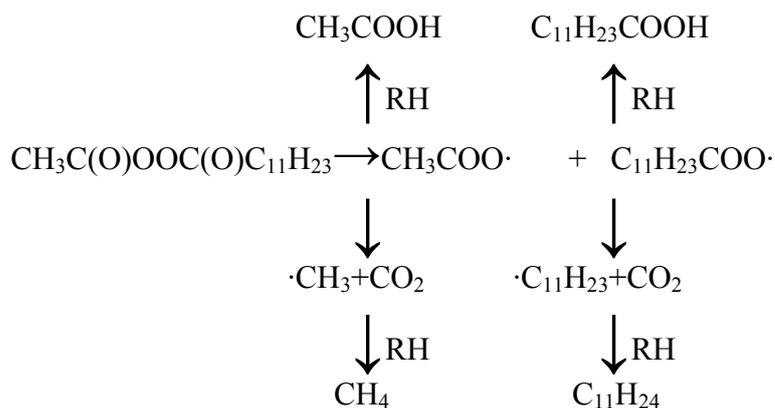
Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

E-mail: organic@vstu.ru

Несимметричные алифатические ацилпероксиды в отличие от симметричных ацилпероксидов подвергаются термолизу с большей скоростью и генерируют свободные оксиацильные и алкильные радикалы с различной реакционной способностью.

Нами, на примере ациллаурилпероксида, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ (1) и дилаурилпероксида, $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{C}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ (2) установлено, что при температурах 50 – 55 °С скорости термолиза в гептане пероксида (1) значительно выше, чем скорость термолиза пероксида (2). Так, константа скорости мономолекулярного распада пероксида 1 при 54°С составляет $2.0 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, тогда как константа скорости мономолекулярного распада пероксида 2 в идентичных условиях равна $4.9 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$.

В отличие от симметричного пероксида (2) несимметричный пероксид (1) генерирует ацетил- и метил-радикалы, обладающие большей реакционной способностью, которые реагируют далее с углеводородом с образованием метана и уксусной кислоты:



Иницирующая активность пероксидов (1) и (2) изучена на примере полимеризации стирола при температуре 60 – 90°С. Наиболее ярко выражены различия в скорости иницирования (определялась скорость превращения мономера до степени 10 – 15%) стирола для температур 60 и 70°С. Скорость иницирования стирола несимметричным пероксидом (1) оказалась в 1,5 – 2 раза выше, чем для симметричного пероксида (2).

Более активные ацетил-, метил-радикалы, участвуя в иницировании полимеризации мономера, способствуют увеличению скорости иницирования полимеризации в соответствии с выражением $V_{\text{ин}} = K_{\text{тер}} f$ ($K_{\text{тер}}$ – скорость термолиза пероксида, f – активность свободных радикалов).

Проведенные исследования показали, что замена одного $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ -радикала в дилаурилпероксиде на метильную группу приводит к более активному пероксидному инициатору полимеризации стирола за счет повышения его скорости термолиза и активности генерируемых свободных радикалов.

Набухание в ионной жидкости полимерного микрогеля с иммобилизованными углеродными нанотрубками.**Аэров Артём Анатольевич***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия**E-mail: aerov@polly.phys.msu.ru*

Ионная жидкость (ИЖ) – это вещество, которое обладает температурой плавления близкой к комнатной и состоит из одних только ионов. В последнее время интерес к этим веществам в промышленности и науке значительно возрос. Это связано с тем, что ИЖ очень хороши в роли реакционной среды, поскольку обладают рядом уникальных свойств [1]. Углеродные нанотрубки (УН) – это цилиндрические молекулы, состоящие из атомов углерода. Диаметр УН очень мал. Он может достигать нанометра. Длина УН может составлять десятки микрон, то есть во много раз превышает их толщину. Одним из уникальных свойств УН является их способность проводить электрический ток вдоль своей оси. УН – самые тонкие из известных проводников [2].

Рассматривается полимерный микрогель, пронизанный УН, которые распределены по его объёму равномерно и произвольно ориентированы. В качестве растворителя, в котором этот гель находится, рассматривается ИЖ. Это теоретическое исследование. Его предсказание состоит в том, что при определённых параметрах, характеризующих систему, возможно, что гель с иммобилизованными УН, имеющий количество субцепей ниже некоторого порогового, в данной ИЖ будет находиться в сколлапсированном состоянии, в то время как гель, имеющий ту же структуру, но число субцепей – большее порогового в той же ИЖ будет находиться в набухшем состоянии.

Основные модельные допущения следующие. Предполагается, что анионы ИЖ имеют лучшее сродство к цепям геля, чем катионы ИЖ. Вследствие этого, внутри геля концентрация анионов оказывается несколько выше, чем концентрация катионов, и, в результате, гель оказывается заряжен. Заряд геля экранируется катионами, которые собираются вокруг него в виде сферической оболочки, так что суммарный заряд геля вместе с оболочкой равен нулю. Наличие УН в геле нужно в модели для того, чтобы можно было считать, что анионы распределены по объёму геля равномерно. Предполагается, что концентрация УН достаточно велика, чтобы образовался перколяционный кластер. Тогда весь объём геля можно считать пронизанным единой сетью проводника, на котором наводится заряд, не позволяющий нескомпенсированным анионам отталкивать друг друга. Избыток анионов, обладающих большим сродством к цепям геля, приводит к понижению его свободной энергии. В сколлапсированном состоянии геля этот эффект выражен сильнее, чем в набухшем, так как концентрация цепей геля внутри него выше. Это и приводит к коллапсу геля, если его объём невелик. Если же гель имеет большой размер, то появление в его объёме существенной концентрации нескомпенсированных анионов становится энергетически невыгодным из-за появления значительного электростатического поля в экранирующем слое.

Литература

1. Dupont, J., Souza, R.F., Suarez, P.A.Z. (2002) Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis. // Chem. Rev., V. 102, p. 3667 – 3692.
2. Dekker, C. (1999) Carbon Nanotubes as Molecular Quantum Wires. // Physics Today, №52(5), p. 22 – 28.

Ионообменные материалы на основе отходов изделий из полипропилена и полиэтилена, модифицированных привитыми цепями полиэлектролитов**Бабаев Марат Сергеевич, Бабунова Марина Викторовна***Башкирский государственный университет, Уфа, Россия**b.marat.c@mail.ru*

Изделия из полипропилена (ПП) и полиэтилена (ПЭ) находят широкое применение вследствие высоких потребительских свойств, низких цен на мономер, минимальному расходу материала на единицу продукции. Соответственно, возрастает значимость проблемы утилизации отходов изделий из ПП и ПЭ. Готовые ПП- и ПЭ-волокна и плёнки могут служить исходным сырьём для получения ионообменных волокон и мембран [1,2]. Одним из методов получения ионообменников на основе полиолефинов является прививка на поверхность материала цепей полиэлектролитов. Как правило, прививка осуществляется в среде органического растворителя в присутствии радикальных инициаторов. Эти процессы дорогостоящи, энерго- и трудоёмки из-за необходимости включения в технологическую схему стадии регенерации растворителя, и приводят к загрязнению окружающей среды парами органических соединений. Поэтому, представляется актуальной разработка дешёвых, экологически безопасных и доступных способов утилизации отходов ПП-волокна, ПП- и ПЭ-плёнки, заключающихся в их предварительном активации и последующей прививке ионогенных виниловых мономеров в водной среде.

В качестве метода предварительной активации этих материалов выбрано окисление с образованием гидропероксидных (ГП) групп. Последующее термическое разложение ГП – групп приводит к возникновению на поверхности свободных радикалов и иницированию роста привитых цепей. В качестве прививаемых мономеров использовали акриловую кислоту (АК), 2-винилпиридин, 4-винилпиридин. Для проведения прививки использовали образцы окисленных ПП-волокна, ПП- и ПЭ-плёнки с содержанием ГП-групп $\approx 3 \cdot 10^{-3}$ моль/г. Очистку мономеров от ингибитора перед прививкой не проводили, так как предварительные опыты показали, что гомополимеризация АК и винилпиридинов в водной среде в присутствии иницирующей системы $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ протекает без существенного индукционного периода. Прививку осуществляли в водной среде при температуре 70°C в атмосфере инертного газа в присутствии инициатора – пероксида водорода.

Степень прививки для синтезированных образцов, определённая по привесу ΔP привитого материала в процентах по отношению к весу исходного волокна или плёнки, в случае прививки акриловой кислоты составила от 10 до 45%. Статическая обменная ёмкость образцов ПП-волокна, ПП- и ПЭ-плёнки с привитыми цепями полиакриловой кислоты достигает 3,4 мг-экв/г.

Степень прививки в случае прививки 2-винилпиридина и 4-винилпиридина составила от 10 до 54%. Обработка полученных сополимеров диметилсульфатом приводит к получению образцов высокоосновных анионитов, статическая обменная ёмкость которых составила, в среднем, 2,0 мг-экв/г.

Таким образом, показана возможность получения волокнистых и плёночных ионообменников на основе отходов ПП-волокна, ПП и ПЭ-плёнки путем их поверхностной модификации окислением кислородом воздуха и прививкой ионогенных виниловых мономеров (АК, 2-винилпиридина, 4-винилпиридина) в водной среде.

Литература

1. Шункевич А.А., Попова О.П., Белоцерковская Т.Н., Солдатов В.С. // ЖПХ. 1986. №3. С. 2708-2711.
2. Новосёлова Л.Ю., Бордунов В.В. // Пластические массы. 2002. №8. С. 6-8..

Нестехиометричные нерастворимые интерполиэлектролитные комплексы на основе звездообразной полиакриловой кислоты

Бабин Иван Анатольевич

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

E-mail: babin_ia@mail.ru

Исследовано взаимодействие звездообразной полиакриловой кислоты (ПАК)_N с числом лучей $N = 8$ ($P_{n, \text{луч}} \approx 100$) с сильным линейным катионным полиэлектролитом поли-N-этил-4-винилпиридиний бромидом П4ВП*EtBr ($P_w = 600$) в водно-солевых средах ($\text{pH} = 7$, $0.1 \text{ M} < [\text{NaCl}] < 0.4 \text{ M}$). На Рис.1 представлена типичная кривая турбидиметрического титрования водного раствора (ПАК)₈ (0.1 M NaCl, $\text{pH} = 7$) концентрированным раствором П4ВП*EtBr. Видно, что в случае, когда состав смеси противоположно заряженных полимерных компонентов $Z = [\text{N}^+]/[(\text{COOH} + \text{COO}^-)]$ меньше некоторого максимального значения Z_M ($Z < Z_M$), система является гомогенной (А), что указывает на образование водорастворимых интерполиэлектролитных комплексов (ИПЭК), в которых функцию лиофилизующего компонента выполняет полиэлектролит нелинейного строения.

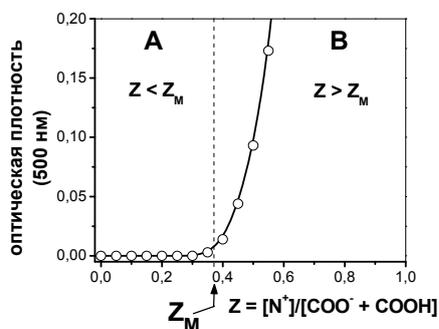
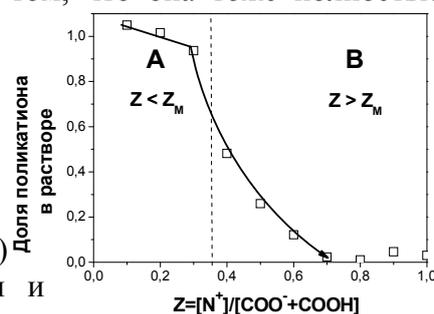


Рис 1. Кривая турбидиметрического титрования водного раствора (ПАК)₈ водным раствором П4ВП*EtBr: (А) гомогенная система, (В) гетерогенная система; 0.1 M NaCl, $\text{pH} = 7$ (0.01 M TRIS/TRIS·HCl), $[(\text{ПАК})_8] = 0.002$ осново-моль/л.

При содержании катионного полиэлектролита в смесях (ПАК)₈ и П4ВП*EtBr, превышающем Z_M ($Z > Z_M$), такие смеси становятся гетерогенными (В). При $Z \approx 0.7$ система претерпевает макроскопическое фазовое разделение. Результаты анализа содержания П4ВП*EtBr в разбавленной фазе для гетерогенных смесей (ПАК)₈ и П4ВП*EtBr приведены на Рис. 2. Видно, что при $Z > Z_M$ доля катионного полиэлектролита в супернатанте закономерно уменьшается с увеличением состава смеси Z и при $Z = 0.7 \div 0.8$ весь П4ВП*EtBr находится в осадке. Анализ содержания (ПАК)₈ в супернатанте свидетельствует о том, что она тоже полностью включена в нерастворимый ИПЭК..

Рис 2. Зависимость доли поликатиона в растворе от состава смеси Z для смеси (ПАК)₈ с П4ВП*EtBr; 0.1 M NaCl, $\text{pH} = 7$ (0.01 M TRIS/TRIS·HCl), $[(\text{ПАК})_8] = 0.002$ осново-моль/л.



Таким образом, образующиеся в области (В) нерастворимые ИПЭК являются нестехиометричными и включают в себя избыток ионогенных групп полиэлектролита нелинейного строения.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 06-03-32696а).

Визуализация деформаций полимерных пленок методом атомно-силовой микроскопии**Багров Д.В., Яминский И.В., Ярышева Л.М., Волинский А.Л.***Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,
Физический факультет, кафедра физики полимеров и кристаллов, Москва, Россия
E-mail: bagrov@polly.phys.msu.ru*

Изучение деформационных свойств полимерных материалов является важной практической задачей. Особый интерес представляют такие методы исследования деформаций, которые позволяют проводить измерения непосредственно в процессе, а не после деформации. В данной работе описаны установка и методика для визуализации изменений структуры поверхности полимерных пленок в реальном времени при их одноосной вытяжке с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Идея методики состоит в том, что с помощью АСМ измеряются профили поверхности свободного и нагруженного образцов, и затем, исходя из сравнения полученных изображений, описывается деформация образца на микро- и наноуровне. Результатом каждого эксперимента является серия изображений малой (размером ~10 мкм) области поверхности образца, полученных при различных напряжениях.

С помощью указанной методики были исследованы пленки двуосно-ориентированного полипропилена (ПП) и неориентированного пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ). Выбранные материалы при комнатной температуре деформируются без образования шейки, однако механизмы их деформации различны. Также были исследованы пленки ПП и ПВХ с тонкими металлическими покрытиями. Они относятся к системам типа “жесткое покрытие на податливом основании”, их одноосная вытяжка сопровождается процессами фрагментации покрытия и образования регулярного микрорельефа [1].

С помощью АСМ по изменению расстояний между хорошо заметными дефектами поверхности, были вычислены локальные деформации и коэффициенты Пуассона. Были получены значения $\nu_{ПП}=0,34\pm 0,13$ $\nu_{ПВХ}=0,47\pm 0,07$, которые согласуются с типичными значениями, характерными для полимеров.

Были исследованы зависимости параметров шероховатости поверхности от степени вытяжки пленки. Было показано, что для исследованных образцов ПП и ПВХ шероховатость незначительно убывает на начальных этапах вытяжки, а затем начинает возрастать. В случае ПП рост шероховатости объясняется формированием полос сброса, а в случае ПВХ – распадом крупных дефектов на более мелкие. В то же время, при деформации пленок с жесткими покрытиями шероховатость их поверхности монотонно растет по мере вытяжки. Рост параметров шероховатости указывает на усложнение структуры поверхности, неоднородность распределения деформации и возникновение трещин.

В работе продемонстрирована эффективность использования метода АСМ для изучения образования регулярного микрорельефа и фрагментации покрытия при деформации систем “жесткое покрытие на податливом основании”. Для ПВХ с золотым покрытием показано, что регулярный микрорельеф имеет форму, близкую к синусоидальной, и его период линейно зависит от боковой контракции подложки. Для ПП с алюминиевым покрытием выдвинуто предположение о возникновении трещин покрытия вдоль полос сброса в подложке.

[1] Волинский А.Л., Бакеев Н.Ф. *Структурная самоорганизация аморфных полимеров* – М.: Физматлит, 2005, 230 с

Строение комплексов, образуемых макромолекулами арабиногалактана и 5-аминосалициловой кислотой.

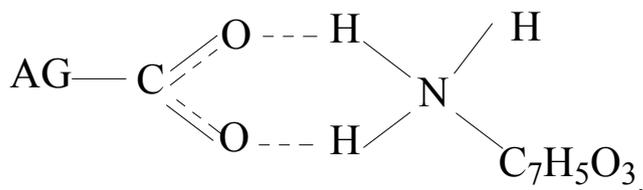
Бадыкова Лилия Абдулхаевна, Мударисова Роза Ханифовна

Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа, Россия

E-mail: badykova@mail.ru

Было изучено взаимодействие арабиногалактана (АГ) и его окисленных фракций – высокомолекулярной и низкомолекулярной с 5-аминосалициловой кислотой (5-АСК). Комплексообразование проследили с помощью ЯМР спектроскопии. Величины химических сдвигов протонов, находящихся в *орто*-положении к аминогруппе 5-АСК, в спектрах ^1H ЯМР, а также величины химических сдвигов соответствующих углеродных атомов в спектрах ^{13}C ЯМР данных комплексных соединений свидетельствуют о том, что взаимодействие АГ и его окисленных фракций протекает с участием аминогруппы 5-АСК и карбоксильной группы АГ.

Методом РМЗ был исследован процесс взаимодействия АГ и его окисленных фракций с 5-АСК. При оптимизации геометрического строения комплексов был получен шестичленный цикл. Согласно расчетам, наиболее стабильной является следующая структура:



где AG-COO^- - арабиногалактан или его окисленные фракции,
 $^+\text{NH}_3 - \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3 - 5\text{-АСК}$.

Каждая из образующихся связей $\text{O}\cdots\text{H}$ намного прочнее классической водородной связи, но слабее, чем полярная ковалентная связь ($\Delta E=14.49$ ккал/моль).

Таким образом, анализ спектральных данных и результаты квантово-химических расчетов подтверждают образование комплексов посредством взаимодействия карбоксильных групп полимерных матриц с электроположительными центрами лекарственных веществ. При комплексообразовании АГ и его окисленных фракций с лекарственными соединениями могут происходить следующие процессы: во-первых, взаимодействие аминогруппы кислоты и карбоксильной группы полимерной матрицы с образованием циклической структуры; во-вторых, возникновение водородной связи с участием гидроксильных, карбоксильных и гликозидных групп молекул биополимера и лекарственного соединения. Водородная связь дополнительно стабилизирует образующиеся комплексы.

Экспериментально найденные значения констант устойчивости комплексов поли- и олигосахаридов с 5-АСК могут свидетельствовать о прочной связи карбоксильных групп полимера с аминогруппой 5-АСК.

Изучение микрофазового расслоения в системе поли(стирол-третбутилакрилат)

Банко В. В., Калугин Д.И.

*Химический ф-т, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия*

Большой интерес представляют процессы самоорганизации в материалах. Примером является микрофазовое разделение в пленках блок-сополимеров. С появлением метода псевдоживой радикальной полимеризации стало возможно получать новые типы сополимеров. Цель данной работы – изучить микрофазовое расслоение в пленках сополимеров, полученных по методу псевдоживой радикальной сополимеризации.

Сначала были определены оптимальные параметры сополимеризации: состав раствора и мономерной смеси, время. Синтез градиентных и блок-сополимеров проводили по методу псевдоживой радикальной сополимеризации, с использованием нитроксила ТЕМПО. Кинетику исследовали на изотермическом микрокалориметре. Выделение продуктов проводили методом лиофильного высушивания из бензола в вакууме. Было получено три типа сополимеров: статистические, градиентные и блок-сополимеры. Статистические сополимеры планировалось рассматривать как системы, не образующие микрофазового разделения. Содержание стирола в полученных образцах варьируется от 15 до 50%.

Изучение микрофазового расслоения в пленках полученных сополимеров проводили с использованием метода атомно-силовой микроскопии (АСМ). Пленки получали из раствора в хлороформе прямой адсорбцией на свежем сколе слюды в парах растворителя (медленное испарение) и на воздухе (быстрое испарение). Образцы подвергали отжигу в течение 2 часов при 110 °С.

В пленках блок-сополимеров происходит микрофазовое разделение. Например, для образца, содержащего 16% стирола, наблюдали сферические домены полистирола диаметром ~70 нм в матрице политретбутилакрилата. Для градиентных сополимеров в зависимости от концентрации сополимера в растворе получен ряд метастабильных структур. После отжига микрофазовое расслоение в градиентных сополимерах полностью исчезает. Как и предполагалось в пленках статистических сополимеров фазовое расслоение отсутствует.

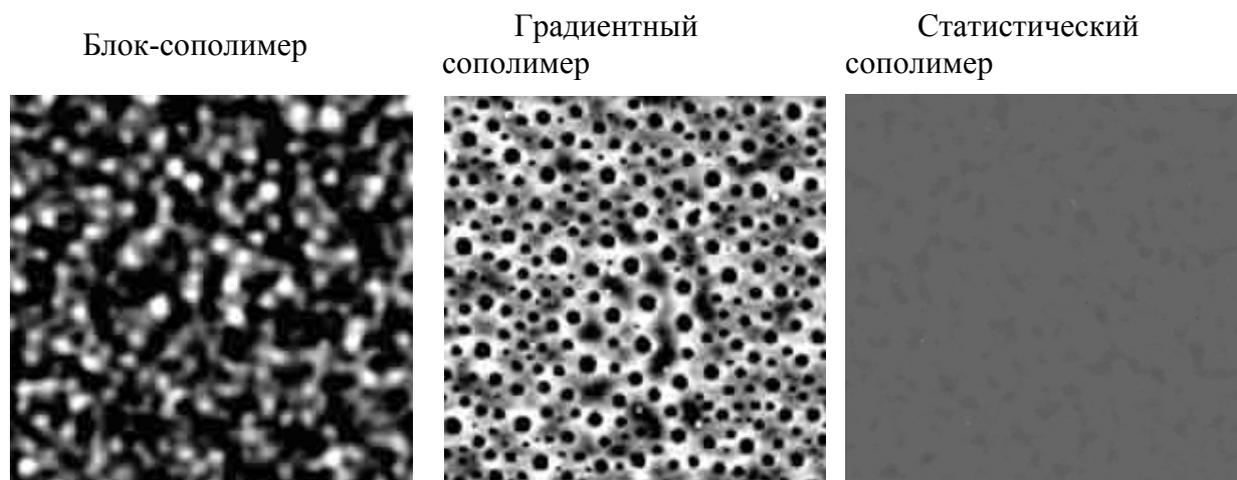


Рис 1. Пример АСМ изображений полученных образцов

Высокогидрофильные поливинилпирролидон-содержащие мембраны с повышенными антитромбогенными свойствами**Баран Наталия Мироновна, Мельник Юрий Ярославич**

Национальный университет „Львовская политехника”, Львов, Украина

E-mail: suberlak@polynet.lviv.ua

Перспективными для изготовления мембран медицинского назначения представляются гидрогели на основе сетчатых сополимеров гидроксипропилметакрилатов (ГМА) с поливинилпирролидоном (ПВП) [1]. Наличие в составе таких сополимеров ионогенных групп ПВП предусматривает расширение биохимических и сорбционных характеристик и возможность получения на их основе мембран с дополнительными функциями.

Синтезированные высокогидрофильные мембраны на основе сополимеров ГМА-ПВП отличаются, в основном, повышенной эластичностью, что создает дополнительные предпосылки успешного сосуществования с биологическими тканями за счет физического состояния. Вместе с тем они отличаются невысокой прочностью, которая резко ограничивает их применение.

Исследованиями установлено, что мембраны с высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами получают формированием из растворов на основе смесей алифатических полиамидов и ПВП [2]. Подтверждена возможность направленного регулирования сорбционной способности и диализной проницаемости ПВП-содержащих полиамидных мембран путем подбора композиционного состава и условий их формирования. Установлено, что прочность мембран на основе ПА-ПВП определяется составом исходной композиции, а также составом формовочного раствора и на порядок превышает прочность гидрогелевых мембран.

Исследованиями подтверждена возможность существенного повышения антитромбогенных свойств синтезированных высокогидрофильных мембран путем иммобилизации на их поверхности гепарина. Повышенное содержание гепарина на ПВП-содержащих мембранах, по нашему мнению, определяется образованием ионных связей между макромолекулами гепарина и ПВП. Образованный в результате комплекс ПВП-гепарин характеризуется высокой стойкостью, поэтому при выдерживании мембран в растворах с разным *pH* на протяжении 24 ч гепарин практически не выделяется. Высокую тромборезистентность синтезированных высокогидрофильных ПВП-содержащих мембран при контакте с кровью подтверждено предыдущими клиническими исследованиями. Установлено, что гепаринизация не снижает транспортно-диффузных характеристик мембран, которые являются значительно высшими, чем у мембран на основе гомополимеров из класса полиамидов.

Таким образом, проведенными исследованиями выявленная возможность формирования высокогидрофильных ПВП-содержащих мембран на основе ГМА-ПВП и ПА-ПВП, способных иммобилизовать на поверхности гепарин, с широким спектром селективно-диффузных и прочностных характеристик. Установлено, что адсорбированный поверхностью ПВП-содержащих мембран гепарин стойкий к действию физрастворов на протяжении продолжительного времени, что предусматривает стабильные антитромбогенные свойства, что вместе с высокой проницаемостью и разделительной способностью предусматривают их эффективное использование в медицине, в частности в процессах гемодиализа и концентрирования биологических соединений.

1. Suberlyak O., Melnyk J., Baran N. High-hydrophilic membranes for dialysis and hemodialysis // Engineering of Biomaterials. – № 63-64, vol. X. – 2007. – P. 18-19.
2. Суберляк О. В., Мельник Ю. Я., Баран Н. М. Модифіковані полівінілпіролідом поліамідні мембрани // Наук. зап. НаУКМА “Хімічні науки і технології”. – Т. 55. – 2006. – С. 19-23.

Использование системы бис(трифенилфосфин)никель дибромид –цинк для введения полифениленового фрагмента в цепь ПММА¹**Баранов Дмитрий Владимирович²***Химический факультет, Нижегородский государственный университет
им. Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород, Россия.**E-mail: zzzdmitriyzzz@rambler.ru*

Известно, что каталитическая иницирующая система бис(трифенилфосфин)никель дибромид – цинк - йодбензол иницирует полимеризацию метилметакрилата, притом концевыми группами макромолекул являются ароматические кольца от инициатора [1]. В связи с этим нами проведена полимеризация метилметакрилата, применяя систему бис(трифенилфосфин)никель дибромид - цинк при использовании макроинициатора на основе полифенилена, концевыми группами которого являются атомы брома с целью получения флуоресцентных блок-сополимеров с чередованием жесткоцепных фрагментов и гибкоцепных полимерных клубков (гибкий-жесткий и гибкий-жесткий-гибкий)[2]. Сфера возможного применения таких материалов очень широка: оптоэлектронные устройства, нанотехнологии, армирующие покрытия.

Предварительно синтезированный макроинициатор представляет собой полифенилен, полученный на основе п-дибромбензола в присутствии $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0,1 экв.), трифенилфосфина (0,2 экв.), бипиридила (0,1 экв.), цинковой пыли (2,3 экв) в ТГФ при температуре 65°C за 1,5 часа. Последующее прибавление ММА к реакционной смеси приводит к синтезу блок-сополимеров при температуре 85°C за 8 часов. Получены сополимеры типа жесткий-гибкий и гибкий-жесткий-гибкий, на основе флуоресцирующего олигофенилена и полиметилметакрилата обладают низкой молекулярной массой – около 2000. Выход таких сополимеров равен 28%.

Введение заранее приготовленного макроинициатора в реакционную среду содержащую катализатор и ММА также приводит к синтезу желаемых блок-сополимеров. Три образца полифенилена на основе п-дибромбензола, различающиеся временем его поликонденсации – 1 час, 1,5 часа и 2 часа соответственно, в условиях синтеза, указанных выше, были использованы как макроинициаторы, проявляющие флуоресцентные свойства..

Полимеризация ММА на этих макроинициаторах была проведена в массе при температуре 85°C за 8 часов при введении $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0,0125 экв) и цинковой пыли (0,25 экв). При этом варьировали соотношение макроинициатор : ММА, содержание макроинициатора в исходной смеси не превышало 20% масс. В результате реакции был получен полиметилметакрилат в виде блоков, с выходом 50 – 75%, обладающий флуоресценцией при облучении светом с длиной волны 365 нм. Анализ молекулярно-массовых характеристик полимеров свидетельствует о получении низкомолекулярного ПММА со среднечисленной молекулярной массой 10000 - 30000 и полидисперсностью 1,5 – 3,5.

Литература

- 1.Ильичев И.С.; Валетова Н.Б.; Москалёв М.В.; Гришин Д.Ф. (2008) Никель-катализируемая полимеризация метилметакрилата с использованием $\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}$ // Кинетика и катализ. №49, (принято к печати).
2. Hagberg, E.C.; Goodridge, B.; Ugurlu, O.; Chumbley, S.; Sheares, V. V. (2004) Development of a Versatile Methodologie for the Synthesis of Poly(2,5-benzophenone) Containing Coil-Rod-Coil Triblock Copolymers // Macromolecules, №37, p.3642 -3650.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант №08-03-00100) и Фонда Президента РФ (проект МК – 4197.2007.3).

² Автор выражает признательность доценту., к.х.н. Ильичёву И.С. за помощь в подготовке тезисов.

Тритиокарбонаты как эффективные агенты обратимой передачи цепи для контролируемого синтеза полимеров.

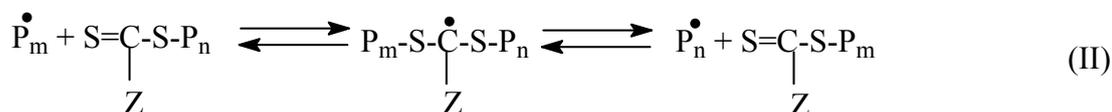
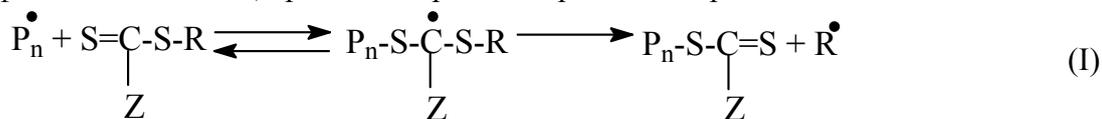
Баскаков Артем, Терпугова Полина Сергеевна

Кафедра высокомолекулярных соединений, химический факультет,

Мгу им. М.в.ломоносова, 119991, москва, ленинские горы

E-mail:black_hobbit@inbox.ru

В последние годы для контролируемого синтеза полимеров активно используется “псевдоживая” радикальная полимеризация по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ). В типичном процессе ОПЦ-полимеризации используют серосодержащие соединения общей формулы $S=C(Z)-SR$, где Z – стабилизирующая группа, R – уходящая группа. Механизм ОПЦ-полимеризации наряду с обычными для радикальной полимеризации элементарными реакциями инициирования и роста цепи содержит специфические для ОПЦ-процесса обратимые реакции передачи цепи.



В настоящей работе в качестве агентов обратимой передачи цепи использованы симметричные тритиокарбонаты $R-S-C(=S)-S-R$ с различными уходящими группами.

Показано, что в присутствии тритиокарбоната с уходящей $PhCH_2$ группой удается получать не только гомополимеры стирола, акрилатов и N-винилпирролидона, но и тройной блок-сополимер на их основе.

Впервые изучены закономерности полимеризации метилметакрилата в присутствии тритиокарбоната с уходящей $(CH_3)_2(COOCH_3)C$ группой. Показано, что данный ОПЦ-агент позволяет эффективно контролировать молекулярную массу образующегося полимера. Разработана методика количественного превращения тритиокарбонатной группы в меркапто-группу.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ-NWO (код проекта 047.011.2005.009).

Кислотно-основные свойства лигнинов лекарственных растений

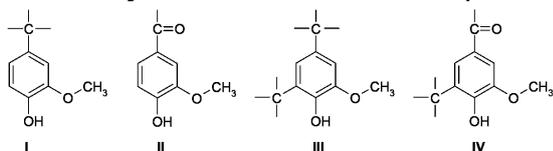
Белый Владимир Александрович

Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, Сыктывкар, Россия
E-mail: skeyling@yandex.ru

Нативные лигнины, в силу выраженных ценных свойств [1] являются перспективным материалом для химической промышленности, фармацевтики и косметологии, но пока не нашли широкого применения в различных областях народного хозяйства. По сей день остается актуальным поиск взаимосвязей между химической структурой и свойствами такого малоизученного объекта исследования как лигнин. В данной работе были показаны особенности химической структуры лигнинов недревесных растений: родиолы розовой (*Rhodiola rosea* L.) и серпухи венценосной (*Serratula coronata* L.).

Препараты малоизмененных лигнинов были выделены диоксановым методом. По данным элементного и функционального анализа определено для ДЛР: С=56,2%; Н=4,9%; О=38,4%; ОН_{фен} = 5,8%; ОН_{СООН} = 2,2%; для ДЛС: С=59,0%; Н=6,3%; О=33,1%; ОН_{фен} = 3,1%; ОН_{СООН} = 2,3%. Мерой количественной оценки кислотно-основных свойств лигнина является величина рK_a его структурных фрагментов. В данной работе был использован спектрофотометрический метод определения рK_a [2]. В качестве среднего значения рK_a принималась величина рН в точке полунейтрализации на кривой титрования, построенной в координатах D – рН (табл.1 числитель – структуры II-IV, знаменатель – I-III).

Рисунок 1. Основные типы фенольных структур лигнина.

Таблица 1 Значения рK_a фенольных гидроксильных групп, найденные при разной длине волны, и количественная обработка дифференциальных УФ спектров.

Образец лигнина	Длина волны, нм			Количество фенольных гидроксильных групп, % масс.						
	250	300	350	ОН _{I+III}	ОН _{II+IV}	ОН _{I+II+III+IV}	ОН _I	ОН _{II}	ОН _{III}	ОН _{IV}
ДЛР	8,00/10,24	-/10,00	8,00/-	2,70	0,73	3,43	1,79	0,73	0,91	-
ДЛС	9,03/11,80	-/11,20	8,52/-	1,61	0,26	1,87	1,36	0,26	0,25	-

Экспериментально установлено, что в препаратах малоизмененных лигнинов родиолы розовой и серпухи венценосной преобладают несопряженные структуры с высокими значениями констант ионизации. Мономерными соединениями, моделирующими структуры лигнина с соответствующими значениями рK_a, могут являться: пропиованилон (рK_a = 7,95), гваякол (рK_a = 9,93), синаповый альдегид (рK_a = 8,2). Что же касается групп с показателями кислотности выше 11, то однозначного отнесения их к конкретной структуре сделать невозможно. Вероятно, к ним могут относиться структуры с углерод-углеродной связью в пятом положении, либо структуры, экранированные для воздействия титранта за счет проявления электростатических или конформационных факторов в макромолекуле лигнина.

Литература

1. Кочева Л.С., Борисенков М.Ф., Карманов А.П., Мишуков В.П., Спирихин Л.В., Монаков Ю.Б. (2005) Исследование структуры и антиоксидантных свойств лигнинов пшеницы и овса // Журнал прикладной химии. Т. 78. № 8. С. 1367-1374.
2. Боголицин К.Г., Косяков Д.С., Горбова Н.С., Хвиузов С.С. (2007) Дифференцированное определение констант кислотности структурных фрагментов лигнина // Химия растительного сырья. №4. С.45-52.

Кинетические параметры реакции сополимеризации виниловых и аллиловых мономеров в присутствии фуллерена C₆₀

Биглова Ю.Н., Юмагулова Р.Х., Колесов С.В., Монаков Ю.Б.

Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа, Россия

E-mail: bn.yulya@mail.ru

В научной литературе имеются единичные сведения о кинетических закономерностях полимеризационных процессов с участием фуллеренов [1]. В данной работе определены кинетические параметры реакций радикальной сополимеризации хлористого аллила (I), аллилметакрилата (II) и диаллилизифталата (III) с метилметакрилатом (ММА) и стиролом (Ст) при их эквимольном соотношении с участием фуллерена. В состав сополимеров входит ковалентно связанный C₆₀.

В таблице 1 приведены эффективные константы скорости реакции, порядки по инициатору и сумме мономеров, и энергии активации, как в отсутствие, так и в присутствии фуллерена C₆₀.

Табл. 1. Кинетические параметры реакций радикальной сополимеризации хлористого аллила, аллилметакрилата и диаллилизифталата с метилметакрилатом и стиролом, инициированные 2.0×10^{-2} моль/л пероксидом бензоила

сомономер	[C ₆₀]= 2.25×10^{-3} моль/л	k _{эфф} × 10 ³ , л/(моль×с)	W _{пл} ×10 ³ , моль/(л×с)	порядок по		E _{акт} , кДж/моль	
				инициатор у	мономеру		
ММА	I	без C ₆₀	1.49	1.37	0.6	1.0	81.6
		с C ₆₀	0.20	0.13	0.5	1.2	92.8
	II	без C ₆₀	3.88	3.21	0.5	1.1	69.0
		с C ₆₀	0.19	0.31	0.5	0.8	137.0
	III	без C ₆₀	1.17	1.92	0.5	1.0	55.66
		с C ₆₀	0.05	0.09	0.5	1.0	116.19
Ст	I	без C ₆₀	1.82	0.14	0.6	1.1	47.6
		с C ₆₀	0.25	0.20	0.5	1.2	68.4
	II	без C ₆₀	1.38	0.15	0.5	1.0	38.0
		с C ₆₀	0.52	0.73	0.5	1.3	54.3
	III	без C ₆₀	0.39	0.42	0.5	1.1	92.47
		с C ₆₀	0.23	0.18	0.5	1.2	99.80

*Для ПММА: E_{акт} = 70.4 кДж/моль, k_{эфф} = $(0.45 \pm 0.05) \times 10^{-2}$ л/(моль×с)

Для ПС: E_{акт} = 72.5 кДж/моль, k_{эфф} = $(0.49 \pm 0.05) \times 10^{-2}$ л/(моль×с)

Данные свидетельствуют о том, что порядки реакции по инициатору и сумме мономеров практически не изменяются и соответствуют характеристикам радикальных процессов. Тем не менее, в присутствии фуллерена C₆₀ уменьшается эффективная константа скорости на порядок для всех систем и с ММА и со Ст. Особенно существенный рост E_{акт} в случае II закономерен для полифункциональных соединений [2]. Следует отметить незначительное отличие кинетических параметров в отсутствие и в присутствии фуллерена в процессах с участием III.

Литература

1. Makiko S, Mizuki M., Tsuneyuki S. (2000) // J. Polym. Sci. A. V. 38 № 9. P. 2572.
2. Никифорова В.С., Зайцев Ю.С., Зайцева В.В. (1988) // Доклады АН. Т. 300. № 2. С. 400.

Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 07-03-00272-а) и Фонда поддержки ведущих научных школ (грант НШ – 9342.2006.3).

Микрофазное расслоение в расплаве и тонких пленках диблок-сополимеров с жидкокристаллическими боковыми группами

Бодрова Анна Сергеевна, Потемкин Игорь Иванович

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

E-mail: bodrova-as@yandex.ru

В данной работе развита теория микрофазного расслоения в расплаве и тонких пленках диблок-сополимеров с жидкокристаллическими боковыми группами в пределе сильной сегрегации. Мезогенные группы формируют двойной смектический слой, а в результате микрофазного расслоения в системе формируются ламеллярные и цилиндрические структуры с аморфным и жидкокристаллическим ядром, которые могут быть ориентированы параллельно или перпендикулярно подложке. Построены фазовые диаграммы системы в зависимости от композиции вещества для расплава и в зависимости от коэффициентов поверхностного натяжения для тонких пленок. На рис. 1 представлен пример фазовой диаграммы в расплаве в координатах (f , Φ), где f – доля изотропного полимера, Φ – доля жидкокристаллических групп. Круги с крестом внутри соответствуют экспериментальным данным, полученными методом атомно-силовой микроскопии. Исследовался диблок-сополимер поливинилпиридин-полиэтиленоксид с клинообразной мезогенной группой. Нижняя точка отвечает наблюдению сосуществования цилиндрической и ламеллярной фазы, верхняя точка – чисто цилиндрической фазе. Экспериментальные данные полностью подтверждают фазовую диаграмму, полученную с помощью теоретических методов.

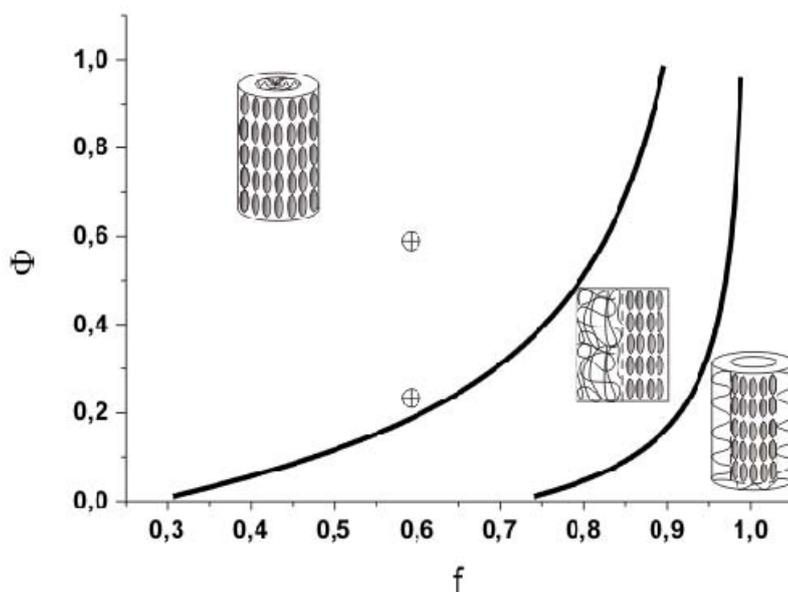


Рис. 1. Фазовая диаграмма расплава диблок-сополимера с жидкокристаллическими боковыми группами.

Нами также изучено влияние длины мезогенных групп и величины коэффициентов поверхностного натяжения на поведение системы. По сравнению с обычным диблок-сополимером существенно увеличивается область стабильности цилиндрической фазы с жидкокристаллическим ядром. В тонких пленках обнаружен переход между параллельно и перпендикулярно ориентированными микроструктурами при изменении величины коэффициентов поверхностного натяжения и композиции диблок-сополимера. Результаты, полученные в данной теоретической работе могут быть использованы в нанотехнологии.

Полимеризация анилина в присутствии полисульфоновых кислот***Боева Ж.А.****Московский государственный университет, Химический факультет, Москва, Россия
jbojeva@gmail.com*

Проведено систематическое исследование особенностей матричной полимеризации анилина в присутствии полианионов ПАМПС и ПССNa (или ПССК). Показано, что в присутствии матрицы образуются водорастворимые интерполиэлектролитные комплексы (ИПЭК), в которых частицы полианилина находятся в форме эмеральдиновой соли. Полианилин, включенный в водорастворимый ИПЭК при взаимодействии с окислителем и восстановителем, а также со щелочью и кислотой, претерпевает обратимые переходы: соль эмеральдина – пернигранилин – соль эмеральдина и соль эмеральдина – эмеральдиновое основание – соль эмеральдина, соответственно. Присутствие низкомолекулярной соли приводит к выделению частиц ИПЭК в нерастворимую фазу. Комплексы на основе полианилина и полианионов стабилизированы не только ионными (солевыми) связями, но и дисперсионными взаимодействиями. Проводимость частиц ИПЭК составляет $3 \cdot 10^{-2}$ См/см для ПАНИ:ПАМПС и $7 \cdot 10^{-2}$ См/см для ПАНИ:ПСС. Установлено строение ИПЭК, образующихся при матричной полимеризации анилина в присутствии полианионов и предложена схема реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 05-03-33156

Бискатехолатные комплексы олова(IV) различного состава в радикальной полимеризации стирола**Ваганова Л. Б., Колякина Е. В.***Научно-исследовательский институт химии ННГУ им. Н.И.Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия, E-mail: kelena@ichem.unn.ru*

Среди методов управления ростом цепи в условиях радикального инициирования особое место занимают подходы, связанные с использованием металлоорганических соединений. Широкие возможности для осуществления полимеризационных процессов по «псевдоживому» механизму обусловлены, преимущественно, природой металла в комплексе. Металлокомплексы, в которых атом металла способен обратимо изменять степень окисления, позволяют получать полимеры с определенными молекулярными массами (ММ), узким молекулярно-массовым распределением (ММР), а также градиентные, привитые и блок-сополимеры [1]. Контролировать ход процесса полимеризации и изменять реакционную способность растущих радикалов способны также и комплексы непереходных металлов, но эта область их применения до сих пор остается малоизученной.

В данной работе изучена регулирующая способность бискатехолатных комплексов олова(IV) при полимеризации стирола (Ст), инициированной динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК). В качестве объектов исследования были выбраны бис-(3,6-ди-трет-бутилкатехолато)-олова(IV) дитетрагидрофуранат ($\text{Cat}_2\text{Sn}^*2\text{TGF}$) и бис-(3,6-ди-трет-бутил-4-метоксикатехолато)-олова(IV) дитетрагидрофуранат ($(\text{MeOCat})_2\text{Sn}^*2\text{TGF}$). Интерес к подобным комплексам обусловлен их уникальной способностью к акцептированию радикалов за счет наличия катехолатного лиганда с образованием стабильных *o*-семихинолятных производных и их дальнейшему элиминированию [2].

Установлено, что указанные бискатехолатные комплексы олова способны изменять кинетические параметры радикальной полимеризации Ст. В присутствии $\text{Cat}_2\text{Sn}^*2\text{TGF}$ и $(\text{MeOCat})_2\text{Sn}^*2\text{TGF}$ в концентрациях, соизмеримых с концентрацией ДАК, снижаются общая скорость процессов полимеризации Ст, его предельная степень превращения и ММ в интервале температур 70-90°C. При этом зависимости ММ полимеров от конверсии носят линейный характер, а коэффициенты полидисперсности полиСт незначительно понижаются по сравнению с коэффициентами полидисперсности образцов полиСт, синтезированных без добавок металлокомплексов.

В то же время $(\text{MeOCat})_2\text{Sn}^*2\text{TGF}$ обладает большей ингибирующей способностью, чем $\text{Cat}_2\text{Sn}^*2\text{TGF}$. Так предельная конверсия Ст в присутствии $(\text{MeOCat})_2\text{Sn}^*2\text{TGF}$ при 70°C не превышает 40%, тогда как для $\text{Cat}_2\text{Sn}^*2\text{TGF}$ эта величина составляет ~ 60%, при 90°C они равны соответственно 70 и 80%. ММ образцов полиСт, синтезируемого с участием $(\text{MeOCat})_2\text{Sn}^*2\text{TGF}$, выше, чем с участием $\text{Cat}_2\text{Sn}^*2\text{TGF}$, на протяжении всего процесса полимеризации.

Такие различия, вероятно, обусловлены особенностями механизма акцептирования и элиминирования радикалов бискатехолатными комплексами. В частности, способностью $(\text{MeOCat})_2\text{Sn}^*2\text{TGF}$ образовывать более стабильные как моно-, так бис-*o*-семихиноновые производные, что позволяет осуществлять регулируемый процесс полимеризации Ст в широком интервале температур.

Литература

1. Braunecker W.A., Matyjaszewski K. (2007) Controlled / living radical polymerization features, developments, and perspectives // *Progress in Polymer Science*, V.32, №1, p.93-146.
2. Разуваев, Г.А. и др. (1984) О механизме гомолиза связи М-С в элементоорганических *o*-семихинонах IVБ группы // *Известия АН СССР, Серия химическая*, №9, с.2098-2105.

Образование гидроксипатита в пористых и набухающих полимерных матрицах.

Варганова Александра Анатольевна

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

alexandra_yarganova@hotmail.ru

Переход стеклообразных и кристаллических полимеров в высокодисперсное ориентированное состояние при одноосном деформировании в адсорбционно-активных средах, называемый крейзингом, достаточно изучен. В процессе крейзинга в полимере формируется система взаимопроникающих пор нанометрического уровня, стенки которых соединены полимерными фибриллами. Нанопоры можно использовать в качестве нанореакторов для проведения различных химических реакций (обмена, восстановления и др), сохраняя высокий уровень дисперсности вводимого компонента.

Было проведено систематическое исследование влияния параметров пористой структуры полимерных матриц на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), полученных по методу делокализованного крейзинга, на процессы кристаллизации гидроксипатита (ГА). Методом ТГА выбраны оптимальные условия для образования ГА. После температурного отжига при 700°C рентгеноструктурным анализом и электронномикроскопически было показано, что образующийся в порах ГА по составу близок к составу костной ткани. Однако для практического использования реконструкции костной ткани требуется биосовместимые и биоразлагаемые матрицы.

В настоящей работе были использованы пленки из сополимера поливинилового спирта с хитозаном (ПВС-ХТЗ) и модельных смесевых композиций. Для этого были подробно изучены физико-химические и структурно-механические характеристики привитого сополимера ПВС – ХТЗ и смесевых композиций. Получен ГА в пленках привитого сополимера ПВС – ХТЗ.

Теория фазового расслоения диблок-сополимеров с заряженным блоком в селективном растворителе***Венёв Сергей Валериевич****Московский государственный университет им. Ломоносова, Физический факультет,
Москва, Россия**E-mail: sergpolly@gmail.com; wenew@polly.phys.msu.ru;***Введение**

В данной работе рассматривается поведение диблок-сополимеров в селективном растворителе. Как известно, часто в таких системах можно наблюдать явление агрегации, результатом агрегации может быть образование мицелл различного вида, визикул, а так же смеси различных структур. Все эти структуры вызывают огромный практический интерес, т.к. они могут очень удачно применяться в косметике, адресной доставке лекарств, электронике, контроле загрязнения окружающей среды и т.д. Для успешного практического применения таких систем необходимо научиться контролировать процесс самоорганизации и предсказывать поведение системы при изменении тех или иных параметров.

На данный момент основные фундаментальные причины явления самоорганизации блок-сополимеров выяснены и детально изучены, в особенности теоретически. Однако при дальнейшем рассмотрении, всего многообразия таких систем, как растворы диблок-сополимеров, возникают новые вопросы. Так например при рассмотрении диблок-сополимеров с заряженным блоком были детально изучены сферические агрегаты и их возможные режимы поведения, так же была изучена возможность управления самоорганизацией при помощи изменения параметров растворителя, в частности рН (т.к. это заряженная система), однако детального изучения самоорганизации диблок-сополимеров с заряженным блоком в растворителе с учетом возможного сосуществования различных фаз ранее не проводилось.

Результаты

В данной работе была развита среднеполевая теория мицеллообразования и микрофазного расслоения в растворах диблок-сополимеров с заряженным блоком в селективном растворителе. В разработанной теории используется приближение сильной сегрегации.

В рамках разработанной теории нами учитывалось распределение контрионов между мицеллярной короной и внешним растворителем исходя из условия термодинамического равновесия. Как следствие, нами было получено, что доля контрионов в короне всегда меньше единицы, и происходит нарушение электронейтральности как в области самой короны, так и области внешнего растворителя. Что указывает на необходимость учета электростатической энергии взаимодействия между указанными заряженными областями.

Было изучено фазовое поведение раствора агрегирующих диблок-сополимеров с учетом возможности сосуществования различных фаз (фазовое расслоение). Были рассмотрены сферические и цилиндрические мицеллы, а также плоские слои - ламелли.

Были построены различные типы фазовых диаграмм, сочетающие в себе области стабильности сферических мицелл (малые концентрации полимера), а также цилиндрических мицелл и ламелей (большие концентрации).

В отличие от нейтральных или полиэлектролитных мицелл в осмотическом режиме, изменение формы мицелл (фазовые переходы) может происходить изменением концентрации полимера, а не только путем варьирования композиции сополимера.

Необычная радикальная полимеризация под действием аммин-триизобутилборана.**Буданов Дмитрий Владимирович, Вишневецкий Дмитрий Викторович***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: rickashet@yandex.ru*

Недавно в лаборатории карбоциклических соединений Института органической химии РАН, были получены новые соединения - аммиачные комплексы триалкилборанов. Оказалось, что они способны инициировать полимеризацию метилметакрилата, причем реакция протекает уже при комнатной температуре с высоким выходом. Полимеризация осуществляется путём впрыскивания аммиачного комплекса в мономер на воздухе (эта стадия необходима для образования инициирующих радикалов), при последующем вакуумировании системы. Настоящая работа посвящена исследованию необычного механизма данного процесса.

Методом ЭПР с использованием спиновых ловушек - 2-метил-2-нитрозопропана и фенил-трет-бутилнитрона исследованы реакции, протекающие при введении аммиачного комплекса триизобутилборана в растворы мономеров: метилметакрилата и винилацетата на воздухе.

Определена скорость зарождения радикалов и установлена их природа. Показано, что кислород является не столько ингибитором, сколько соинициатором процесса. Неожиданным оказался тот факт, что скорость наработки первичных радикалов, зарегистрированных в присутствии спиновой ловушки, оказалась примерно в 200 раз меньше, чем скорость образования макромолекул, т.е. один первичный радикал способен зародить 200 цепей.

Предложен следующий механизм протекания данного процесса. После впрыскивания аммин-триизобутилборана в реакционную смесь интенсивно протекает процесс инициирования, при этом образуется «живой» полимер с молекулярной массой $\sim 10^5$. После вакуумирования новых цепей больше не образуется, но ранее образовавшийся полимер реиницирует полимеризацию. Реинициирование происходит однократно, в результате чего получается ПММА с массой $\sim 10^6$. При полимеризации винилацетата реинициирование происходит хуже и молекулярная масса ПВА растёт незначительно.

Образование «живого» полимера подтверждено с помощью реакции блок-сополимеризации. К трет-бутилметакрилату на воздухе впрыскивали аммин-триизобутилборан. Спустя 7 минут реакционную смесь дегазировали и проводили полимеризацию 30 минут при 25°C. Затем непрореагировавший трет-бутилметакрилат откачивали в вакууме и к оставшейся реакционной массе в вакууме приливали винилпирролидон. Полимеризацию проводили 24 часа при комнатной температуре. Конверсия трет-бутилметакрилата и винилпирролидона в реакции составила 50% и 31% соответственно. Состав блок-сополимера политрет-бутилметакрилата и поли-N-винилпирролидона, определённый методами ИК и ЯМР – спектроскопии равен 3:2.

Очистка сточных вод от нефтепродуктов с помощью полимер-коллоидных комплексов

Бу Тхи Тху Хонг

Московский автомобильно-дорожный институт (ГТУ)

Lit@chem.madi.ru

Актуальность темы: В настоящее время для очистки сточных вод от нефтепродуктов, масло- и жиропродуктов используют реагентные методы. Чаще всего реагентами очистки выступают соли алюминия (сульфат алюминия, оксихлориды алюминия, пентагидроксохлорид алюминия (ПГХА)), сверхвысокомолекулярные флокулянты (полиакриламид, КФ-91). В последние годы внимание исследователей привлекли полимер – коллоидные комплексы ПКК типа полимер – ПАВ, полимер – белок, полимер – неорганическая частица. ПКК представляют собой продукты взаимодействия между комплементарными макромолекулами, либо между макромолекулой и коллоидной частицей, имеющей на своей поверхности реакционноспособные группы. ПКК могут солюбилизировать нефтепродукты.

Цель работы: исследование степени очистки от нефтепродуктов с использованием ПКК, представляющими собой комплексы полиэлектролитов (ПЭ) и противоположно заряженных мицеллообразующих поверхностно-активных веществ (ПАВ). В качестве модельной системы исследовали ПЭ - флокулянт катионный КФ-91 (поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфат); а ПАВ - додецилсульфат натрия (ДДСН).

Показано, что после флотации ПКК с солюбилизированными нефтепродуктами степень очистки составляет 90%.

Предложена технологическая схема очистки и повторного использования воды от нефтепродуктов и ПАВ. Схема может быть применена на автомойках для создания замкнутого водооборота.

Влияние производных винилацетата на комплекс свойств поливинилхлорида**Галимов Ленар Рафаэлевич, Архиреев Вячеслав Петрович, Галибеев Сергей Сергеевич***Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия**e-mail: lenarka@ya.ru*

Поливинилхлорид(ПВХ) является одним из самых распространенных полимеров, что обусловлено как невысокой его стоимостью, так и широким спектром возможных областей применения материалов на его основе. Вместе с тем использование исходного ПВХ лимитируется, в первую очередь, высокой температурой стеклования, что обуславливает его низкие эластические свойства. Устранение этого недостатка достигается введением пластификаторов различной природы (фталаты, себацинаты и др.)

Целью данного исследования являлась разработка ПВХ-композиций, пластифицированных ацетатными полимерами, в частности поливинилацетатом (ПВА) и сополимером этилена с винилацетатом (СЭВА) с различным содержанием винилацетатных звеньев. Согласно поставленной цели, были изучены совместимость, а также свойства ПВХ-композиций, пластифицированных стандартным пластификатором «Левопреном»(сополимеров этилена с винилацетатом, с массовой долей винилацетата - 70), а также СЭВА, с содержанием винилацетатных звеньев 30, 21 и 7 мас.% (СЭВА-30, СЭВА-21, СЭВА-7, соответственно) и бисерным ПВА, производства ОАО «Пластполимер».

Изучение разрушающего напряжения и относительного удлинения при растяжении полученных композиций показало, что хорошими физико-механическими свойствами характеризуются лишь ПВХ-композиции, пластифицированные ПВА и СЭВА-70, в то время как использование СЭВА-30, 21 и 7 приводило к формированию, очевидно, несовместимых смесей, причем по мере уменьшения ВА-звеньев ухудшались и свойства получаемых композиций (таблица).

Таблица. Разрушающее напряжение (σ_p), относительное удлинение (ϵ) и оптическая плотность (D) композиций на основе ПВХ и ВА-содержащих полимеров*

Содержание ВА-звеньев в пластификаторе, %	σ_p , МПА	ϵ , %	D, %
100	11,3	195	2,5
70	17,4	220	1,4
30	2,4	90	2,75
21	1,7	75	2,8
7	1,3	50	2,95

*соотношение ПВХ : пластификатор – 50:50 мас.ч.

Плохая совместимость смесей на основе ПВХ и СЭВА, содержащего малое количество ВА-звеньев, обнаружилась и при изучении оптической плотности полученных композиций. При этом необходимо отметить, что наилучшей совокупностью свойств характеризовались композиции на основе ПВХ/СЭВА-70, а при дальнейшем увеличении содержания ВА-звеньев в пластификаторе физико-механические характеристика начинали в значительной мере ухудшаться. Очевидно, что ПВА обладает меньшей термодинамической совместимостью, а, следовательно, и худшей растворимостью в ПВХ, по сравнению с СЭВА-70. В связи с этим планируется повысить совместимость смесей на основе ПВХ и ПВА за счет использования компатибилизаторов различной природы.

Термочувствительность сополимеров *N*-винилкапролактама и модифицированных волокон: «умные» ткани на их основе***Голосова А.А., Махаева Е.Е.***

*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,
Физический факультет, кафедра физики полимеров и кристаллов, Москва, Россия
golosova@polly.phys.msu.ru*

В последнее время возникают идеи модификации ткани термочувствительными полимерами для создания «умного» материала, обладающего терморегулируемой функциональностью. Несмотря на кажущуюся простоту и перспективы создания «умных» тканей с использованием водорастворимых термочувствительных полимеров, надо помнить, что способность таких полимеров претерпевать фазовое превращение клубок - глобула проявляется только в присутствии воды, в связи с чем актуальным является вопрос о возможности конформационного перехода термочувствительных полимеров, привитых на поверхность ткани, не только в водном растворе, но и в атмосфере воздуха при определенной его влажности.

Целью настоящей работы было исследование конформационного перехода клубок - глобула сополимеров на основе *N*-винилкапролактама в водном растворе и при модификации ими поверхности ткани.

Синтезирована серия сополимеров *N*-винилкапролактама и мономеров с различными функциональными звеньями. Полученные сополимеры охарактеризованы с помощью ИК- и ¹H ЯМР- спектроскопии, микроанализа и титрования; методами статического светорассеяния и гель-проникающей хроматографии определены молекулярные массы сополимеров. Посредством высокочувствительной дифференциальной сканирующей калориметрии изучено влияние содержания функциональных звеньев в составе сополимеров, а также введения соли в водный раствор на процесс фазового перехода клубок- глобула.

Выполнена прививка сополимеров на поверхность хлопковой ткани, положительный результат которой подтвержден гравиметрически, микрофотографиями, сделанными с помощью сканирующей электронной микроскопии, элементным анализом поверхности образцов. В результате исследования термочувствительных свойств модифицированной ткани (зависимости набухания ткани в воде и скорости пропускания паров воды от температуры) установлено, что привитые к поверхности ткани сополимеры сохраняют термочувствительные свойства, при этом конформационный переход клубок – глобула возможен не только в воде, но и в атмосфере воздуха. Найдено, что при относительной влажности воздуха 80 % и температуре выше температуры перехода сополимеров проницаемость паров воды через поверхность модифицированного материала увеличивается на 30 % по сравнению с обычной хлопковой тканью.

Влияние пигментов на электретные свойства полиэтилена**Городничева Елена Валерьевна, Галиханов Мансур Флоридович***Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия**E-mail: mgalikhanov@yandex.ru***Введение**

На сегодняшний день большой интерес вызывают «активные» упаковки, способные оказывать влияние на упакованный товар [1]. Показано [2], что одним из видов «активной» упаковки продуктов питания может являться электретная пленка, обладающая электрическим полем [3]. Подобная упаковка позволяет подавлять развитие микроорганизмов и тем самым продлевать срок хранения пищевых продуктов [2]. В то же время, цвет упаковки должен привлекать внимание покупателя, вызывать ассоциации, связанные с товаром и облегчить его опознание. Для крашения полимеров применяют различные пигменты, которые могут повлиять на их электретные характеристики. Целью данной работы явилось изучение электретных свойств полимерных материалов, состоящих из полимера и пигментов.

Методы

В качестве объектов исследования были выбраны полиэтилен высокого давления, фталцианиновый зеленый пигмент и фталцианиновый синий пигмент. Смешение полимера с пигментами осуществлялось на микровальцах при 145 ± 5 °С и времени смешения 3 мин. Приготовление пленок толщиной 150 мкм осуществлялось на гидравлическом прессе ПГ-60. Электретирование композиционных полимерных пленок осуществляли в коронном разряде в течение 30 сек. Расстояние между пленками и коронирующим электродом составляло 20 мм, напряжение поля – 35 кВ. Перед этим пленки выдерживались 10 минут при 95 °С. Измерение электретной разности потенциалов $U_{ЭРП}$ проводили методом вибрирующего электрода.

Результаты

В ходе работы выяснилось, что наполнение полиэтилена пигментами повышает величину $U_{ЭРП}$ (табл. 1). Подобная картина уже наблюдалась ранее при изучении влияния наполнителя на электретные свойства полимеров [4]. При наполнении полимеров возникают структурные элементы, способные служить ловушками носителей зарядов: граница раздела фаз, разрыхленный адсорбционный слой полимера вблизи поверхности наполнителя. Это и обуславливает наблюдаемое повышение $U_{ЭРП}$ полиэтилена при наполнении пигментами.

Табл. 1. Электретная разность потенциалов полиэтилена и его композиций с пигментами на 7 сутки хранения.

Композиция	$U_{ЭРП}$, кВ	Композиция	$U_{ЭРП}$, кВ
ПЭВД	0,10	ПЭВД + 1 % зеленого пигмента	0,20
ПЭВД + 2 % синего пигмента	0,34	ПЭВД + 2 % зеленого пигмента	0,25
ПЭВД + 4 % синего пигмента	0,37	ПЭВД + 4 % зеленого пигмента	0,32

Таким образом, придание цвета электретной упаковке может способствовать усилению ее «активности». Однако разработанные материалы могут быть рекомендованы для создания упаковки только после исследования их миграционной устойчивости.

Литература

1. Власова Г.М., Сыцко В.Е. // Изв. вузов. Пищ. технол. 2004. № 1. С. 110-112.
2. Галиханов М.Ф., Борисова А.Н. и др. // Изв. вузов. Пищ. технол. 2005. № 2-3. С. 71-73.
3. Лушейкин Г.А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1984.
4. Zhang H., Yang Q. et al. // Proc. of 9th Int. Symp. on Electrets. Shanghai, 1996. P. 323-326.

Контролируемая радикальная полимеризация N-винилсукцинимида в присутствии бензилдитиобензоата как агента обратимой передачи цепи

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

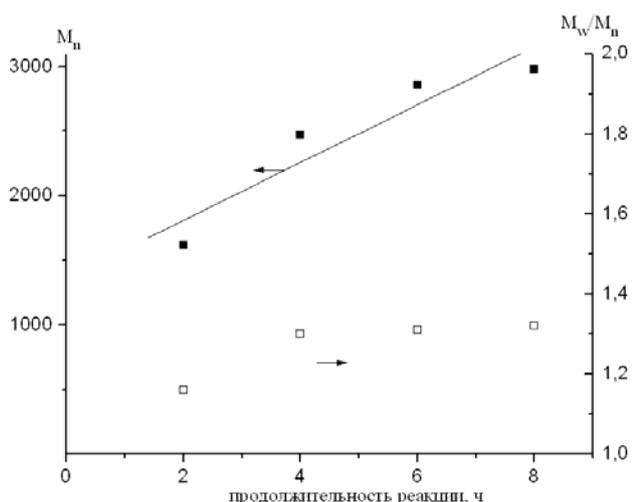
¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
rjeka@yahoo.fr

Гомо- и сополимеры N-винилсукцинимида (ВСИ) вызывают интерес как материалы медико-биологического назначения: в результате легко осуществимого раскрытия сукцинимидного цикла получают (со)полимеры N-виниламидоэтантарной кислоты, способные к связыванию различных низкомолекулярных веществ. При их синтезе возникают следующие трудности: 1) склонность к передачи цепи на полимер за счет подвижных метиленовых протонов цикла, приводящая к образованию сначала разветвленных, а на высоких конверсиях – сшитых, нерастворимых полимеров; при этом реакция характеризуется высоким экзотермическим эффектом и автоускорением; 2) как правило, большая разница в относительных активностях ВСИ и сомономера, приводящая к получению сополимеров с высокой композиционной неоднородностью.

Применение для синтеза (со)полимеров ВСИ контролируемой радикальной полимеризации по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ) способно решить обе проблемы. При вероятности передачи цепи на агент ОПЦ, значительно превышающей вероятность передачи на сукцинимидный цикл, сводится к минимуму возможность получения разветвленных и полностью исключается образование сшитых продуктов. Кроме того, удается подавить гель-эффект. В случае синтеза сополимеров, композиционная неоднородность заключается в пределах отдельных макромолекул, поскольку протекание полимеризации по механизму ОПЦ приводит к получению градиентных сополимеров.

Кинетические исследования были проведены при 60°C при постоянной концентрации инициатора – ДАК (10^{-2} моль/л) и различных концентрациях ОПЦ-агента – бензилдитиобензоата (БТБ, 10^{-3} – 10^{-1} моль/л) в 50%-ном растворе в ДМСО. Введение БТБ снижает начальную скорость полимеризации и приводит к уменьшению гель-



эффекта, при концентрации выше $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л процесс ингибируется. ММ-характеристики полимеров изучали при 80°C при $[БТБ]=3 \cdot 10^{-2}$ моль/л. При повышении температуры скорость процесса возрастала, и образовывался растворимый полимер, молекулярная масса которого увеличивалась с ходом реакции. Коэффициент полидисперсности слабо возрастал в ходе процесса, но оставался достаточно низким. Таким образом, полимеризация ВСИ в выбранных условиях протекала по псевдоживому механизму. Следовательно, в изученной системе имеются широкие

возможности для целенаправленного регулирования радикальную полимеризацию ВСИ.

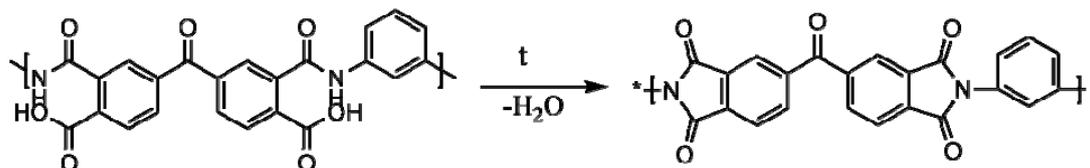
Физико-механические и транспортные свойства полимерных композитов на основе графитовой фольги*Гриневич Ю.В., Яблокова М.Ю., Алентьев А.А.**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия**E-mail: grinevichyu@gmail.com*

Графитовая фольга обладает рядом уникальных свойств, таких как термостойкость, пористость, развитая поверхность, совместимость с различными полимерными матрицами. Композиты на ее основе могут быть интересным материалом для газоразделительных мембран, а также в качестве подложки для композиционных мембран.

Выбор полимера для создания композита требует анализа дальнейшего использования такого композиционного материала. Известно, что ряд полиимидов обладает высокой селективностью газоразделения, что делает полимерные композиты на основе графитовой фольги и полиимида перспективным газоразделительным материалом для плоских мембран.

В настоящей работе представлены способы получения полимерных композитов на основе графитовой фольги и ряда полиимидов в качестве связующего.

Для получения термостойкого полиимидного композита на основе графитовой фольги использовали раствор полиамидокислоты в диметилформамиде. При термоциклизации полиамидокислоты происходило образование на поверхности пор графитовой фольги пленки термостойкого полиимида, например приведенной ниже структуры.



При изучении транспортных свойств плоских мембран на основе полиимида, химическая структура которого приведена на схеме, получены рекордные значения селективности при разделении водородсодержащих смесей.

Проведено изучение газоразделительных свойств полученного композита на основе графитовой фольги и ряда полиимидов. Установлены корреляции между химической структурой полиимидов и транспортными свойствами композита на основе графитовой фольги.

Показано, что композит имеет улучшенные свойства, по сравнению с чистой графитовой фольгой, в частности происходит увеличение удельной поверхности, и повышение прочностных свойств.

Быстрый контролируемый синтез полимеров в присутствии рутенакарборанов и аминов¹**Гришин Иван Дмитриевич**

*Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им.Н.И.Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: grishin_i@ichem.unn.ru*

Контролируемая радикальная полимеризация является чрезвычайно перспективным способом синтеза макромолекул и новых материалов с заранее заданными свойствами, что делает это направление одним из наиболее интенсивно развивающихся в синтетической химии полимеров.

Существенным недостатком, затрудняющим внедрение процессов контролируемого синтеза макромолекул в промышленности, является их невысокая скорость, которая на 1-2 порядка ниже по сравнению с радикальной полимеризацией в присутствии классических иницирующих систем.

В данной работе нами предложено использовать каталитические системы на основе карборановых комплексов рутения и аминов для осуществления контролируемого синтеза полиметилметакрилата в условиях радикального инициирования в режимах, приближенных к промышленным.

Установлено, что введение аминов в полимеризат в количествах, соизмеримых с количеством комплексных соединений рутения, приводит к увеличению скорости полимеризации на 1-2 порядка, что позволяет достичь скоростей, характерных для классических радикальных процессов. Существенным достоинством предложенного подхода является сохранение узкого молекулярно-массового распределения, несмотря на значительное увеличение скорости полимеризации.

Изучено влияние строения рутенакарборанов и природы вводимых аминов на кинетические параметры полимеризации и молекулярно-массовые характеристики синтезированных макромолекул. Показано, что наиболее узкодисперсные полимеры получают при полимеризации метилметакрилата в присутствии трет-бутиламина.

Установлено, что изменение концентрации аминов относительно концентрации рутенакарборанов не оказывает существенного влияния на параметры процесса полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полимеров. Данный факт позволяет предположить, что роль амина сводится к взаимодействию с комплексом рутения в соотношении 1:1, приводящему к образованию истинного катализатора процесса *in situ*.

Таким образом, использование композиции на основе рутенакарборанов в сочетании с аминами в присутствии четыреххлористого углерода позволяет существенно повысить эффективность карборановых комплексов рутения в процессах контролируемого синтеза макромолекул и дает возможность получать полимеры, характеризующиеся относительно низкой полидисперсностью, с исключительно высокими для процессов контролируемой радикальной полимеризации скоростями.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (код проекта 08-03-00100).

Роль матричных эффектов в синтезе новых полимер-неорганических композитов на базе пмма, пэг и поликремневой кислоты**Грушина Варвара Валентиновна**

*Московский автомобильно-дорожный институт (государственный технический университет), кафедра химии, Москва, Россия
varya_79@mail.ru*

Принцип матричных процессов основывается на способности молекул мономера координироваться вдоль матричной полимерной цепи за счет образования водородных, кулоновских и других связей с последующим взаимодействием между собой, в результате чего образуется дочерняя полимерная цепь.

Ранее было показано, что полимеризация кремневой кислоты, получаемой гидролизом тетраацетоксисилана (ТАС) в бензоле в присутствии макромолекул полиэтиленгликоля (ПЭГ) или полиметилметакрилата (ПММА) сопровождается формированием комплексов между полимерной цепью и растущей цепью поликремневой кислоты (ПКК) [1,2]. Полученные композиционные материалы обладали более высокой термической устойчивостью, чем исходные полимеры, кроме того, в случае полимеризации кремневой кислоты, в присутствии ПММА при соотношении ТАС/ПММА менее 1/1 моль/осн.-моль наблюдалось формирование растворимых продуктов, в то время как при взаимодействии ПКК и ПЭГ образующийся композит представлял собою нерастворимый осадок во всем диапазоне соотношений ТАС/ПЭГ. Кроме того, было отмечено, что образующаяся ПКК представляет собой менее сшитую структуру, по сравнению с той, что получается гидролизом ТАС в бензольном растворе в отсутствие полимеров.

В связи с этим особый интерес представляло изучение совместного влияния ПММА и ПЭГ на формирование макромолекулярной цепи поликремневой кислоты.

При механическом смешении комплекса ПЭГ-ПКК и раствора ПММА взаимодействия между ними не было зафиксировано, поэтому изначально получали комплекс ПКК/ПММА в соотношении 1/2 моль/осн.-моль в бензольном растворе путем гидролиза ТАС в присутствии ПММА за счет поступления воды из газовой фазы. В полученный раствор добавляли ПЭГ в соотношении ПММА/ПЭГ равном 1/1 моль/осн.-моль, в результате чего наблюдалось обильное выпадение осадка. Полученную смесь разделяли путем центрифугирования при 2-3 тысячах оборотов в минуту. ТГ анализ осадка показал, что полученный композит обладает повышенным содержанием кремния по сравнению с первоначально изученными системами.

Методом электронной микроскопии было установлено, что в реакционной системе образуются сферические частицы диаметром менее 50 нм, которые коагулируют в более крупные образования размерами, порядка длины световой волны, что обуславливает опалесценцию супернатанта.

Проведенные исследования позволили сделать выводы о совместном влиянии различных полимеров на формирование растущей цепи ПКК.

1. Болячевская К.И., Литманович А.А. Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. №8. С. 1426-1430.
2. Паписов И.М., Грушина В.В., Выгодский Я.С., Сапожников Д.А., Грицкова И.А. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. №3. В печати.

Влияние воды на релаксационные свойства гетерогенных полимерных систем

Гудь Владимир Николаевич¹

Ровенский государственный гуманитарный университет, Ровно, Украина

e-mail: Vovkchik@ukr.net

Закономерности изменения действительной ε' и мнимой ε'' частей диэлектрической проницаемости полимерных систем от частоты действия внешнего электрического поля позволяют исследовать их релаксационные свойства.

Исследовали поливинилхлорид (ПВХ) суспензионной полимеризации марки С – 65 с ММ $1,4 \cdot 10^5$, полученный переосаждением с раствора, а также композиции на его основе, содержащие мелкодисперстный каолин. Образцы получали методом горячего прессования в Т-р режиме при $T > T_c$ и $p = 10$ МПа (где T , T_c - соответственно температуры прессования и стеклования композита, p - давление) в виде пленок толщиной 130-170 мкм и диаметром 25 мм.

Диэлектрические измерения образцов проводили при частотах $10^2 \div 10^5$ Гц с при использовании моста переменного тока Р 5083.

Перед исследованием диэлектрических свойств образцы находились в эксикаторе с силикагелем марки ШСМ до постоянного веса. Измерения диэлектрических свойств образцов проводили в герметичной измерительной ячейке. Для удаления паров воды, при измерениях исходных образцов, также использовали силикагель. Насыщение образцов водой проводили путем их выдерживания в эксикаторе с водой до контролируемого веса. С целью поддержания постоянной влажности насыщенных образцов, при измерении их диэлектрических свойств, в измерительную ячейку помещали сосуд с водой [1].

Для интерпретации экспериментальных данных использована модель Дебая [2]:

$$\varepsilon' - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad \varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2},$$

где: ε_0 , ε_∞ - значения диэлектрической проницаемости образцов соответственно при $\omega = 0$ и $\omega = \infty$, τ - время релаксации.

В результате анализа диэлектрических спектров $\varepsilon' = f(\omega)$ и $\varepsilon'' = f(\omega)$ исходных гетерогенных систем ПВХ - каолин (с содержанием каолина $0 \leq \gamma \leq 20.0$ мас.%) в диапазоне измерительных частот при $T=293$ К в спектрах изученных систем доминирует один релаксационный процесс.

После насыщения образцов водой - обнаружены дополнительные релаксационные процессы, свидетельствующие о изменении количества и типа структурных единиц.

Полученное распределение диэлектрической дисперсии описано с помощью суперпозиции релаксационных процессов и представлено в виде:

$$\varepsilon' - \varepsilon_\infty = \sum \frac{P_i (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{1 + \omega^2 \tau_i^2}, \quad \varepsilon'' = \sum \frac{P_i (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2}.$$

Литература

1. А.Н. Новрузов, О.Р. Рахмановаё, А.Е. Галишев. Компьютерное изучение структуры кластеров воды абсорбировавших молекулы этана // Коллоидный журнал, т.70, №1, 2008, стр.71-78.
2. Фрелих Г. Теория диэлектриков. Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери.- М.1960.

¹Автор выражает благодарность профессору, д.х.н.Колупаеву Б.С. за помощь в подготовке тезисов.

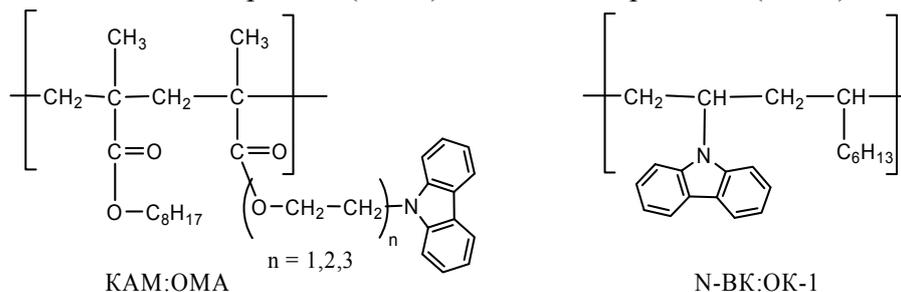
Использование фотопроводниковых материалов из карбазолсодержащих сополимеров для разработки фототермопластических носителей информации.

Гук Максим Сергеевич, Дерменжи Лазарь Васильевич, Митьков Дмитрий Владимирович

Молдавский государственный университет, Физический факультет, Факультет Химии и Химической Технологии, Кишинев, Молдова.

E-mail: max-aria@yandex.ru

В работе представлены результаты исследования сенсibilизированных фотопроводников из сополимеров N-винилкарбазола (N-ВК) с 1-октенем (ОК-1) и N-карбазолилалкилметакрилата (КАМ) с октилметакрилатом (ОМА).



Сенсibilизирование осуществлялось введением в сополимеры 12 моль% 2,4,7-тринитрофлуоренена. Исследования проводились на тонких слоях толщиной 1 – 5 мкм нанесенных методом полива из раствора полимера в толуоле на металлизированную лавсановую основу толщиной 150 мкм. Измерение фотоэлектрических свойств проводилось бесконтактным способом в электрофотографическом режиме на установке, позволяющей в автоматическом режиме по кинетике спада поверхностного потенциала оценивать удельное сопротивление и фоточувствительность слоев с выводом результатов измерений на ЭВМ.

Электрофотографическая чувствительность оценивалась по формуле [1]:

$$S_e = (E \times t_{1/2})^{-1} [\text{лк} \times \text{с}]^{-1},$$

где E – освещенность на поверхности слоя, $t_{1/2}$ – время полуспада поверхностного потенциала после световой экспозиции.

Исследования показали, что удельное сопротивление слоев составляло более 10^{14} Ом \times см, $S_e \sim 2 \times 10^{-2} [\text{лк} \times \text{с}]^{-1}$, область спектральной фоточувствительности $\lambda = (360 \div 670)$ нм. Фоточувствительность слоев незначительно менялась при нагреве образцов до 90°C.

Были исследованы электрические и деформационные свойства тонких слоев сополимеров СТ:БМА (стирол:бутил метакрилат 1:1). Сопротивление слоев составляло примерно 10^{14} Ом \times см, область термопластических состояний $70 \div 75^\circ\text{C}$.

На основе исследованных слоев был создан двухслойный фототермопластический носитель (ФТПН) на гибкой основе для записи оптической информации обычным и голографическим способами в электрофотографическом режиме. ФТПН были получены последовательным нанесением на металлизированную лавсановую основу тонких слоев сополимера на основе N-винилкарбазола, толщиной (2÷3) мкм, и слоев сополимера СТ:БМА (1:1), толщиной (0,5÷1) мкм. Эксперименты показали возможность записи дифракционных решеток голографическим способом ($\lambda = 0,6328$ мкм) с разрешением 1000 мм^{-1} и дифракционной эффективностью до 8%.

Литература

1. Гренишин С. Г. Электрофотографический процесс. М.: Наука, 1970.

Научные руководители: к.ф.-м.н. Дементьев И.В., к.х.н. Робу С.В.

Новые каталитические системы радикальной полимеризации стирола и метилметакрилата на основе диодидов лантаноидов¹

Гусев Сергей Игоревич, Зайцев Сергей Дмитриевич, Семчиков Юрий Денисович

Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: chemicallife@yandex.ru

Среди методов контролируемой радикальной полимеризации наиболее эффективным приемом в плане достижения наиболее узкого ММР является радикальная полимеризация с переносом атома Atom Transfer Radical Polymerization – ATRP. Наиболее изученными каталитическими системами ATRP полимеризации являются комплексы металлов переменной валентности – Cu, Fe, Ni, Ru. К числу металлов, отвечающих необходимым требованиям, но неизученных в указанном отношении относятся лантаноиды Nd, Sm, Eu, Dy, Tm и Yb, способные образовывать двухвалентные и трехвалентные соединения [1]. В указанном ряду неодим является сильнейшим одноэлектронным восстановителем, способным в мягких условиях восстанавливать галоидуглеводороды с промежуточным генерированием свободных радикалов.

В данной работе предложена новая каталитическая система ATRP полимеризации стирола и метилметакрилата (ММА) с участием диодидов лантаноидов (Ln) (Ln = Nd, Yb), 2,2'-бипиридила (Bipy) и 1-бром-1-фенилэтана (БФЭ), позволяющая осуществлять одновременный контроль как ММР, так и стереохимии макромолекул. Использование каталитических систем на основе диодидов неодима и иттербия приводит к получению полиметилметакрилата (ПММА) и полистирола (ПС) с более низкими коэффициентами полидисперсности по сравнению с “обычной” радикальной полимеризацией ММА и стирола (таблица). Существенно, что предложенные нами системы инициируют полимеризацию ММА и стирола в относительно “мягких” условиях (60°C), тогда как типичные системы ATRP работают при 90-120°C, при этом функцию лиганда может выполнять координированный тетрагидрофуран. Использование YbI₂ и YbI₂(THF)₂ при полимеризации ММА (90°C) приводит к увеличению доли синдио-триад в полученном полимере на 16% по сравнению с расчетными величинами. С целью подтверждения протекания полимеризации по предложенному механизму была реализована вторичная полимеризация стирола с использованием диодида неодима. Образование вторичного полимера сопровождается смещением моды гель-хроматограммы исходного полимера в сторону больших молекулярных масс.

Молекулярно-массовые характеристики ПММА и ПС.

[LnI₂] = 0.1 моль/л, [БФЭ] = 0.1 моль/л, [Bipy] = 0.2 моль/л

Мономер	Каталитическая система	T, °C	t, ч.	P, %	M _n ×10 ⁻³	M _w /M _n
ММА (в толуоле)	NdI ₂ /БФЭ/Bipy	90	7.3	25.8	56.4	1.50
ММА	NdI ₂ /БФЭ	60	12.3	16.0	20.4	1.45
Стирол	NdI ₂ /БФЭ/Bipy	110	7.3	15.6	10.4	1.40
Стирол	YbI ₂ (THF) ₂ /БФЭ	60	18	1.48	3.6	1.17
Стирол	YbI ₂ (THF) ₂ /БФЭ/Bipy	60	18	3.36	3.4	1.27

Литература

1. *Bochkarev M.N.* // *Coord. Chem. Rev.* 2004. V. 248. № 9-10. P. 835.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00500).

Синтез и свойства олигоимидов для термоотверждаемых полимерных композиционных материалов*Дашкова А.С.* , Алентьев А.Ю.* , Яблокова М.Ю.*****МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет;**** ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия**E-mail: alentiev1963@mail.ru*

Анализ разработок в области создания термостойких полимерных композиционных материалов (ПКМ) показывает, что наиболее перспективными связующими, сочетающими высокую механическую прочность при перепадах температур эксплуатации от -70°C до $+300^{\circ}\text{C}$, являются ароматические полиимиды. Из литературных данных известно [1], что олигоимиды при введении их в систему полимерных композитов значительно влияют на свойства, так, например введение полиэфиримида заметно влияет на вязкость модифицированных образцов эпоксидных смол. Также введение в систему олигоимида повышает ее термическую стабильность. Деструкция и начало потери массы эпоксидной смолы в смеси с полиимидом сдвигается в более высокотемпературную область.

Данная работа посвящена получению полиимидов и олигоимидов различной молекулярной массы и созданию на их основе термоотверждаемых эпоксидных композиций, в которых синтезированные полиимиды и олигоимиды могут выполнять роль второго отвердителя и пластификатора.

Были синтезированы ряд полиимидов и олигоимидов различной молекулярной массы и изучены их свойства методами ДСК, ГПХ и вискозиметрии. Было показано, что с увеличением молекулярной массы $T_{ст}$ повышается.

При создании термоотверждаемых эпоксидных композиций, содержащих полиимиды и олигоимиды различной молекулярной массы была проведена оптимизация по выбору эпоксидной матрицы и отвердителя с целью получения термостойких полимерных композиционных материалов.

Литература

1. Masaki Kimoto, Kiyoshi Mizutani. (1997) Blends of thermoplastic polyimide with epoxy resin // Journal of Materials Science , №32, p. 2479–2483.

Определение состава смесей полиакриловой кислоты с поликатионами методом потенциометрического титрования*Дудко Валерия Сергеевна**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия**E-mail: alias_y2003@mail.ru*

Анализ состава смесей полимеров является необходимой стадией изучения сложных полимерных систем. Особую актуальность имеет эта задача при исследовании фазовых равновесий в системах полимер-полимер-растворитель. Как правило, полимеры различной химической структуры плохо совместимы, и такие растворы имеют тенденцию к фазовому расслоению. При этом и разбавленная, и концентрационная фазы содержат оба полимерных компонента.

Недавно было установлено, что фазовому разделению по механизму коацервации подвержены смеси полиакриловой кислоты (ПАК) с различными поликатионами в водных растворах в присутствии 0.1М соляной кислоты. Целью данной работы была разработка методики количественного определения состава водного раствора, содержащего ПАК, поликатион и HCl.

Определение проводили методом потенциометрического титрования в смешанном растворителе (ацетон-вода 1:1). Использование смешанного растворителя обеспечивает полное разделение скачков титрования сильной низкомолекулярной кислоты и ПАК. В качестве поликатионов использовали поли-N-этил-4-винилпиридиний бромид (ПЭВП) и полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ). Методика анализа отработывалась на модельных смесях, содержащих известные количества ПАК, поликатиона и HCl. Все исследованные смеси одержали избыток ПАК по отношению к поликатиону.

В сильноокислых средах (0.1-0.01М HCl) ПАК не взаимодействует с поликатионами. При повышении pH происходит реакция между функциональными группами ПАК и поликатиона с образованием интерполиэлектролитного комплекса (ИПЭК). Реакция сопровождается выделением низкомолекулярной кислоты (HCl в случае ПДАДМАХ и HBr в случае ПЭВП). Степень превращения в реакции образования ИПЭК увеличивается с ростом pH и в нейтральных средах достигает 100%. При этом каждая функциональная группа поликатиона образует солевую связь с карбоксильной группой ПАК, и концентрация выделившейся низкомолекулярной кислоты соответствует концентрации звеньев поликатиона.

В процессе потенциометрического титрования смесей ПАК-поликатион-0.1М HCl сначала оттитровывается HCl совместно с кислотой, выделившейся при реакции образования ИПЭК (HCl и HBr), а затем – несвязанная в комплекс ПАК. Это позволяет рассчитать из данных титрования концентрацию как ПАК, так и поликатиона в исследуемой смеси. Результаты расчета в пределах 5-10 % погрешности совпадают с составами модельных смесей. Для смесей, содержащих ПЭВП, параллельно с потенциометрическим титрованием, определение концентрации поликатиона проводили методом УФ-спектроскопии, по характеристическому поглощению растворов при длине волны 257 нм.

Разработанная методика анализа была применена для определения составов сосуществующих фаз при коацервации в системах ПАК-ПДАДМАХ-0.1М HCl и ПАК-ПЭВП-0.1М HCl.

Высокоэффективные системы пролонгированного выделения лекарств**На основе сополимеров поливинилпирролидона***Дудок Галина Дмитриевна, Войтко Надежда Владимировна**Национальный университет "Львовская политехника", Львов, Украина**E-mail: suberlak@polynet.lviv.ua*

Радикальная гетерофазная полимеризация является наиболее распространенным способом получения полимерных суспензий, которые могут быть использованы в медицине и биотехнологии, в частности, для изготовления систем контролируемого выделения лекарств. Главными требованиями к полимерным частицам такого типа является биологическая, химическая и коллоидная стойкость, узкое распределение частиц по размерам, возможность образования стойкой связи между функциональными группами биологически активных веществ. Для указанных целей перспективными представляются гидрогелевые материалы на основе сополимеров 2-оксиэтилен-метакрилата (ОЭМА) и поливинилпирролидона (ПВП). Необходимо отметить, что при использовании данных материалов не наблюдается ощутимое влияния полимера на организм, поскольку они являются пространственно сшитыми сополимерами, которые не растворяются в воде, физрастворе и биологической среде, а лишь ограниченно набухают в этих средах.

Была исследована радикальная суспензионная сополимеризация композиций на основе ОЭМА, содержащий до 10% сшивающего агента – этиленгликольдиметакрилата (ДМЭГ), и ПВП ($MM\ 28 \cdot 10^3$) в органическом растворителе. Как инертные растворители были выбраны циклогексанол и деканол, в качестве стабилизаторов суспензии использованы тонкодисперсные коллоиды на основе магния гидроксида и бария сульфата.

Установлена возможность регулирования дисперсных характеристик синтезированных гидрогелей изменением композиционного состава и установлены оптимальные условия синтеза качественных сферических частиц заданных размеров с полидисперсностью, близкой к единице (рис.).

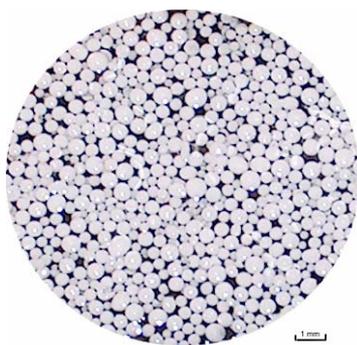


Рис. Фотографии сферических сополимеров на основе ОЭМА-ПВП

Определена зависимость сорбционно-десорбционных свойств гранульных сополимеров на основе ОЭМА и ПВП от состава и условий синтеза и предложены возможные механизмы иммобилизации ими модельного вещества – метиленового синего. Определены параметры иммобилизации конкретных лекарственных средств, а именно – карбамазина и натрия диклофенака. Установлено влияние рН среды и температуры на скорость и глубину сорбции-десорбции и подтверждена пригодность гидрогелевых сополимерных суспензий для применения их в качестве пролонгаторов лекарственных средств с контролируемым выделением в зависимости от условий среды. Исследована химическая стойкость и стойкость к действию повышенной температуры ($120\ ^\circ C$) и давления (до 0,5 МПа) синтезированных со полимеров, что положено в основу рекомендаций по их стерилизации.

Электретные биоразлагаемые материалы на основе полипропилена

Жигаева Инна Александровна¹, Муслимова Алина Альбертовна

Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия

E-mail: zhigaeva_inna@mail.ru

Введение

Электретные материалы – диэлектрики, способные длительно сохранять электрический заряд на своей поверхности и, тем самым, являться источником постоянного электрического поля. Объем применения полимерных электретов и приборов и устройств на их основе увеличивается с каждым годом [1]. В последнее время, из-за трудностей с утилизацией полимеров после применения, появляются исследования по приданию им биоразлагаемости, например, за счет введения крахмала. После попадания в почву таких полимерных композиций они распадаются на мелкие «чешуйки», образуя дренажную систему.

Электретное состояние полимерных диэлектриков может существенно зависеть от содержания крахмала. В связи с вышесказанным, целью работы явилось изучение электретного состояния полимерных материалов, содержащих крахмал.

Методы

Объектами исследования были выбраны полипропилен (ПП) и крахмал картофельный. Смешение осуществляли в смесителе Grabender, приготовление плёнок проводили прессованием. Электретирование осуществляли в коронном разряде. Измерение электретной разности потенциалов $U_{ЭРП}$ проводили методом вибрирующего электрода.

Результаты

Исследования показали, что зависимость $U_{ЭРП}$ полипропиленовых композиций от содержания крахмала носит экстремальный характер (рис. 1). Подобный характер

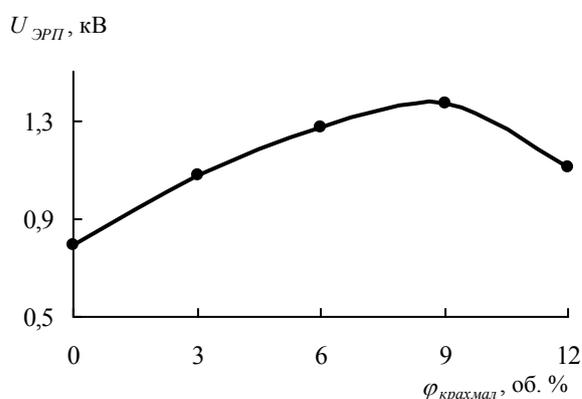


Рис. 1. Зависимость электретной разности потенциалов полипропиленовых композиций от содержания крахмала.

зависимости электретных свойств композиций от состава уже наблюдали ранее [2]. Повышение $U_{ЭРП}$ связано с появлением эффекта Максвелла – Вагнера. Снижение $U_{ЭРП}$ при увеличении содержания крахмала обусловлено тем, что частицы этого наполнителя не способны заряжаться в короне, т.е. происходит замена ПП неэлектретизируемым наполнителем.

В дальнейшем планируется поместить образцы в среду, моделирующую почву, и изучить процесс биоразложения электретных материалов на основе ПП и

крахмала.

Литература

1. Электретные. / Под ред. Г. Сесслера. М.: Мир, 1983.
2. Галиханов М.Ф., Еремеев Д.А., Дебердеев Р.Я. // Материаловедение. 2003. № 9. С. 24-29.

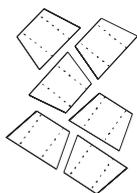
¹ Авторы выражают признательность доценту, канд. техн. наук Галиханову М.Ф. за помощь в подготовке тезисов.

Нековалентные колончатые структуры на основе β -циклодекстрина

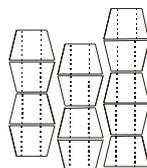
Жукова К., Панова И.Г., Аратюнян А.М., Топчиева И.Н.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: kleo_kate@mail.ru*

Одним из перспективных направлений современной нанотехнологии является использование процесса самосборки для направленного синтеза материалов нового поколения. Стратегия самоорганизации была применена нами для получения колончатой формы циклического олигосахарида, β -циклодекстрина (β -ЦД). В работе рассмотрены и сопоставлены физико-химические свойства клетчатых (β -ЦД_{cage}) и колончатых (β -ЦД_{col}) структур на основе β -ЦД в твердом состоянии и растворах. Отметим, что в клетчатой (исходной) структуре полости макроциклов располагаются в виде «паркетной плитки», а в колончатой структуре они формируют протяженные каналы:



Клетчатая форма β -ЦД



Колончатая форма β -ЦД

Гидродинамические свойства клетчатой и колончатой форм β -ЦД в растворе исследованы методом динамического светорассеяния. Показано, что обе формы даже в разбавленных водных растворах склонны к образованию ассоциатов с размерами около 100 нм, при этом склонность к агрегации β -ЦД_{col} выше, чем β -ЦД_{cage}. Путем высаживания этих форм из растворов в органический осадитель было показано, что структурная организация макроциклов в ассоциатах соответствует организации в исходной твердой фазе.

Фундаментальным свойством ЦД, обуславливающим его широкое применение, является способность к формированию комплексов включения (КВ) с органическими веществами. Нефелометрическим методом изучена кинетика взаимодействия β -ЦД с «полимерным гостем», полипропиленоксидом. Показано различие механизмов образования и кристаллизации комплексов на основе β -ЦД_{col} и β -ЦД_{cage}.

Для изучения комплексообразования обеих форм β -ЦД в твердой фазе с летучими органическими веществами определена степень их насыщения в эквивалентных условиях. Показано, что объемные молекулы (пропанол, толуол) не способны проникнуть в изолированные полости макроциклов в структурах β -ЦД_{cage}, однако для менее объемных молекул (ацетон) полости доступны. Для β -ЦД_{col} образуются комплексы со всеми тремя гостями, при этом никаких изменений в структурной организации макроциклов не происходит. Таким образом, твердофазный β -ЦД_{col} может выступать в роли депо для хранения низкомолекулярных летучих соединений.

Методом кругового дихроизма была изучена устойчивость комплексов β -ЦД – ацетон при растворении в воде. Показано, что в отличие от КВ на основе β -ЦД_{cage}, диссоциирующего на исходные компоненты, комплекс β -ЦД_{col} – ацетон существует в растворе в течение длительного времени. Полученные данные являются дополнительным свидетельством того, что колончатая организация β -ЦД_{col} сохраняется и в растворе.

Взаимодействие сополимеров диметилсилоксана с модельными липидными бислоями¹*Заборова Ольга Владимировна, Павлов Дмитрий Николаевич**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия
E-mail: ollu4ka@yandex.ru*

Амфифильные блок-сополимеры этиленоксида и пропиленоксида (проксанолы, плюроники) способны взаимодействовать с липидными мембранами клеток. Одним из наиболее важных следствий встраивания проксанолов в клеточные мембраны является подавление множественной лекарственной устойчивости (МЛУ) раковых клеток. В настоящее время механизм подавления МЛУ в присутствии проксанолов до конца не изучен. По-видимому, этот эффект обусловлен разупорядочением липидного бислоя в результате встраивания в него гидрофобного пропиленоксидного блока. Встраивание гидрофобного блока сополимера в бислой определяется не только гидрофобностью, но и его гибкостью. Для проверки этого предположения было предложено исследовать воздействие сополимеров этиленоксида и диметилсилоксана на барьерные свойства липидных мембран.

Для этого были взяты сополимеры этиленоксида и диметилсилоксана. Поскольку способность сополимеров к обращению множественной лекарственной устойчивости раковых клеток связана с дестабилизацией липидного бислоя, предварительное заключение о возможности взаимодействия сополимеров с мембранами можно сделать на основании опытов в модельной системе. В качестве модели клеточной мембраны были выбраны малые моноламелярные везикулы (липосомы). Было исследовано влияние амфифильных сополимеров этиленоксида и диметилсилоксана на проницаемость малых моноламелярных везикул, по отношению к незаряженным веществам, их способность к образованию пор и ускорению трансмембранного переноса липидов.

Показано, что сополимеры, содержащие в качестве гидрофобной части диметилсилоксан, способствуют облегчению транспорта через мембрану и повышают подвижность компонентов липидного бислоя.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32403-а), гранта поддержки ведущих научных школ НШ5899.2006.3 и Фонда содействия отечественной науке.

Особенности кинетики реакций, протекающих при синтезе полиуретановых термоэластопластов на основе олигооксетандиолов¹**Заверкина Марина Александровна²***Институт проблем химической физики, РАН, Черноголовка, Россия**E-mail: zav@icp.ac.ru*

Полиуретановые термоэластопласты (ПУ ТЭП) представляют интерес с точки зрения создания новых материалов и композиций с разнообразными свойствами, поскольку их структура позволяет переводить ТЭП в текучее состояние при повышении температуры, что обеспечивает возможность создания экологически благоприятных технологий формирования изделий на основе этих полимеров и утилизации их с возможностью регенерации исходных компонентов. Несмотря на то, что идеология формирования ПУ ТЭП достаточно четко просматривается (сочетание мягких и жестких блоков), вопросы, относящиеся к поведению различных исходных компонентов в реакционном процессе, во многом остаются открытыми.

Таким образом, получение сведений о кинетических закономерностях реакций, протекающих при синтезе ПУ ТЭП, является актуальной задачей как с научной точки зрения, компенсируя отсутствие данных по реакциям такого рода, так и с практической, поскольку полученные количественные данные кинетических параметров реакций от условий их проведения, природы и концентрации реагентов позволят прогнозировать стратегию синтеза ПУ ТЭП и их структуру.

В настоящей работе проведено постадийное исследование кинетики процесса формирования ПУ ТЭП на основе азидсодержащих олигооксетандиолов, а именно: изучена кинетика реакций агентов удлинения цепи (низкомолекулярных диолов) с диизоцианатами в отсутствие и в присутствии азидсодержащих оксетановых мономеров; реакций азидсодержащих олигооксетандиолов различного строения с диизоцианатами; макродиизоцианатов на основе азидсодержащих олигооксетандиолов с агентами удлинения цепи.

В результате проведенных исследований выявлены особенности кинетики реакций уретанообразования в азидсодержащих средах. В частности, показано изменение зависимости наблюдаемых констант скорости от концентрации гидроксильных групп в системе, содержащей азидные группы, по сравнению с ранее исследованными реакциями в отсутствие таковых. Установлено, что с ростом концентрации гидроксильных групп в некаталитических реакциях уретанообразования константа скорости монотонно уменьшается. Эти зависимости, как известно из литературы, характерны для протекания каталитических реакций. Показано, что причиной таких нетривиальных результатов является появление нового типа ассоциатов гидроксильных групп и их влияние на кинетику уретанообразования.

Впервые установлено активирующее действие азидных групп на реакционную способность гидроксильных групп низкомолекулярных диолов (в присутствии азидсодержащих оксетановых мономеров) и азидсодержащих олигомерных диолов в реакциях с диизоцианатами. Показано, что степень активации гидроксильных групп азидными определяется как стерической доступностью гидроксильных групп, так и принадлежностью азидных групп олигомерным или мономерным молекулам. Предложен возможный механизм активации азидными группами гидроксильных за счет специфической сольватации, который позволил объяснить кинетические закономерности протекающих реакций уретанообразования.

¹ Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках программы Президиума РАН № 8.

² Автор выражает признательность к.х.н. Бадамшиной Э.Р. за помощь в подготовке тезисов.

Особенности кинетики реакций, протекающих при синтезе полиуретановых термоэластопластов на основе олигооксетандиолов¹**Заверкина Марина Александровна²***Институт проблем химической физики, РАН, Черноголовка, Россия**E-mail: zav@icp.ac.ru*

Полиуретановые термоэластопласты (ПУ ТЭП) представляют интерес с точки зрения создания новых материалов и композиций с разнообразными свойствами, поскольку их структура позволяет переводить ТЭП в текучее состояние при повышении температуры, что обеспечивает возможность создания экологически благоприятных технологий формирования изделий на основе этих полимеров и утилизации их с возможностью регенерации исходных компонентов. Несмотря на то, что идеология формирования ПУ ТЭП достаточно четко просматривается (сочетание мягких и жестких блоков), вопросы, относящиеся к поведению различных исходных компонентов в реакционном процессе, во многом остаются открытыми.

Таким образом, получение сведений о кинетических закономерностях реакций, протекающих при синтезе ПУ ТЭП, является актуальной задачей как с научной точки зрения, компенсируя отсутствие данных по реакциям такого рода, так и с практической, поскольку полученные количественные данные кинетических параметров реакций от условий их проведения, природы и концентрации реагентов позволят прогнозировать стратегию синтеза ПУ ТЭП и их структуру.

В настоящей работе проведено постадийное исследование кинетики процесса формирования ПУ ТЭП на основе азидсодержащих олигооксетандиолов, а именно: изучена кинетика реакций агентов удлинения цепи (низкомолекулярных диолов) с диизоцианатами в отсутствие и в присутствии азидсодержащих оксетановых мономеров; реакций азидсодержащих олигооксетандиолов различного строения с диизоцианатами; макродиизоцианатов на основе азидсодержащих олигооксетандиолов с агентами удлинения цепи.

В результате проведенных исследований выявлены особенности кинетики реакций уретанообразования в азидсодержащих средах. В частности, показано изменение зависимости наблюдаемых констант скорости от концентрации гидроксильных групп в системе, содержащей азидные группы, по сравнению с ранее исследованными реакциями в отсутствие таковых. Установлено, что с ростом концентрации гидроксильных групп в некаталитических реакциях уретанообразования константа скорости монотонно уменьшается. Эти зависимости, как известно из литературы, характерны для протекания каталитических реакций. Показано, что причиной таких нетривиальных результатов является появление нового типа ассоциатов гидроксильных групп и их влияние на кинетику уретанообразования.

Впервые установлено активирующее действие азидных групп на реакционную способность гидроксильных групп низкомолекулярных диолов (в присутствии азидсодержащих оксетановых мономеров) и азидсодержащих олигомерных диолов в реакциях с диизоцианатами. Показано, что степень активации гидроксильных групп азидными определяется как стерической доступностью гидроксильных групп, так и принадлежностью азидных групп олигомерным или мономерным молекулам. Предложен возможный механизм активации азидными группами гидроксильных за счет специфической сольватации, который позволил объяснить кинетические закономерности протекающих реакций уретанообразования.

¹ Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках программы Президиума РАН № 8.

² Автор выражает признательность к.х.н. Бадамшиной Э.Р. за помощь в подготовке тезисов.

Продукт взаимодействия 3-хлорфенилизоцианата и N-винилпирролидона

Зарипова Алия Рафиковна, Каримова Гульнара Ринатовна, Камалов Тимур Альбертович, Спиридонова Регина Романовна, Галибеев Сергей Сергеевич

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

E-mail: arzaripova@mail.ru

Целью данной работы являлось изучение характера взаимодействия N-виниллактамов, в частности, N-винилпирролидона с 3-хлорфенилизоцианатом при 70°C.

Реакцию вели в среде толуола, как в отсутствие катализатора, так и при содержании триэтиламина в количестве 0,05; 0,1; 0,5 мол.%. 3-хлорфенилизоцианат и виниллактамы были взяты в эквимольном соотношении. В ходе синтеза наблюдалось выделение из реакционной среды твердой фазы. После экстракции жидкой и твердой фаз были получены каучукоподобные вещества янтарного цвета, а также белые и желтые порошкообразные продукты. Полученные соединения были растворимы в ацетоне, толуоле, хлороформе, диметилсульфоксиде, ацетонитрилле. Некоторые образцы растворялись в четыреххлористом углероде при нагревании.

Сравнение ЯМР¹H-спектров продуктов обеих фаз показало, что химическая структура их различна. Было обнаружено, что при взаимодействии сомономеров без катализатора и в присутствии триэтиламина в количестве 0,05; 0,1 мол.% происходит образование сополимерных продуктов и, вероятно, соединений включений. При 0,5 мол.% катализатора образуется только сополимерный продукт. Расчет интегральных интенсивностей показал, что доля изоцианата в продуктах реакции, полученных из твердой фазы, превышает долю виниллактама лактама почти в 2 раза. Синтезированные вещества плавятся в узком интервале температур. Однако при этом отмечается закономерность: с увеличением содержания катализатора в реакционной среде возрастает содержание доли изоцианата и уменьшается температура плавления. В соединениях, полученных из жидкой фазы, изоцианат и лактам содержатся практически в равных количествах (табл.).

Таблица. Содержание звеньев N-винилпирролидона и 3-хлорфенилизоцианата в продуктах, полученных при эквимольном соотношении реагентов

Состояние реакционной среды до экстракции	Количество триэтиламина, мол.%	Содержание звеньев 3-хлорфенилизоцианата:N-винилпирролидона, мол.%
жидкая фаза	0	45:55
	0,05	52:48
	0,1	53:47
	0,5	66:34
твердая фаза	0	63:37
	0,05	65:35
	0,1	67:32

Роль природы щелочного металла в процессе анионной сополимеризации ω -додекалактама и ϵ -капролактона

Иванова Анна Владимировна, Спиридонова Регина Романовна, Бикчентаев Марат Шамилевич, Бахтияров Рафаэль Фаритович, Кочнев Александр Михайлович

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

E-mail: ab_ivanova@mail.ru

Изучению процесса анионной сополимеризации лактамов и лактонов различного строения в литературе посвящено сравнительно небольшое количество работ [1-4], хотя получающиеся при этом сополиамидоэфирсы (СПАЭ) обладают хорошим сочетанием физико-механических характеристик. Причем большинство работ [1-3] посвящено изучению сополимеров на основе ϵ -капролактама и ϵ -капролактона (ϵ -КЛН). При этом сополимеры ω -додекалактама (ω -ДЛМ) и лактонов практически не были изучены, за исключением СПАЭ на основе ω -ДЛМ и ϵ -КЛН в работе [4], где применялся гидрид натрия как источник каталитических лактамат-анионов, а непосредственную роль активатора выполнял ϵ -КЛН. Однако, удовлетворительными механическими свойствами полученные СПАЭ не обладали из-за низких значений молекулярных масс.

Целью данной работы явилось исследование влияния природы щелочного металла катализатора на процесс анионной полимеризации ω -ДЛМ и ϵ -КЛН и основные свойства образующихся СПАЭ. В качестве катализатора применялся капролактамаат Li (Li-КЛМ), капролактамаат Na (Na-КЛМ) или капролактамаат K (K-КЛМ), активатором процесса служил 2,4-толуилендиизоцианат.

Продукты сополимеризации ω -ДЛМ и ϵ -КЛН, представляющие собой твердые нерастворимые в органических растворителях вещества желтоватого цвета, были исследованы методом ИК Фурье-спектроскопии. Полученные данные подтверждают раскрытие как лактамного, так и лактонного циклов в ходе реакции.

Процесс сополимеризации ω -ДЛМ и ϵ -КЛН характеризовался высокими значениями конверсии по сополимерному продукту (от 62 до 98%), причем значения конверсии убывают в ряду K-КЛМ - Na-КЛМ - Li-КЛМ. Также показано, что значения констант сополимеризации ω -ДЛМ и ϵ -КЛН, а также температур размягчения полученных СПАЭ существенно зависят от природы металла катализатора и также уменьшаются в ряду K-КЛМ, Na-КЛМ, Li-КЛМ.

Таким образом, по мере увеличения в структуре полученных полимерных материалов гибких полиэфирных звеньев происходит уменьшение температуры их размягчения, что в сочетании с жесткими полиамидными звеньями позволяет получить на их основе полимерные материалы с хорошим сочетанием физико-механических характеристик.

Литература

1. Goodman I, Valavanidis A. (1984) Copolyesteramides. III. Anionic copolymers of ϵ – caprolactam with ϵ – caprolactone. Crystalline character and mechanical properties // Eur. Polym. J. V. 20, № 6, p. 539-547.
2. Goodman I. (1984) Copolyesteramides. IV. Anionic copolymers of ϵ – caprolactam with ϵ – caprolactone. Molecular and chain structure // Eur. Polym. J. V. 20, № 6, p. 549-557.
3. Roda J., Brozek K., Pavlik M. (2000) Preparation of modified polyamide 6 by the anionic copolymerization of ϵ -caprolactam and ϵ -caprolactone // Macromolecular IUPAC Symposium. Warsaw. V. 1, P. 31.
4. Goodman I., Valavanidis A. (1984) Copolyesteramides. I: Anionic copolymers of ω -lauro lactam with ϵ -caprolactone // Eur. Polym. J. V. 20, № 3, p. 241-247.

Исследование диоксанлигнина *Althea officialis* спектральными методами

Иванова З.В.

г. Сыктывкар Сыктывкарский лесной институт (филиал)
Санкт-Петербургской государственной лесотехнической академии
имени С.М. Кирова.
E-mail: zizina@inbox.ru

Лигнины относятся к классу высокомолекулярных органических природных соединений растительного происхождения. В отличие от природных целлюлоз, структура которых не зависит от ботанического происхождения растения, лигнины характеризуются поливариабельностью структурной организации. Один из ключевых факторов, определяющих строение лигнина как объекта биологической природы, – это его филогенетическая предыстория. Результаты многолетних исследований свидетельствуют о том, что лигнины, входящие в состав ксилемы лиственных растений имеют существенно более сложную химическую структуру, чем лигнины хвойных древесных растений. Следует отметить, что многие аспекты структурной организации лигнинов различного ботанического происхождения остаются малоисследованными. Так, например, о химической структуре недревесных лигнинов, из-за большого разнообразия видов, известно очень мало. Актуальность исследований этого природного полимера также определяется его свойствами. Известно, что некоторые лигнины обладают антиоксидантной активностью или могут выступать в роли энтеросорбентов. Химические свойства лигнинов зависят от их химического строения, в частности от функциональных групп. С этой точки зрения исследования лигнинов недревесных растений имеют очень большую практическую ценность. Среди физико-химических методов исследования вещества наиболее широко используются спектральные методы исследования, которые позволяют получить много сведений о химической структуре.

В качестве исходного лигнинсодержащего материала использовали алтей *Althea officialis* из семейства проскурняковых. Подготовку сырья проводили по [1]. Препарат лигнина из алтея (ДЛ-А) выделяли по методу Пеппера [2]. Выход ДЛ-А составил 29,6% от содержания лигнина в исходном растительном сырье, что составляет 5,4 % от массы исходного сырья. Компонентный состав исходного сырья определяли по [3]. Элементный состав установили с помощью элементного анализатора ЕА – 1110 итальянской фирмы Carlo Erba. Функциональный анализ проводили в соответствии с методиками [3]. Для исследования ДЛ-А были сняты ИК-, УФ-, C^{13} -ЯМР- и дифференциальный рН – спектры. По данным спектрального и химического анализа было установлено, что ДЛ-А относится к классу гваяцил-сирингильных лигнинов. Показано, что макромолекулы лигнина характеризуются наличием различных функциональных групп, в том числе карбоксильных и нескольких типов фенольных гидроксильных групп.

Литература

1. Закис Г.Ф. Синтез модельных соединений лигнина. – Рига: Зинатне, 1980. – 288 с.
2. Pepper J. M., Baylis P.E., Adler E. The isolation and properties of lignin obtained by the acidolysis of spruce and aspen woods in dioxane-water // Canad. J. Chem., 1959. - V. 37. - №8. - P.1241-1245.
3. Практические работы по химии древесины и целлюлозы / А.В. Оболенская, В.П. Щеголев, Г.Л. Аким и др. – М.: Лесная пром-ть, 1965.-411с.

Переработка отходов производства ПВХ методом высокотемпературного сдвигового измельчения***Кадыров Р.Г., Ахметханов Р.М.****Башкирский государственный университет, Уфа, Россия*

При получении поливинилхлорида образуется некоторое количество твердых отходов: на стадиях полимеризации (корки, крупа), сушки (корки, отсеvy), а также некондиционная ПВХ смола марки С-0. Твердые отходы образуются также при очистке технологических сточных вод, затаривании и отгрузке готовой продукции (просьпы, сметки). Общее количество твердых отходов ПВХ может составлять до 20 кг/т готового продукта.

Характеристики твердых отходов ПВХ отличаются от товарного продукта, прежде всего, по гранулометрическому составу, содержанию стекловидных частиц, по показателю пластификатороемкости. Эти виды отходов отгружают потребителям для производства неотчетственных строительных материалов, а также для дорожного строительства, либо вывозятся в отвалы.

Использование твердых отходов ПВХ для получения полимерных материалов традиционными методами переработки требует их измельчения с получением высокодисперсного порошкового продукта с соответствующим гранулометрическим составом.

Предпринята попытка получения высокодисперсного полимерного порошка из твердых отходов производства суспензионного ПВХ (крупа, некондиционная смола марки ПВХ С-0) методом высокотемпературного сдвигового измельчения (ВТСИ). Крупа и некондиционная смола марки ПВХ С-0 подвергались высокотемпературному сдвиговому измельчению в роторном диспергаторе при температурах в камерах пластикации, сжатия и измельчения соответственно 120-120-70⁰ С и степени загрузки рабочего объема диспергатора 50-70 %. Для осуществления процесса ВТСИ необходимо добавление в отходы 3-5 мас. ч./100 мас. ч. ПВХ в качестве термостабилизаторов карбоксилатов металлов. В результате ВТСИ образуется высокодисперсный порошок ПВХ, по степени дисперсности превосходящий товарный полимер. Средний размер частиц измельченного порошка ПВХ составлял 45 мкм. При этом значительно возросла пластификатороемкость измельченного ПВХ. Для исходного продукта она составляла 12,3 г поглощенного ДОФ на 100 г ПВХ, после измельчения этот показатель увеличился до 19,7 г поглощенного ДОФ на 100 г ПВХ. По основным показателям ПВХ-порошок, полученный высокотемпературным сдвиговым измельчением крупы и некондиционной смолы марки ПВХ С-0, соответствует требованиям ГОСТ 14332-78Е.

Полученный совместным высокотемпературным сдвиговым измельчением крупы и некондиционной смолы марки ПВХ С-0 с термостабилизатором или пластификатором высокодисперсный порошок ПВХ можно использовать при производстве ПВХ-материалов. На его основе получены образцы ПВХ-пленки марки «ОН». Результаты испытаний свидетельствуют, что качество пленки по некоторым показателям уступает качеству контрольного образца, однако, в целом эксплуатационные показатели удовлетворяют требованиям ГОСТ 16272-72, изм. 1.2.

Таким образом, в результате совместного высокотемпературного сдвигового измельчения крупы и некондиционной смолы марки ПВХ С-0 с карбоксилатами металлов или пластификаторами можно получать высокодисперсный полимерный ПВХ-порошок по своим показателям удовлетворяющий требованиям ГОСТ 14332-78Е «Поливинилхлорид суспензионный». Из полученного полимерного порошка можно производить ПВХ-материалы с удовлетворительными физико-механическими показателями.

Моделирование тепло-массопереноса при растворении гранулированного полимера

Каленова Ольга Сергеевна, Липин Александр Геннадьевич

ГОУВПО Ивановский государственный химико-технологический университет,
г. Иваново, Россия
e-mail: piact@isuct.ru

Ряд технологий, например, получения искусственных волокон, пленок, полимерных порошков включает стадию растворения полимера. При разработке аппаратно-технологического оформления возникает задача прогнозирования продолжительности данной стадии и рациональных режимно-технологических параметров её осуществления в оборудовании промышленного масштаба.

В данной работе проведено физическое и математическое моделирование процесса растворения частиц полимера. На первом этапе экспериментально изучалась кинетика растворения гранулированного полиэтилена низкой плотности в лабораторном аппарате с пропеллерной мешалкой и рубашкой обогрева. В качестве растворителя использовался толуол. Изучалось влияние температуры, числа оборотов мешалки и массового отношения полимер-растворитель на кинетику растворения. Концентрация полимера в растворе определялась по массе сухого остатка после испарения растворителя из образца. Рис.1а,б иллюстрирует влияние некоторых технологических параметров на продолжительность растворения.

Математическая модель процесса растворения отражает два протекающих в системе массообменных процесса: набухания полимерной частицы и собственно растворения с отрывом макромолекул и распределением их в растворителе за счет конвективной диффузии в условиях интенсивного перемешивания. Вначале происходит только процесс диффузии молекул растворителя в полимер, вызывая его набухание. Концентрация растворителя внутри гранулы возрастает и в некоторый момент времени на поверхности полимерной частицы достигает состояния подвижного геля соответствующего возможности отрыва макромолекул. Далее одновременно протекают два процесса: диффузия растворителя в полимер и переход макромолекул в раствор. Математическое описание процесса включает дифференциальное уравнение диффузии для частицы сферической формы с соответствующими начальными и граничными условиями, дифференциальное уравнение теплового баланса системы, зависимость эффективного коэффициента диффузии и концентрации растворителя в полимере, соответствующей состоянию подвижного геля, от температуры, уравнение для расчета размера гранулы и концентрации полимера в растворе.

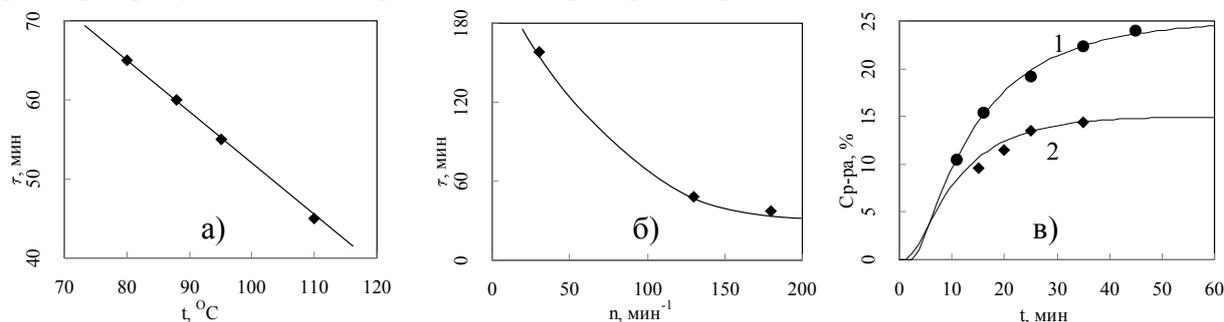


Рис.1. Зависимость времени растворения от температуры (а): $C_{p-ra}=25\%$, $n=180 \text{ мин}^{-1}$, и от концентрации приготавливаемого раствора (б): $t=95 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $n=130 \text{ мин}^{-1}$; концентрации полимера в растворе от времени (в): $t=95 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $n=130 \text{ мин}^{-1}$, 1 - $C_{p-ra}=25\%$, 2- $C_{p-ra}=15\%$.

Сопоставление опытных и расчетных данных (рис.1в) показывает их хорошее соответствие. Предложенная математическая модель удовлетворительно описывает процесс растворения полимера и может быть использована при проектировании промышленных установок.

Исследование молекулярно-массового распределения сополимеров акриловой кислоты с *n*-бутилакрилатом турбидиметрическим титрованием**Калинин А.Е., Сивцов Е.В.**

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
pjeka@yahoo.fr

Сополимеры акриловой кислоты (АК) с *n*-бутилакрилатом (БА) представляют интерес как эффективные полимерные поверхностно-активные вещества (ПАВ). В их структуре имеются фрагменты с ярко выраженной гидрофильной и гидрофобной природой, что и обуславливает их действие как ПАВ. Поверхностная активность высокомолекулярных ПАВ в отличие от низкомолекулярных аналогов сильно зависит от молекулярно-массовых характеристик. Исследование же последних для таких сополимеров как АК-БА сильно затруднено по ряду причин, основной из которых является сильная способность к агрегированию в растворах их макромолекул за счет образования плотной сетки водородных связей между карбоксильными группами.

В настоящей работе предложен новый способ качественного исследования молекулярно-массового распределения сополимеров АК-БА. Для турбидиметрического титрования этих сополимеров не удалось подобрать пару "растворитель-осадитель" из-за высокой их способности растворяться в средах как гидрофильной так и гидрофобной природы. Поэтому было предложено проводить предварительную химическую модификацию сополимеров этерификацией бензиловым спиртом. Продуктом такого полимераналогичного превращения является сополимер бензилакрилата с бутилакрилатом. Катализатором этерификации служит *para*-толуолсульфокислота в количестве 0,5% от массы полимера. Оптимальные условия проведения этерификации: нагревание в избытке бензилового спирта при 150°C в течение часа с отгоном выделяющейся воды. Прохождение реакции подтверждено данными ИК-спектроскопии. Достоинством такой модификации является получение раствора целевого сополимера в бензиловом спирте, который непосредственно используется далее для турбидиметрического титрования.

Для титрования были выбраны следующие условия. Растворитель: смесь бензилового спирта с этиловым спиртом в виде азеотропа с водой, 90:10 по объему. Растворитель представляет собой по существу смесь растворителя с осадителем (этанол), что помогает избежать так называемой ложной точки помутнения, когда наблюдается исчезновение уже появившейся мутности течением времени, что делает анализ невозможным. Концентрация сополимера составила 0,00315 масс.%, что обеспечило образование тонкой, устойчивой дисперсии полимера по мере добавления осадителя, в качестве которого была выбрана вода. Объем исходного раствора для титрования, принятый в эксперименте, 40 мл; время между измерениями составило 2 минуты.

Строгое соблюдение таких условий анализа позволило получить кривые турбидиметрического титрования, адекватно описывающие характер молекулярно-массового распределения сополимеров АК-БА. Были исследованы образцы сополимеров, синтезированных в модельных средах: воде и изопропанол. Турбидиметрическое исследование подтвердило активность изопропанола как передатчика цепи; сополимеры, полученные в нем имеют меньшую молекулярную массу, чем полученные в воде, при приблизительно одинаковой ширине кривой, описывающей молекулярно-массовое распределение. Таким образом, описанную методику турбидиметрического титрования можно рекомендовать для экспресс-анализа молекулярно-массовых характеристик сополимеров АК-БА.

Новые лиганды на основе 2-пиридин-2-ил-пиримидина для синтеза координационных полимеров

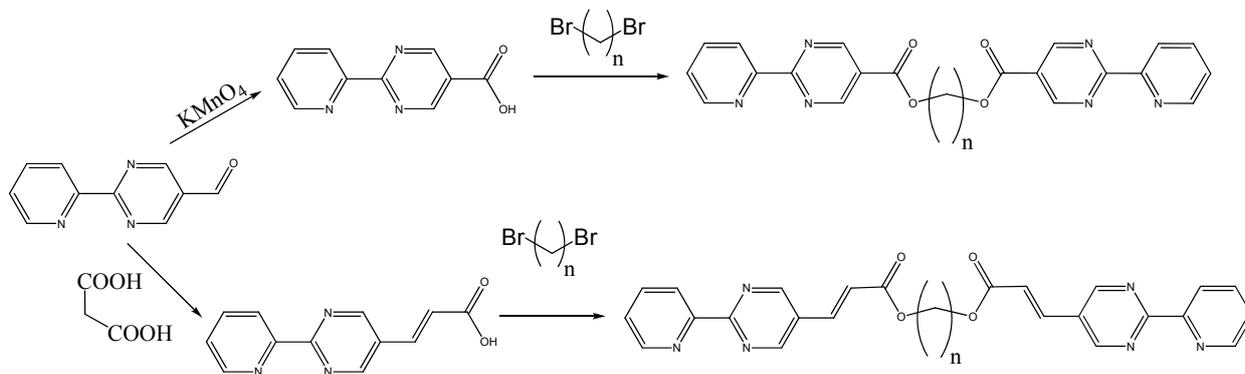
Климова А.А., Разина А.Б., Трофимов А.Е., Теньковцев А.В.

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия
Институт высокомолекулярных соединений РАН
annatetz@gmail.com

Одним из методов получения координационных полимеров является синтез полидентатных бифункциональных лигандов с их последующей полимеризацией с металлом. При этом ионы металла входят непосредственно в основную цепь полимера, благодаря чему она представляет собой систему чередующихся ковалентных и координационных связей. Такого рода системы могут представлять значительный интерес благодаря своим оптическим, магнитным, электрическим и другим свойствам [1].

Хорошо известно, что бипиридин и его производные легко координируются различными металлами [2], и их комплексы обладают интересными оптическими и электрическими свойствами, включая флуоресценцию и фотопроводимость [3]. Мы предположили, что молекула 2-пиридин-2-ил-пиримидина, как и бипиридин, обладает подобными свойствами, образуя комплексы с переходными и непереходными металлами. Для того, чтобы 2-пиридин-2-ил-пиримидин мог быть включен в полимерную цепь, мы получили его производное с альдегидной группой, которая может легко вступать в реакции с различными органическими функциональными группами. Для получения дилиганда, способного координироваться с разными металлами двумя своими бидентатными концевыми группами, мы преобразовывали альдегидную группу в карбоксильную с последующим синтезом диэфира.

Таким образом нами был получен ряд бидентатных дилигандов для синтеза координационных полимеров на их основе.



Литература

1. V. Balzani et al //Chem. Rev., 1996, V.96, P. 959
2. P.D. Beer et al//Chem. Comm., 1997, P.99-100
3. Sh. Sinha//Z. Naturforsch.,V.20A, S.835-838 (19650)

Особенности структурных превращений гребнеобразных (мет)акриловых полимеров в дисперсиях**Коваленко Татьяна Павловна, Волошинец Владислав Антонович**

*Национальный университет “Львовская политехника”,
Институт химии и химической технологии, Львов, Украина
E-mail: voloshinets@yandex.ru*

В настоящей работе с целью гидрофобизации макромолекул, изменения характера их упаковки в полимерных частицах, а также влияния на состояние и величину гидратных оболочек, образованных молекулами воды вокруг полимерных частиц, использовали децил(мет)акрилаты (Д(М)АК). Эмульсионную полимеризацию Д(М)АК осуществляли с метилакрилатом (МА), наиболее полярным мономером среди эфиров (мет)акриловых кислот. Различные по полярности мономеры - МА и Д(М)АК создают возможность синтеза амфифильных сополимеров не содержащих ионизирующихся групп.

Модифицирующие мономеры (Д(М)АК) существенно влияют на коллоидно-химические свойства дисперсий. Уменьшение размеров частиц, при использовании децилметакрилатов свидетельствует о более плотной упаковке полимеров в частицах и стабилизации коллоидной системы, предотвращении агломерации частиц в процессе реакции вследствие гидрофобизации мономерной смеси. Увеличение межфазной поверхности частиц при уменьшении их геометрических размеров должно сопровождаться увеличением вязкости дисперсий, что в общем и происходит. Однако сложный характер зависимости вязкости от состава сополимеров связан со значительными конформационными изменениями в макромолекулах, что влияет на гидродинамический размер частиц в дисперсиях. Известно, что полимерные частицы в акрилатных дисперсиях являют собой сложные надмолекулярные образования состоящие из одной или нескольких макромолекул окруженных слоем эмульгатора и молекулами воды, образующими структурно-механический барьер вокруг частиц. Внесение гидрофобного мономера способствует компактизации частиц и появлению двух конкурентных центров формирования межмолекулярной структуры – эфирной группы и гидрофобных спиртовых заместителей, что и обуславливает немонотонное изменение вязкости дисперсий. Положение максимума на зависимости вязкости от состава сополимера совпадает с наименьшими размерами частиц дисперсий и соответственно обусловлено увеличением площади межфазной поверхности. Значительное превышение относительных изменений вязкости в сравнении с относительными изменениями площади межфазной поверхности частиц свидетельствует об перестройках структуры полимеров в частицах при изменении состава сополимеров, что оказывает существенное влияние на гидродинамический размер частиц. Поверхностное натяжение дисперсий содержащих сополимеры МА-Д(М)АК увеличивается по сравнению с ПМА, что связано с увеличением площади межфазной поверхности полимерных частиц вследствие уменьшения их размеров и дополнительной адсорбции эмульгатора из водной фазы на поверхность частиц. Увеличение содержания модифицирующих мономеров стабилизирует коллоидные системы в процессе синтеза, о чем свидетельствует некоторое увеличение содержания сухого остатка. Незначительное количество коагулюма в процессе синтеза и сухой остаток дисперсий близкий к теоретическому свидетельствуют о соответствии состава полимера составу исходной мономерной смеси.

В работе показано, что внесение гидрофобных сомономеров – Д(М)АК в структуру макромолекул с МА существенно влияет на коллоидно-химические свойства дисперсий, что связано со значительными структурными изменениями макромолекул в полимерных частицах.

Взаимосвязь между диссипацией энергии ультразвуковых колебаний и теплоемкостью гетерогенных полимерных систем ¹

Колупаев Борис Борисович, Кленко Валерий Владимирович

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, Украина

E – mail: Boris_Kolupaev @ ukr.net

В основу установления указанной взаимосвязи положено утверждение, что при деформации материала по закону: $\beta = \beta_0 e^{j\omega t}$ отношение рассеянной энергии (W_p) к запасенной (W_z) за период УЗ-колебаний пропорционально $\text{tg}\delta$ [1]. Диссипация энергии достигает максимального значения в течение четверти периода, т.е. $W_p = \frac{\mu' \beta_0^2 \pi \text{tg}\delta}{4}$ (1), где μ' - действительная часть модуля сдвига системы. При этом рассеяние энергии приводит к повышению температуры тела, величина которой зависит от его теплоемкости (C).

Показано, что при продолжительном синусоидальном напряжении разность температур (ΔT) композита достигает определенного значения, зависящего от скорости отвода тепла в окружающую среду. На основании уравнения теплового баланса установлено, что

$$C = \frac{\mu' \beta_0^2 \pi \text{tg}\delta}{4\rho \Delta T} \quad (2), \text{ где } \rho - \text{плотность системы.}$$

C помощью соотношения (2) исследована температурная $C = f(T)|_{\varphi}$ и концентрационная (φ) зависимость $C = \psi(\varphi)|_T$ систем на основе поливинилхлорида (ПВХ–С–С6359М), содержащих Пыжевский бентонит (Б) и Просяновский каолин (К). Образцы прессовали в Т-р режиме при $T=393$ К и $P = 10.0$ МПа. Акустические характеристики систем определяли импульсным методом с проходящим сигналом совместно с методом вращающейся пластина на частоте 0,4 МГц. Преимущественный размер частиц наполнителя Б $(2 \div 4) \cdot 10^{-7}$ м., а К $-(2 \div 4) \cdot 10^{-6}$ м. Установлено, что по мере увеличения φ в ПВХ наблюдается нелинейное уменьшение величины C при $T < T_c$ (где T_c – температура стеклования), обусловленное ограничением подвижности структурных элементов ПВХ под действием твердой поверхности ингредиентов. Температурный коэффициент C при $0 < \varphi \leq 10.0$ об.% Б соответствует величине исходного ПВХ. При $\varphi > 10.0$ об.% наблюдается более существенное различие между величиной теплоемкости ПВХ – систем с Б и К.

Показано, что длина сегмента, определенная УЗ-методом, зависит от T , типа и φ наполнителя. Установлено, что по мере увеличения содержания бентонита происходит более интенсивное изменение, по сравнению с системами ПВХ+К, термодинамической жесткости макромолекулы. При этом параметр ориентации порядка [2] возрастает по абсолютной величине, достигая насыщения.

Литература

1. Pierce. A.D. (1993) Variational formulations in acoustic radiation and scattering / Physical Acoustics., v. 22, p. 195-371.
2. Хохлов А.Р. (1988) // Жидкокристаллические полимеры / Под.ред. Н.А. Платэ. М.: Химия.

Формирование и изучение свойств полимерных гелей с иммобилизованным катализатором реакции Белоусова - Жаботинского.**Конотоп Ирина Юрьевна***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия**E-mail: ikonotop@polly.phys.msu.ru*

Реакция Белоусова – Жаботинского представляет собой автокаталитическое окисление органического соединения (главным образом, малоновой кислоты) неорганическим окислителем (броматом калия или натрия), катализируемое ионами какого-либо переходного металла. В ходе реакции ион катализатора переходит из окисленного в восстановленное состояния и обратно. Введение компонентов реакции в гель с иммобилизованным катализатором может вызвать периодические колебания образца в результате распространения химических волн.

Известно, что полимерные гели образуют комплексы с различными типами органических соединений. Устойчивые комплексы могут формироваться в результате нековалентных взаимодействий между полиэлектролитными гелями и противоположно заряженными красителями.

Целью данной работы являлось поиск и изучение систем, в которых адсорбция катализатора в гелях осуществляется за счет электростатических взаимодействий. В качестве катализатора реакции Белоусова – Жаботинского мы использовали ферроиновый комплекс $[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]\text{SO}_4$.

Одной из исследуемых систем были гели на основе полиакриламида и силикагеля.

Известно, что в водных растворах силанольные группы SiOH на поверхности диссоциируют с отщеплением протона H^+ , и поверхность приобретает отрицательный электрический заряд. Поэтому частицы силикагеля, иммобилизованные в гель, должны адсорбировать положительно заряженный катализатор.

Были получены образцы с различным содержанием силикагеля и исследованы их механические свойства. В результате были сделаны выводы о структуре гелей, и определен состав геля, отвечающий оптимуму иммобилизации катализатора при минимально возможной жесткости геля.

Введение силикагеля в гель ухудшает его механические свойства. Поэтому второй исследуемой системой был сополимер акриламида и акриловой кислоты, в этом случае катализатор будут адсорбировать отрицательно заряженные звенья геля.

В отличие от гелей на основе полиакриламида и силикагеля, в этом случае введение заряженных групп не влияет на механические свойства образцов в исследуемой области концентрации акриловой кислоты. В этом заключается преимущество сополимера акриламида и акриловой кислоты перед гелями на основе полиакриламида и частиц силикагеля.

Для исследования механохимических эффектов полученные гели помещались в раствор, содержащий все субстраты реакции Белоусова – Жаботинского.

Реакция протекала в объеме геля, используя железофенантролиновый комплекс в качестве катализатора. Химические колебания катализатора преобразуются в механические колебания полимерной сетки.

Для обоих образцов была определена амплитуда механических колебаний гелей. Было обнаружено, что амплитуды механических колебаний в обеих системах примерно одинаковые. Но в гелях на основе полиакриламида и силикагеля катализатор связан с полимерной сеткой прочнее, чем в случае сополимера акриламида и акриловой кислоты.

Синтез комплексов окисленного арабиногалактана сибирской лиственницы с сульфатом канамицина***Коптяева Е.И.^а, Мударисова Р.Х.^б****а) Башкирский государственный университет,
450074, Уфа, ул. Фрунзе, 32. Телефон (3472) 236 727.**б) Институт органической химии УНЦ Российской академии наук,
450054 Уфа, Проспект Октября, 71. Факс (3472) 356 066.**E-mail: monakov@anrb.ru*

В последнее время внимание исследователей привлекают комплексы природных полисахаридов с фармаконами в качестве лекарственных соединений с новыми, полезными для медицины свойствами. Связь лекарственных веществ с высокомолекулярными соединениями обеспечивает пролонгированность действия и существенно снижает токсичность исходных препаратов. Среди полисахаридов, которые могут быть использованы для этой цели, значительный интерес представляет арабиногалактан (АГ). Арабиногалактан – высокоразветвленный полисахарид, содержащийся в большом количестве в древесине хвойных пород. АГ обладает иммуностимулирующим, противоязвенным действием. Водорастворимость, способность к биодegradации, иммуномодуляторные и мембранотропные свойства дают основание рассматривать АГ как полимерную матрицу для получения лекарственных соединений пролонгированного действия. Наличие широкого спектра биологической активности АГ позволяет ожидать синергического терапевтического эффекта при модификации полимера лекарственными веществами.

В данной работе изучено взаимодействие окисленного АГ (АГ_{ок}) лиственницы сибирской с антибиотиком – сульфатом канамицина (КМ), который обладает антибактериальной и туберкулоостатической активностью. АГ_{ок} получали окислением арабиногалактана в водной среде системой 2,2,6,6-тетраметилпиперидиний-1-оксил (ТЕМПО)-NaBr-NaClO (рН 10.2, комнатная температура) с применением в качестве окислителя доступного ~6%-ного водного раствора коммерческого отбеливающего средства – гипохлорита натрия («Белизна»). При использовании данного метода происходит окисление соединения по С₆ атому без деструкции полисахаридной цепи. Было установлено, что при взаимодействии АГ_{ок} с КМ происходит образование комплексного соединения. С помощью двух спектрофотометрических методов (молярных отношений и изомолярных серий) определен состав комплекса, который равен 1:2 (КМ:АГ_{ок}), подсчитаны константы устойчивости. Изучены кинетические закономерности реакции комплексообразования в системе АГ_{ок} + КМ + Н₂О. Установлено, что реакция протекает быстро в течении первых пяти - десяти минут. Исследованы зависимости реакции комплексообразования от температуры, времени и соотношения реагентов. Полученные результаты показывают, что температурный режим, продолжительность реакции и соотношение компонентов реакции оказывают незначительное влияние на содержание лекарственного препарата в комплексе. Количество лекарственного препарата в комплексе составляет порядка 55 – 67% в зависимости от условий получения.

По данным ИК спектров можно предположить, что комплексообразование происходит, в основном, за счет образования водородных связей между гидроксильными, карбоксильными группами и гликозидными связями взаимодействующих соединений.

Получение и свойства композитных латексных частиц полианилин-полистирол

Коровин Алексей Николаевич

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

E-mail: AlexNKorovin@gmail.com

Покрытия на основе полианилина (ПАНИ) находят широкое применение в качестве антикоррозионных покрытий. Однако получение тонких изоморфных покрытий из ПАНИ большой площади из раствора или расплава затруднительно, так как этот полимер растворим лишь в небольшом числе органических растворителей, а температура его деструкции ниже температуры плавления. Одним из путей получения подобных пленок является нанесение на поверхность суспензий ПАНИ. Монодисперсные суспензии ПАНИ можно получать с использованием частиц полистирольных (ПС) латексов, покрытых оболочкой из ПАНИ [1]. Однако данные о проводимости подобных покрытий и влияющих на нее факторах в литературе практически отсутствуют.

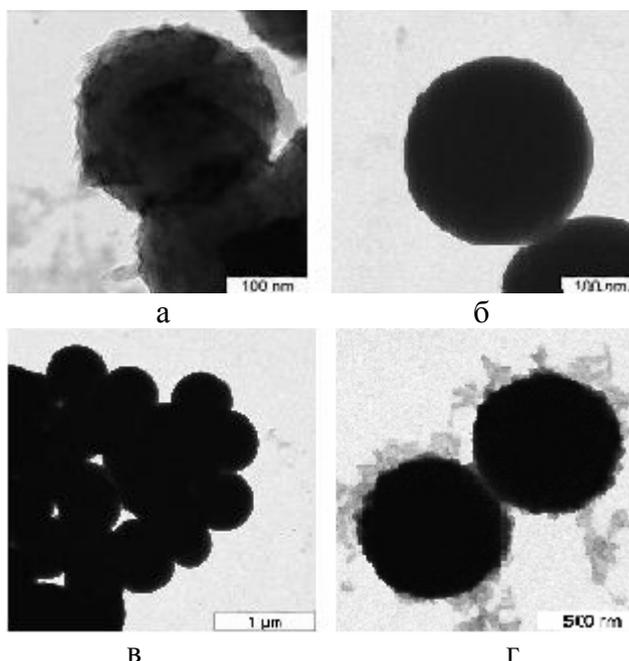


Рис. 1. Изображения частиц латекса, полученные с помощью ПЭМ.

а) ПС латекс, б) ПАНИ-ПС латекс

в) Коагуляция частиц ПАНИ-ПС латекса, г) ПАНИ-ПС латекс с добавлением ПВП

Были получены композитные латексные частицы ПАНИ-ПС (рис.1а) окислительной полимеризацией анилингидрохлорида (АНИ) в монодисперсных суспензиях полистирольных (ПС) латексов (рис.1б) различного размера и с различной природой поверхности. Оказалось, что образование таких частиц сопровождается их коагуляцией (рис.1в) и снижением стабильности суспензий. Показано, что добавление в реакционную смесь поливинилпирролидона (ПВП) повышает стабильность суспензий частиц ПАНИ-ПС (рис.1г). Установлено, что проводимость частиц ПАНИ-ПС зависит от концентрации АНИ и практически не зависит от их размера и концентрации использованного в качестве стабилизатора ПВП.

Литература

1. Yousuf Mohhammad Abu, Koichi Aiki, *J. Electroanal. Chem.*, 565 (2004) 219 -225

Исследование разбавленных растворов хитозана и его производных методом динамического светорассеяния

Корчагина Евгения Викторовна, Филиппова Ольга Евгеньевна

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

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

Разбавленные растворы хитозана и гидрофобно модифицированного (ГМ) хитозана были исследованы методом динамического светорассеяния. Все изучаемые образцы имели бимодальное распределение по размерам, характеризующееся двумя временами релаксации.

Поскольку меньший размер на диаграммах распределения частиц по размерам близок к размеру клубка отдельной полимерной цепи, то можно сделать вывод о том, что быстрая мода соответствует отдельным макромолекулам хитозана. Разумно предположить, что большие частицы – это агрегаты, состоящие из нескольких полимерных цепей.

Экспериментально было обнаружено, что при увеличении концентрации хитозана увеличивается гидродинамический радиус агрегатов, при этом гидродинамический радиус одиночных макромолекул остается постоянным. Показано, что при разбавлении раствора увеличивается доля одиночных макромолекул. Обнаружено, что гидродинамический радиус агрегатов хитозана практически не зависит от молекулярной массы полимера.

Были рассчитаны агрегационные числа для растворов хитозана с различной молекулярной массой. Показано, что чем длиннее полимер, тем меньше агрегационное число.

Обнаружено, что размер агрегатов ГМ хитозана больше, чем для его немодифицированного аналога.

Было изучено влияние абсорбированного гидрофобного вещества на гидродинамические свойства раствора хитозана. Показано, что в присутствии гидрофобного вещества размеры агрегатов обычного и ГМ хитозана практически не меняются. При этом весовая доля агрегатов возрастает в три раза по сравнению с раствором, не содержащим гидрофобного вещества. Присутствие хитозана в растворе гидрофобного вещества увеличивает растворимость вещества в несколько раз.

Таким образом, хитозан является перспективным полимером для создания новых лекарственных форм. Являясь биосовместимым, биоразлагаемым и, кроме того, обладая ярко выраженными иммуностимулирующими свойствами, хитозан будет способствовать повышению устойчивости организма к инфекциям.

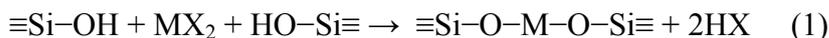
Влияние ДССА реагентов на свойства полиметалосилоксанов полученных золь-гель методом

Кравец Елена Владимировна

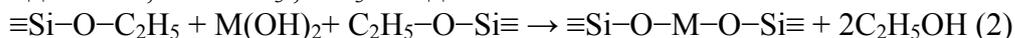
Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт», Киев, Украина
E-mail: kpi-kravec@ukr.net

В настоящей работе исследованы свойства полиметалосилоксанов полученных золь-гель методом из этилсиликата-40 и солей следующих металлов Sr, Cs в щелочной среде (NH_4OH , $\text{pH}=12$), ДССА реагенты (химические регуляторы структурообразования): формамид (Ф), диметилформами (ДМФ), диметилацетамид (ДАЦА) [1].

Внедрение гетероатома в силоксановый скелет можно отразить следующими схемами:



Где $\text{X}=\text{Cl}^-, \text{OCOCH}_3^-, \text{NO}_3^-$ и т.д.



С целью оптимизации условий наибольшего связывания металла в гетеросилоксановый скелет методом атомно-эмиссионного спектрального анализа было определено количество металла, которое содержится в гетеросилоксане. Полученные данные свидетельствуют о том, что степень связывания металла зависит от природы ДССА реагента. При этом оптимальным есть использование диметилацетамида. Ранее было изучено, что ДССА реагенты по степени влияния на процесс гидролиза располагаются следующим образом: диметилацетамид > диметилформамид > формамид [2]. Степень связывания для SrCl_2 составляет: без добавки – 98.21%, в присутствии Ф-98.41%, ДМФ-98.51%, ДАЦА-98.8%; для CsCl_2 : без добавки – 95.44%, в присутствии Ф-95.51%, ДМФ-95.55%, ДАЦА-95.89%.

ИК спектроскопические данные так же подтверждают образование связей Si-O-M-O-Si. Это видно из смещения характеристической полосы поглощения $\nu_{\text{as}} \text{Si-O}$ 1093 cm^{-1} в ИК спектрах полученных гетеросилоксанов относительно этой же полосы поглощения в ИК спектрах кремнезема (без гетероатома). В механической смеси ксерогеля кремнезема и исходной соли металла смещение характеристической полосы поглощения $\nu_{\text{as}} \text{Si-O}$ 1093 cm^{-1} отсутствует.

Так в ИК спектрах продуктов полученных на основе соли цезия в присутствии ДССА реагентов и без них, смещение полосы поглощения $\nu_{\text{as}} \text{Si-O}$ 1093 cm^{-1} в сторону низких частот составляет 13-24 cm^{-1} . Для стронцийэтоксисилоксанов смещение характеристической полосы поглощения в сторону низких частот составляет: без добавки – 15, в присутствии Ф-18, ДМФ-20, ДАЦА-27 cm^{-1} . Величина смещения полосы поглощения $\nu_{\text{as}} \text{Si-O}$ 1093 cm^{-1} связана с количеством внедренного металла в силоксановую цепь. Из экспериментальных данных видно, что ДССА реагенты влияют на степень внедрения металла в соответствующие полисилоксановые структуры.

[1] Химич Н.Н., Столяр С.В. Влияние кислотности среды на процесс образования монолитного кремниевого геля из тэтраметоксисилана золь-гель методом // ЖПХ.-1998.-Т.71.-№10.-С.1590-1594

[2] Свідерський В.А., Кравець О.В. Вплив органічних амідів на процес гідролізу тетраетоксисилану в умовах кислотного каталізу // Наукові вісті «КПІ».-2007.-№5.-С.118-124.

Модификация структуры и свойств металлонаполненных полимерных композитов электрическим полем***Кривцов Валентин Валериевич¹****Ровенский государственный гуманитарный университет, Ровно, Украина**E-mail: krivtsov@ukrwest.net*

Модификация структуры и свойств полимеров и композитов на их основе электрическим полем (ЭП) является актуальной проблемой физики полимеров при создании полимерных композиционных материалов с прогнозируемым комплексом свойств. При этом остаётся открытым вопрос влияния ЭП на пространственную структурную организацию композитов, релаксационные процессы, теплофизические и электрические свойства, структуру граничных слоев и конформации полимерных цепей на границе раздела фаз в наполненных и пластифицированных аморфных полимерах. Не полностью установлен механизм влияния ЭП на структурные изменения и свойства металлонаполненных полимерных систем. В то же время следует констатировать, что поиски активных методов формирования структурообразования в таких системах за счёт направленного действия ЭП, которое позволяет получать электреты, продолжаются. Стабильные электреты могут быть получены на основе полимеров, владеющих малой электропроводностью, к которым относится и поливинилхлорид (ПВХ), легко поддающийся модификации под действием ЭП. Однако, остаются практически неизученными общие закономерности изменения электретных свойств ПВХ при наполнении и пластификации. Таким образом, исследования, представленные в данной работе, являются своевременными, особенно в аспекте стремительных темпов прироста производства ПВХ в странах СНГ и в мире.

В работе решена задача по определению распределения напряженности ЭП в заряженной гетерогенной термоэлектретной полимерной системе, содержащей дисперсный электропроводящий наполнитель. Установлены причины усиления приложенного ЭП в таких композициях.

Показано, что решающую роль на получение значительного электретного эффекта в полярных полимерах оказывают дополнительные источники электрического поля, которые возникают на поверхности дисперсных частиц металлического наполнителя (вольфрам, цинк), тем самым, смещая полимерную систему в область больших напряженностей. Получены аналитические соотношения, которые позволяют находить напряженность ЭП в различных точках внутри заряженной металлонаполненной полимерной системы и учитывать её значения для оценки термодеполяризационных эффектов в полимерных композиционных материалах и определения их электрической прочности. Поставлен вопрос об определении влияния низкомолекулярных ингредиентов с различной величиной диэлектрической проницаемости, физико-химией поверхности, величины напряженности ЭП, вида и содержания высокодисперсного наполнителя на электретные свойства ПВХ-систем. Определение границ действия этих факторов позволило установить оптимальный энергосберегающий режим формирования композиционных ПВХ-электретов. Экспериментально установленный ряд активностей наполнителей по их влиянию на электретные свойства исследованных композиций подтверждается теоретической моделью гетерогенной полимерной системы.

Разработаны рекомендации для направленного регулирования комплекса свойств наполненных ПВХ-систем ЭП в процессе формирования их структуры в Т-р режиме в широком диапазоне содержания ингредиентов.

¹ Автор выражает признательность профессору, д.х.н. Колупаеву Б.С. за помощь в работе над научной темой.

Роль смачивания в формировании комплекса свойств полимерных электроизоляционных материалов**Крушевский Георгий Александрович**

*Московская Государственная академия тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: ber82@mail.ru*

Поверхностные свойства полимеров играют ключевую роль при нанесении их на подложки в виде тонких плёнок или пропитке волокон. В частности решающее значение имеет смачивание поверхности металла раствором или расплавом полимера при получении полимерного покрытия на металлических проводах, при нанесении декоративных и защитных эмалей, смачивание поверхности текстильных и стекловолоконистых материалов при изготовлении текстолитов, профильных стеклопластиков, изоляции оптоволоконных кабелей. Для оценки смачивания разработано значительное число методов, основанных на измерении краевого угла смачивания или межфазного натяжения. Но эти методы отличаются либо сложностью исполнения, либо недостаточной сходимостью результатов и длительностью единичного измерения. Таким образом, существующие методы в ряде случаев не позволяют оперативно измерять межфазное натяжение, что крайне важно, например, в условиях производства.

Классический метод Вильгельми, широко применяемый для изучения кинетики изменения межфазного натяжения (σ), основан на измерении усилия извлечения пластин из жидкости, полностью смачивающей нижний периметр пластины. Однако этот прием требует специального оборудования для взвешивания пластины, извлекаемой из жидкости.

Нами разработана методика определения межфазного натяжения, позволяющая использовать обычные электронные весы с точностью определения $\pm 0,001$ г. Конструкцией лабораторной установки предусмотрено определение веса жидкости до введения пластины, вес жидкости при извлечении пластины (максимальное показание убыви веса) и вес жидкости после извлечения пластины. Усилие отрыва пластины рассчитывается по разности весов за вычетом адсорбированной на пластине жидкости. Методика характеризуется достаточно хорошей воспроизводимостью результатов измерения.

В настоящей работе установлены корреляции между технологическими свойствами ряда полимерных электроизоляционных материалов и их поверхностным натяжением, а также характер влияния поверхностно-активных веществ на смачивание.

Литература

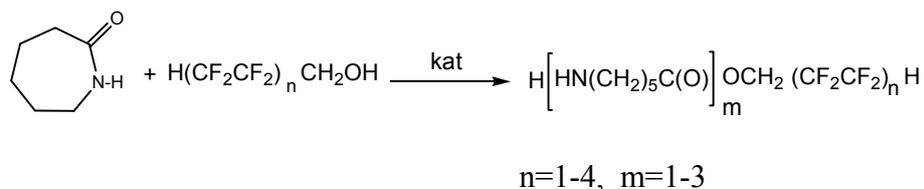
1. Григорьев Г.А., Киселев В.Я., Копытин В.С. Методы определения поверхностного натяжения жидкостей и энергии твердой поверхности. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2005.
2. В.В. Астахин, В.В. Трезвов, И.В. Суханова. Электроизоляционные лаки. М.: Химия, 1981, 216 с.
2. Евтушенко Ю.М., Иванов В.В., Крушевский Г.А. Способ определения межфазного натяжения на границе раздела жидкость/твердое тело. Патент RU 2312324 С2, 2006.
4. Г.А. Крушевский, Ю.П. Мирошников, Ю.М. Евтушенко. Технология формирования многослойных полимерных покрытий на поверхности медных проводов. Тезисы докладов XI международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии-2006». Самара. 2006.

Каталитическая олигомеризация ϵ -капролактама с полифторированными спиртами

Рахимова Надежда Александровна, Косенкова Светлана Александровна, Кудашев Сергей Владимирович

*Доктор химических наук, кандидат химических наук, студент
Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия
E-mail: organic@vstu.ru*

Был изучен катализируемый карбоновыми кислотами синтез полифторалкиловых эфиров ϵ -аминокапроновой кислоты (ϵ -АКК) по реакции ϵ -капролактама (ϵ -КЛ) с полифторированными спиртами (ПФС):



Реакции ϵ -КЛ с ПФС проводились в присутствии каталитических количеств бензойной кислоты (БК) при мольном соотношении 1:1:0,05, при температурах 150 – 170 °С.

Установлено, что процесс олигомеризации ϵ -КЛ протекает по стадиям. На первой стадии наблюдается синхронный интенсивный расход реагентов (менее, чем за 15 мин.), что можно объяснить протеканием алкоголиза ϵ -КЛ. При этом в реакционной системе происходит накопление моноэфира ϵ -АКК с выходом 18 % (олигомеризация при температуре 150 °С). На второй стадии (30 мин. после начала нагрева, при температуре 150 °С) имеет место образование димера с выходом 20,1 % (через 60 мин. после начала реакции выход достигает 55,2 %). Расход ϵ -КЛ продолжает увеличиваться, а при этом расход ПФС уменьшается (он расходуется меньше в 1,35 раза, чем ϵ -КЛ).

Такое поведение реагентов позволяет судить о преобладании на этом этапе реакции ϵ -КЛ с моноэфиром ϵ -АКК с образованием димера. В дальнейшем наблюдается повышение выхода димера, тримера при непропорциональном расходе реагентов, что свидетельствует о продолжающейся реакции между мономером и ϵ -КЛ. Конверсия ϵ -КЛ с образованием мономера, димера и тримера за первый час протекания реакции составляет 84,8 %, что говорит о минимальном времени индукционного периода реакции (периода образования моноэфира ϵ -АКК по реакции ПФС с ϵ -КЛ, который вступает далее в реакцию с новой молекулой ϵ -КЛ). Можно заметить, что при использовании в качестве катализатора БК происходит преимущественное образование сложных эфиров тримеров ϵ -АКК.

Реакционная способность ПФС существенно зависит от длины перфторуглеродной цепочки и уменьшается в ряду ПФС1>ПФС2>ПФС3>ПФС4, что оказывает влияние на состав реакционной смеси. Для более реакционно-способных ПФС1 и ПФС2 имеет место большая степень конверсии исходных реагентов за более короткий промежуток времени и больший выход полифторированных олигомеров ϵ -АКК. Для высокомолекулярных полифторированных спиртов ПФС3 и ПФС4 необходимо увеличивать температуру реакции и ее время, что приводит к увеличению степени олигомеризации.

Проведенное исследование катализируемой карбоновыми кислотами олигомеризации ϵ -КЛ с ПФС позволило выявить влияние строения ПФС на их реакционную способность и состав олигомеров, содержащих полифторированный сложноэфирный фрагмент со степенью теломеризации равной 1-4.

Влияние вулканизирующих систем на свойства динамически вулканизованных термоэластопластов***Кущов Денис Александрович, Зарудний Ярослав Викторович****Волгоградский государственный технический университет, г. Волгоград, Россия**E-mail: lit@vstu.ru*

Особый интерес вызывает новый класс полимерных композиционных материалов – динамически вулканизованные термоэластопласты. Уникальный комплекс свойств, которых позволяет не только облегчить процесс переработки, но и добиться показателей от каучука до термопласта.

При проектировании рецептуры динамических термоэластопластов желательно добиваться максимизации положительного вклада каждой составляющей композиции. Одним из факторов, позволяющим повысить характеристики термопластичных эластомеров, является их вулканизация. Технология динамической вулканизации заключается в сшивании обычных каучуков в процессе высокоскоростного смешения с термопластами. Обычно выбор сшивающих агентов для ДТЭП проводится эмпирически, а влияние вулканизационных характеристик изучен мало. В связи с этим остается открытым вопрос о подборе вулканизирующих систем, способных к образованию поперечных сшивок как с макромолекулами эластомера, так и с фракцией полиолефина.

Целью работы явилось изучение влияния типа вулканизирующих систем на свойства динамически вулканизованных термоэластопластов. Основываясь на результатах определить пределы переработки термопластичных эластомеров, содержащих в своей структуре различные вулканизирующие агенты.

В качестве объектов исследования использовали тройные системы, включающие ПЭНД 273, СКЭПТ-40 и 4 вулканизирующие группы: 1-я – сера, альтакс, тиурам, оксид цинка; 2-я – сера, каптакс, тиурам, оксид цинка; 3-я – сера, пероксид, оксид цинка; 4-я – пероксид, триаллилизотиоцианурат. Термопластичные эластомеры получили методом динамической вулканизации на высокоскоростном оборудовании (резиносмеситель РС 4,5/140). Вулканизирующие группы вводили на последней стадии смешения. Смешение проводили в течение двадцати минут, на пятнадцатой минуте вводили вулканизирующие системы.

Для определения особенностей динамической вулканизации снимали параметры: нагрузка на роторы и температура в камере резиносмесителя от температуры в процессе получения композиции каучук/полиэтилен/пероксид- триаллиловый эфир изоциануровой кислоты (ТАИЦ). При фиксировании нагрузки на роторы определено, что в процессе смешения по мере перехода композиции в расплав происходит снижение значений показателя. Введение вулканизирующих систем в композицию вызывает повышение нагрузки на роторы. Выявлено, что оптимальное время смешения составляет 2-3 мин.

Выбранные вулканизирующие системы обладают различным механизмом действия и в ходе получения композиции формируют различную структуру. Следствием чего является различие в свойствах конечного термоэластопласта.

Из полученных результатов выявлено, что ввод вулканизирующих агентов позволяет повысить уровень физико-механических показателей. Также очевидно, что наиболее эффективной системой является пероксид-ТАИЦ.

В ходе работы исследован механизм и особенности переработки ДТЭП на оборудовании для получения изделий из термопластов. Отработаны оптимальные режимы литья термопластичных эластомеров под давлением. Совмещение каучуков с пластиками и последующая вулканизация позволили создать материалы с разнообразными свойствами, отличными от свойств исходных компонентов, и тем самым расширить область их практического применения.

Синтез сополиариленфталидов на основе псевдодихлорангидридов о-кетокрбонновых кислот с различными ароматическими соединениями**Лаврешина Юлия Николаевна, Крайкин Владимир Александрович, Гилёва Наталья Георгиевна***Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа, Россия**E-mail: kraikin@anrb.ru*

Полиариленфталиды – тепло-, термо- и хемостойкие полимеры, которые помимо уникального комплекса физико-химических характеристик, проявляют необычные электрофизические свойства диапазон которых, определяется их строением, что стимулирует исследования направленные на синтез новых полиариленфталидов различного строения и состава. Эту задачу позволяют решить исследования по синтезу сополимеров, поскольку при сополиконденсации возможно вовлекать в процесс синтеза сополимеров сомономеров различного строения, а также варьировать их состав.

По реакции электрофильного замещения синтезирован ряд новых сополиариленфталидов различного состава при бисополиконденсации интермономеров псевдодихлорангидридов (4,4'-бис-(2-карбоксобензоил)бензойной кислоты или 4,4'-бис-(2-тиофенилбензоил)бензойной кислоты со следующими парами сомономеров: терфенил – дифенилоксид; терфенил – дифенилсульфид; дифенилоксид – дифенилсульфид; дифенил – дифенилоксид; дифенил – дифенилсульфид; флуорен – дифенилоксид; флуорен – дифенилсульфид; дифеноксibenзол – дифенилоксид; дифеноксibenзол – дифенилсульфид; дифеноксibenзофенон – дифенилоксид; дифеноксibenзофенон – дифенилсульфид, а также при бисополиконденсации, когда в качестве интермономеров использовали дифенилоксид или дифенилсульфид, а в качестве пары сомономеров псевдодихлорангидриды 4,4'-бис-(2-карбоксобензоил)бензойной кислоты и 4,4'-бис-(2-тиофенилбензоил)бензойной кислоты (мольное соотношение интермономер:сомономер, как 2:1:1). Определены оптимальные условия сополиконденсации, позволяющие получать высокомолекулярные сополиариленфталиды, значения $\eta_{пр}$ находятся в диапазоне 1,1-0,32 дл/г (в хлороформе при 25 °С).

Работа выполнена при содействии Фонда поддержки ведущих научных школ (грант НШ-9342.2006.3).

Связь химической структуры и транспортных свойств полиимидов на основе диангирида бензофенонтетракарбоновой кислоты и различных диаминовых фрагментов**Лазарева Ю.Н.¹, Видякин М.Н.¹, Алентьев А.Ю.², Яблокова М.Ю.²**¹*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия**E-mail: lazareva@ips.ac.ru*

Исследования газотранспортных характеристик новых полимеров – важнейшая задача современного мембранного материаловедения. При этом изучение родственных рядов позволяет выявить важные закономерности, показывающие связь химической структуры элементарного звена полимера и транспортных параметров полимерной мембраны (пленки).

Полиимиды (ПИ) – класс термостойких поликонденсационных полимеров, обладающих уникальными физико-химическими и пленкообразующими свойствами. Сравнение транспортных свойств ПИ чаще всего проводят для полимеров с одинаковыми диангидридными и различными диаминовыми фрагментами, поскольку считают, что структура диангидридного фрагмента в значительной мере определяет свойства ПИ как мембранного материала. В работе исследованы газоразделительные мембранные характеристики пленок ПИ на основе диангирида бензофенонтетракарбоновой кислоты (BTDA) и различных по химической структуре диаминовых фрагментов: BAPP – DADPM – m-PDA – p-PDA.

На основе анализа коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости различных газов в указанных ПИ показано, что в ряду диаминовых фрагментов BAPP – DADPM – m-PDA увеличение жесткости цепи приводит к росту доли свободного объема, но при этом снижается газопроницаемость и значительно увеличивается идеальная селективность разделения. Снижение газопроницаемости связано с одновременным снижением коэффициентов диффузии и растворимости газов. Полученные результаты не могут быть объяснены с позиции «классической» теории свободного объема.

Однако дальнейшее увеличение жесткости цепи в ряду m-PDA – p-PDA приводит к увеличению газопроницаемости и снижению селективности разделения, что может быть связано с увеличением дефектности надмолекулярной упаковки цепей. По-видимому, для изученных ПИ существует диапазон оптимальной жесткости цепи, в котором полимеры обладают высокоупорядоченной упаковкой цепей и максимальной селективностью газоразделения.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о структурировании ПИ на основе диангирида бензофенонтетракарбоновой кислоты в процессе получения полимерного материала и его определяющей роли в селективности газоразделения.

Влияние ингредиентов на фононную вязкость гетерогенных полимерных систем**Левчук Василий Васильевич***Ровенский государственный гуманитарный университет, Ровно, Украина**E – mail: Lev_vasya @ ukr.net*

Одним из наиболее надежных способов исследования акустических характеристик и структуры ПВХ-систем является их расчет исходя из экспериментальных данных по измерению скорости распространения и поглощения ультразвуковых волн [1].

Установлено, что в гетерогенных полимерных системах длина свободного пробега звуковых и тепловых фононов зависит от структурных особенностей за цепью главных валентностей композита.

В частности исследовали поливинилхлорид и композиции на его основе, которые содержали в качестве наполнителей высокодисперсную медь (Cu) и фенолформальдегидную смолу БЖ-1-4549-71. Акустические свойства систем – скорость распространения продольных и сдвиговых волн, а также соответствующие им коэффициенты поглощения исследовали на частоте 0,4 МГц импульсным методом [2].

Считая, что время жизни продольных и сдвиговых фононов равно и носителями тепла в области стеклообразного состояния выступают тепловые фононы, определяли время релаксации тепловых фононов и структурных элементов гетерогенных полимерных систем. Анализ концентрационной зависимости этих величин показывает, что при возрастании количества высокодисперсного наполнителя в диапазоне φ (0÷15 об. %) они мало изменяются, но при введении фенолформальдегидной смолы наблюдается уменьшение свойств. Анализ температурных зависимостей вязкоупругих свойств показывает, что время релаксации изменяется при возрастании температуры, что обусловлено увеличением скорости движения кинетических единиц и вовлечением в этот процесс большего числа структурных элементов. Определив характеристическую частоту Дебая, вычислили время релаксации, обусловленное рассеянием энергии на неоднородностях для тепловых фононов. Анализ проведенных расчетов показывает, что они являются функцией температуры. Наиболее существенные изменения вязкоупругих свойств наблюдаются в области релаксационного α -перехода. Проведена оценка фононной вязкости систем, исходя из соотношения [2]:

$$\eta_0 = \frac{4RT\lambda}{\pi C_v \bar{v}_2 \mu}$$

Анализ проведенных расчетов показывает, что величина фононной вязкости наполненных полимерных систем при $\varphi = \text{const}$ выше исходного поливинилхлорида и уменьшается с возрастанием температуры. С учетом фононной вязкости рассчитали коэффициенты диссипации энергии тепловых фононов. Значения этих величин близки между собой и возрастают по мере возрастания температуры.

Для исследованных систем определены объемная вязкость и вязкость сдвига с использованием схемы Максвелла. Как показали результаты расчетов значения этих величин зависят как от концентрации наполнителя так и его типа. Объемная вязкость и вязкость сдвига близки между собой для систем наполненных высокодисперсной медью, что обусловлено близостью механизмов объемной деформации и деформации сдвига за счет широких границ изменения времен релаксации. Введение фенолформальдегидной смолы при $\varphi \leq 10$ об. % не влияет существенно на величину вязкости сдвига и обуславливает увеличение величины объемной вязкости более чем в два раза.

Литература

1. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. - М.: Химия, 1973.- 410 с.
2. Колупаев Б.С. Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем. – Львов: Вища школа, 1980. – 204 с.

Мультислойная адсорбция полиэлектролитов и устойчивость полимерных слоёв***Малинин А.С., Рахнянская А. А., Ярославов А. А.****Химический факультет, Московский Государственный Университет
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
andrmalinin@gmail.com*

Изучалась мультислойная адсорбция поликатион/полианион на отрицательно заряженную поверхность стеклянных микросфер. В работе использовались два типа поликатиона: поли-N-этил-4-винилпиридиний бромид и флуоресцентно меченный поли-L-лизина. Было установлено, что получающийся слой является устойчивым.

Десорбция поликатиона не происходила ни при добавлении низкомолекулярного электролита (NaCl) вплоть до концентрации его в растворе 4 М, ни при добавлении полианионов различной природы (полистиролульфокислота, полиакриловая кислота, поливинилсульфокислота). Полианионы адсорбируются на поликатионе и создают следующий слой. Адсорбция может быть продолжена, и на слой полианиона может быть также адсорбирован слой поликатиона.

В результате использования флуоресцентно меченного поли-L-лизина, наблюдался интересный феномен. Несмотря на устойчивость слоя к воздействию низкомолекулярных электролитов и полианионов, происходит перераспределение полимера при добавлении частиц, не содержащих полимера на поверхности. Были использованы два типа частиц: стеклянные микросферы ($d = 5000$ нм) и полистирольные латексы ($d = 700$ нм). Таким образом, полимер перемещался с поверхности одной частицы на поверхность другой частицы.

Получение тонких полимерных пленок, содержащих различные функциональные включения (например, молекулы белков, наночастицы металлов или оксидов металлов, другие коллоидные частицы) представляет интерес для таких областей науки, как катализ, оптика, создание биосенсоров. Стеклянные микросферы, покрытые полимерным мультислоем, могут быть использованы в качестве наполнителя колонок для ионообменной хроматографии.

Исследование воздействия β^- - излучения на электрические свойства наполненного ПВХ.**Малиновский Евгений Викторович**

Ровенский государственный гуманитарный университет,

Ровно, Украина

E-mail: malina7676@mail.ru

В настоящее время вновь активизировались исследования влияния радиоактивности на свойства полимерных материалов [1]. В отличие от предыдущих исследований используются наполненные полимерные системы, в том числе и наночастицами, в предположении, что при определенных концентрациях наполнителя удастся получить материалы, характеристики которых длительное время остаются стабильными, независимо от интенсивности облучения.

Представлены результаты по исследованию комплекса электрических свойств гибкоцепных наполненных полимеров при их облучении бета-частицами. Объектом исследований выбран ПВХ суспензионной полимеризации марки С-6359-М ГОСТ14332-78, очищенный из раствора, молекулярной массы $1,4 \cdot 10^5$, в качестве наполнителя использовался каолин. Образцы для исследования готовились методом горячего прессования в *T-p* режиме при температуре 398К и давлении 10 МПа, в виде дисков диаметром $2,4 \cdot 10^{-2}$ м и толщиной $1,3 \cdot 10^{-4}$ м.

В качестве источника β^- радиоактивности применялся источник $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$, типа BF 90SS-5M с максимальной энергией $W_{\max}=2,27$ МэВ, интенсивностью исходящего потока $\Phi=4678$ им/с и $T_{1/2}=28,7$ года. Максимальная энергия пучка перед образцом составляла 1,98 МэВ, при средней энергии $\bar{W} = \frac{1}{3} W_{\max}$.

Во время эксперимента исследуемые образцы облучались до дозы 1 Гр, при этом проводились измерения удельного объемного сопротивления (ρ_v) при постоянных значениях приложенного напряжения. Установлено, что при увеличении поглощенной дозы значение ρ_v для ПВХ возрастает, кроме небольшого спада при дозе от 0,12 до 0,27 Гр [2]. При введении в полимер каолина в количестве 2,4 об.% рост ρ_v в зависимости от поглощенной дозы менее выражен, само же значение удельного объемного сопротивления уменьшается на порядок. Дальнейшее повышение концентрации наполнителя до 6,8 об.% уменьшает удельное объемное сопротивление на два порядка по сравнению с исходным полимером. Однако при данной концентрации величина ρ_v практически не зависит от поглощенной дозы радиоактивности. Характерно, что только при поглощенной дозе от 0,1 до 0,2 Гр наблюдается уменьшение удельного объемного сопротивления, а при дозе от 0,2 до 0,3 Гр соответственно его увеличение. Последующее увеличение концентрации каолина в ПВХ до 11 об.% не уменьшает удельное сопротивление по сравнению с концентрацией 6,8 об.%, однако при облучении характер зависимости ρ_v от поглощенной дозы существенно изменяется. С повышением дозы удельное объемное сопротивление возрастает, исключение составляет доза 0,11-0,26 Гр, где график зависимости приобретает форму плато.

Конформационные изменения структуры полимера при различных поглощенных дозах излучения были отслежены с помощью инфракрасного спектрофотометра Specord – 75 IR, в интервале частот 400 – 4000 cm^{-1} [3].

Литература

1. *Б.И. Сажин* Электропроводность полимеров. М.: Химия, 1965, 165с
2. Малиновский Е.В., Роголя А.М. Куницкий Ю.А. Влияние ионизирующего излучения на электрические и термоэлектрические свойства поливинилхлорида. Фізика конденсованих високомолекулярних систем. 2007, №12, 94-97.
3. *Роголя А.М., Колупаев Б.Б., Шилов В.В.* Фізика конденсованих високомолекулярних систем. 2004, №10, 98-101.

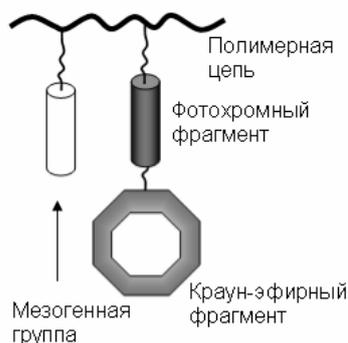
Фотохромные ЖК полимеры содержащие краун-эфирные группы.

Медведев А.С., Бобровский А.Ю., Шibaев В.П.

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: lcp@genebee.msu.su

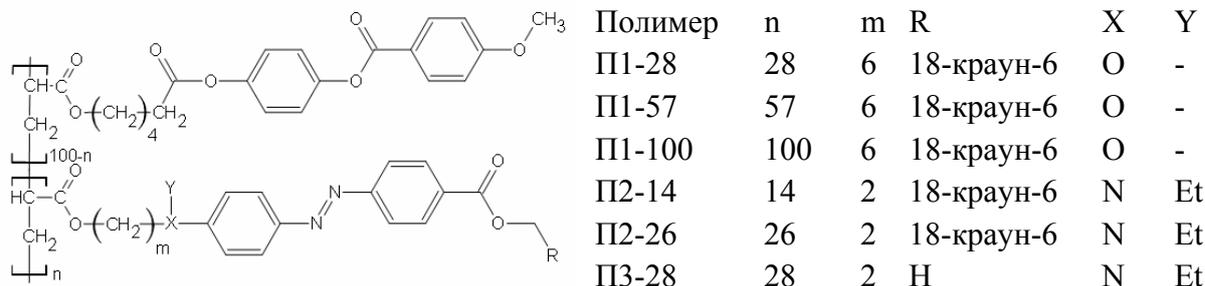
В последнее время внимание большого числа исследовательских групп привлекают проблемы получения многофункциональных полимеров и полимерных композиционных систем, состоящих из разнородных компонентов с самыми разнообразными функциями. Речь идет о жидкокристаллических (ЖК) сополимерах, содержащих боковые мезогенные группы, а также любые другие заместители, несущие определенную функциональную «нагрузку». Это могут быть фрагменты фотохромных соединений, хиральные боковые звенья, различные группы, способные к нековалентному взаимодействию с низкомолекулярными веществами и т.д.



Целью настоящей работы является разработка нового типа мультифункциональных полимеров, содержащих в своем составе мезогенные группы, отвечающие за образование ЖК фазы, фотохромные азобензольные группы, способные претерпевать обратимую *транс-цис* изомеризацию под действием света, а также краун-эфирные группы, способные к комплексообразованию с ионами щелочных и щелочноземельных металлов (рис.) [1].

В работе была получена серия краун-эфирсодержащих фотохромных ЖК полимеров

следующего строения:



Комплексообразование с ионами калия приводит к снижению температур просветления ЖК фазы, а в некоторых случаях и к аморфизации полимеров. Этот эффект связан со снижением анизотрии краун-эфирных групп при комплексообразовании. Исследование изомеризации азобензольных групп сополимеров показало, что комплексование с ионами калия не оказывает существенного влияния на кинетику процесса, что связано с достаточной величиной свободного объема в полимерах, необходимого для протекания реакции. Обнаружено, что при облучении плоскополяризованным светом величина наведенного дихроизма для пленок комплексов сополимеров ниже более чем в два раза. Это может быть связано с затрудненной подвижностью фотохромных краун-эфирных групп, образующих комплекс с ионами калия. Сравнение кинетики наведения фотоориентации для серии полимеров П1, а также полимеров П2 (содержащих азобензольные группы т.н. “*push-pull*” типа), показало существенное различие в механизмах процессов, протекающих под действием плоскополяризованного света.

Литература

1. Шibaев В.П., Медведев А.С., Бобровский А.Ю. *Изв. Ак. Наук, сер. Хим.*, 2007, №12, стр. 2332.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 08-03-00481).

Электреты на основе смесевых термоэластопластов*Миловидова Мария Александровна¹, Лучихина Татьяна Александровна**Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия**E-mail: mgalikhanov@yandex.ru***Введение**

В последнее время расширяются области применения электретов – диэлектриков, длительно сохраняющих электрические заряды разного или одного знака. [1]. В то же время интенсивно развивается производство и применение термоэластопластов (ТЭП), сочетающих свойства вулканизированных каучуков при эксплуатации и термопластов в процессе переработки [2]. Электреты на основе ТЭП широко применяются в системах герметизации. Высокая эффективность электретных элементов уплотнений обусловлена следующим. Во-первых, с помощью методов электрической поляризации можно регулировать деформационно-прочностные характеристики герметизаторов. Во-вторых, поляризационный заряд оказывает влияние на растекание жидкостей по поверхности электрета, а следовательно, на величину капиллярных утечек. В-третьих, открываются возможности реализации в уплотнениях электрореологического эффекта, которые привели к созданию принципиально новых средств герметизации [1]. Целью работы было изучение электретов на основе ТЭП.

Методы

В работе были использованы полиэтилен (ПЭВД), статистический тройной сополимер этилена с пропиленом (СКЭПТ) и вулканизирующие агенты: оксид цинка, сера, каптакс, тиурам. Приготовление композиций осуществляли на микровальцах, прессование пластинок – на гидравлическом прессе, электретирование – в коронном разряде. Измерение электретной разности потенциалов $U_{ЭРП}$ проводили методом вибрирующего электрода.

Результаты

Коронозлектреты на основе полимерных диэлектриков в первые сутки хранения претерпевают интенсивную релаксацию заряда, которая обусловлена высвобождением инжектированных носителей зарядов из мелких поверхностных энергетических ловушек. Затем заряд коронозлектретов стабилизируется: релаксация заряда протекает медленно и может длиться десятки лет [1]. В этот период времени носители зарядов высвобождаются из глубоких ловушек

Из полученных данных ясно, что самыми высокими электретными характеристиками обладает композиция из 20 % ПЭВД и 80 % СКЭПТ. Также достаточно высокие значения $U_{ЭРП}$ имеет композиция 40 % ПЭВД + 60 % СКЭПТ. Это обусловлено тем, что у данных композиций максимальная площади границы раздела фаз – непрерывной (ПЭВД) и дисперсной (СКЭПТ), служащей основным поставщиком ловушек инжектированных зарядов в гетерогенных композиционных материалах.

Литература

1. Пинчук Л.С., Гольдаде В.А. Электретные материалы в машиностроении. Гомель: Инфотрибо. 1998.
2. Термоэластопласты / Под ред. *Моисеева В.В.* М.: Химия, 1979. 440 с.

¹ Авторы выражают признательность доценту, канд. техн. наук Галиханову М.Ф. за помощь в подготовке тезисов.

Влияние алюминийорганического соединения на проявление полицентровости титановых катализаторов при полимеризации бутадиена.*Миргалиева И.Р.¹, Муллагалиев И.Р.², Глухов Е.А.³**Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия**E-mail: mullagal@anrb.ru*

Многие особенности поведения циглеровских каталитических систем зависят от природы использованного металлоорганического соединения, относительного его количества, способа введения в каталитическую систему. Это является одной из причин наличия нескольких типов активных центров, присутствующих одновременно, или появляющихся на разных стадиях полимеризации. Изучение процессов ионно-координационной полимеризации диенов показало, что непереходный металл и его лигандное окружение оказывают большое влияние на реакционную способность и стереоспецифичность действия активных центров, их концентрацию, а также молекулярные характеристики полидиенов.

В настоящей работе исследована кинетическая неоднородность катализаторов на основе $TiCl_4$ в сочетании с $AlH(i-C_4H_9)_2$ или $AlCl(i-C_4H_9)_2$ при полимеризации бутадиена. При изменении содержания компонентов каталитического комплекса активность рассматриваемых каталитических систем изменяется экстремально. Максимальная молекулярная масса полибутадиена достигается при соотношениях компонентов катализаторов, соответствующих области их наибольшей активности. Полидисперсность полибутадиена достаточно высока и меняется в диапазоне 15 – 25.

Используя метод регуляризации Тихонова, на основе кривых молекулярно-массового распределения, были рассчитаны кривые распределения активных центров по кинетической неоднородности. Показано, что исследуемые системы характеризуются наличием набора из 5 типов центров. В целом картина динамики изменения активности различных типов активных центров при варьировании соотношения компонентов катализатора изменяется аналогичным образом как для $TiCl_4 - AlH(i-C_4H_9)_2$, так и для $TiCl_4 - AlCl(i-C_4H_9)_2$. Эти зависимости носят экстремальный характер, причем экстремумы наблюдаются в области наибольшей кинетической активности системы: максимальный вклад в процесс полимеризации вносят активные центры формирующие высокомолекулярные фракции полидиена, а наименьший центры формирующие низкомолекулярный полимер. Такие изменения молекулярных характеристик и активности исследованных систем связаны с экстремальной зависимостью содержания трехвалентного титана в системе в зависимости от соотношения Al/Ti , а некоторое смещение максимума активности от максимального содержания Ti^{3+} ($Al/Ti = 1$), обусловлено, по всей видимости, необходимостью избытка AlR_3 для более полного протекания реакций алкилирования соединений непереходного металла, а также формирования и стабилизации активных центров.

Таким образом, показана взаимосвязь между составом рассмотренных каталитических систем, молекулярными характеристиками образующегося полибутадиена. Основная причина - наличие в полимеризационной среде нескольких типов активных центров, относительное содержание которых существенно зависит от природы и концентрации использованного алюминийорганического соединения

Работа выполнена при содействии Фонда поддержки ведущих научных школ (грант-НШ-9342.2006.3)

Исследование конформационных свойств малоизмененного лигнина, выделенного из *Avena sativa***Миронов М.В.**

*Институт химии Коми научного центра Уральского отделения
Российской академии наук
E-mail: invivo@bk.ru*

В науке о лигнинах существует две основные концепции о топологическом строении природных лигнинов. Согласно первой все лигнины, независимо от ботанической принадлежности имеют нерегулярно разветвленную структуру. Согласно второй [1], топология лигнина зависит от его ботанической принадлежности. Лигнины хвойных пород древесины являются хаотически разветвленными, а лигнины лиственных пород – звездообразными. Актуальными, с точки зрения фундаментальных исследований, представляются исследования полимерных свойств лигнинов недревесных растений, потому что о конформационном поведении этих лигнинов известно очень мало.

Одним из классических подходов в полимерной физикохимии для установления конформационных свойств полимера является исследование разбавленных растворов последнего [2]. Исследование лигнинов методами капиллярной вискозиметрии, поступательной диффузии и скоростной седиментации дает ценную информацию о конформационном поведении лигнинов в разбавленных растворах.

В работе приведены результаты исследования двух образцов диоксанлигнинов [3] выделенных из стеблей овса и оболочек зерен овса методами вискозиметрии и ультрацентрифугирования в системе полимер (диоксанлигнин) – растворитель (диметилформамид). Определены молекулярные массы фракций образцов. Вычислены значения гидродинамических инвариантов Цветкова-Кленина, скейлинговые индексы в зависимостях типа Марка-Куна-Хаувинка. Показана выполнимость принципа масштабной инвариантности для фракций обоих препаратов. Проведен фрактальный анализ. На основании полученных результатов сделаны выводы о конформациях и конфигурациях полимеров в системе диоксанлигнин - диметилформамид.

Литература

1. **Карманов А.П.** Самоорганизация и структурная организация лигнина [Текст] / А.П. Карманов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2004. – 270 с.
2. **Рафигов С.Р.** Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений [Текст] / С.Р. Рафигов, С.А. Павлова, И.И. Твердохлебова - М.: Издательство академии наук. – 1963. 335 с.
3. **Pepper, J. M.** The isolation and properties of lignin obtained by the acidolysis of spruce and aspen woods in dioxane-water [Text] / J. M. Pepper, P. E. Baylis, E. Adler // *Canad. J. Chem.*, 1959. – V. 37. – № 8. – P. 1241–1245.

Влияние концентрации ПАВ и добавок углеводорода на структуру мицелл олеата калия

Молчанов В.С., Ковалев Ю.А.[†], Куклин А.И.[†], Филиппова О.Е.

*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,
119991, г.Москва, ГСП-2, Ленинские Горы, д.1, стр.2, физический факультет*

*[†]Лаборатория нейтронной физики имени И.М. Франка,
141980, г. Дубна, Объединенный Институт Ядерных Исследований
e-mail: molchan@polly.phys.msu.ru*

Анионное поверхностно-активное вещество (ПАВ) олеат калия в водных растворах образует длинные цилиндрические мицеллы, которые, переплетаясь друг с другом, придают раствору вязкоупругие свойства. Такие растворы широко применяются в промышленности как системы, свойствами которых достаточно легко управлять. Молекулы в мицеллах связаны нековалентно, поэтому структура мицелл существенно изменяется в зависимости от таких параметров, как температура, ионная сила раствора, концентрация ПАВ, малые добавки полимера или неполярных соединений. В данной работе методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) была исследована структура мицелл олеата калия в зависимости от концентрации ПАВ и малых добавок углеводорода.

Картины МУРН были получены для разных концентраций ПАВ, соответствующих вязкоупругим растворам. Интенсивность рассеяния в разных областях вектора рассеяния q позволяет исследовать структуру мицелл на разных масштабах (малые q соответствуют большому масштабу). С помощью построения Холстерса в области малых q определена персистентная длина мицелл. Она составляет 140\AA . Следующая область характеризуется степенной зависимостью q^{-1} , указывающей на присутствие в растворе стержнеобразных мицелл. Аппроксимация кривых рассеяния форм-фактором цилиндра позволила определить контурную длину мицелл. Она растет с концентрацией ПАВ. В области средних q при помощи построения Гинье определен поперечный размер мицелл. В пределах экспериментальной ошибки он равен длине алкильного хвоста ПАВ и не зависит от концентрации олеата калия. В области высоких q мы наблюдаем степенную зависимость q^{-4} . Это указывает на резкую границу раздела гидрофобной и гидрофильной областей в объеме мицелл.

При постепенном добавлении додекана в раствор характер кривых рассеяния сильно изменяется. Увеличение количества додекана приводит к исчезновению степенной зависимости q^{-1} , характерной для стержнеобразных объектов, при этом они остаются вытянутыми в одном направлении, а их радиус инерции растет. При добавлении большего количества додекана построение Гинье указывает на появление в растворе шарообразных объектов. Кривые хорошо аппроксимируются форм-фактором шара с радиусом, в два раза превышающим длину хвоста ПАВ. По-видимому это указывает на образование капель микроэмульсии за счет сольubilизации молекул додекана мицеллами ПАВ. Образование двухслойной сферической структуры с толщиной внешнего слоя, близкой к длине хвоста ПАВ, было подтверждено методом контраста при исследовании структуры капель микроэмульсии, сольubilизировавших дейтерированный циклогексан.

Таким образом, методом МУРН была исследована структура цилиндрических мицелл в зависимости от концентрации ПАВ. Показано, что небольшое добавление додекана приводит к существенному изменению структуры мицелл и в итоге к образованию микроэмульсии ПАВ/углеводород.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 08-03-00978-а).

Получение и свойства интерполиэлектrolитных комплексов звездообразной полиакриловой кислоты в малополярных органических средах**Мороз Е.В., Гришагин И.В.***Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова**Химический факультет**Москва, Российская Федерация**e-mail: Marozzka@yandex.ru*

Исследовано влияние полярности среды на интерполиэлектrolитное взаимодействие, протекающее при смешении растворов звездообразного полиакрилата цетилтриметиламмония ((ПА ЦТМА)_N; N – число лучей, N = 5, 8 и 21, P_{n, луч} ≈ 100) и додецилсульфата поли-N-этил-4-винилпиридиния (ПЭВП ДДС; P_{w, ПЭВП} ≈ 600) и свойства образующихся интерполиэлектrolитных комплексов (ИПЭК). В качестве растворителей использовались хлороформ (ε = 5) и его смесь с метанолом (1:1 об.) (ε = 19). Установлено, что в зависимости от отношения основомольных концентраций полимерных компонентов, Z = [(ПА ЦТМА)_N]/[ПЭВП ДДС] при избытке ПЭВП ДДС в смесях полимерных компонентов или 1/Z = [(ПА ЦТМА)_N]/[ПЭВП ДДС] при избытке (ПА ЦТМА)_N в смесях полимерных компонентов продукты такого взаимодействия могут представлять собой как нерастворимые, так и растворимые интерполиэлектrolитные комплексы (ИПЭК), причем предельное значение Z_M (или 1/Z_M), при котором еще возможно образование растворимых комплексов, определяется полярностью растворителя и химической природой присутствующего в системе в избытке полимерного компонента.

Методом динамического светорассеяния исследованы растворы ИПЭК, образующиеся при взаимодействии (ПА ЦТМА)_N и ПЭВП ДДС в хлороформе и его смеси с метанолом (1:1 об.), определены размеры присутствующих в таких системах комплексных частиц. Предложена гипотетическая модель строения таких частиц, согласно которой в избытке ПЭВП ДДС они представляют собой структуры типа «ядро-корона» с последовательностями интерполимерных солевых связей, образующими внутреннюю сферу, и не участвующими в комплексообразовании лиофилизующими петлями и «хвостами» макромолекул избыточного полимерного компонента; в избытке (ПА ЦТМА)_N комплексные частицы предположительно образованы интерполиэлектrolитным комплексом, состав которого близок к стехиометричному, стабилизированным адсорбированными на его поверхности макромолекулами (ПА ЦТМА)_N.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 06-03-32696а).

Применение системы бис-(трифенилфосфин)-никель дибромид/цинк/органический галогенид в полимеризации метилметакрилата¹**Москалев Михаил Владимирович²***Химический факультет, Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия**E-mail: mik152@mail.ru*

При проведении полимеризации ММА в массе, в присутствии каталитической системы, $(PPh_3)_2NiBr_2$, Zn, Ph-I, взятых в мольных соотношениях 1,25 : 25 : 25 % соответственно по отношению к ММА (100%), за 3ч при 65 °С удается достичь высоких выходов (около 70%) полимеров со среднечисленной молекулярной массой порядка 20 тысяч.

Высокая активность данной системы обусловлена генерированием “in situ” нульвалентных комплексов никеля из исходного двухвалентного $(PPh_3)_2NiBr_2$ в результате восстановления этого комплекса цинком. Нульвалентные реакционные частицы взаимодействуют с иодбензолом и приводят к образованию продукта окислительного присоединения – $(PPh_3)_2Ni(Ph)I$. Данное соединение взаимодействует с метилметакрилатом, инициируя процесс полимеризации [1].

Установлено, что выход полимера и его молекулярно массовые характеристики в значительной степени зависят от соотношения между компонентами данной каталитической системы. Показана необходимость введения в систему избыточных количеств цинка по отношению к $NiBr_2(PPh_3)_2$ для увеличения конверсии ММА. При этом также наблюдается снижение среднечисленной молекулярной массы и индекса полидисперсности полимерных продуктов. Кроме того, выявлено, что уменьшение концентраций любого из компонентов используемой каталитической системы приводит к общему снижению выхода ПММА. Следовательно, все эти компоненты участвуют в стадиях образования активных центров, на которых протекает рост полимерных цепей.

Установлено, что инициатор иодбензол не участвует в стадиях передачи и обрыва цепи, что выявлено из данных об увеличении среднечисленной молекулярной массы при увеличении содержания в системе иодбензола с 2,5 до 25 мольных %.

Природа органического галогенида, выступающего в роли инициатора, также оказывает влияние как на активность катализатора и выходы ПММА, так и на молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров. Так, выходы ПММА увеличиваются в ряду изоамилиодид – иодбензол – фенилэтилбромид при полимеризации ММА при 65 °С за 3ч. Молекулярная масса снижается в этом же ряду.

При использовании в качестве инициаторов йодбензола и изоамилиодида показано, что выход и молекулярная масса ПММА постепенно растут с увеличением времени превращения, то есть процесс полимеризации протекает равномерно. При этом, логарифмическая зависимость отношения начальной концентрации мономера $[M]_0$ к текущей $[M]_t$ от времени носит линейный характер, что свидетельствует об отсутствии процессов обрыва цепи и характерно для контролируемой полимеризации. Изучение молекулярно-массовых характеристик в обоих случаях показало, что ММР носят бимодальный характер, и это свидетельствует о протекании процесса полимеризации по двум механизмам.

Таким образом, природа инициатора, концентрация компонентов каталитической системы оказывают значительное влияние как на скорость протекания полимеризации метилметакрилата, так и на молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров.

Литература

1. Гришин Д. Ф., Валетова Н. Б., Ильичев И. С., Прохорова М. Г., Белецкая И. П. (2006) Новые иницирующие системы на основе фосфиновых комплексов никеля // Известия Академии наук. Серия химическая, №11, с. 2027 – 2029.

¹ Тезисы доклады основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта РФФИ (грант № 08-03-00100) и Фонду Президента РФ (проект МК-4197.2007.3).

² Автор выражает признательность доценту, к.х.н. Ильичеву И.С. за помощь в подготовке тезисов.

**Аномальное поведение эпоксидного олигомера ЭД-20 в смеси с 2,4,6-трис
(диметиламинометил) фенолом**

**Москвичев Александр Александрович, Москвичев Александр Николаевич, Федосеев
Михаил Степанович**

Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Н.Новгород, Россия

Институт технической химии Уральское отделение РАН, Пермь, Россия

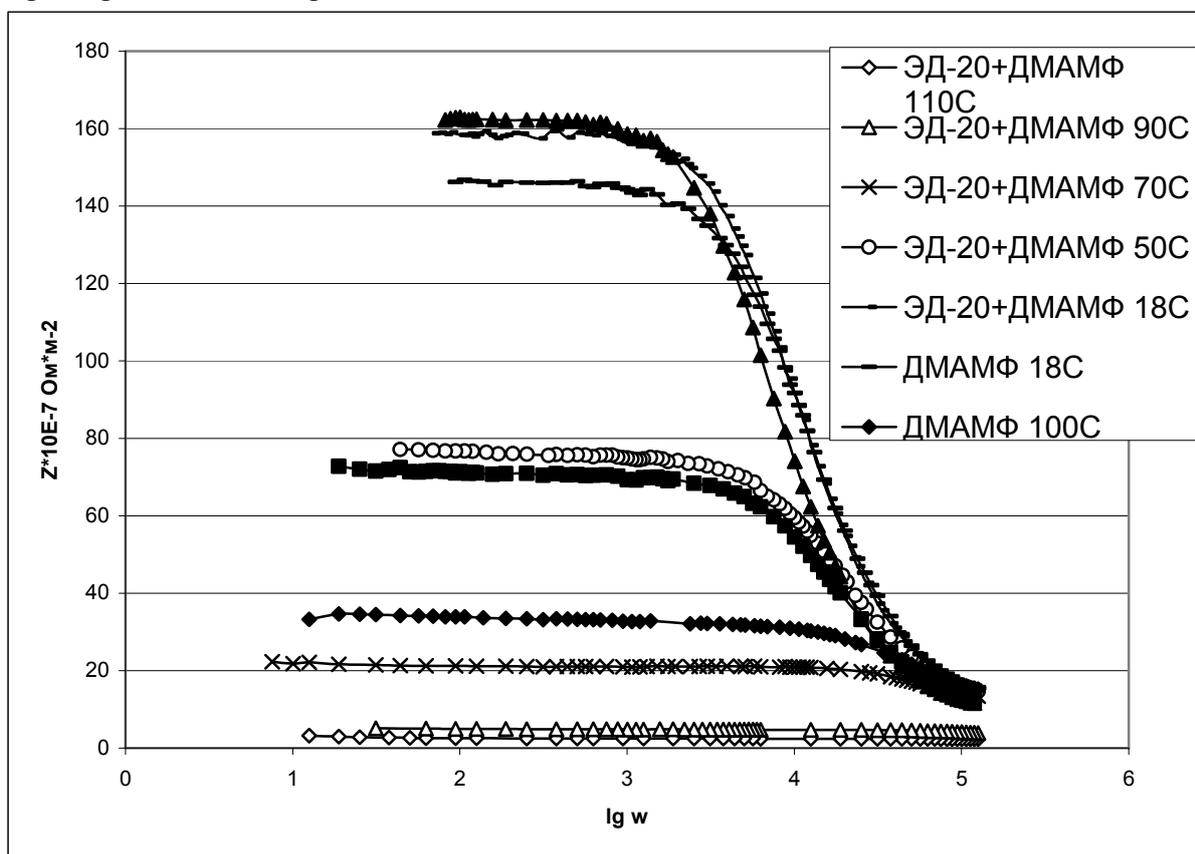
e-mail: amoskvichev@mts-nn.ru

При измерении комплексной электрической проводимости эпоксидного олигомера ЭД-20 в смеси с 2,4,6-трис (диметиламинометил) фенолом (ДМАМФ) обнаружено ее аномальное изменение с ростом температуры.

При увеличении температуры выше 75°C величина модуля электрической проводимости смеси (Z) аномально снижается ниже соответствующих величин для отдельных компонентов смеси. Охлаждение возвращает систему в исходное состояние, а повторный нагрев вновь переводит в аномальное.

По-видимому, в смеси наблюдается облегчение процесса конформационных превращений молекулы олигомера, которое способствует либо образованию большего числа диполей, либо росту их подвижности вследствие увеличения зарядов. Эти процессы вызваны взаимодействием компонентов смеси, что в свою очередь приводит к увеличению молекулярной массы полимера с образованием резонансной структуры, обладающей повышенной электропроводностью. Т. е. наблюдается фазовый переход второго рода связанный с образованием резонансных структур при нагреве жидкой композиции.

Обнаруженное явление позволяет объяснить роль катализатора 2,4,6-трис (диметиламинометил) фенола при полимеризации эпоксидных олигомеров. Как следует из вышеизложенного, в его присутствии происходит формирование упорядоченной пространственной структуры, что ускоряет процесс образования полимера, а также позволяет получать материалы, обладающие улучшенными прочностными характеристиками и термостойкостью.



Исследование природы сшивок в ароматических полиимидах методами колебательной спектроскопии

*Москвичёва М.В. *, Алентьев А.Ю. *, Костина Ю.В. **, Бондаренко Г.Н. **, Яблокова М.Ю. ****

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

Tu-tuu@mail.ru

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

****Институт Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, г. Москва, Россия*

Анализ разработок в области создания термостойких полимерных композиционных материалов (ПКМ) показывает, что наиболее перспективными связующими, сочетающими высокую механическую прочность при перепадах температур эксплуатации от -70°C до $+300^{\circ}\text{C}$, являются ароматические полиимиды. Для облегчения условий переработки (технологичности) в основную цепь высокопрочных полиимидов вводят «шарнирные» атомы и группы, что снижает вязкость растворов и расплавов и способствует повышению монолитности ПКМ. В то же время подобные модификации снижают T_g полимера и ведут к уменьшению прочности композиционного материала. Проблема создания ПКМ для авиакосмической техники с высокими значениями T_g и температуры деструкции T_d в сочетании с высокой технологичностью является важнейшей в химии и технологии полиимидов. Одним из способов увеличения прочности ПКМ в сочетании с высокой технологичностью может быть применение в качестве связующих ароматических полиимидов, способных к образованию межмолекулярных сшивок при термообработке. Анализ литературы показывает, что большинство полиимидов, для которых предположено существование сетчатых структур и нашедших применение в производстве ПКМ, синтезировано на основе диангирида бензофенонтетракарбоновой кислоты (БЗФ). По литературным данным образование межмолекулярных сшивок или упорядоченных структур с потерей растворимости полимера происходит с экзо-эффектом на кривой ДСК в области $250\text{--}300^{\circ}\text{C}$. Подобные эффекты и необходимость поиска перспективных технологичных связующих ставят задачу по изучению механизма образования межмолекулярных сшивок в полиимидах.

Наиболее информативным для изучения межмолекулярного взаимодействия является метод ИК-Фурье спектроскопии. Чувствительность метода позволяет зарегистрировать изменения в строении элементарного звена полимера, возникновение и разрушение нековалентных взаимодействий, а в сочетании с квантовохимическими расчетами возможно определение механизма таких взаимодействий.

Методом высокотемпературной ИК-Фурье спектроскопии в диапазоне $20\text{--}350^{\circ}\text{C}$ изучен процесс имидизации ряда полиимидов на основе БЗФ с различными диаминами. Установлено, что при двухстадийном методе синтеза без введения в систему специальных «сшивателей» или сшивающих групп химической сшивки полиимида не происходит, но потеря растворимости при этом отмечается. На примере ряда полиимидов и сополиимидов на основе БЗФ, синтезированных одностадийным методом в бензойной кислоте, установлено, что при прогреве пленки таких полимеров выше 300°C в системе происходят изменения различной природы также с потерей растворимости полимера. На примере полиимидов с введенным сшивающим реагентом изучен процесс образования межмолекулярных сшивок. Предложен механизм образования межмолекулярных сшивок с участием сшивающего реагента и объяснение нехимических межцепных взаимодействий.

Модифицирование свойств клеевых систем для мебельной промышленности

Мультиановская Наталья Александровна

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

E-mail: makemove@rambler.ru

Для клеевого соединения текстурной бумаги, натурального шпона и пластика с древесностружечной плитой (ДСП) широко применяют клей на основе карбамидоформальдегидной смолы (КФС) КФЖ. Клеевые соединения на основе этой смолы обладают достаточной адгезионной прочностью и высокой вязкостью, обеспечивающей равномерное нанесение клеевого слоя требуемой толщины на детали из ДСП. В тоже время эта смола обладает склонностью к желатинизации при повышенной температуре окружающей среды, что в жаркое время года затрудняет работу с ней.

Целью настоящей работы являлась разработка клеевой композиции с улучшенными технологическими свойствами и пониженной склонностью к желатинизации при высоких температурах. В качестве заменителя КФС марки КФЖ была выбрана смола марки КФ-МТ-15. Клеевые композиции на основе КФС КФ-МТ-15 не уступают по адгезионным свойствам клеевым композициям на основе КФС КФЖ, однако обладают пониженной вязкостью, что технологически затрудняет ее нанесение на детали вальцовым методом, вызывая повышенное впитывание клея в ДСП и не сплошное покрытие поверхности детали клеевым раствором.

Для создания клеевой композиции на основе КФ-МТ-15 с улучшенными технологическими свойствами, в том числе повышенной вязкостью и пониженному проникновению в поры ДСП было изучено влияние добавок различной природы на поверхностные свойства систем.

Изменение поверхностных свойств композиций определяли по геометрическим параметрам капли клея, а именно по краевому углу смачивания, высоте и диаметру основания капли. Для этого была сконструирована установка на базе цифрового фотоаппарата. Для повышения точности измерений геометрических параметров капли использовали компьютерную обработку результатов экспериментов.

В результате исследования влияния модифицирующих добавок на структуру и свойства систем была разработана композиция с оптимальными технологическими свойствами. Свойства некоторых композиций приведены в таблице.

Таблица.

Вязкость и поверхностные свойства клеевых композиций на основе КФС

Состав клеевой композиции	Вязкость по ВЗ-6	Краевой угол смачивания, град
КФЖ	35	56
КФ-МТ-15	15	44
КФ-МТ-15+каолин 40%	93	52
КФ-МТ-15+мука 5%	41	54
КФ-МТ-15+ОД 0,5%	35	55

Промышленные испытания разработанной композиции подтвердили высокую технологическую и экономическую эффективность ее применения.

Контролируемая радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии кобальтопорфирина и пероксида бензоила

Назарова С.В., Исламова Р.М., Монаков Ю.Б.

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

E-mail: monakov@anrb.ru

Целью данной работы было исследование радикальной полимеризации метилметакрилата в массе, инициированной пероксидом бензоила в присутствии 5,10,15,20-тетраakis-(3',5'-дитретбутилфенил)порфирина (СоАсП). Обнаружено, что введение кобальтопорфирина приводит к снижению общей скорости полимеризации и молекулярной массы (ММ) получаемых полимеров. Последовательное повышение концентрации СоАсП вызывает значительное уменьшение автоускорения полимеризации и позволяет практически полностью подавить гель-эффект (рис.).

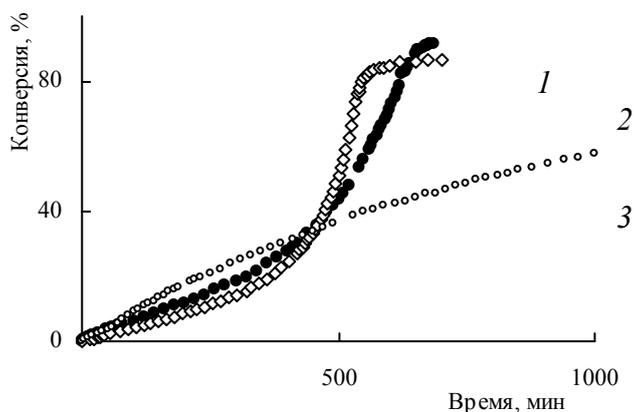


Рис. Кинетические зависимости полимеризации метилметакрилата в массе в присутствии пероксида бензоила (1), пероксид бензоила – СоАсП (2-3). Температура полимеризации - 60°C. [Пероксид бензоила]= 1.0×10^{-3} моль/л, [СоАсП] $\times 10^3$, моль/л: 0 (1), 0.25 (2), 0.5 (3).

ММ полиметилметакрилата, синтезированного в присутствии пероксида бензоила и СоАсП уменьшается в среднем в 1.5-2 раза по сравнению с образцами, полученными на основе только пероксидного инициатора. При этом среднечисленная ММ линейно нарастает с конверсией. Полидисперсность полиметилметакрилата увеличивается до значений 2-3. В микроструктуре полимеров, полученных в присутствии иницирующей системы СоАсП – пероксид бензоила, содержание синдиотактических фрагментов повышается на 8-10%.

Полученные результаты, с одной стороны, можно интерпретировать в рамках “живой” полимеризации (stable free radical polymerization) [1-2], подтверждением которого является линейная зависимость M_n от конверсии. С другой стороны, проявляются признаки комплексно-радикальной полимеризации, такие как уширение молекулярно-массового распределения и увеличение стереорегулярности получаемых полимеров [3-4].

[1] Lu Z., Fryd M., Wayland B. (2004). *Macromolecules*. V. 37 (8). P. 2686. [2] Gridnev A.A., Ittel S., Fryd M., Wayland B. (1996). *Organometallics*. V. 15 (1). P. 222. [3] Фризен А.К., Хурсан С.Л., Колесов С.В., Монаков Ю.Б. (2006). *Хим. физика*. Т. 25 (№ 8). С. 68. [4] Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. (1987). *Комплексно-радикальная полимеризация*. М.: Химия.

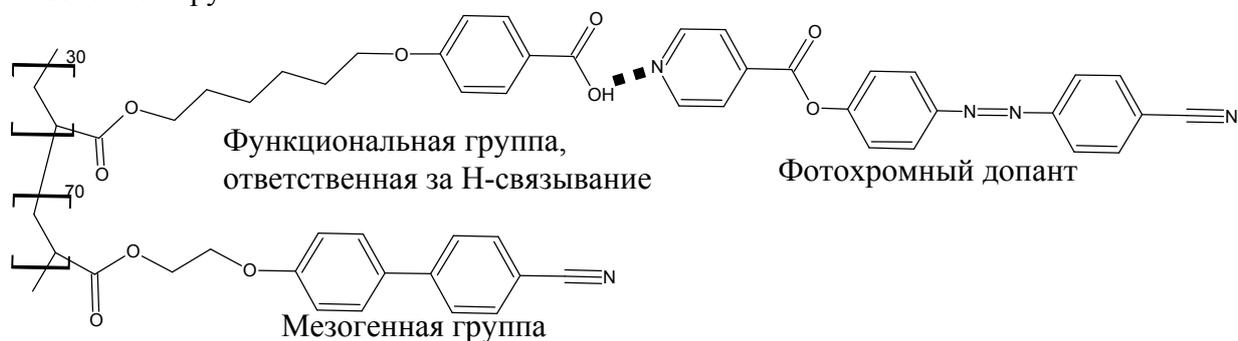
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (07-03-12043-офи), Фонда поддержки научных школ (НС-9342.2006.3).

Процессы фотоориентации в водородно-стабилизированных смесях ЖК-полимеров с низкомолекулярным фотохромным допантом.

Образцов А.А., Бобровский А.Ю., Шibaев В.П.

Московский Государственный Университет им М.В. Ломоносова
Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1 строение 3.

Фоточувствительные жидкокристаллические (ЖК) полимеры являются перспективными материалами для оптоэлектроники, записи и хранения информации. Одним из способов создания материалов такого типа является приготовление композитов полимеров с фоточувствительными низкомолекулярными добавками азобензольного типа. Известно, что под действием света с $\lambda=365$ нм азобензольные фрагменты подвергаются транс-цис изомеризации, а воздействие видимого света ($\lambda=436$ нм) возвращает цис-изомер в исходное состояние с преобладанием транс-формы. Следует предположить, что при облучении белым светом (содержащим в себе полосы 365 и 436 нм) обратимый цис-транс переход фотохрома будет протекать с большей скоростью, что, возможно, приведет к заметным изменениям в фотооптических свойствах системы. К настоящему моменту в литературе отсутствуют исследования влияния нефильтрированного света на оптические свойства таких композитов. Нами впервые проведены систематические исследования фотоиндуцированных процессов в водородно-стабилизированных смесях ЖК-сополимеров с низкомолекулярными фотоактивным допантом, содержащим азобензольные группы, под действием нефильтрированного света ртутной лампы (ДРШ 250). Ниже приведен пример одной из исследованных систем. Остальные исследованные смеси отличаются природой мезогенной группы.



Произведено сопоставление изменения оптических свойств фотохромных ЖК-композитов под действием нефильтрированного света и света с длинами волн 365 и 436 нм.

Обнаружено, что при облучении полимерных пленок композитов поляризованным светом с длиной волны 436, 365 нм и нефильтрированным светом наблюдается процесс фотоориентации и появление оптического дихроизма. Абсолютные значения и скорость наведения оптического дихроизма зависят от длины волны света и химической природы полимерной матрицы. Найден ряд закономерностей в кинетике фотоизомеризации таких систем. Проведено сравнение фотооптических свойств композитов с фотохромными ЖК сополимерами, где аналогичный фотохромный фрагмент присоединен к основной полимерной цепи ковалентно.

Влияние скользящих добавок на электретные свойства полиэтилена

Осипова Алена Петровна, Галиханов Мансур Флоридович

Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия

E-mail: chrustallik@mail.ru

Введение

В последнее время проводится большое количество работ, посвященных изучению электретного состояния в диэлектриках. Актуальность таких исследований определяется широкими возможностями применения электретов там, где требуется создание электрического поля при ничтожно малой величине тока [1]. Электреты могут найти применение и в пищевой промышленности – для упаковки продуктов питания [2]. В этом случае возникает вопрос о скольжении электретной пленки вдоль загрузочной трубы на фасовочно-упаковочном автомате. Скользящие добавки, снижающие трение полимеров, могут негативно сказываться на их электретных свойствах. Целью данной работы было исследование электретных характеристик полимеров, содержащих скользящие добавки.

Методы

В качестве объектов исследования были выбраны полиэтилен высокого давления и концентраты скользящих добавок фирмы «Баско»: ПФ0013 (полиэтилен с 5 % амида эруковой кислоты) и ПФ1011/05 (полиэтилен с 60 % диоксида титана и 1,5 % эрукамида). Смешение полимера с концентратами осуществлялось на микровальцах. Приготовление пленок проводили на гидравлическом прессе. Электретирование осуществляли в поле коронного разряда. Измерение электретной разности потенциалов $U_{ЭРП}$ проводили бесконтактным индукционным методом.

Результаты

В ходе работы выяснилось, что добавление концентрата скользящей добавки снижает электретные свойства полиэтилена (табл. 1), что вполне ожидаемо – наличие полярного низкомолекулярного компонента способствует спаду заряда короноэлектретов. Нелогичным выглядит повышение значения $U_{ЭРП}$ при увеличении содержания эрукамида.

Табл. 1. Электретная разность потенциалов полиэтилена и его композиций со скользящими добавками на 10 сутки хранения.

Композиция	$U_{ЭРП}$, кВ	Композиция	$U_{ЭРП}$, кВ
ПЭВД	0,60		
ПЭВД + 10 % ПФ0013	0,17	ПЭВД + 10 % ПФ1011/05	0,60
ПЭВД + 20 % ПФ0013	0,39	ПЭВД + 20 % ПФ1011/05	0,82

При добавлении в полиэтилен концентрата ПФ1011/05, значения $U_{ЭРП}$ не только не ухудшаются, но и даже увеличиваются. Эта добавка содержит диоксид титана, способного значительно повышать значения электретных характеристик полимеров [3].

Таким образом, электретные свойства полиэтилена в присутствии скользящих добавок не снижаются до нулевых значений и даже могут быть повышены введением в состав полимера дисперсного наполнителя. Это дает возможность регулировать эксплуатационные свойства упаковочных материалов на основе полимерных электретов.

Литература

1. Луцейкин Г.А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1984. 184 с.
2. Галиханов М.Ф., Борисова А.Н. и др. // Пищ. пром-ть. 2005. № 7. С. 18-19.
3. Галиханов М.Ф., Еремеев Д.А. и др. // Вест. Казанс. технол. ун-та. 2003. № 1. С. 299-305.

Влияние амфифильных сополимеров полиглицерина на стабильность биологических мембран¹***Павлов Дмитрий Николаевич, Заборова Ольга Владимировна²****Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия
E-mail: dmitrynpavlov@yandex.ru*

В настоящее время активно ведется поиск новых лекарственных форм направленного действия, функцию переносчика в которых выполняют сверхразветвленные полимеры. Одними из самых перспективных соединений используемых для создания наноконтейнеров являются амфифильные сополимеры полиглицерина. Полиглицерин состоит из устойчивого к гидролизу, биологически-совместимого, компактного полиэфирного ядра и поверхности несущей большое количество концевых гидроксильных групп. Эти особенности его строения могут быть использованы для получения веществ обладающих целым комплексом полезных свойств – способностью к солюбилизации в ядро лекарственных средств, большой емкостью по отношению к солюбилизированным соединениям, возможностью получения молекул несущих на поверхности различные функциональные группы, необходимые для узнавания клеток мишеней.

В настоящей работе проведено исследование влияния полиглицеринов на стабильность и барьерные свойства липидных бислоев. Показано, что амфифильные сополимеры на основе полиглицерина вызывают разупорядочение биологических мембран, а так же образование трансмембранных пор проницаемых для крупных органических ионов. Так же рассмотрен вопрос о взаимосвязи архитектуры полимерной макромолекулы и её способности возмущать модельные биологические мембраны.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32403-а), гранта поддержки ведущих научных школ НШ5899.2006.3 и Фонда содействия отечественной науке.

² Автор выражает признательность к.х.н. Истратову В.А. за предоставленные образцы сополимеров.

Образование комплекса с переносом заряда сопряженного полимера: «функция ассоциации» и схлопывание распределения полимерных клубков по размерам**Паращук Ольга Дмитриевна**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет, Москва, Россия
E-mail: olga_par@rambler.ru

В настоящее время активно развивается область, связанная с изучением сопряженных полимеров. Особый интерес свойства сопряженных полимеров представляют для создания устройств органической электроники (солнечных фотоэлементов, транзисторов, светодиодов и др.). В последние годы было обнаружено, что сопряженные полимеры могут образовывать с низкомолекулярными органическими акцепторами комплекс с переносом заряда (КПЗ) в основном электронном состоянии [1]. Полимерные КПЗ перспективны для солнечных батарей, т.к. полоса поглощения КПЗ может находиться в красной и ИК областях спектра, в которой ни полимерный донор, ни молекулярный акцептор не поглощают, что позволяет согласовать спектр поглощения полимерных фотоэлементов с солнечным спектром.

Важной задачей является определить количество формирующегося в смеси комплекса, его коэффициент экстинкции, а также изучить особенности его формирования. С этой целью в работе исследованы смеси сопряженного полимера поли[2-метил-5-(2'-этил-гексилокси)-пара-фенилен-винилена] (МЕН-PPV) и органического акцептора тринитрофлуоренена (TNF), в которой формируется КПЗ [1].

Для определения коэффициента экстинкции и концентрации комплекса, образующегося в смеси МЕН-PPV/TNF, были измерены и проанализированы спектры поглощения растворов указанных смесей и соответствующих им пленок при разных концентрациях компонент раствора. Также растворы смесей МЕН-PPV/TNF были исследованы методом динамического светорассеяния.

Было обнаружено, что в растворах зависимость оптической плотности КПЗ от концентраций полимера и акцептора не описывается традиционной моделью [2]. При анализе ряда спектров поглощения для разных концентраций компонент раствора было обнаружено наличие скачкообразного увеличения коэффициента поглощения КПЗ при определенной доли акцептора в смеси. По результатам сопоставления спектров поглощения растворов и сделанных из них пленок определен коэффициент экстинкции КПЗ, а также сделан вывод о том, что указанная особенность коэффициента поглощения КПЗ связана с резким изменением концентрации комплекса в смеси. Обычно концентрацию КПЗ в смеси характеризуют постоянной величиной - константой ассоциации, однако в исследуемой смеси МЕН-PPV/TNF количество КПЗ в смеси будет характеризоваться не константой, а функцией ассоциации, скачкообразно увеличивающейся при определенной концентрации акцептора в смеси. Для объяснения наблюдаемого эффекта произведена модельная оценка, основанная на предположении, что резкое увеличение концентрации КПЗ в смеси связано с тем, что молекулы акцептора, при увеличении их концентрации, проникают внутрь полимерного клубка. В докладе сопоставлена предложенная интерпретация с экспериментальными данными.

На основе данных динамического светорассеяния смесей МЕН-PPV/TNF обнаружено, что ширина распределения по радиусам полимерных клубков раствора МЕН-PPV значительно уменьшается при добавлении акцептора TNF. Таким образом, формирование КПЗ упорядочивает размеры полимерных молекул.

Проведенное исследование особенностей формирования КПЗ в смеси сопряженного полимера МЕН-PPV и органического акцептора TNF позволило

1. Bakulin A.A., Elizarov S.G., Khodarev A.N., Martyanov D.S., Golovnin I.V., Paraschuk D.Y., Arnautov S.A., Nechvolodova E.M. Charge transfer complexes of a conjugated polymer. // *Doklady Chemistry* 398, 204-206 (2004)

2. Grebenyuk S.A., Perepichka I.F. Evaluation of the parameters of 1:1 charge transfer complexes from spectrophotometric data by non-linear numerical method. // *Spectrochimica Acta - Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 58 (13), 2913-2923

определить коэффициент экстинкции КПЗ, установить скачкообразный характер изменения концентрации комплекса в смеси при увеличении концентрации акцептора, обнаружить упорядочивание размеров полимерных клубков при образовании КПЗ.

Наноструктурированные сверхтонкие пленки, полученные путем сильной адсорбции диблок-сополимера на плоской поверхности.***Патюкова Елена Сергеевна, Потемкин Игорь Иванович****Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова, физический факультет, Москва, Россия.**E-mail: patyukova@polly.phys.msu.ru*

Пленки, обладающие химически структурированной поверхностью, используются в качестве подложек в большом числе различных приложений. Один из простых и надежных способов получения пленок с наноструктурированной поверхностью основан на приготовлении сверхтонких пленок диблок-сополимеров [1]. Под сверхтонкой пленкой подразумевается пленка, толщина которой меньше периода равновесной структуры в объеме.

В данной работе предлагается теоретическая модель, описывающая сверхтонкие пленки диблок-сополимера А-В, у которого блок А смачивает поверхность подложки, а блок В отталкивается от поверхности подложки, но зато смачивает поверхность пленки, образованной блоками А, при этом сила адсорбции блоков может варьироваться. Мы рассматриваем возможные структуры пленки, которые включают в себя дискообразные мицеллы, полосообразные мицеллы, двойной слой, и определяем их области устойчивости в зависимости от композиции диблок-сополимера и параметров взаимодействия. Мы также объединяем результаты этой работы с ранее полученными результатами для сверхтонких пленок, образованных диблок-сополимером, у которого оба блока адсорбируются на поверхности [2], и строим обобщенные фазовые диаграммы.

[1] Spatz, J. P.; Sheiko, S.; Moeller, M. "Substrate induced lateral microphase separation by self-ordering of diblock copolymer"// *Adv. Mater.* 1996, 8, 513-517.

[2] Potemkin, I.I.; Moeller, M., "Microphase separation in ultrathin films of diblock copolymers with variable stickiness of one of the blocks to the surface"// *Macromolecules*, 2005, 38, 2999-3006.

Переход клубок-глобула в блок-сополимерах с подвижными гидрофобными блоками

Певная О.С., Крамаренко Е.Ю.

Физический факультет Московского Государственного Университета
имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
pevnaya@polly.phys.msu.ru

Методом Монте-Карло исследовалось конформационное поведение одиночной цепи блок-сополимера, содержащего мономерные звенья типа *A* и блоки одинаковой длины из мономерных звеньев другого типа *B* Рис.1. Во взаимодействиях типа *A-A* и *A-B* учитывался только исключенный объем, в то время как *B*-звенья притягивались друг к другу. Особенностью строения исследуемого блок-сополимера являлось то, что положение *B*-блоков вдоль цепи не было фиксированным. Было введено два механизма перемещения гидрофобных *B*-блоков: перемещение целого блока на одно мономерное звено вдоль цепи (одномерное движение) и перекрашивание отдельных *A* и *B* звеньев, находящихся в непосредственной близости в пространстве, с сохранением связанности *B*-звеньев гидрофобного блока (перемещение в трехмерном пространстве).

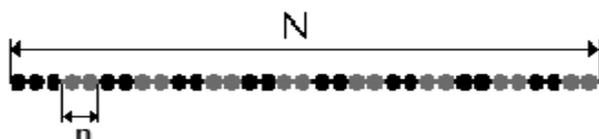


Рис.1 Схематическое представление блок сополимера с гидрофобными группами на цепи: звенья типа *A* – черные, звенья блока *B* – серые (N – длина цепи, n – длина гидрофобного блока, m – количество гидрофобных блоков)

При увеличении энергии притяжения между гидрофобными *B*-звеньями наблюдалась значительное уменьшение размера цепи. В процессе коллапса блоки *B* смещались в одно место цепи, так что в сколлапсированном состоянии конформация цепи представляла собой компактную глобулу, состоящую из гидрофобных *B*-звеньев блок-сополимера, и хвостов, образованных гидрофильными участками макромолекулы. Строение глобулярной конформации цепи не зависит от механизма перемещения гидрофобных звеньев.

Температура перехода в сколлапсированное состояние растет при увеличении длины гидрофобного блока. При трехмерном перекрашивании наблюдается уменьшение размера цепи при увеличении длины блока, за счет образования сшивок, а переход в глобулярное состояние становится более гладким.

Проведенное сравнение поведения макромолекулы с перемещающимися гидрофобными группами с поведением регулярного и случайного блок-сополимеров того же состава показало, что для цепей с перемещающимися группами переход клубок-глобула наблюдается при меньших значениях энергии притяжения между гидрофобными блоками.

Для сополимеров с достаточно длинными блоками звеньев *B* увеличение жесткости гидрофобных блоков приводит к увеличению размера макромолекулы в хорошем растворителе, а также к смещению точки перехода клубок-глобула в область более плохого растворителя. В сколлапсированном состоянии наблюдается образование вытянутой конформации по форме близкой к форме стержня.

Модель АВ блок-сополимера с подвижными *B*-блоками может описывать поведение интерполимерных комплексов, образованных макромолекулой и короткими полимерными цепями или лигандами.

Исследование влияния термопластичной фазы на спектр эксплуатационных характеристик динамических термоэластопластов.***Печурина Наталья Николаевна, Аверьянов Анатолий Олегович****Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия**E-mail: lit@vstu.ru*

В настоящее время перспективным и быстро развивающимся направлением химии высокомолекулярных соединений является создание многокомпонентных полимерных систем, полученными методом динамического смешения термопластов с эластомерами.

На формирование основных эксплуатационных и технологических характеристик оказывают влияние различные факторы: природа и параметры исходных компонентов, соотношение этих компонентов, способ и условия получения. Основной проблемой рецептуростроения является недостаточность комплекса обоснованных принципов подбора полимерных составляющих с учетом их характеристик, что позволит создавать материалы на основе динамических термоэластопластов (ДТЭП) с требуемым набором эксплуатационных показателей

В ходе исследований оценивалось влияние физических и технологических параметров полиолефина на эксплуатационные свойства динамических термоэластопластов в паре полиэтилен/этиленпропиленовый каучук.

Для оценки значимости влияния параметров термопластичных составляющих динамических термоэластопластов на взаимосвязь между исходными свойствами фазы и конечными материала были предложены технологические и физические характеристики исходного полиолефина. Схема эксперимента предполагала исследование влияние типа полиолефина при постоянном его содержании в бинарной смеси, равном 75%, на прочностные свойства ДТЭП.

В результате изучения влияния термопластичной составляющей в ряду от полиэтилена высокого давления ПЭВД-102, ПЭВД-158, полиэтилена низкого давления ПЭНД-273, ПЭНД-277 до полипропилена выявлено повышение прочностных характеристик. При чем это изменение отмечается и при переходе от одной марки к другой одного типа полиолефина. При изменении содержания полиолефина в бинарной смеси изменяется общая степень кристалличности динамического термоэластопласта и, как следствие, упруго-прочностные свойства. Методом рентгеноструктурного анализа определена степень кристалличности бинарной смеси при различном содержании термопласта. Установлены закономерности изменения экспериментальных и теоретических значений степени кристалличности композитов.

Литература:

- 1) Вольфсон С.И., Кимельблат В.И., Мусин И.Н., Курочкин Л.Н. Механические свойства ТЭП на основе этиленпропиленовых каучуков //Тез. докл. V Междунар. конф. «Нефтехимия-99». Нижнекамск, 1999, С. 150
- 2) Печурина Н.Н., Гайдадин А.Н. Разработка методов проектирования рецептур электропроводящих динамических термоэластопластов.// Тез. докл. третья Санкт-Петербургская конф. молодых ученых с междунар. участием, 2007, С.75
- 3) Печурина Н.Н., Анкудинова Н.В. Исследование поведения динамических термоэластопластов, содержащие электропроводящие углеродные нанонаполнители.// Тез. докл. XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, химия материалов, наноструктуры и нанотехнологии, 2007, Москва, с. 449
- 4) Печурина Н.Н. Анализ методов рецептуростроения электропроводящих композиций на основе динамических термоэластопластов.// XIV Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов - 2007».

Полиэфирные на основе жирных кислот природного происхождения

Пинтаева Евгения Цыденовна¹, Истратов Владислав Викторович², Раднаева Лариса Доржиевна¹, Васнев Валерий Александрович²

¹Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Россия

²Институт элементоорганической химии РАН, Москва, Россия

E-mail: e-pintaeva@yandex.ru

Устойчивая тенденция к более широкому применению в практическом здравоохранении лекарственных препаратов и биологически активных добавок к пище на основе натурального сырья привлекает внимание к жирам, содержащим биологически активные полиненасыщенные жирные кислоты в том числе с 5 и 6 двойными связями. Высокая степень ненасыщенности жирных кислот жира байкальской нерпы и кедрового масла обуславливает их биологическую активность, а амфифильность их структуры позволяет синтезировать полимерные соединения с поверхностно-активными свойствами. Лекарственные системы, полученные на основе замещенных сверхразветвленных полиглицеринов, способны гидролизоваться с образованием нетоксичных продуктов распада (полиглицерина, жирных алифатических кислот), а также высвободить незаменимые жирные кислоты. Таким образом, разработка полимерных систем на основе жира байкальской нерпы и кедрового масла открывает широкие перспективы для создания новых лекарственных препаратов и их носителей.

Для изучения влияния строения полиглицеринового блока на поверхностные свойства полимеров были получены линейные блок-сополимеры, имеющие в качестве гидрофильного блока фрагмент монозамещенного полиэтиленоксида. Полимеры на основе полиглицерина имеют более высокие величины ККМ, чем полимеры на основе полиэтиленоксида, вероятно это связано с большей полярностью полиглицерина по сравнению с полиэтиленоксидом. Выявлено, что для всех полимеров с линолевой кислотой ККМ выше, чем для полимеров с ЖК. Очевидно, это связано с тем, что в смеси ПНЖК кислот присутствуют кислоты с большей молекулярной массой, чем масса линолевой кислоты и, соответственно, образующие более гидрофобные блоки в молекуле амфифильного полимера.

Для полученных полимеров были проведены работы по измерению устойчивости эмульсий «вода в масле», стабилизированных данными полимерами. Устойчивость оценивали по размеру частиц эмульсий, измеренных с помощью корреляционного спектрофотометра Photokor – FC. В результате исследования выявлено, что устойчивость эмульсии, стабилизированной амфифильными сополимерами значительно превосходит устойчивость эмульсии воды в метилхлориде.

Литература

1. Раднаева Л.Д., Пестерева О.В., Чиркина Т.Ф., Аверина Е.С., Бодоев Н.В. (1999) Исследование химического состава жира байкальской нерпы // Химия в интересах устойчивого развития. -№7.-с.713-717
2. Пинтаева Е.Ц., Ширеторова В.Г., Хантургаев А.Г., Раднаева Л.Д., Звонцов И.В. (2006) Химический состав кедрового масла // В сб. Химия и биологически активные природные соединения. Вып. 10. – Улан-Удэ: ВСГТУ. – с. 130-136.
3. Sunder A., Bauer Th., Mulhaupt R., Frey H. (2000). Synthesis and thermal behavior of esterified aliphatic hyperbranched polyether polyols // Macromolecules, 33, 1330-1337.

Модификация гидролизного лигнина и его сорбционные свойства

Полина Ирина Николаевна

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар
shamshina@rambler.ru

Сегодня технические лигнины являются объектом пристального внимания ученых всего мира. Этот интерес связан в первую очередь с доступностью его как сырья и возможностью получения на его основе большого количества продуктов, имеющих огромный спектр практического применения, а также с перспективой приблизится к решению одной из важнейших экологических проблем – утилизации промышленных отходов. Одним из направлений в этой области является разработка доступных методов модификации и изучение сорбционных свойств модифицированного гидролизного лигнина.

По своей химической природе технические лигнины - это ароматические полимеры нерегулярного строения, построенные из фенилпропановых структурных единиц, связанных друг с другом различными типами связей и содержащие большой набор функциональных групп, в том числе и таких, которые способны участвовать в различных химических превращениях. Для практического применения технических лигнинов требуется усиление тех или иных свойств, введение новых функциональных групп или увеличение количества существующих. Такие процессы, являясь модификацией, приводят к изменению химической природы макромолекул. Одним из специфических окислителей различных органических соединений, в частности полисахаридов, является йодная кислота. Преимуществом данного окислительного реагента является избирательность и, что немаловажно, способность работать при комнатной температуре, однако в литературе очень мало сведений о поведении лигнина при взаимодействии с йодной кислотой [1, 2, 3], особенно при различных температурах, соответственно, нет данных и о свойствах, в частности, сорбционных, препаратов окисленных лигнинов.

Целью данной работы является исследование влияния йодной кислоты на структуру и сорбционные свойства гидролизного лигнина в рамках разработки метода его утилизации. В качестве объектов исследования использовали гидролизный лигнин (COOH – 0.71 %, OH_{фен.} – 0.65%). В процессе эксперимента изучали влияние температуры и продолжительности обработки на структуру и сорбционные свойства. Температура варьировалась от 30 до 60 °С, продолжительность от одного до трех часов. Изменения в структуре фиксировались методом ИК-спектроскопии, сорбционные свойства изучались по сорбции метиленового голубого. Показано, что в результате окисления гидролизного лигнина йодной кислотой происходит увеличение числа карбоксильных групп, что положительно сказывается на сорбционной способности образца, которая увеличивается примерно в 3 раза. Дальнейшие разработки в этом направлении, поиск оптимальных условий модификации позволят не только повысить сорбционные свойства гидролизного лигнина и получить новые доступные сорбенты, но и внесут определенный вклад в решение проблемы утилизации промышленных отходов.

Библиографический список

1. Карманов А.П., Давыдов В.Д. Влияние метилирования и ацетилирования лигнина на окисление его ионами JO₄⁻ при pH 7. / С.:Труды Коми НЦ УрО РАН, №92, 1988. – С. 60-66.
2. Сарканен К.В. Лигнины. М.: Лесная промышленность, 1975. – С. 632.
3. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига: Зинатие, 1987. – С. 230.

Дериватизация силсесквиоксанов для определения структуры методом масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией**Половков Николай Юрьевич¹, Борисов Роман Сергеевич²**¹Российский университет дружбы народов, факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия; ²Институт нефтехимического синтеза

им.А.В.Топчиева РАН, Москва, Россия

E-mail: polovkov@gmail.com

Широкое использование полисилсесквиоксанов в промышленности и медицине привлекает к их исследованию большое внимание. В отличие от полисилоксанов, в мономерных звеньях которых атом кремния связан с двумя атомами кислорода, полисилсесквиоксаны содержат атомы кремния, связанные с тремя атомами кислорода (стехиометрическая формула $[RSiO_{1.5}]_n$). Результатом этого является образование олигомеров, обладающих сложной трехмерной структурой. Очевидно, что определение молекулярной структуры силсесквиоксанов играет важную роль в предсказании их химических и механических свойств и необходимо для оптимизации условий полимеризации, которая обычно заключается в гидролитической поликонденсации триалкокси- или трихлорозамещенных силанов. Механизм реакции поликонденсации подразумевает образование не только полностью конденсированных сесквиоксанов, но и олигомеров, содержащих несколько гидроксильных групп. Определение числа свободных гидроксильных групп исключительно важно для установления его структуры.

Одним из наиболее информативных современных методов анализа высокомолекулярных соединений является масс-спектрометрия с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (MALDI-ToF). Этот метод позволяет получать катионизированные молекулы олигомеров, которые не претерпевают дальнейшей фрагментации, что способствует определению молекулярных масс индивидуальных олигомеров. Однако определение молекулярной массы олигомера не позволяет достоверно установить количество гидроксильных групп в нем. Известно, что для установления числа активных атомов водорода в молекуле широко используется дериватизация анализов, в частности, силилирование. Однако этот прием пока не нашел широкого применения в масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией. В данной работе изучена возможность использования предварительной дериватизации полисилсесквиоксанов триметилсилилирующими агентами для последующего их анализа методом масс-спектрометрии MALDI-ToF.

Анализ масс-спектров MALDI-ToF силсесквиоксанов показал, что в основном они содержат пики олигомеров, катионизированных ионами Na^+ (в большей степени) и K^+ , в то время как протонированные молекулы практически отсутствуют. Молекулярные массы обнаруженных олигомеров варьируются в пределах 900-5000 Да. Проведение силилирования привело к практически полному исчезновению пиков ионов исходных олигомеров и появлению в спектрах пиков производных, катионизированных ионами Na^+ , массовые числа которых отличаются на $n \cdot 72$ (где n -число гидроксильных групп в соответствующем олигомере) от массовых чисел исходных соединений. В некоторых случаях, образования силиловых эфиров не произошло, что свидетельствует о наличии в смеси полностью конденсированных силсесквиоксанов без свободных OH групп. Было обнаружено и образование побочных продуктов полимеризации, связанных с наличием примесей в мономере или гидролитических реакций. Совокупность полученных данных позволила предложить структуры индивидуальных олигомеров, наиболее широко представленных в смеси. При этом показана возможность образования в процессе поликонденсации двумерных, трехмерных и смешанных структур.

Модификация фторопласта-4 активированным шунгитом*Попова Инна Дмитриевна, Романова Диана Иннокентьевна**Якутский государственный университет им. М.К. Аммосова,**Биолого-географический факультет, г. Якутск, Россия**ness9@yandex.ru*

Применение полимерных композиционных материалов на основе ПТФЭ в узлах трения дает возможность разработать универсальные конструкции, пригодные для эксплуатации практически в любых средах в широком диапазоне температур. Использование способов механоактивации позволяет повысить эффективность модификации полимеров, в частности дешевыми минеральными наполнителями.

В работе получены сравнительные результаты физико-механических и триботехнических характеристик ПТФЭ, наполненного шунгитом.

При изготовлении композиций использовали следующие способы совмещения полимера с наполнителем, варьируя скорости и время активации компонентов:

1) совместная механическая активация компонентов ПКМ в планетарной мельнице Fritch «Пульверизетте 5». Скорость вращения ротора - 150 об/мин, время обработки - 2 мин и 240 об/ мин, время обработки - 1 мин;

2) активация наполнителя в режиме: 150 об/ мин, время обработки - 2 мин и 240 об/ мин, время обработки - 1 мин, с последующим смешением с ПТФЭ.

Оптимальный комплекс свойств ПКМ достигнут для композита, содержащего шунгит, в количестве 2 мас. %, активированного со скоростью 150 об/мин в течение 2 мин: по сравнению с исходным ПТФЭ износостойкость материала повысилась в 60 раз, модуль упругости - в 2 раза при сохранении прочности и эластичности на уровне исходного полимера.

Анализ результатов термодинамических исследований показывает, что максимальное значение изменений энтальпии плавления наблюдается у композита с активированным наполнителем.

Введение наполнителей приводит к снижению значения коэффициента линейного расширения (КЛТР) по сравнению с КЛТР исходного полимера. Характер изменения для композитов неоднозначен в зависимости от содержания наполнителя и температуры исследования. Стабильно низкие значения КЛТР при разных температурах наблюдаются у композита, содержащего 2,0 мас. % шунгита.

Для объяснения повышения эксплуатационных характеристик ПТФЭ при модификации активированным шунгитом проведены рентгеноструктурные исследования шунгита до и после активации. Рентгенограммы шунгита характеризуются четкими линиями силикатной составляющей, которые свидетельствуют о достаточно высокой степени кристалличности, и гало углеродной составляющей, свидетельствующей об его аморфной структуре. У активированного шунгита наблюдается уширение линий дифрактограмм углеродной компоненты, что свидетельствует об увеличении дисперсности и накоплении дефектов в решетке. Линии дифрактограммы силикатной составляющей остались неизменными. Т.о. можно предположить, что в модификации ПТФЭ вклад углеродной компоненты шунгита преимущественен.

Таким образом, в работе показана перспективность использования шунгита в качестве модификатора фторопласта для разработки триботехнических материалов. Показана необходимость индивидуального подбора метода и режима активации для конкретных компонентов полимерного композиционного материала.

Фазовое равновесие и фазовая структура смесей эпоксидных олигомеров с полиимидами

Потеряев А.А.¹, Чалых А.Е.², Алентьев А.Ю.¹, Яблокова М.Ю.¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

E-mail: apoteryaev@gmail.com

Эпоксидные композиции обладают высокой химической устойчивостью, низкой электропроводностью, высоким сродством к стеклу и металлам, относительно дешевы и могут быть легко получены. Однако существенным недостатком эпоксидных связующих является их высокая хрупкость и относительно низкая теплостойкость (100 – 150 °С), что ограничивает область их использования. В последнее время для повышения прочностных характеристик и термической стабильности эпоксидных композиций получили распространение методы их модификации различными термопластами.

Из литературных данных известно [1], что добавление 10-15 масс.% полиимида к эпоксидным смолам повышает их ударную вязкость более чем в 2,5 раза. С повышением содержания модификатора в композициях растет и их теплостойкость. В настоящей работе в качестве модификатора были выбраны полиимиды и олигоимиды (n=1-5), следующей структуры (рис 1).

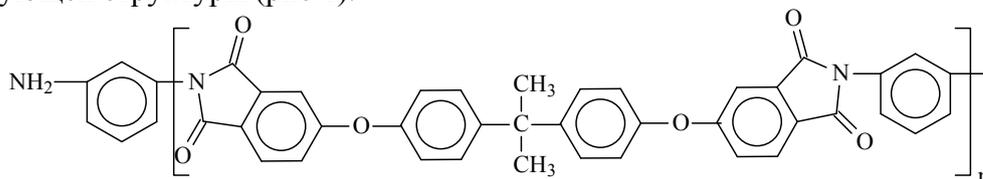


Рис.1. Фрагмент мономерного звена полиэфиримида

Выбор полиэфиримида обусловлен наличием в химической структуре фрагментов бисфенола А, входящих в основную цепь эпоксидного дианового олигомера и способности концевых групп полиэфиримида вступать в реакции отверждения эпоксидной матрицы, как по эпоксидным, так и гидроксильным группам. Предполагается, что высокая однородность композиции может быть достигнута в системе: эпоксидная смола - полиэфиримид из-за присутствия в их структуре фрагментов бисфенола А.

Исследование фазовой однородности и фазовой структуры смесей проведены методом интерферометрии в температурном интервале от 20 до 100°С. Исследована фазовая структура смесей эпоксидных смол ЭД-20 ($M_w=392$), ЭХД ($M_w=600$), Э-49 ($M_w=1400$) и олигоимидов с концевыми амино- и ангидридными группами. Показано, что для большинства систем наблюдается полная совместимость в исследованном температурном диапазоне.

1. Masaki Kimoto, Kiyoshi Mizutani // Blends of thermoplastic polyimide with epoxy resin/ Journal of materials science 32 (1997) p. 2479-2483

Роль молекулярной массы полипропилена в изменении молекулярной подвижности макромолекул системы полипропилен-поли-ε-капролактон***Пронин Роман Михайлович, Хайруллин Руслан Зуфарович, Иванова Анна Владимировна, Архиреев Вячеслав Петрович****Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия**E-mail: khairullinrz@yandex.ru*

Молекулярная масса (ММ) полимеров является важнейшей характеристикой, определяющей его основные эксплуатационные и технологические свойства полимеров. Именно поэтому представляет определённый интерес проследить изменение данных характеристик с ростом ММ.

С целью оценки роли ММ ПП в изменении основных характеристик полимерных смесей с ПКЛ было проведено исследование изменения физико-механических, реологических и оптических свойств как исходного полипропилена (ПП), так и его смесей с поли-ε-капролактоном (ПКЛ). Для исследований были отобраны узкие фракции ПП со значением среднemasсовой ММ 12 000, 190 000, 250 000, 340 000 и 580 000, поставленные фирмой “Sigma-Aldrich”. Второй компонент полимерных смесей (ПКЛ) синтезирован в лабораторных условиях анионной полимеризацией в массе. Содержание ПКЛ в полученных смесях варьировалось в широком концентрационном диапазоне и не превышало 20 мас. %. Полимерные смеси получены смешением в расплаве на роторном смесителе (Brabender) при температуре 185°C. Время смешения составляло 10 минут.

Полученные в ходе исследований данные позволяют сделать вывод о том, что с изменением ММ полимера все его свойства изменяются практически монотонно. Для получения более полной картины дополнительно было проведено исследование изменения молекулярной подвижности макромолекул как исходных полимеров, так и полимерных смесей методом импульсной ЯМР-спектроскопии в широком температурном диапазоне (25-160°C).

Очень важное достоинство ЯМР-спектроскопии — чувствительность не только к скорости и характеру молекулярного движения, но и к пространственному расположению цепей и групп атомов в полимере. Изучение высокомолекулярных соединений методом ЯМР в широком диапазоне температур позволяет охарактеризовать молекулярное движение в большом интервале частот, установить структуру полимеров, а также проследить возможный механизм и кинетику их образования. Важной особенностью импульсной ЯМР-спектроскопии является то, что с её помощью также можно исследовать двухфазные гетерогенные системы, к которым относятся полимерные смеси. Полученные в ходе исследований данные позволили сделать некоторые предположения о роли ММ ПП в изменении молекулярной подвижности макромолекул компонентов изучаемых полимерных смесей.

Сорбционная способность гидролизного лигнина в отношении ионов тяжелых металлов

Прудова Татьяна Александровна

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

E-mail: tp28@au.ru

Являясь крупно-тоннажным отходом гидролизно-дрожжевой промышленности, гидролизный лигнин, в последнее время находит все большее практическое применение. В частности на его основе получают высокоэффективные природные энтеросорбенты.

Цель данной работы состояла в исследовании сорбционных свойств препарата лигнина в отношении ионов тяжелых металлов и метиленовой сини.

Объектом изучения выбран гидролизный лигнин с представленными (табл.1) характеристиками. Для определения содержания лигнина и целлюлозы были использованы сернокислотный метод и азотноспиртовой (метод Кюршнера), так как он не требует предварительного удаления экстрактивных и лигногуминовых веществ. Элементный анализ выполняли методом газовой хроматографии. Фенольные гидроксильные и сильнокислые (карбоксильные) группы определяли хемосорбционным методом.

Таблица 1 Компонентный состав и физикохимические характеристики лигнина

Лигнин, %	Целлюлоза, %	C, %	H, %	N, %	O, %	Зольность, %	ОН _{Фен.}	COOH
87,8	14,3	64	5,79	0,16	26,2	3,8	1,93	0,76

Было изучено влияние влажности и температуры обработки на сорбционные свойства гидролизного лигнина.

Определение сорбционной способности гидролизного лигнина, в зависимости от влажности. Навеска лигнина массой 0,2 г высушивалась при температуре 105 °С, с различным временным интервалом. У высушенных образцов определяется сорбционная способность метиленовой сини (навеска + 50 мл метиленовой сини с концентрацией $c_{м.с.} = 200$ мг/л), ионов Pb^{2+} (навеска + 50 мл раствора $Pb(NO_3)_2$ с концентрацией $c_{м.с.} = 0,1$ мг/л), и влажность.

При изучении изотерм сорбции Pb^{2+} , полученных при различном времени высушивания лигнина было замечено, что влажный образец сорбирует лучше, чем сухой. Так как при высушивании при 105 °С в атмосфере воздуха могут протекать процессы окисления и дегидратации, а также частичное плавление и «ороговение» образцов приводящее к снижению активной поверхности.

Определение сорбционной способности гидролизного лигнина, в зависимости от температуры нагревания. Навеска лигнина массой 0,2 г нагревается при температурах: от 30 до 90 °С с шагом 10 °С, в течении 90 минут. У прогретых образцов определяется сорбционная способность метиленовой сини, ионов Pb^{2+} , и влажность. Оптимальные значения сорбционных характеристик получены при температуре прогревания 50° С.

Выводы:

При высушивании при высоких температурах могут протекать процессы, окисления и дегидратации, приводящее к снижению активной поверхности.

При исследовании изотерм сорбции было замечено, что оптимальными сорбционными свойствами обладает лигнин, прогретый при температуре 50° С

Влияние структуры полимера на деформационно-прочностные свойства нанометровых слоев золота***Панчук Д.А., Пуклина Е.А.****Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия**E-mail: pandaa85@rambler.ru*

В последние годы было показано, что переход вещества от микро- к наноразмерам приводит к появлению качественных изменений в его свойствах. Поэтому несомненную актуальность приобретает развитие новых подходов исследования, способных дать информацию о свойствах твердого тела, находящегося в наносостоянии. Особый интерес представляют материалы, состоящие из полимерной подложки и тонкого покрытия различной природы толщиной до 100 нм, такие как металлизированные полимеры. Однако изучение таких систем классическими методами затруднено в связи с их малыми размерами, и поэтому требует разработки иных нетрадиционных подходов для их определения.

Ранее было установлено, что как для слоев металлов, так и для неметаллических покрытий в области малых толщин (5-15 нм) наблюдается резкое увеличение напряжения, при растяжении. Для слоев толщиной более 20 нм прочность покрытия перестает зависеть от толщины слоя и сопоставима со значениями прочности блочного материала. Целью данной работы явилось установление влияния структуры полимера на деформационно-прочностные свойства золота нанометровой толщины (3-30 нм). Объектами исследования явились пленки аморфного и кристаллического полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с золотым покрытием.

Для оценки механических свойств различных покрытий (металлов и неметаллов) нанометровой толщины был использован ранее разработанный подход, заключающийся в исследовании структурно-механического поведения полимерных пленок с нанесенными на их поверхность тонкими твердыми покрытиями при растяжении. Эти исследования позволили связать механические свойства металлических слоев с определяемыми экспериментально структурными параметрами разрушения покрытия при растяжении полимера подложки. Было установлено, что независимо от фазового состояния полимера, как для аморфного ПЭТФ, так и для кристаллического, наблюдается увеличение деформационно-прочностных характеристик золота, таких как прочность разрушения и пластическая деформация в слоях до 15 нм. Однако влияние структуры полимера проявляется в том, что для металлического покрытия на подложке кристаллического полимера разрывное напряжение и пластическая деформация металла в нанослоях выше по величине, чем для аморфного полимера, что связано с более высоким уровнем напряжения возникающего при деформировании образца.

Отметим, что используемый в работе подход по определению механических свойств металлов в нанослоях на сегодняшний день является единственным способом оценки прочностных характеристик покрытий при растяжении в слоях нанометровой толщины.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 06-03-32452-а) и Ведущей научной школы (№ гранта 4897.2006.3).

Влияние синтетических полиэлектролитов на процессы окисления липидов в их комплексах с липосомами*Пятникова Д.А., Сыбачин А.В., Ефимова А.А.**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
dsptn@rambler.ru*

Данная работа посвящена изучению влияния синтетических полиэлектролитов на процессы окисления липидов в клеточной мембране, в качестве простейшей модели мембраны использованы бислойные липидные мембраны (липосомы).

Исследовано влияние синтетического поликатиона, поли-N-этил-4-винилпиридиний бромида (ПЭВП), а также полибетаина, полученного кватернизацией поливинилпиридина бромуксусной кислотой (ПВП-БУК), на происходящие с течением времени процессы окисления липидов в липосомах, сформированных из нейтрального и отрицательно заряженного липидов. Исследовано также влияние фазового состояния липидной мембраны а также числа кратных связей в липидах, формирующих мембрану, на протекание процессов окисления липидов.

Показано, что с течением времени наблюдается незначительное увеличение отрицательного заряда липосом, связанное с окислением липидов в мембране. Добавление ПЭВП к таким липосомам сопровождается нейтрализацией заряда и агрегацией частиц. Размеры и заряд соответствующих комплексов (сформированных через 24 и 72 часа) практически совпадают. Исследованы изменения, происходящие в комплексах отрицательно заряженных липосом с поликатионом с течением времени. При этом наблюдается возрастание отрицательного заряда частиц комплекса, сопровождающееся их агрегацией, причем те частицы комплекса, которые ранее фиксировались как положительные, приобретают отрицательный заряд.

Изменение числа кратных связей в липидах, составляющих липосомы, приводит к значительному изменению в скорости процесса окисления липосом. Так, замена ФХ на ДМФХ, не содержащий двойных связей, приводит к существенному замедлению скорости окисления липидов. Таким образом, включение поликатиона в состав комплекса с липосомами резко ускоряет окисление липидов в том случае, если они содержат кратные связи. Причем окислению подвергаются не только отрицательно заряженные липиды, но и электронейтральные.

Установлено, что при переведении мембраны в твердое состояние протекание процессов окисления липидов в комплексе замедляется.

Исследование показало, что полибетаин ПВП-БУК, который практически не связывается с липосомами, не оказывает существенного влияния на процессы окисления липидов.

Изучение комплексообразования хитозана с иодом

Резяпова Н.Р.^а, Мударисова Р.Х.^б

*а) Башкирский государственный университет,
450074, Уфа, ул. Фрунзе, 32. Телефон (3472) 236 727.*

*б) Институт органической химии УНЦ Российской академии наук,
450054 Уфа, Проспект Октября, 71. Факс (3472) 356 066.*

E-mail: monakov@anrb.ru

В последнее время наибольшее внимание исследователей привлекает природный биополимер хитозан. Являясь малотоксичным природным полисахаридом, хитозан обладает противовоспалительной, иммуномодулирующей, бактериостатической, антиканцерогенной, радиопротекторной и рядом других активностей. Способность хитозана к пленкообразованию позволяет использовать его при получении пленочных покрытий для временной защиты и лечения ран и ожогов. Исследования последних лет показали перспективность применения хитозана в качестве полимерной матрицы – носителя лекарственных средств, позволяющей пролонгировать их действие и снизить токсичность. В связи с этим актуальна задача получения комплексов хитозана с лекарственными соединениями, обладающими противомикробной и противовоспалительной активностью для лечения ожогов и открытых ран.

Целью данной работы являлось исследование взаимодействия тонких пленок на основе хитозана с парами иода. Спектрофотометрическими методами исследования установлено, что в процессе реакции между биополимером и иодом первоначально образуются трийодид ионы с максимумом поглощения 300 нм. Увеличение времени реакции до 30 – 60 мин приводит к возникновению полийодидов, с полосой поглощения в области 530 нм, Спектральными методами установлена большая стабильность полийодидов в составе комплекса. В ИК-спектрах пленок хитозана с иодом наблюдается уширение полосы поглощения гидроксильных групп и смещение полос амид I и амид II в область более низких частот, что может свидетельствовать об образовании комплекса с переносом заряда между аминогруппами ХТЗ и молекулами иода. Предварительные эксперименты показали, что пленки на основе ХТЗ с иодом обладают значительной бактерицидной активностью.

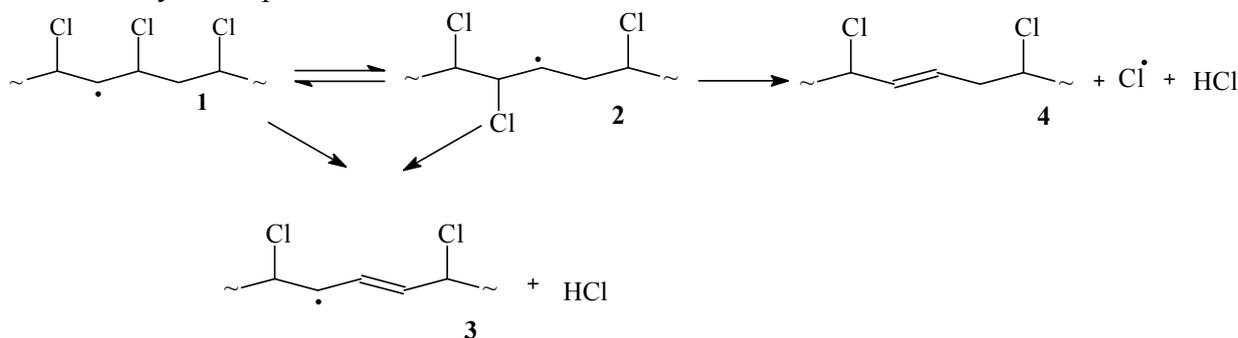
Механизм радикального дегидрохлорирования поливинилхлорида

Рубцова Ольга Юрьевна¹

Уфимская государственная академия экономики и сервиса, Уфа, Россия

E-mail: himik8978@rambler.ru

В литературе [1, 2] описаны три основных механизма термического разложения поливинилхлорида: ионный, молекулярный и радикальный. Согласно [1], ионный механизм в условиях отсутствия полярных растворителей маловероятен. При термическом воздействии, ПВХ может дегидрохлорироваться в рамках молекулярного механизма, причем, выделившийся в ходе реакций хлористый водород оказывает каталитическое воздействие. Радикальный механизм [2] возможен в присутствии радикалов, которые образуются из остатков инициаторов процесса радикальной полимеризации винилхлорида и являются причиной образования макрорадикалов. Тогда можно предположить, что радикальный механизм дегидрохлорирования ПВХ включает в себя следующие реакции:



Вышеописанные реакции исследовали с помощью квантово-химического подхода. В рамках метода B3LYP/6-31G(d) были рассчитаны термодинамические параметры при 448 К.

По результатам расчетов можно предположить следующее: в макрорадикале (1) возможно протекание внутримолекулярной 1,2-миграций атома хлора с образованием структуры (2). Подобные реакции вполне вероятны и носят обратимый характер. Причем скорости реакций 1→2 и 2→1 равны, из чего можно предположить, что подобные миграции не влияют на процесс дегидрохлорирования ПВХ в целом. Структуры (1) и (2) могут элиминировать хлористый водород в рамках четырехцентрового (1→3) и/или пятицентрового (2→3) механизма с формированием алкеновой структуры (3) с практически одинаковой скоростью. При этом внутримолекулярные 1,2-сдвиги атома хлора (реакции 1↔2) протекают значительно быстрее, чем реакции дегидрохлорирования. Следует отметить, что макрорадикалы, подобные структуре (2) могут элиминировать радикальный хлор. Скорость реакции 2→4 существенно выше скорости реакций элиминирования хлористого водорода. При этом вероятность радикального дегидрохлорирования структур подобных (1) и (2) незначительна. Тогда можно предположить, что присутствие макрорадикалов в структурах поливинилхлорида скорее всего приведет к образованию группировок с изолированными двойными С=С связями.

Литература

1. Starnes W. Jr. Structural and Mechanistic Aspects of Thermal Degradation of Poly (vinyl chloride)/ Starnes W. Jr. //Prog.Polym.Sci.- 2002.-V.27.-P.2133-2170.
2. Minsker K.S. Chemistry of Chlorine Containing Polymers: Syntheses, Degradation, Stabilization. 2000, New York: Nova Sci. Publ. Inc., Huntington. 164.

¹ Автор выражает признательность к.х.н. Борисевич С.С. за помощь в подготовке тезисов.

Газоразделительные свойства нового полиимида

Русакова О.Ю.*, Алентьев А.Ю.* , Якиманский А.В.**

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

**Институт Высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург, Россия
(olgarusakova@list.ru)

Полиимиды являются перспективными конструкционными и мембранными материалами. Они обладают высокой химической стабильностью и термической стойкостью, отличными механическими и пленкообразующими свойствами. Полиимиды применяют в качестве связующих для угле- и стеклопластиков, для формирования защитных антикоррозионных и электроизоляционных покрытий, для изготовления печатных плат и негорючих тканей. В то же время многие полиимиды обладают высокой селективностью газоразделения, что обеспечивает большой интерес к ним в мембранной технологии. Несмотря на низкую проницаемость полиимидов из них можно получить тонкие бездефектные разделительные слои (толщиной в доли микрона), что позволяет достичь достаточно высокой производительности мембран. Устойчивость полиимидных мембран и покрытий к воздействию агрессивных сред и перепадов температур расширяет области их использования в технологических процессах. Однако высокая стоимость и трудности переработки многих полиимидов снижают возможность их широкого внедрения. Тем не менее, некоторые полиимиды уже применяются в мембранной промышленности (половолоконная мембрана UBE Upilex, Япония). Поэтому изучение новых полиимидов для газоразделения является перспективной задачей.

В настоящей работе было проведено измерение газотранспортных параметров пленки нового полиимида, синтезированного на основе резорцинового ангидрида и диаминобензойной кислоты. Измерения проводились интегральным методом на масс-спектрометрической установке Balzers QMG-480 в ИНХС РАН.

Исследованный полиимид, благодаря наличию в структуре мономерного звена функциональной группы $-\text{COOH}$, проявил барьерные свойства. Коэффициент проницаемости водорода составил 1,8 Баррер, кислорода - 0,04 Баррер. Однако высокая селективность газоразделения ($\alpha \text{ H}_2/\text{CH}_4 = 900$) позволяет рекомендовать такой полимер в качестве материала мембран для разделения водородсодержащих смесей.

Спиральное упорядочение в тонких фотохромных плёнках азобензолсодержащих сополимеров

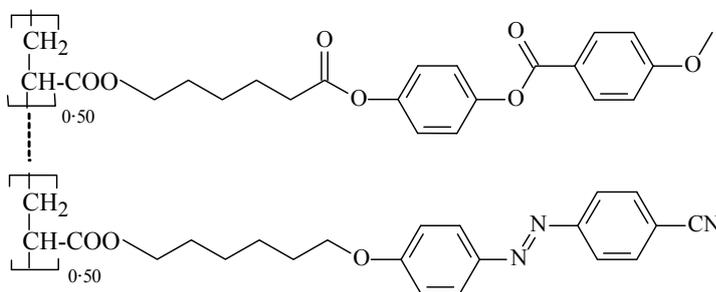
Рябчун А. В., Медведев А. С., Бобровский А. Ю., Шibaев В. П.

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

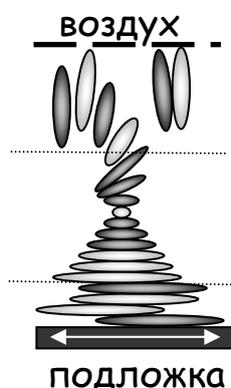
E-mail: alexmsu@bk.ru

Фотохромные жидкокристаллические гребнеобразные полимеры, способные образовывать холестерическую мезофазу, являются перспективными соединениями для разработки новых светуправляемых материалов. Надмолекулярная холестерическая спираль обладает целым рядом необычных оптических свойств, одним из которых является селективное отражение света. Присутствие в холестерическом полимере фотохромных групп даёт возможность управлять супрамолекулярной спиралью, изменяя оптические свойства под воздействием света.

В качестве объектов исследования был синтезирован сополимер [1], структура которого приведена ниже, а также его смесь с хиральным допантом, производным изосорбида.



задаваемым ориентирующим покрытием и преимущественным направлением ориентации боковых групп полимера, рис. 1), а также воздействие плоскополяризованного белого света на структуру и оптические свойства плёнок. Обнаружено, что при увеличении толщины плёнок дихроизм уменьшается и возрастает угол α . Если плоскость поляризации света перпендикулярна направлению натирания, то происходит возрастание величины дихроизма и за счет явления фотоиндуцированной переориентации - полная раскрутка элементов спиральной структуры. Спектральные исследования показали, что процесс перестройки боковых



групп в полимере носит кооперативный характер - вместе с азобензольными переориентируются и мезогенные группы. Последующий отжиг приводит к частичному восстановлению дихроизма. Изучена кинетика полного цикла наведения ориентации при облучении/отжиге. Для объяснения наблюдаемых явлений предложена модель (рис. 2) расположения мезогенных и фотохромных групп в пленке.

Рис. 2. Схематическое представление расположения боковых мезогенных и фотохромных групп сополимера в тонких плёнках

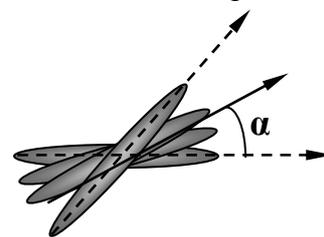


Рис.1. Проекция элемента спиральной структуры вдоль нормали к поверхности плёнки

Литература

1. Рябчун А. В., Медведев А. С., Бобровский А. Ю., Шibaев В. П., *IV Всероссийская Каргинская конференция*, тезисы докладов, т.2, стр.242. Работа проведена в рамках проекта РФФИ (08-03-00481).

Радикальная сополимеризация диаллилдиметиламмоний хлорида и малеиновой кислоты в растворителях различной природы**Сагитова Д.Р., Воробьева А.И., Колесов С.В., Монаков Ю.Б.***Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, г. Уфа, Россия**Уфимская государственная академия экономики и сервиса, г. Уфа, Россия**E-mail: vorobjeva@anrb.ru*

Важной задачей химии высокомолекулярных соединений является управление процессами получения полиэлектролитов контролируемого состава и строения, выяснение факторов, влияющих на реакционную активность ионогенных мономеров. Известно, что при радикальной полимеризации полярных мономеров большое влияние оказывает природа реакционной среды. Даже относительно слабое взаимодействие функциональных групп мономеров или радикалов со средой может оказывать при сополимеризации значительное влияние на состав и распределение сомономерных звеньев в макроцепи. С целью поиска возможности регулирования состава и структуры получаемых сополимеров в данной работе исследована радикальная сополимеризация N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида (АМАХ) с малеиновой кислотой (МК) в различных растворителях, таких как вода, метанол и ДМСО.

Установлено, что при проведении реакции в растворе воды и ДМСО образующиеся сополимеры имеют статистическое распределение сомономерных звеньев в макроцепи. Однако значения относительных активностей мономеров АМАХ (M_1) и МК (M_2) значительно зависят от природы растворителя: $r_1=0.44$, $r_2=0.09$ – в водной среде и $r_1=0.14$, $r_2=0.13$ – в растворе ДМСО. Основной причиной такого различия в протекании процесса в ДМСО и воде является то, что в среде органических растворителей ионогенные разнополярные мономеры, каковыми являются АМАХ и МК, находятся в виде ионных пар, в то время как вода, обладающая высокой сольватирующей активностью, препятствует образованию ассоциатов, и в результате макроцепь обогащается звеньями более активного сомономера – АМАХ.

При исследовании сополимеризации АМАХ с МК в растворе метанола было обнаружено, что в широком диапазоне значений соотношений мономеров в исходной смеси образуются сополимеры постоянного состава с соотношением звеньев АМАХ : МК равным 2 : 1. В этом случае создаются благоприятные условия для образования между сомономерами донорно-акцепторного комплекса [АМАХ \cdots МК \cdots АМАХ], состав которого соответствует соотношению звеньев мономеров в макроцепи и подтвержден УФ-спектроскопией. Спектр ЯМР ^{13}C сополимера, полученного в метаноле, отличается высокой структурной и стереохимической однородностью от спектров сополимеров, полученных в других растворителях.

Исследованы кинетические закономерности – определены порядки реакции по инициатору и мономеру (по сумме мономеров при их эквимольном соотношении), а также значения эффективной энергии активации сополимеризации. С увеличением содержания МК в исходной смеси скорость реакции снижается как в водной среде, так и в среде органических растворителей. ЯМР-спектральными исследованиями установлено, что АМАХ вступает в реакцию сополимеризации с участием обеих двойных связей с образованием пятичленных пирролидиниевых структур. Изучены вязкостные, термические и термомеханические свойства сополимеров.

Работа выполнена при содействии фонда поддержки ведущих научных школ (грант НШ-9342.2006.3).

Химический рециклинг полиуретановых отходов

Садыкова Лиана Шамилевна, Ситнов Альберт Геннадьевич, Филиппов Руслан Васильевич, Спиридонова Регина Романовна, Бакирова Индира Наилевна

Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия

E-mail: lianasad@mail.ru

На сегодняшний день полиуретаны (ПУ) являются одними из ведущих полимерных материалов и занимают 5 место по производству в мире. ПУ представляют одну из наиболее динамично развивающихся областей полимерной химии, что обусловлено уникальной возможностью получения на их основе практически всех известных видов материалов: монолитных эластомеров, пластмасс, вспененных, герметизирующих, клеевых и лакокрасочных композиций. Ежегодный выпуск этих полимеров увеличивается в среднем на 4-5 %. В свою очередь, высокие темпы производства и потребления полиуретанов имеют и оборотную сторону, связанную с негативным влиянием на окружающую среду увеличивающегося количества технологически неизбежных отходов и изделий, вышедших из эксплуатации.

Одновременно промышленность испытывает нехватку сырья, которое становится все более дефицитным и дорогим. Поэтому работы, направленные на решение указанных эколого-экономических проблем являются актуальными.

Настоящее исследование посвящено разработке метода химической деструкции эластичного ПУ марки СКУ-ОМ с использованием ϵ -капролактама для получения новых продуктов деструкции и создание на их основе конкурентоспособной полиуретановой продукции.

В результате работы проведена химическая деструкция эластичного ПУ марки СКУ-ОМ под действием ϵ -капролактама. Определена концентрация ПУ, которая максимально деструктирует в ϵ -КЛ при 180°C, которая составляет 60:40 мас %.

Продукты представляли собой твердые, бежевого цвета вещества, которые полностью растворялись в большинстве органических растворителей. Методом MALDI-TOF масс спектроскопией были определены молекулярные массы продуктов деструкции. Как оказалось, продукт деструкции характеризуется относительно низкими молекулярными массами спектра, структура продукта характеризуется наличием различных макромолекул с достаточно низким значением молекулярных масс до 689 m/z. Это говорит о том, что ϵ -КЛ деструктирует ПУ.

Обнаруживается зависимость температуры плавления деструктата от состава реакционной среды. Так, с увеличением массовой доли ПУ температура плавления продукта деструкции уменьшается.

Наличие NH- и OH-групп в структуре деструктатов, а также хорошая растворимость в низкокипящих растворителях позволило предположить их использование как клеев и лаков. Определялось разрушающее напряжение при сдвиге и отрыве. Исходя из данных, продукты деструкции имеют значения разрушающего напряжения порядка 40 МПа, что говорит о возможности их использования в качестве клея.

Чтобы получить лаковое покрытие вводили дополнительное количество 2,4-толуидендиизоцианата. Так новые продукты представляли собой твердые, коричневого цвета вещества, которые в отличие от исходных продуктов деструкции не растворялись в бензоле и толуоле, и имели более низкую (на 4°C) температуру плавления.

Оценив свойства всех полученных деструктатов, продукт деструкции в соотношении ПУ: ϵ -КЛ 40:60 является наилучшим, как в случае лакового покрытия, так и в случае клея.

Комплексно-радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии металлопорфиринов и различных инициаторов**Садыкова Г.Р., Исламова Р.М., Монаков Ю.Б.***Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия.**E-mail: monakov@anrb.ru*

Целью данной работы было исследование радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА), инициированной пероксидом бензоила (ПБ) и азодиизобутионитрилом (АИБН) в присутствии титанилового (I) и диацетилацетонатноциркониевого (II) комплексов 5,10,15,20-тетраakis-(3',5'-дитретбутилфенил)порфирина.

Обнаружено, что полимеризация ММА, инициируемая ПБ в присутствии соединений I и II, протекает с высокой начальной скоростью и сопровождается снижением молекулярной массы (ММ) получаемых полимеров в 3 раза. При этом наибольшее ускорение процесса наблюдается при использовании соединения I, введение которого в полимеризационную систему приводит к увеличению скорости в 4-5 раз по сравнению с процессом, инициируемым только пероксидом. Диацетилацетонатноциркониевый комплекс ускоряет полимеризацию только в 1.5-2.5 раза.

Повышение содержания комплекса I способствует росту начальной скорости и снижению ММ, тогда как увеличение содержания комплекса II, напротив, вызывает замедление процесса и повышение ММ. Полидисперсность полиметилметакрилата (ПММА), полученного в присутствии порфиринов, близка к 2, как и для полимеров, синтезированных на основе только ПБ.

При инициировании системами металлопорфиринов (I, II) – АИБН обнаружено, что введенные добавки практически не оказывают влияния ни на кинетические параметры процесса ни на молекулярную массу получаемых полимеров.

Проведение полимеризации ММА в присутствии инициирующих систем металлопорфиринов (I, II) – АИБН до глубоких степеней превращения показало, что зависимости конверсии от времени имеют характерный S-образный вид.

При изучении микроструктуры ПММА, полученного с использованием инициирующих систем порфиринов (I, II) – ПБ, обнаружено, что содержание синдиозвеньев увеличивается на 8% по сравнению с образцами, синтезированными в присутствии только пероксида. Следовательно, титаниловый и диацетилацетонатноциркониевый комплексы порфирина влияют не только на стадию инициирования, способствуя ускорению процесса полимеризации, но и на стадию роста цепи. Очевидно, возможна координация исследованных металлопорфиринов с растущим макрорадикалом, сопровождающаяся формированием комплексно-связанных радикалов.

Таким образом, системы порфиринов (I, II) – АИБН, практически не влияют на процесс полимеризации ММА, тогда как при использовании ПБ в сочетании с металлопорфиринами образуются эффективные инициирующие системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (07-03-12043-офи), Фонда поддержки научных школ (НШ-9342.2006.3).

Новые металлоценовые иницирующие системы для радикальной полимеризации метилметакрилата*Садыкова Г.Р., Исламова Р.М., Монаков Ю.Б.**Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия**E-mail: monakov@anrb.ru*

Систематическое исследование полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии трехкомпонентных металлоценовых иницирующих систем ферроцен (ФЦ) - 3,6-бис-(*o*-карбоксобензоил)-*N*-изопропилкарбазол (ДКН) – пероксид бензоила (ПБ), диинденилцирконоцендихлорид (ИЦРЦ) - ДКН – ПБ и ФЦ – цирконоцендихлорид (ЦРЦ) – ПБ позволило выявить ряд общих и специфических закономерностей, связанных как с составом иницирующих систем, так и строением модифицирующих добавок. Показано, что трехкомпонентные иницирующие системы являются эффективными активаторами комплексно-радикальной полимеризации ММА: процесс протекает с высокой скоростью в широком интервале температур и характеризуется низкими значениями эффективной энергии активации. Определены порядки реакции по добавкам и ПБ. Обнаружено, что в присутствии ФЦ–ЦРЦ–ПБ гель-эффект полностью вырождается, а при использовании ФЦ–ДКН–ПБ и ИЦРЦ–ДКН–ПБ нежелательный эффект автоускорения смещается в область больших степеней превращения.

С помощью УФ-, ИК- и ЯМР ¹H-спектроскопии исследовано взаимодействие добавок как друг с другом, так и с мономером. Установлено, что в присутствии системы ФЦ–ДКН–ПБ основное влияние на кинетические параметры и свойства получаемых полимеров оказывает ФЦ, тогда как для иницирующей системы ИЦРЦ–ДКН–ПБ характерен синергический эффект добавок. В системе ФЦ – ЦРЦ - ПБ в результате образования тройного комплекса наблюдается взаимное влияние металлоценов на процесс полимеризации ММА.

Определены молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров. Полиметилметакрилат, полученный в присутствии трехкомпонентных иницирующих систем, отличается повышенной стереорегулярностью и термостойкостью, по сравнению с полимерами, синтезированными в присутствии только ПБ или соответствующих двухкомпонентных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-03-00281-а), Фонда поддержки научных школ (НШ-9342.2006.3).

Электретные свойства композиций полиэтилена с шунгитом

Салихов Альберт Иршатович, Галиханов Мансур Флоридович

Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия

E-mail: mgalikhanov@yandex.ru

Введение

Электреты – диэлектрики, сохраняющие поляризованное состояние длительное время после снятия внешнего воздействия, вызвавшего поляризацию – применяются как источники постоянного электрического поля (электретные микрофоны и телефоны, вибродатчики, генераторы слабых переменных сигналов и т. п.) [1]. На сегодняшний день большой интерес вызывают электреты на основе композиционных материалов [2].

Целью данной работы явилось изучение электретных свойств композиций полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и дисперсного наполнителя – шунгита.

Методы

Для исследования были выбраны ПЭВД марки 11503-070 и шунгит марки Ш1. Смешение осуществлялось на микровальцах при 145 ± 5 °С в течение 3 мин. Приготовление пластинок толщиной 1 мм осуществлялось на гидравлическом прессе ПГ-60. Электретирование пластинок осуществляли в коронном разряде. Предварительно пластинки выдерживались 10 минут в термошкафу при температуре 95 °С. Измерение электретной разности потенциалов $U_{ЭРП}$ проводили методом вибрирующего электрода.

Результаты

В ходе работы выяснилось, что наполнение полиэтилена шунгитом повышает величину электретной разности потенциалов но только до определенной степени (рис. 1).

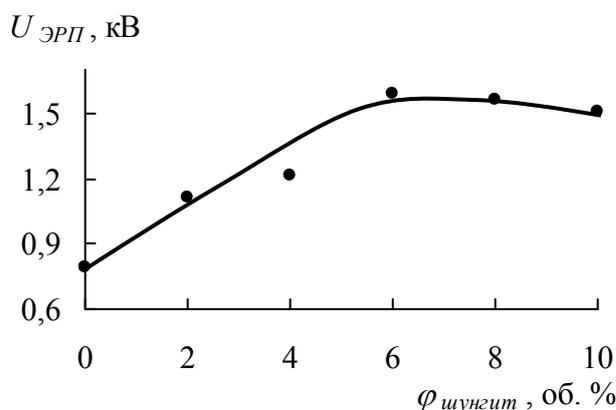


Рис. 1. Зависимость электретной разности потенциалов полиэтилена от содержания шунгита.

Для объяснения данной зависимости были проведены измерения удельного объемного и поверхностного электрического сопротивления (ρ_V и ρ_S) композиций. С увеличением содержания наполнителя до 8 об. % значения ρ_V возрастают, а значения ρ_S повышаются при увеличении содержания шунгита до 4 об. %, а затем остаются практически постоянными. Если учесть, что в процессе деполяризации происходит перенос заряда к поверхности

полимера и его релаксация, определяющиеся объемным электрическим сопротивлением материала, то полученные данные по изменению $U_{ЭРП}$ вполне логичны.

Таким образом, изменяя соотношение компонентов в полимерных композициях можно регулировать их электретные свойства.

Литература

1. Лучейкин Г.А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1984. 184 с.
2. Гольдаде В.А. // Механика композитных материалов. 1998. Т. 34. № 2. С. 153-162.

Новые пиримидинсодержащие полимеры для получения высокоэффективных протонпроводящих мембран

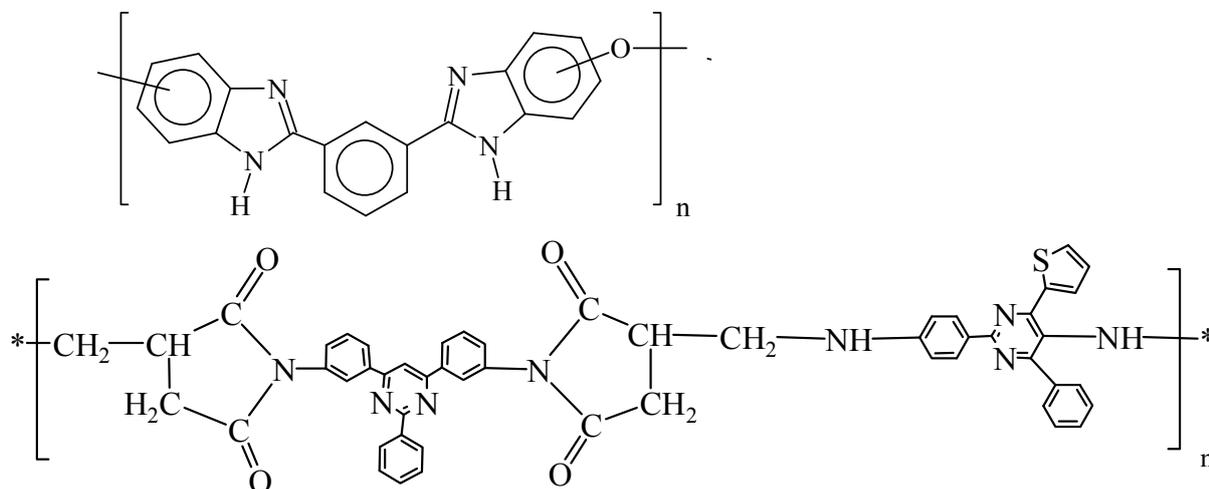
Санжиева Евгения Владимировна, Раднаева Лариса Доржиевна, Калинина Федосья Эрээмовна, Могнонов Дмитрий Маркович

Бурятский государственный университет, Улан-Удэ, Россия

E-mail: geny_p@mail.ru

Реакцией полиприсоединения синтезированы термостойкие пиримидинсодержащие поли-бис-итаконимиды. Полученные полимеры охарактеризованы данными элементного анализа, инфракрасной спектроскопии, термомеханического и динамического термогравиметрического анализов.

В настоящее время внимание исследователей привлекает создание и использование электролитических протонпроводящих мембран для топливных элементов. Предъявляемым требованиям в значительной мере отвечают полимерные мембраны на основе полибензимидазолов в комплексе с ортофосфорной кислотой. Повышение механической прочности таких пленок может быть достигнуто получением смесей ПБИ с другими полимерами [1].



Обнаружено, что пленочные материалы на основе пиримидинсодержащего олиго-бис-итаконимида и ароматического полибензимидазола после допирования фосфорной кислотой обладают хорошими электрическими и механическими свойствами [2].

Литература

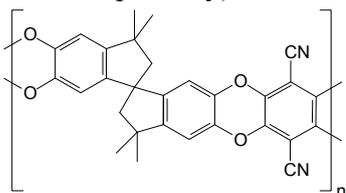
1. Русанов А. Л., Лихачёв Д. Ю., Мюллен К. // Журн. успехи химии. 2002. № 9. С.862.
2. Трофимов Б.А., Могнонов Д.М., Ермакова Т.Г., Кузнецова Н.П., Мячина Г.Ф., Волкова Л.И., Мазуревская Ж.П., Бальжинов С.А., Ленская Е.В., Калинина Ф.Э., Ильина О.В., Фарион И.А., Санжиева Е.В. Пат. 2284214 Россия // Б.И. 2006. № 27.

Хроматографическое изучение термодинамики сорбции в высокопроницаемом стеклообразном полимере PIM-1**Санфирова Ольга Юрьевна, Белов Николай Александрович, Ямпольский Юрий Павлович**

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

E-mail: o.y.sanfirova@rambler.ru, belovna@gmail.com

Проблема получения новых мембранных материалов, сочетающих в себе одновременно высокую селективность и проницаемость, приобрела в последнее время особую актуальность. Одним из таких перспективных материалов является синтезированный относительно недавно (в 2004 году) полимер PIM-1 (polymer with intrinsic microporosity):



Его особенностью является жёсткая структура, которая обуславливает значительный свободный объём полимера и его большую доступную поверхность. Проницаемость PIM-1 по кислороду достигает 1600 Барреров, причем полимер обладает весьма привлекательными сочетаниями проницаемости и селективности газоразделения. Полимеры с подобными транспортными характеристиками могут исследоваться методом обращённой газовой хроматографии (ОГХ).

Эксперименты по изучению равновесной объемной сорбции в PIM-1 проводились с использованием хроматографической колонки, содержащей 8,3% по массе полимера на носителе Inerton AW®. В качестве сорбатов использовали ряд n-алканов C₂ – C₁₀. Диаграммы удерживания сорбатов в исследуемых интервалах температур линейны, что указывает на постоянство энтальпий сорбции и на отсутствие фазовых и релаксационных переходов в полимере. Найденные коэффициенты растворимости S в PIM-1 достигают рекордных значений – на несколько порядков больше, чем у каучуков (например, ПДМС) и даже выше, чем у политриметилсилилпропина – полимера, до сих пор известного наиболее высокими значениями S. Растворение n-алканов в PIM-1 отличается очень низкими значениями энтальпий сорбции, которые на 20 – 30 кДж/моль меньше энтальпий конденсации, что характерно для стеклообразных полимеров с большим свободным объёмом. Зависимость избыточной энтальпии смешения указывает на высокие значения размера элемента свободного объема в PIM-1. Таким образом, результаты работы объясняют природу высокой газопроницаемости этого нового мембранного материала.

Биоразрушаемые полимерные композиции

Сафин Марат Радикович, Дмитриев Станислав Николаевич, Спиридонова Регина Романовна, Кочнев Александр Михайлович, Сироткин Александр Семенович, Азамов Рушан Зуфарович

*Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия
E-mail: marat224@mail.ru*

Одновременно с ростом мирового производства полимерных материалов, объём которого в 2003 году превысил 200 млн. т. [1], а в наше время, по оценкам специалистов, составляет примерно 350-400 млн.т./г. [2], все более обостряются проблемы защиты окружающей среды от «полимерного мусора», которым являются использованные изделия из полимерных материалов и отходы их производства. Упаковка из полимерных материалов разрушается достаточно долго: она не подвергается разложению в течение 30-80 лет [1], что является причиной накопления синтетических полимеров в окружающей среде и вызывает её механическое и химическое загрязнение. От решения данных проблем в ближайшем будущем в значительной степени будет зависеть экологическая ситуация в мире и, по всей видимости, темпы и направления развития производства полимерных материалов [1, 3].

Наиболее перспективным решением этой проблемы, с точки зрения экологической безопасности и экономической выгоды, является создание и освоение широкой гаммы полимерных материалов, способных под действием факторов окружающей среды разлагаться через заданный промежуток времени на безвредные для живых организмов компоненты.

В настоящее время актуальным направлением исследования в этой области является создание композиций (смесей) из синтетических материалов, полученных главным образом из нефти, и природных полимеров.

Целью данного исследования являлась оценка разложения полиэтилена низкого давления, модифицированного крахмалом, сополиамидполиэфиром, полилактоном и полиамидом в условиях лабораторного почвенного теста, а также комплексное изучение влияния введения данных добавок на свойства полиэтилена низкого давления.

Выбор данных добавок обусловлен тем, что они являются биологически разрушаемыми, и их добавление в крупнотоннажные полиолефины может придавать последним свойства биоразлагаемости [4].

Была проведена сравнительная оценка влияния предложенных модификаторов и промышленного крахмала на почвенную деструкцию и физико-механические характеристики. Показано, что полиамид, полилактон и сополиамидполиэфир оказывали более значимое влияние на почвенную деградацию полиэтилена низкого давления, чем крахмал. При этом физико-механические свойства композиций не ухудшались по сравнению с немодифицированным полиэтиленом.

Литература

1. Власов С.В., Ольхов В.В. Биоразлагаемые полимерные материалы. // Полимерные материалы – 2006. - №7. – с.23-26.
2. Stanislav Miertus, Ren Xin. Environmentally degradable plastics and waste management. / Пластики, разлагаемые в окружающей среде, и управление отходами // Polimery. 2002, vol.47, №7-8. - с.545-550, 590.
3. В.А. Фомин, В.В. Гузеев Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования (ФГУП «НИИ полимеров», г. Дзержинск) / Пластические массы, 2001, № 2, с. 42–46.
4. Зезин А. Б. Полимеры и окружающая среда / Соросовский образовательный журнал, №2, 1996.

Получение микрочастиц типа жидкое “ядро” - твёрдая “оболочка”

Сердюк Виталий Александрович, Шевчук Олег Михайлович, Токарев Виктор Сергеевич

Национальный университет “Львовская политехника”, Львов, Украина

E-mail: serdjuklvov@gmail.com

Микрокапсулирование, как принцип создания систем направленной доставки и защиты различных веществ, является одним из современных направлений высоких технологий. Данный подход в последнее время интенсивно развивается и используется в фармацевтической (средства пролонгированного и программируемого действия), химической (катализаторы и инициаторы полимеризации, тонеры, наночастицы металлов и полупроводников), строительной (отделочные материалы) промышленности, при производстве пищевых и кормовых биоактивных добавок, компонентов косметики.

Целью данной работы было получение микрочастиц типа жидкое “ядро” - твёрдая “оболочка”, которые способны при нагреве увеличиваться в размере.

Радикальной сополимеризацией были синтезированы сополимеры акрилонитрила (АН), бутилметакрилата (БМА), стирола (СТ), малеинового ангидрида (МА), которые в дальнейшем использовались для получения оболочки микрокапсул. Определены их физико-коллоидные свойства (табл. 1).

Таблица 1

Сополимер	Характ. вязкость в ацет., дл/г	T _g , °C	λ_s^d , мН/м	λ_s^h , мН/м	λ_s , мН/м
АН-БМА-СТ-МА (30:50:10:10) мол.%	0,381	66	27,4	7,5	34,9
АН-БМА-СТ-МА (30:40:10:20) мол.%	0,338	77,3	28,7	9,1	37,8
АН-БМА-СТ-МА (30:30:10:30) мол.%	0,291	93,8	27,9	12,4	40,3
АН-БМА-СТ-МА (50:30:10:10) мол.%	0,351	79,9	28,2	7,5	35,7

Частицы “жидкое ядро” – “полимерная оболочка” получали путем диспергирования раствора сополимера в этилацетате в водном растворе стабилизатора дисперсии в присутствии 30% (из расчета на сополимер) вспенивающего агента (гексан). Полученные микрочастицы выделяли фильтрованием и просушивали при комнатной температуре. Средне-численный и средне-массовый размер частиц определяли по микрофотографиям, сделанным с помощью оптического микроскопа.

Были получены частицы размером 50-150мкм и коэффициентом полидисперсности 1,2÷1,6, а также изучено влияние параметров процесса диспергирования (соотношение раствор сополимера - раствор стабилизатора, температура, скорость перемешивания) и состава сополимеров на размер частиц “ядро-оболочка” и распределение по размеру, а также их способность к терморасширению. Показано, что факторами, определяющими размер и полидисперсность частиц, являются состав сополимера и скорость перемешивания. Оптимальной температурой для получения вспененного материала является температура, близкая к температуре стеклования полимера оболочки.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что на основе синтезированных функциональных сополимеров могут быть получены частицы типа жидкое “ядро”- твердая полимерная “оболочка” с регулируемым размером и полидисперсностью, способные к терморасширению.

Синтез и свойства новых функциональных олигомеров с концевой пероксидной группой

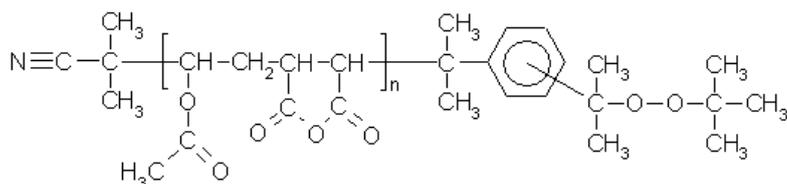
Скорехода Тарас Владимирович, Шаготова Татьяна Олеговна

Национальный университет «Львовская политехника»,
Институт химии и химических технологий, г. Львов, Украина
E-mail: tv.skorokhoda@gmail.com

Функционально активные полимеры и олигомеры находят эффективное применение в фармации и медицине, в частности, для получения имплантантов, покрытия таблеток, создания полимерных носителей для систем пролонгированного и контролируемого выделения лекарственных препаратов и т.п. К таким полимерным веществам ставятся повышенные требования по биосовместимости, токсичности и биодegradабельности.

Целью настоящей работы был синтез функциональных олигомеров, растворимых как в водной, так и в органической среде, исследование их свойств и установление возможности их использования в качестве носителей лекарственных субстанций.

Как исходный олигомер мы использовали сополимер винилацетата и малеинового ангидрида. При этом в реакционной среде присутствовал дитретичный пероксид – монопероксин (смесь 1-изопропил-3-[1-(*трет*-бутилперокси)-1-метилэтил]бензола и 1-изопропил-4-[1-(*трет*-бутилперокси)-1-метилэтил]бензола). Благодаря активному атому водорода в изопропильной группе, монопероксин довольно легко образует радикал, вступающий в реакцию обрыва цепи с образованием олигомеров следующего строения:



Путем радикальной полимеризации был синтезирован ряд олигомеров с различным соотношением винилацетата и малеинового ангидрида, а также с разным содержанием монопероксина. Полученные олигомеры легко растворялись в воде и полярных органических растворителях, их молекулярный вес составляет 3-5 тысяч у.е. Исследования коллоидно-химических характеристик водных растворов олигомеров показали понижение поверхностного натяжения раствора с увеличением концентрации олигомера.

Синтезированные олигомеры проявили себя как эффективные инициаторы радикальной полимеризации. Путем полимеризации в растворе были получены блок-сополимеры с различной природой цепи, способные в водных растворах формировать мицеллы, что делает возможным их использование в качестве носителей низкомолекулярных физиологически активных веществ. Проводятся исследования процесса связывания фрагментов молекул ДНК и РНК путем сольubilизации мицеллами полимера.

Биологические исследования, которые проводились на бактериях, показали, что полимеры не являются токсичными и довольно легко расщепляются.

Другой областью применения новых пероксидсодержащих олигомеров и полимеров является получения функциональных наночастиц путем модифицирования их поверхности, а также получение этих частиц в присутствии олигомера в растворе. Частицы обладают достаточной монодисперсностью, а также хорошими магнитными свойствами.

Влияние специфических взаимодействий и предыстории образцов на транспортные характеристики полиэфиримидов

Соколова Екатерина Александровна

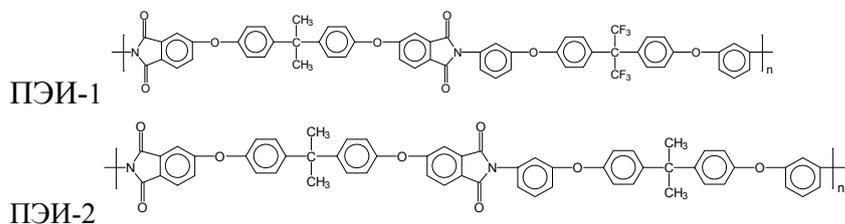
Московский Государственный Университет, физический факультет

Москва, Россия

sokol-msu@mail.ru

Стеклообразные аморфные полимерные материалы широко применяются в различных отраслях промышленности, в частности, в качестве упаковочных материалов, пленочных покрытий, межслойных диэлектриков, газоразделительных мембран. В то же время известно, что свойства стеклообразных аморфных полимеров в значительной степени зависят от предыстории образца, процессов физического старения и т.д. Поэтому исследование влияния этих процессов на стеклообразные полимеры различной химической структуры является крайне важным.

В работе [1, 2] исследовано влияние замены изопропилиденовой на гексафторизопропилиденовую группу в полиэфиримидах (ПЭИ) на транспортные характеристики пленок с различной предысторией. Пленки с равной толщиной для двух ПЭИ



приготовлены из раствора в хлороформе. Изучены образцы пленок с различной предысторией: высушенные в вакууме до постоянного веса, состаренные в напряженном состоянии при 20⁰ С в течение 2 месяцев и отожженные выше T_c. Для всех образцов измерены коэффициенты проницаемости и диффузии для газов: CH₄, CO, CO₂, N₂, O₂, H₂ и He. В настоящей работе по методике обкатки [3] вычислены доступные объемы для всех образцов полимеров. Построены зависимости коэффициентов проницаемости, диффузии от удельного доступного объема. Показано, что предыстория образца в значительной степени влияет на доступный объем и изменяет его распределение по размерам, что отражается и на транспортных характеристиках пленок. Известно, что атом фтора обладает повышенной электроотрицательностью [4]. За счет того, что отталкивания между гексафторпропилиденовыми фрагментами полимера ПЭИ-1, на которых локализуется отрицательный заряд, сильнее, чем между атомами водорода в изопропилиденовом фрагменте полимера ПЭИ-2 потеря свободного объема при старении образца во фторированном полимере в два раза меньше. Это приводит к меньшему понижению коэффициентов проницаемости при диффузии газов, чем в полимере ПЭИ-2.

1. I. A. Ronova, E. M. Rozhkov, A. Yu. Alentiev, Yu. P. Yampolskii. *Macromol. Theory and Simulations*. 2003, №12, 6, 425.

2. Yu. V. Kostina, G. N. Bondarenko, A. Yu. Alent'ev, and Yu. P. Yampol'skii, *Polym. Sci.*, A, 48, №1, 32 (2006)

3. Alentiev A., Yampolskii Yu., Kostina Ju., Bondarenko G., *Desalination*, 199, № 1-3, 121. (2006)

4. Полинг Л., Полинг Р. Химия, М., Из-во Мир, 1978

Работа поддержана грантом ОХНТ РАН -4

Исследование эффективности действия терпенофенольных соединений в качестве антиоксидантов для каучуков общего назначения**Соловьёва Ю.Д.***Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия
e-mail: jucat@mail.ru*

В настоящее время в мире сложился устойчивый рынок различных по назначению и химической структуре антиоксидантов, в котором фенольные антиокислители занимают отдельную нишу. Широкое применение замещённые фенолы нашли благодаря ряду преимуществ с точки зрения технологии – это высокая эффективность антиокислительного действия при относительно высокой термической стабильности, низкой токсичности и дешевизне.

Исследуемые в качестве антиокислителей эластомерных материалов терпенофенолы относятся к классу душистых веществ, и представляют собой продукт смешанного биогенеза, сочетающий структуры класса терпенов и фенолов. Активная научная работа по синтезу терпенофенольных и аминотерпенофенольных соединений в России проводится в лабораториях института химии НЦ УрО РАН республики Коми в г. Сыктывкаре.

В данном исследовании изучалась способность стабилизирующего действия терпенофенольных соединений (орто-изоборнилфенола и 2-метил-6-изоборнилфенола) в сравнении с представителем класса замещённых пространственно-затруднённых фенолов – Ионолом (4-метил-2,6-ди-трет-бутилфенол) в составе синтетического изопренового каучука СКИ-3.

Исследования проводили в стандартных условиях. Показателями сохранения свойств каучука служили значения вязкости по Муни, константы скорости релаксации через 60 с после останова ротора вискозиметра, перепад вязкости в течение заданного времени от начала вращения ротора вискозиметра, а также данные дифференциально-термического анализа.

Результаты испытаний подтвердили действие терпенофенольных соединений в качестве ингибиторов термодеструктивных процессов в эластомерных материалах. Проявляемая ими антиокислительная активность по исследуемым показателям сопоставима с действием Ионола. На основе теоретического анализа литературных данных предположен механизм действия антиоксидантов класса терпенофенолов.

Предполагается продолжение исследований антиокислительной активности соединений класса терпенофенолов на других модельных системах с целью выявления их влияния не только на термодеструктивные процессы, но и установления учёта перевозносимых ими изменений в технологические характеристики переработки полимерных материалов.

Литература

1. Новаков, И.А. Методы оценки и регулирования пластоэластических и вулканизационных свойств эластомеров и композиций на их основе / И.А. Новаков, О.М. Новопольцева, М.А. Кракшин. – М.: Химия, 2000. – 240с.
2. Чукичева, И.Ю. Природные и синтетические терпенофенолы / И.Ю. Чукичева, А.В. Кучин // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Менделеева). - 2004. - Т. XLVIII. - № 3. - С. 21-37.
3. Алкилирование фенола камфеном в присутствии фенолята алюминия / И.Ю. Чукичева [и др.] // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2003. - № 1. - С. 9—13.

Фазовое разделение в водных растворах смесей полиакриловой кислоты с полидиаллилдиметиламмоний хлоридом**Стойчев Георги Валериев***МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва**E-mail: georgi_v_s@yahoo.com*

Получение гомогенных смесей полимеров в общем растворителе является сложной и часто неразрешимой задачей. Как правило, полимеры разной химической структуры несовместимы в полуразбавленных растворах, и при смешении происходит разделение раствора на две фазы, каждая из которых содержит преимущественно один из полимеров. Однако теория и немногочисленные эксперименты показывают, что ионизация макромолекул приводит к существенному повышению совместимости.

В данной работе проведено исследование совместимости полиакриловой кислоты (ПАК) и полидиаллилдиметиламмоний хлорида (ПДАДМАХ) в водных средах. В качестве растворителя использована 0.1М HCl, т.к. в присутствии сильных минеральных кислот диссоциация ПАК подавляется, и система представляет собой смесь ионизованного (ПДАДМАХ) и неионизованного (ПАК) компонентов. Все исследованные смеси содержали избыток ПАК по отношению к поликатиону.

Обнаружено, что при температуре выше 35⁰С система ПДАДМАХ-ПАК-0.1М HCl однофазна при всех исследованных концентрациях и соотношениях полимерных компонентов. При охлаждении в определённом интервале концентраций и температур в растворах происходит фазовое разделение, причем обе фазы содержат как ПАК, так и ПДАДМАХ. Методом критической опалесценции получены спинодали для систем с различным соотношением компонентов. Показано, что исследованные системы обладают ВКТР.

Одно из возможных объяснений фазового поведения системы – образование температурно-чувствительных комплексов ПДАДМАХ-ПАК. Для проверки этого предположения были проведены исследования методами рассеяния лазерного света.

Методом динамического светорассеяния определены гидродинамические радиусы частиц в растворах ПАК, ПДАДМАХ и их смесей. Обнаружено, что при 40⁰С размер частиц в растворах смесей (97 нм) значительно превышает размеры клубков ПАК и ПДАДМАХ (12 нм и 27 нм, соответственно).

Методом статического светорассеяния установлено, что средневесовая молекулярная масса (M_w) частиц в растворах смеси ПДАДМАХ-ПАК существенно больше M_w индивидуальных полимеров. Кроме того, в смесях наблюдается рост M_w с понижением температуры. Для растворов ПАК обнаружена сильная температурная зависимость второго вириального коэффициента.

Таким образом установлено, что в кислых средах ПАК и ПДАДМАХ образуют температурно-чувствительные комплексы, что приводит к высокой совместимости этих полимеров в общем растворителе.

Повышение адгезии между слоями в «сэндвич» композициях на основе ПЭ и ПВХ**Сугоняко Д.В.*, Заикин А.Е. ******Казанский государственный технологический университет
420015, Казань, ул. К. Маркса, 68****Общество с ограниченной ответственностью «ХайТек» Консалтинг, Казань
E-mail: Sugonjako@pochta.ru*

Значительное увеличение за последнее десятилетие темпов развития нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности диктует необходимость создания новых композиционных полимерных материалов для изготовления труб, обладающих заданным комплексом физико-механических свойств и устойчивостью в агрессивных средах, которые могут успешно заменить традиционные металлические трубы. Для получения таких композиций необходим полярный масло- и бензостойкий полимер. Одним из самых распространенных и доступных полярных пластиков является ПВХ. Он устойчив к действию влаги, кислот, щелочей, растворов солей, промышленных газов (таких как NO₂, Cl₂, HF и т.п.), а также бензина, керосина, жиров, спиртов. Кроме того, ПВХ обладает сравнительно низкой стоимостью, совмещается со многими пластификаторами. Однако, основным недостатком ПВХ, как конструкционного материала, является хрупкость.

В настоящей работе для изготовления труб было предложено использовать многослойную «сэндвич» композицию, одним из слоёв в которой будет ПВХ, обеспечивающий бензостойкость, а значит, возможность использования получаемых труб для транспорта агрессивных сред. В качестве второго основного полимера для создания подходящей многослойной системы был выбран ПЭ, который является наиболее крупнотоннажным полимером общетехнического назначения. Однако получение материала, состоящего только из ПЭ и ПВХ, невозможно вследствие низкой адгезии между этими полимерами, приводящей к расслаиванию. Так, адгезионная прочность при постепенном расслаивании такой двухслойной пластины оказалась менее 0,001 кг/с. Низкая адгезионная прочность слоев из ПЭ и ПВХ обусловлена полярностью одного полимерного слоя при неполярности другого. Нами с целью повышения адгезионной прочности между ПЭ и ПВХ был выбран один из простейших способов, а именно: помещение в данную двухслойную систему третьего (промежуточного) слоя. При этом предполагалось, что названный полимерный слой должен обладать хорошей адгезией и к ПЭ, и к ПВХ. Для этого был использован сополимер этилена и винилацетата (СЭВА). Адгезия СЭВА к ПЭ обеспечивается схожим составом полимерных звеньев (за счёт наличия этиленовых групп), присутствие же полярных винилацетатных групп сообщает этому сополимеру адгезию к ПВХ.

В работе использовались ПЭНД марки 273-79, ПВХ марки С74 и различные марки СЭВА отечественного и зарубежного производств, содержащие различное количество винилацетатных групп, а также бинарные смеси на их основе. Отпрессованные пластины из ПВХ, ПЭ и СЭВА помещались в ограничительную рамку (с целью исключения растекания) и подвергались дальнейшему прессованию при 180°С. Испытания полученных образцов проводились путём постепенного отслаивания на разрывной машине при скорости движения зажимов 50мм/мин.

Результаты экспериментов показали, что максимальному значению усилия расслаивания, равному 106 Н/см, отвечает трёхслойная «сэндвич» структура, где в качестве промежуточного слоя между ПЭ и ПВХ был использован СЭВА марки Levamelt 450 с 45% содержанием винилацетатных групп. При этом характер разрушения при расслаивании данной системы носит смешанный характер, что свидетельствует о хорошей адгезии СЭВА данной марки к обоим полимерам.

**Change of kinetical characteristics of processes of association in water solutions
Of polyacrilamid in the variable electric field**

Shljapov Rustam Maratovich, Tazhimbetova Nurgul Zhumahmetovna, Khabibullin Shamil'

Buketov Karaganda State University, Karaganda, Kazakhstan

E-mail: amerhanova@ok.kz

Introduction

Hydrophobic modified polymers and copolymers - high-molecular-weight compounds, which basic circuits soluble in water, and incorporating a small amount of lateral or trailer none polar groups between which in the water environment there are interactions with cooperative character which are display of self-association in polymers [1]. In this connection there is a necessity of studying of kinetic characteristics of processes of interaction polymer-solvent in view of influence of an alternating current.

Methods

As object of research serves polyacrylamid (PAA) with $M=1.247 \times 10^6$. The temperature accuracy ± 0.1 K was maintained with the help of thermostat "UTU-2/77". Change of viscosity of solutions spent according to [2].

Results

Results of studying of influence of concentration and frequency of an alternating current on viscosity of solutions PAA (Fig. 1).

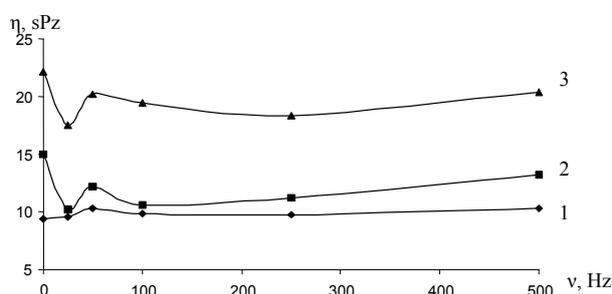


Fig -1. Dependence of viscosity of PAA on concentration and frequency of an alternating current at temperature 298 K. [PAA]= 0.3 (1); 0.4 (2) and 0.5 wt. % (3)

For concentration 0.3 wt.% of significant changes of viscosity it isn't observed, and at the maintenance of polymer of 0.4 wt.% and 0.5 wt.% influence of an alternating current leads to reduction of viscosity. The increase in viscosity at frequency of 500 Hz is caused by course of processes of structurization of a solution of polymer, sewing macromolecules whereas at influence of a current by frequency of 250 Hz the size of change of viscosity has the average size, therefore the given frequency is optimum. Further we had been calculated changes of energy of activation [3] at influence of an alternating current: for 0.1 % value E_a is equal to 9.46, for 0.2% - 6.82, for 0.3% - 2.75, for 0.4% - 7.28, for 0.5 wt.% - 5.21 kJ/mole. It is established, that at increase in maintenance PAA in an interval of 0.1 - 0.3 wt.% are observed increase of energy and activation, and increase of concentration with 0,4 up to 0,5 wt.% leads to its reduction. It is established, that influence of an alternating current on the polymers containing electron donor and electron acceptor groups not equally, in particular for PAA processing by an alternating current leads to increase in reactionary ability of functional groups.

Literature

1. Rogovina L Z., Vasil'iev V.G., Churochkina N. A., Pryahina T. A., Hohlov A. R. (2004) Influence of conditions of synthesis on a structure are hydrophobic modified poly acrylamids and rheology their solutions and gels// Vysokomol. Soedin. Ser. A. № 4, p. 644-655.
2. Karetnikov, G.S., Kozyreva, N.A., Kudryashov, I.V. (1986) Practical work on physical chemistry, M.: High. school, USSR.
3. Ospanov H. K.(1991) The lectures on kinetic of homogenous and heterogenous of chemistry processes, Almaty: Kazakh State University.

Scientific supervisor – doc.chem.sc, prof. Amerkhanova Sh.K. (e-mail: amerhanova@ok.kz)

Влияние этиленгликоля на полимеризацию замещенных оксетанов

Тарасов Александр Евгеньевич

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

Tae-rabochij@mail.ru

Современное производство полиуретановых термоэластопластов (ПУ ТЭП) основано на использовании диизоцианатов, низкомолекулярных гликолей и олигомердиолов на основе полиоксипалиленов, политетраметилена или сложных полиэфиров. Соблюдение при синтезе ПУ ТЭП эквимольности функциональных групп является необходимым условием для получения полимеров максимальной молекулярной массы с требуемым сочетанием свойств по реакциям полиприсоединения. Отклонение от этого соотношения в ту или иную сторону ведет к ухудшению качества конечного полимера. Отсюда следует, что при синтезе ПУ ТЭП огромное значение имеет применение олигодиолов со строго заданной функциональностью, близкой к двум. Олигооксетандиолы используемые для синтеза ПУ ТЭП, получают катионной полимеризацией в присутствии иницилирующей системы эфира трифтористого бора (кат)/этиленгликоль (ЭГ). Для целенаправленного синтеза олигооксетандиолов с регулируемыми значениями молекулярной массы и функциональности необходимо знание кинетики и механизма полимеризации.

Целью настоящей работы является исследование влияния концентрации ЭГ на кинетику катионной полимеризации и ММР олигомеров замещенных оксетанов на примере 3-азидометил-3-метилоксетана (АММО).

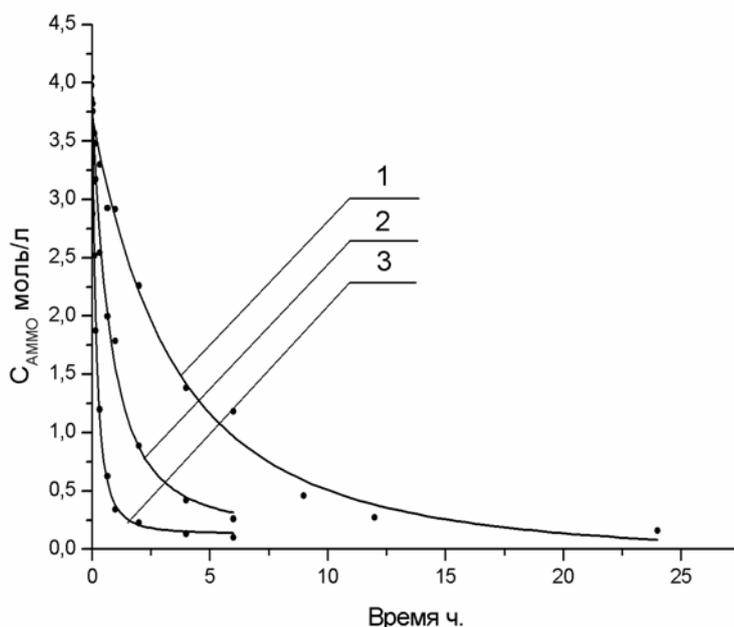


Рисунок Скорость расходования мономера, $C_{\text{АММО}} = 4$ моль/л, $C_{\text{кат}} = 0,2$ моль/л, 1 – $C_{\text{ЭГ}} = 1,0$ моль/л; 2 – $C_{\text{ЭГ}} = 0,5$ моль/л; 3 – $C_{\text{ЭГ}} = 0,2$ моль/л.

Установлено, что с увеличением концентрации ЭГ от 0,2 до 1,0 моль/л снижается скорость реакции (см. Рисунок) и уменьшается M_n конечного олигомера с 2200 до 1000. При этом по ходу реакции молекулярная масса олигомера не изменяется, что свидетельствует о том, что ЭГ в данном случае является передатчиком цепи, в отличие от полимеризации трехчленных циклов. Кроме этого, при варьировании концентрации ЭГ изменяется порядок реакции по мономеру со второго (концентрация ЭГ – 0,2 моль/л) на первый (концентрация ЭГ – 1,0 моль/л). При промежуточной концентрации ЭГ, равной 0,5 моль/л, реакция имеет промежуточный порядок по мономеру.

Возможность применения КМЦ и ПАА в качестве агентов нефтевытеснения на месторождениях нефти Юго-Запада Якутии**Федорова Айтилина Федоровна, Портнягин Альберт Серафимович***Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск, Россия**E-mail: faitalina@yandex.ru*

В России при проведении мероприятий по поддержанию пластового давления (ППД) и вытеснению нефти чаще всего используют воду. Однако очень часто такая технология разработки приводит к быстрому росту обводненности залежи нефти, а обводненность добываемого флюида достигает 95-98%. Снижается экономическая эффективность разработки, а значительная часть теоретически извлекаемой нефти остается в недрах. Кроме того, всеми исследователями и практиками признается проблема совместимости пластовых и закачиваемых вод, так как в процессе их смешения может происходить кристаллизация и образование малорастворимых солей различного состава в поровом пространстве пород-коллекторов, что значительно снижает их емкостные и фильтрационные свойства.

В настоящее время на газонефтяных месторождениях Юго-Западной Якутии в проектах разработки предлагается в качестве агента поддержания пластового давления применять высокоминерализованные растворы. Отличительной особенностью этих нефтяных месторождений являются специфические термобарические параметры – аномально низкие пластовые температуры и давления. Так, пластовые температуры этих месторождений на глубинах от 1100 до 2000м, составляют 12-16⁰С, что на 40-50⁰С ниже среднемировых (при геотермическом градиенте 3⁰С/100м). Такие пластовые температуры приводят к существенному повышению вязкости нефти, что, безусловно, необходимо учитывать при выборе агента ППД и его состава.

Для совершенствования гидродинамического воздействия на пласт-коллектор практически все самые передовые нефтевытесняющие технологии разрабатываются на основе растворов полиакриламида (ПАА) и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). Однако следует отметить, что в мировой практике водорастворимые полимеры для ППД и повышения коэффициента извлечения нефти (КИН) используются очень широко, однако в условиях низких пластовых температур высоковязкие полимерные составы не применялись и особенности их поведения не изучались.

Комплексно исследованы реологические, структурные и нефтевытесняющие свойства растворов полиакриламида (ПАА) и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) в условиях аномально низких пластовых температур. Установлены концентрации ПАА и КМЦ в растворах, оптимальные с точки зрения стабильности реологических характеристик, а так же реального соотношения их вязкостей с вязкостью нефти. Изучены физико-химические процессы, происходящие при контакте высокоминерализованной пластовой воды с различными по составу полимерными растворами ПАА и КМЦ в поровом пространстве породы-коллектора. Показано, что при использовании растворов ПАА, вследствие химической несовместимости их с пластовыми флюидами, происходит блокирование части пор полуподвижными полимерными частицами, в результате чего происходит снижение фильтрационных характеристик породы-коллектора. Установлено, что применение раствора КМЦ с концентрацией 5 г/л в качестве нефтевытесняющего агента наиболее целесообразно с точки зрения интенсификации нефтедобычи на месторождениях, характеризующихся высокой минерализацией пластовых флюидов и низкими пластовыми температурами. Таким образом, экспериментально установлена возможность повышения эффективности гидродинамического воздействия на пласт в условиях месторождений юго-западной Якутии за счет применения вытесняющих составов на основе водорастворимых полимеров.

Модель сушки пленок полиэтиленоксида

Фролов Евгений Петрович¹

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

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

Полимерные пленки – тонкие слои полимеров – имеют большое значение как в науке, так и в промышленности и находят широкое коммерческое применение. Одним из способов получения полимерных пленок служит высушивание из раствора на подложке. В настоящей работе теоретически исследуется структура пленки полиэтиленоксида в процессе высушивания.

В начале раствор полимера помещается на непроницаемую подложку. В ходе сушки толщина пленки уменьшается. Структура пленки характеризуется распределением воды, аморфного и закристаллизованного полимера. Кроме того, возможно формирование корки – узкого высушенного слоя на поверхности, который препятствует транспорту воды и дальнейшему высушиванию.



Теоретические подходы к описанию поведения подобных систем можно найти в работах [1-3]. Основные уравнения, описывающие процесс сушки – уравнение диффузии молекул воды в пленке и уравнение, описывающее интенсивность испарения воды с поверхности. Последнее уравнение было выведено, опираясь на экспериментальные данные о степени гидратации полиэтиленоксида в зависимости от влажности воздуха.

Коэффициент диффузии воды в пленке зависит от содержания воды, степени кристалличности полимера и температуры пленки. Выражение для коэффициента диффузии было аппроксимировано на основе экспериментальных данных. Изменение температуры пленки описывалось с помощью уравнения теплового баланса с учетом поглощения теплоты при испарении. На основе полученных уравнений был исследован процесс сушки при заданном значении температуры окружающей среды и влажности воздуха.

Для описания структуры полимерной пленки в процессе высушивания была разработана специальная компьютерная программа. Предсказывается образование слоя с низким содержанием воды (корки) на поверхности пленки на промежуточных стадиях сушки, в режиме интенсивной (быстрой) сушки формирование корки выражено сильнее по сравнению с режимом медленной сушки. В течение значительного периода времени при интенсивной сушке температура пленки на несколько градусов ниже окружающей из-за поглощения тепла при испарении.

1. Ngui M.O., Mallapragada S. *Polymer* 1999, 40, 5393-5400.
2. Wong S.-S., Altinkaya S.A., Mallapragada S. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2005, 43, 3191-3204.
3. Gu Zh., Alexandridis P. *Langmuir* 2005, 21(5), 1806-1817.

¹ Автор выражает признательность к.ф.-м.н. Говорун Е.Н. за помощь в подготовке тезисов.

Химическая модификация полипропилена бинарными смесями ϵ -капролактона и ϵ -капролактама**Хайруллин Р.З., Архиреев В.П., Иванова А.В.***Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия**E-mail:khairullinz@yandex.ru*

Полиолефины занимают лидирующее положение среди основных типов синтетических полимерных материалов. Полипропилен (ПП), как один из важнейших представителей данного класса полимеров, в последнее время находит всё более широкое применение. Однако ПП обладает некоторыми недостатками, которые можно частично или полностью устранить в процессе его модификации.

Для получения полимерных материалов с улучшенными свойствами широко используют модификацию крупнотоннажных промышленных полимеров малыми добавками веществ, способных к взаимодействию с объектом модификации. В основу этого метода легли представления о существенном влиянии надмолекулярной структуры, а также условий протекания релаксационных процессов на свойства полимеров. При этом может наблюдаться комплексное воздействие добавок на структуру и свойства полимеров [1].

Модификация полимеров бинарными смесями представляет большой интерес, так как при совместном введении химически активных соединений возможно достижение более значительных, а иногда и неаддитивных эффектов, чем при введении индивидуальных веществ.

Ранее нами изучено влияние аналогичных бинарных модифицирующих систем на основе ϵ -капролактона и ϵ -капролактама на свойства полиэтилена высокой и низкой плотности. Было обнаружено улучшение как физико-механических, так и реологических свойств модифицированного полиэтилена, причем наибольший эффект наблюдался при введении малых (до 3 масс. %) добавок.

Целью данного исследования являлось расширение ряда полимеров, а также оценка влияния вышеуказанных модификаторов введенных как индивидуально, так и в виде бинарной смеси в ПП. Для оптимизации поиска эффективных составов модифицирующих добавок использован симплекс-решетчатый метод планирования эксперимента. Модификация проводилась в расплаве на роторном смесителе (Brabender) при одновременном вводе компонентов модифицирующей добавки. В качестве активатора анионной полимеризации ϵ -КЛН и ϵ -КЛМ использовали 2,4-толуилендиизоцианат.

Изучены физико-механические, реологические и оптические свойства полученных полимерных композиций. Выяснено, что удаётся достичь улучшения целого комплекса свойств при модификации ПП не индивидуальными веществами, а их смесями. Так снижение вязкости расплава модифицированного ПП может способствовать облегчению переработки полимера в изделия методами пластической деформации (экструзия, литьё под давлением). Введение бинарных смесей в ПП также позволяет на порядок и более увеличить значения относительного удлинения при разрыве при сохранении разрушающего напряжения при растяжении на уровне исходного ПП. Полученные эффекты, вероятно, можно объяснить тем, что при повышенных температурах происходит анионная сополимеризация с раскрытием гетероциклов мономеров в присутствии изоцианатного активатора. При этом образующиеся анионоактивные концевые группировки атомов, взаимодействуя с аномальными остаточными непередельными связями в макромолекулах ПП, модифицируют аморфную фазу полимера, что и вызывает улучшение комплекса свойств ПП.

Литература

1. Горбунова И.Ю., Кербер М.Л. Модификация кристаллизующихся полимеров// Пластические массы. 2000. № 9.С.7-11

Окисление отходов полиолефиновых волокнистых и плёночных материалов**Хакимзянов Редик Инсафович, Базунова Марина Викторовна***Башкирский государственный университет, Уфа, Россия**E-mail: M.C.Maratka@mail.ru*

Цель химической модификации полимеров - изменить химическое строение путём введения в макромолекулы функциональных групп иной химической природы. В некоторых случаях методами химического модифицирования необходимо улучшить лишь характеристики полимерной поверхности, сохранив неизменными свойства материалов в объёме, а также форму полимерного материала (волокно, плёнка и т.д.). Это необходимо, например, при изменении в нужном направлении смачиваемости, сорбционных и адгезионных характеристик материалов. Эффективным методом модифицирования поверхности полимерных материалов является окисление, причем известно, что при температурах ниже 90°C реакция проходит в основном на поверхности и не сопровождается термоокислительной деструкцией полимера в объёме. Окисление является также удобным методом предварительной активации полимерной поверхности, приводящим к возникновению кислородсодержащих групп, способных быть активными центрами при дальнейшем модифицировании. Очевидно, что, экономя на трудозатратах по созданию нужных форм материалов, нет необходимости создавать сложные технологии химического поверхностного модифицирования. Поэтому целесообразно изучение доступных методов поверхностного окисления отходов волокнистых и плёночных материалов из полипропилена (ПП) и полиэтилена (ПЭ) как метода создания вторичных полимерных материалов.

В литературе описано окисление ПП-волокна в среде толуола окислением кислородом воздуха при 70-120 °С как в присутствии радикальных инициаторов [1]. При технической реализации эти процессы приводят к загрязнению окружающей среды парами органических веществ и требуют включения в технологическую схему производства стадии регенерации растворителя. Ранее [2] нами описан метод окисления отходов ПП-волокна кислородом воздуха в водной среде в присутствии иницирующей системы H_2O_2 / Fe^{2+} . Этот метод применён также для поверхностного окисления ПЭ-плёнки и установлено, что при проведении процесса при 85 °С в течение 4 ч в присутствии 2,7 моль/л H_2O_2 , содержание гидропероксидных (ГП) групп в окисленном материале составляет, в среднем, $0,38 \cdot 10^{-5}$ моль/см².

Изучено неиницированное твёрдофазное поверхностное окисление ПП-волокна и ПЭ-плёнки кислородом воздуха при 85°C. Содержание ГП - групп на поверхности окисленных образцов, достигнутое при проведении процесса в течение 4 ч, составляет $3,42 \cdot 10^{-5}$ моль/см² для ПП-волокна и $1,86 \cdot 10^{-5}$ моль/см² для ПЭ-плёнки.

Наиболее эффективным методом окисления оказалось озонирование, которое уже при 20°C при проведении процесса в течение 1 ч приводит к такому же, как и в предыдущих случаях, накоплению ГП-групп на поверхности материалов.

Полученные путём поверхностной окислительной модификации образцы обладают лучшими адгезионными и сорбционными свойствами, чем немодифицированные, что даёт основание предположить, что имеется возможность их использования в качестве многофункциональных добавок в различных композиционных материалах и т.д.

Литература

1. Филимошкин А.Г., Воронин Н.И. Химические реакции полимеров пропилена и этилена. Томск: Изд-во Томского Университета, 1990. 216 с.
2. М.В. Базунова, С.В. Колесов, А.В. Корсаков. Получение ионообменного волокна на основе отходов полипропилена, модифицированных привитой полиакриловой кислотой. // Журнал прикладной химии. 2006. т. 79. вып. 5. С. 865-867.

Влияние N-замещенных циклических иминов на физико-механические свойства полиамида-6

Хафизова Фариды Мизхатовна, Руденко Татьяна Яковлевна, Гараева Гульфия Фирдавиевна, Спиридонова Регина Романовна

Казанский государственный технологический университет, институт полимеров, факультет технологии и переработки каучуков и эластомеров, Казань, Россия

E-mail: fanarik82@mail.ru

На сегодняшний день в качестве яркого примера многотоннажного производства полимеров можно привести производство полиамидов. Полиамиды (ПА) - это полимеры, обладающие высокой жесткостью и прочностью на изгиб, а также высокой температурой плавления. В число их достоинств также входят низкий коэффициент трения и хорошая износостойкость, поэтому детали из них успешно эксплуатируются в узлах трения.

Недостатками ПА являются плохая теплопроводность, большой коэффициент теплового расширения, значительное водопоглощение. В известной мере перечисленные недостатки могут быть уменьшены введением наполнителей, например дисульфида молибдена, графита или талька. Больших результатов можно достичь, изменяя химическую структуру макромолекул полимера. Этого в свою очередь добиваются, применяя в процессе синтеза активаторы с различным числом активных функциональных групп, что приводит к повышению термостойкости и уменьшению водопоглощения полиамида.

Целью работы являлась оценка влияния структуры активаторов, полученных путем взаимодействия 2,4-толуилндиизоцианата с шестичленными гетероциклическими соединениями с подвижным атомом водорода (пиперидином, 2,6-диметилпиперидином, δ -валеролактамом) на синтез и физико-механические свойства ПА-6.

Были получены продукты присоединения как по одной, так и по обеим изоцианатным группам. Подтверждение их химической структуры осуществлялось методами ЯМР- ^1H , ИК спектроскопии и элементного анализа.

Реакция полимеризации ϵ -капролактама проводилась в токе аргона при температуре 180°C. Катализатором служил капролактамам Na, содержание активатора составляло 2 мол. %.

Образцы, в которых в качестве активаторов использовались соединения со свободными изоцианатными группами, обладают наименьшими значениями напряжения разрушения, относительного удлинения и модуля упругости. В то время как продукты присоединения по обеим изоцианатным группам позволяют достичь более высоких значений относительного удлинения, разрушающего напряжения и модуля упругости, по сравнению с образцом, полученным с использованием 2,4-толуилндиизоцианата. Что касается образца, активированного соединением на основе δ -валеролактама, то наряду с повышением значений относительного удлинения и разрушающего напряжения, наблюдается понижение модуля упругости. Кроме того, в отличие от всех остальных полимеров, образец с этим соединением разрушается после появления шейки.

Водопоглощение ПА-6, полученных с использованием активаторов, содержащих в своей структуре 2 гетероциклических фрагмента, ниже, чем при использовании 2,4-толуилндиизоцианата, что говорит об образовании макромолекул одинаковой разветвленности.

Наночелювтрация смесей вода-этанол-краситель через полимерные мембраны из поли(1-триметилсиллил-1-пропин)а

Царьков С.Е.¹, Юшкин А.А.², Паращук В.В.¹, Волков А.В.¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

²Московский инженерно-физический институт (Государственный университет), Москва, Россия

Наночелювтрация органических (неводных) сред является быстро развивающейся областью мембранной науки и технологии. Отсутствие фазовых переходов при наночелювтации обеспечивает низкую энергоемкость этой технологии по сравнению с традиционными дистилляционными методами разделения. Недавно на примере поли(1-триметилсиллил-1-пропин)а (ПТМСП) было продемонстрировано, что новые перспективные мембраны для наночелювтации органических сред могут быть созданы на основе стеклообразных полимеров с высокой долей неотрелаксированного свободного объема (А.В.Волков и др. Патент РФ №2297975 от 27.04.2007). Известно, что ПТМСП является микрогетерогенным полимером с областями пониженной и повышенной плотности, что позволяет рассматривать его как гидрофобный нанопористый мембранный материал. Целью данной работы являлось изучение влияния доли смачивающего компонента на наночелювтационное течение бинарных и тройных смесей на основе водных растворов этанола через мембраны из ПТМСП.

Мембраны из ПТМСП (каталитическая система $\text{tacl}_5/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$) в виде сплошных пленок толщиной 20-25 мкм готовились методом полива 0,5% масс. Раствора полимера в хлороформе на целлофан. Этанол и вода были выбраны как, соответственно, смачивающая и несмачивающая жидкости для ПТМСП. Изучение наночелювтации водно-этанольных смесей проводилось в ячейке тупикового типа, оборудованной системой перемешивания для предотвращения эффекта концентрационной поляризации. Измерение течения водно-этанольного раствора через мембрану проводилось в диапазоне концентраций этилового спирта от 0% до 96% при температуре 25°С и давлениях до 30 атм. Состав исходной смеси и пермеата контролировался с помощью рефрактометра. Для определения значения удерживания модельного красителя (Remazol brilliant blue R, М.М.=626 Да., С=10 мг/л) использовался спектрофотометрический метод ($\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ нм}$).

Таблица 1. Наночелювтационные характеристики ПТМСП-мембраны (20 атм).

Содержание этанола в исх. смеси, % масс.	Проницаемость, $10^{-8} \text{ кг}\cdot\text{м}^2\cdot\text{ч}\cdot\text{атм}$	Удерживание красителя, %
0-40	0	-
50	3±2	-
60	11±4	-
70	21±4	96±3%
80	57±12	97±3%
90	113±14	99±3%
96	180±20	98±3%

Показано, что для системы вода-этанол имеется пороговая концентрация этанола (40% масс.), ниже которой течение жидкой смеси через ПТМСП-мембраны не наблюдалось (табл.1). При концентрациях этанола выше порогового значения наблюдалось протекание бинарной смеси через мембрану, причем проницаемость мембраны возрастала с увеличением концентрации этанола в водном растворе. Состав водно-этанольной смеси при прохождении через мембрану не изменялся. Удерживание модельного красителя составляло 96% - 99%.

Исследование возможности применения модифицированной нефтеполимерной смолы для защитной обработки древесины**Черная Анна Николаевна***Воронежская государственная лесотехническая академия, Воронеж, Россия**E-mail: chernaya_a@inbox.ru*

Древесина - это полимерный материал клеточно-волоконного строения с развитой пористой структурой. Для использования этого материала в изделиях и конструкциях, работающих в неблагоприятных условиях, прибегают к различным способам её модификации. Однако, рекомендуемые для пропитки древесины составы на основе высыхающих масел, синтетические полимерные материалы, используемые с целью повышения прочности, водо- и влагостойкости являются в ряде случаев достаточно дорогими.

Цель данных исследований – рассмотрение возможности использования нефтеполимерной смолы на основе фракции С₉ (побочный продукт нефтехимии), модифицированной малеиновой кислотой путем их совместной высокотемпературной переработки для повышения гидрофобных свойств древесных материалов.

В исследовании был использован продукт, полученный при содержании малеиновой кислоты 6,0 % (обработку проводили 6 ч при 150 °С) и обладающий следующими показателями: содержание продукта в растворе ~ 50 %; кислотное число 11,1-11,3 мг КОН/г; бромное число 94-100 мг Br₂/ 100 г; молекулярная масса 1980-2300.

Изучение процесса модификации проводили на образцах древесины березы с применением плана греко-латинского квадрата четвертого порядка. Для выбранных факторов эксперимента были взяты следующие уровни варьирования: температура пропиточного состава – 40, 70, 100, 130 °С; продолжительность пропитки – 1, 3, 5, 7 ч; температура термообработки – 110, 130, 150, 170 °С; продолжительность термообработки – 1, 3, 5, 7 ч.

Анализ экспериментальных результатов показывает, что условиями обработки древесины, обеспечивающими наименьшее водопоглощение и разбухание для образцов, являются: температура пропиточного состава – 130 °С; продолжительность пропитки – 7 ч; температура термообработки – 170 °С и продолжительность термообработки – 7 ч. Наибольшее влияние на свойства образцов древесины березы в исследованных интервалах оказывает температура пропитки.

Таким образом, обработка древесины модифицированной нефтеполимерной смолой на основе фракции С₉ позволяет повысить её гидрофобные свойства. Это объясняется предположительно тем, что взаимодействие функциональных групп молекул полученных продуктов с функциональными группами древесного компонента с образованием как водородных, так и химических связей приводит к формированию прочного полимерного каркаса, увеличивающего плотность, прочность и водоотталкивающие свойства древесины. Важным аспектом при этом является то, что использование полимерных материалов на основе отходов позволяет решать вопросы, не только касающиеся улучшения свойств изделий, но и вопросы экологического характера.

Литература

1. Думский Ю.В. (1988) Нефтеполимерные смолы. М.: Химия, 1988.
2. Титорский И.А. (1993) Химическая модификация эластомеров / И.А. Титорский, Е.Э. Потапов, А.Г. Шварц. М.: Химия, 1993.
3. Шамаев В.А. (2003) Химико-механическое модифицирование древесины. Воронеж, ВГЛТА, 2003.
4. Ахназарова С.Л. (1985) Методы оптимизации эксперимента в химической технологии / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. М.: Высш. шк., 1985.

Ферментативная деструкция хитозановых пленок

Чернова Валентина Витальевна, Кулиш Елена Ивановна

ГОУ ВПО Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

E-mail: alenakulich@rambler.ru

Одним из многочисленных достоинств хитозана является его биоразрушаемость до обычных для организма веществ. В условиях медицинского применения хитозановых материалов их биодegradация осуществляется под действием неспецифических ферментов. В связи с этим, рассмотрение факта возможного деструктирующего влияния на ХТ неспецифического фермента, представляется важной задачей, как с научной, так и с практической точки зрения.

Объектами исследования служили крабовый хитозан (степень дезацетилирования ~75%, $M_n=1.2 \times 10^5$) и ферментные препараты коллагеназы и лираза (Государственное унитарное предприятие «Иммунопрепарат», Уфа). Пленки хитозана получали методом полива раствора полимера на поверхность стекла. В качестве растворителя использовали 1%-ную водную уксусную кислоту. Хитозановую пленку помещали на подложку, смоченную раствором ферментного препарата, и выдерживали при 35 °С (температуре, имитирующей температуру человеческого тела) в течение определенного времени (до 1 ч). Концентрацию ферментного препарата в растворе, контактирующем с хитозановой пленкой, варьировали от 0.1 до 50 мас.%, по отношению к массе хитозана. Кинетику деструкции оценивали по данным вискозиметрии по падению характеристической вязкости на вискозиметре Уббелодде при 25 °С.

Существенное падение характеристической вязкости хитозана позволяет говорить о том, что и под действием коллагеназы, и под действием лиразы, протекает процесс ферментативной деструкции. Чем больше концентрация фермента в растворе, в контакте с которым находится пленка, тем больше степень падения характеристической вязкости и соответственно молекулярной массы хитозана (рис.).

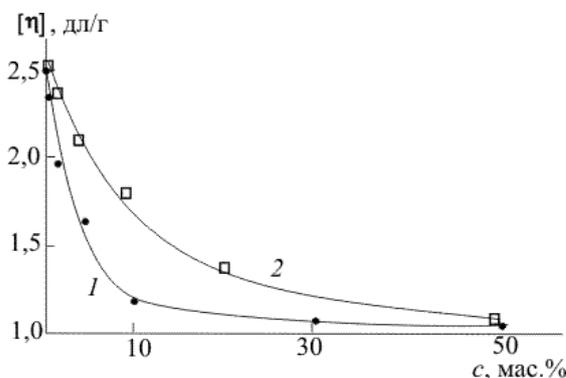


Рис. Изменение характеристической вязкости хитозана, выделенного из пленки, контактирующей с раствором коллагеназы (1) и лиразы (2), от количества фермента в растворе. Время контакта пленки с ферментом 1 ч.

Следует учесть, что лираза представляет собой группу ферментов под общим названием гиалуронидаза, катализирующих реакции гидролитического расщепления и деполимеризации гиалуроновой кислоты, а препарат коллагеназа представляет собой комплекс ферментов, обнаруживающий высокую гликозидазную активность. В связи с этим следует признать, что обнаруженный факт падения характеристической вязкости хитозана под действием ферментных препаратов коллагеназы и лиразы, может быть обусловлен тем, что ферментативная деструкция хитозана происходит именно вследствие высокой гликозидазной активности данных ферментов.

Влияние химической модификации поверхности наночастиц на термомеханические свойства нанокомпозитов эпоксид/диоксид кремния
Шевнин Павел Леонидович, Барабанова Анна Ивановна, Аскадский Андрей Александрович, Филиппова Ольга Евгеньевна

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

Улучшения механических и температурных характеристик полимерных систем можно добиться добавлением неорганических наполнителей. Если размер частиц наполнителя находится в нанодиапазоне, полученные материалы называют полимерными нанокомпозитами. Исключительно большая площадь межфазной поверхности между наночастицами и полимерной матрицей коренным образом отличает полимерные нанокомпозиты от традиционных композитов, а природа взаимодействия на границе полимер–наночастица является одним из главных факторов, определяющим конечные свойства нанокомпозитов.

Цель данного исследования состояла в изменении характера взаимодействия на межфазной границе путем химической модификации поверхности наночастиц и в нахождении оптимального модифицирующего агента для создания прозрачных полимерных нанокомпозитов на основе диэпоксида тетрагидробензойной кислоты тетрагидробензилового эфира и сферических наночастиц SiO₂ (Ø 10-15 нм) с повышенными значениями температуры стеклования (T_{ст}) и уменьшенными значениями коэффициента термического расширения. Модификация поверхности происходит в результате реакции замещения между силанольными группами (SiOH) на поверхности частиц и алкокси-группами модификатора. В качестве модификаторов были использованы следующие соединения: фенилтриметоксисилан, этокситриметилсилан и ангидрид 3-(триэтоксисилил) пропилянтарной кислоты. В результате на поверхность наночастиц вводили фенильные группы, взаимодействующие с полимерной матрицей за счет слабых Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий, простые эфирные группы, взаимодействующие с полимерной матрицей за счет более сильных диполь-дипольных взаимодействий, ангидридные группы, образующие с полимерной матрицей прочные ковалентные связи. Анализ термомеханических кривых полученных нанокомпозитов показал, что введение наночастиц с фенольными и эфирными группами не приводит к заметному повышению T_{ст} по сравнению с ненаполненной эпоксидной смолой. Наиболее сильный эффект наполнителя – повышение T_{ст} со 130 °С до 180 °С, а также уменьшение коэффициента термического расширения, - достигнут при ковалентном связывании ангидридных групп с эпоксидными.

Процессы взаимодействия структурных элементов макромолекул линейных полимеров с поверхностью минерального наполнителя**Шевчук Татьяна Николаевна***Ровенский государственный гуманитарный университет, Ровно, Украина**E-mail: vmb82@mail.ru*

Особенности современного этапа развития физики полимеров заключаются в активных исследованиях структуры и динамики сложных полимерных систем, что дает возможность построить концептуальную модель макромолекулярных систем. Но сегодня не решено ряд проблем физики макромолекул, которые лежат в основе дальнейшего изучения и использования композитов.

Также установлено, что комплекс свойств полимеров зависит от поведения структурных элементов макромолекул, их структурообразования на разных уровнях организации подвижности. В ряде случаев, с использованием различных модельных подходов, для прогнозирования комплекса свойств гетерогенных полимерных систем установлены функциональные закономерности между структурой и свойствами.

Исследовали гетерогенные полимерные системы на основе поливинилхлорида и поливинилбутирала наполненных минеральными наполнителями. Экспериментальные исследования проводились с помощью объемной дилатометрии, ИК-спектроскопии, динамического механического анализа на ультразвуковых частотах, комплекса для широкотемпературных измерений теплофизических свойств.

Для рассмотрения взаимодействия структурных элементов макромолекул линейных полимеров с поверхностью минеральных наполнителей использовали модельные потенциалы Леннард-Джонса, Морзе и их дополнение электрическими потенциалами, что дало возможность проанализировать зависимость частотного спектра структурных элементов макромолекул которые находятся в полимерной матрице и поблизости поверхности наполнителя от степени их отклонения от положения равновесия. Присутствие высокодисперсного наполнителя в полимерной матрице обуславливает дополнительные структурообразования в виде граничных шаров. Такие процессы ограничивают подвижность полимерных цепей, что приводит к изменению условий протекания релаксационных процессов.

Сопоставления частотного спектра структурных элементов макромолекул линейных аморфных полимеров которые взаимодействуют из активными центрами поверхности наполнителя и спектра структурных элементов макромолекул матрицы дало возможность определить линейные размеры граничных шаров гетерогенных полимерных систем. Анализ зависимости частоты колебаний атомных групп макромолекул которые находятся поблизости поверхности наполнителя от степени отклонения, показывает, что в случае «жесткой» привязки макромолекулы к поверхности наполнителя за счет взаимодействия ее структурного элемента с активным центром линейные размеры граничных шаров изменяются от 7 до 20 Å . При росте количества активных центров на поверхности наполнителя и реализации связи с ними структурных элементов макромолекул приводит к возрастанию линейных размеров граничных шаров до 100-150 Å .

Исследование зависимости линейных размеров граничных шаров от внешних условий которые влияют на гетерогенные полимерные системы, показывают, что такие структурообразования являются динамическими системами.

Сопоставление экспериментальных результатов инфракрасных спектров линейных аморфных полимеров с результатами модельных расчетов показывают, что в области отклонения структурных элементов макромолекул от 0 до 0,09 можно использовать потенциалы Леннард-Джонса и Морзе для описания релаксационных свойств таких систем.

Влияние электронодонорной способности реакционной среды на радикальную сополимеризацию N-винилсукцинимида с *n*-бутилакрилатом**Штримх А.А., Сивцов Е.В.**

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
pjeka@yahoo.fr

На настоящий момент изучено влияние природы реакционной среды на кинетику сополимеризации N-винилсукцинимида (ВСИ) с *n*-бутилакрилатом (БА) на примере ряда растворителей: диметилсульфоксида (ДМСО) [1], уксусного ангидрида [2], пиридина [3], триэтиламина. Кроме того, исследована комплексно-радикальная сополимеризация ВСИ с БА в присутствии хлорида цинка [4]. Основываясь на полученных данных, можно установить некоторую корреляцию между электронодонорной (электроноакцепторной) способностью растворителя (или специально введенного комплексообразователя) и относительными реакционными способностями мономеров.

При анализе влияния среды на полимеризацию следует учитывать ряд факторов: "качество" растворителя, его полярность, способность к комплексообразованию с мономерами или(и) растущими макрорадикалами, конформацию макромолекул и радикалов в растворе и, вероятно, другие явления. Нам представляется, что значительную роль играет электронодонорная способность компонентов реакционной среды. Возможное влияние на электронное состояние мономеров процессов комплексообразования с компонентами реакционной среды можно установить, используя ЯМР спектроскопию. С ее помощью нам удалось опровергнуть существовавшую ранее гипотезу об особой чувствительности ВСИ к природе среды. Оказалось, что наблюдаемые явления обусловлены перестройками в электронной системе БА. Кроме того, установлено, что ни с одним из мономеров ДМСО не образует комплекса за счет электроноакцепторной способности атома сера, находящегося в молекуле ДМСО в четырехкоординационном состоянии.

Следовательно, все перечисленные выше растворители по отношению к мономерной паре ВСИ-БА являются электронодонорными. Влияние акцептора электронов можно проследить на основании данных по комплексно-радикальной сополимеризации в присутствии хлорида цинка. Анализируя полученные кинетические зависимости и вычисленные на их основе константы сополимеризации можно сделать вывод, что электронодонорная природа реакционной среды уменьшает резкое различие в относительных реакционных способностях ВСИ и БА. В таких условиях композиционная неоднородность сополимеров ВСИ-БА выражена в меньшей степени. Электроноакцепторы, напротив, увеличивают разрыв в активностях мономеров, усугубляя композиционную неоднородность.

Литература

1. Лавров Н.А., Сивцов Е.В., Николаев А.Ф. (1998) Соплимеризация N-винилсукцинимида с бутилакрилатом в диметилсульфоксиде // Журн. прикл. химии. Т.71, №12, с.2055-2058.
2. Лавров Н.А., Сивцов Е.В., Николаев А.Ф. (2000) О влиянии растворителя на сополимеризацию N-винилсукцинимида с бутилакрилатом // Журн. прикл. химии. Т.73, №4, с.683-686.
3. Лавров Н.А., Сивцов Е.В., Писарев А.Г. (2003) Влияние реакционной среды на кинетику сополимеризации N-винилсукцинимида с бутилакрилатом // Журн. прикл. химии. Т.76, №7, с.1154-1159.
4. Sivtsov E.V., Gostev A.I., Lavrov N.A. (2007) Copolymerization of N-vinylsuccinimide with *n*-butyl acrylate in the presence of zinc chloride // Programme and Book of Abstracts / European Polymer Congress 2007, Portorož, Slovenia, July 2-6, 2007. Ljubljana: Slovenian Chemical Society, p.182.

Влияние комплексообразования на реологические свойства полуразбавленных растворов полиакриловой кислоты**Ярошенко Екатерина Владимировна***МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия**E-mail: frizzy-kate@ya.ru*

Свойства растворов полимеров во многом определяются концентрационным режимом. Разбавленный раствор представляет собой дискретную систему, состоящую из отдельных, не связанных макромолекул, которые при диффузии и течении движутся независимо друг от друга. Особый интерес представляют полуразбавленные растворы, в которых полимерные цепи образуют сетку зацеплений и, как следствие, такие растворы обладают трехмерной структурой. Введение комплексообразователя в полуразбавленный раствор полимера существенным образом изменяет структуру раствора, так как в этом случае к узлам сетки, образованным зацеплениями макромолекул, добавляются «сшивки», образующиеся за счет взаимодействия цепей с комплексообразующим агентом. В случае растворов полиэлектролитов комплексообразователем может служить, в частности, противоположно заряженная макромолекула. Продукт таких взаимодействий называется интерполиэлектролитным комплексом, который образуется за счет реакции между ионогенными группами макромолекул, сопровождающейся образованием солевых связей.

Целью данной работы являлось исследование влияния комплексообразования на реологические свойства полуразбавленных растворов полиакриловой кислоты.

В качестве объектов исследования были выбраны комплексы поликриловой кислоты (ПАК) с поликатионами: поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфатом (ПВПМС) и полидиаллилдиметиламмоний хлоридом (ПДАДМАХ). ПАК является слабым полиэлектролитом, следовательно, степень её диссоциации зависит от pH раствора. Поэтому в комплексах на основе ПАК легко регулировать долю образующихся солевых связей введением сильной минеральной кислоты. В этой работе для подавления диссоциации ПАК использовалась соляная кислота. Исследования проводили методами капиллярной и ротационной вискозиметрии.

Установлено, что введение поликатионов в полуразбавленный раствор полиакриловой кислоты сопровождается существенным структурированием раствора: возрастанием наибольшей ньютоновской вязкости и появлением аномалии вязкости за счет образования интерполиэлектролитного комплекса. Из литературных данных известно, что в разбавленных растворах уже при концентрации HCl 0,01M происходит полное разрушение солевых связей комплексов. Однако в этой работе обнаружено, что в полуразбавленных растворах введение соляной кислоты не приводит к полному разрушению комплексов вплоть до [HCl]=0.125M. Можно предположить, что трехмерная сетка поликомплексов наряду с солевыми связями стабилизируется другими типами взаимодействий, в частности, ион - дипольными взаимодействиями между четвертичными атомами азота поликатиона и карбоксильными группами ПАК, которые не разрушаются в кислых средах.