

41. Lavrov N.A. Reaction medium and kinetics of (co)polymerisation of N-vinyl-3(5)-methylpyrazole // International Polymer Science and Technology. - 2007. - Vol. 34, № 9. - P. 17-27.
42. Lavrov N.A. Vinyl acetate copolymer - based adhesive materials // Polymer Science. Ser. C. - 2007. - Vol. 49, No. 3. - P. 255-257.
43. Авт. свид. 1353780 СССР. Способ получения растворимого поли-2-оксиэтилметакрилата / Н.А. Лавров, А.Ф. Николаев, Н.А. Астафьева // Бюлл. - 1987. - № 43.
44. Шибалович В.Г., Николаев А.Ф. Синтез и реакционная способность смешанно-лигандных комплексов марганца (III) на основе ацетилацетона и (не)органических кислот // Химическая технология, свойства и применение пластмасс: Межвуз. сб. науч. тр. / ЛТИ им. Ленсовета. - 1988. - С. 41-48.
45. Шибалович В.Г., Белгородская К.В., Каркозов В.Г. Новые каталитические системы на основе хелатных комплексов марганца (III) и их применение в процессах (co)полимеризации и отверждения // Пласт. массы. - 1989. - № 11. - С. 18-25.
46. Лавров Н.А., Николаев А.Ф., Астафьева Н.А. Полимеризация 2-гидроксиэтилметакрилата, иницируемая системой триацетилацетонат марганца (III) - уксусная кислота // Журн. прикл. химии. - 1989. - Т. 62, № 2. - С. 431-432.
47. Лавров Н.А. Кинетические закономерности полимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата, иницируемой системой триацетилацетонат марганца (III) - уксусная кислота // Журн. прикл. химии. - 1995. - Т. 68, № 6. - С. 1043-1045.
48. Белгородская К.В. Модифицированные каталитические системы на основе трис-ацетилацетоната Mn (III) // Химическая технология, свойства и применение пластмасс. Межвуз. сб. науч. тр. / ЛТИ им. Ленсовета. - Л., 1976. Выпуск 2. - С. 31-38.
49. Лавров Н.А. Кинетические особенности гомополимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата в разных средах // Пласт. массы. - 2003. - № 8. - С. 25 - 35.
50. Лавров Н.А. Кинетические особенности полимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата в присутствии иницирующих систем // Журн. прикл. химии. - 1998. - Т. 71, № 7. - С. 1177-1179.
51. Lavrov N.A. Theoretical and practical aspects of the synthesis of medical polymers based on N-vinylsuccinimide in aqueous media // International Polymer Science and Technology. - 2012. - Vol. 39, № 1. - P. 47-60.
52. Shal'nova L.I., Lavrov N.A., Nikolaev A.F. Possibility of predicting prolongation of the pharmacological action of biologically active polymeric substances // International Polymer Science and Technology. - 2012. - Vol. 39, № 11. - P. 21-27.
53. Lavrov N.A., Shal'nova L.I. Specific Features of Preparation of Polymer-Carriers of Physiologically Active Substances Based on N-vinylsuccinimide Derivatives // Polymer Science. Ser. D. - 2012. - Vol. 5, No. 3. - P. 202-204.

УДК 678.952 УДК (088,8)

Антибактериальные свойства циклических олигоэфиров на основе окиси алкиленов

Г.А. МАМЕДАЛИЕВ, И.С. КАСЫМОВ, А.Э. САЛАЕВА, Э.С. МАМЕДОВА, З.С. ИМАНОВА

Акционерное общество "Научно-исследовательский и производственный центр "Олефин", г.Баку, Азербайджан
olefin-merkez@mail.ru

Получены циклические олигоэфиры: олигооксипропиленфталаты (ФО), -малеинаты (МО) и -сукцинимиды (СЭ) путем катионной полимеризацией пропиленоксида (ОП) и эпихлоргидрина (ЭХГ) в присутствии ангидридов дикарбоновых кислот: фталевой, малеиновой и янтарной (сукцинимидной). Показано, что биологическая активность олигоэфиров повышается в присутствии ионов различных металлов (K^+ , Ca^{++} , Fe^{+++} и др.).

Ключевые слова: катионная полимеризация, антибактериальные свойства, биополимеры, металл-полимерные комплексы.

Cyclic oligoesters were obtained: oligooxypolyene phthalate (FO), -maleinate (MO) and succinimide (SE) by cationic polymerization of propylene oxide (OP) and epichlorohydrin (ECG) in the presence of dicarboxylic acid anhydrides: phthalic, maleic and succinic acid. It is shown that the biological activity of oligoesters increases in the presence of ions of various metals (K^+ , Ca^{++} , Fe^{+++} , etc.).

Keywords: cationic polymerization, antibacterial properties, biopolymers, metal-polymer complexes.

В настоящее время известно достаточно много химических соединений, отличающихся антимикробной активностью. Однако разнообразные и жесткие требования к их свойствам, в частности токсичности, термостойкости, возможности сочетания с другими компонентами, существенно ограничивают их ассортимент [1-3].

Целью настоящей работы было исследование антибактериальной активности и физико-химических свойств циклических олигоэфиров на основе окиси алкиленов.

В качестве объекта исследования использовали пропиленоксид (ОП) и эпихлоргидрин (ЭХГ) и ангидриды малеиновой (МА), фталевой (ФА), сукцинимидной (СА – янтарной) кислот. Полимеризацию ОП и ЭХГ проводили в присутствии ангидридов дикарбоновых кислот при соотношении компонентов ОП:МА = 5-40:1 в блоке в среде инертного газа (азота) под действием хлорного олова – $SuCl_4$ (1,5-3,0 мас.%) при температуре 4-30°C. Для синтеза использовали реактивы квалификации "ХЧ".

Синтезированные макроциклические олигоэфиры охарактеризованы по молекулярной массе, УК- и ЯМР-спектрам, показателю преломления и удельному весу (табл.1).

УК-спектры образцов олигоэфиров сняты на спектрометре UR-20.

Спектр ЯМР макроциклического олигоэфира (МО-1000) получен на ЯМР спектрометре "Tesla-497" с резонансной частотой 100 МГц в растворе CCl_4 (30 об.%) про 309 К. В качестве эталона в исследуемое вещество добавили тетраметилсилан (ТМС), у которого химический сдвиг в единицах б равен 0,00 млн. долей. Описание полос в спектре ЯМР приведены в таблице 2.

Были проведены испытания синтезированных циклических олигоэфиров с различными молекулярными массами (ММ) на антибактериальные и антивирусные свойства.

В качестве препаратов были использованы синтезированные олигоэфиры, структуру которых можно представить схемой:

Таблица 1. Условия получения циклических олигоэфиров и некоторые их свойства: катализатор (SnCl_4 – 1,5-3,0 мас.%, время реакции – 20–22 часа)*.

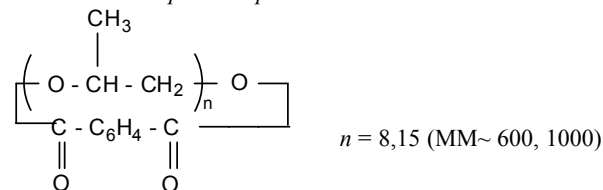
№	ОП моль/ г	ЭХГ моль/г ЭХГ	ФА моль/г	МА моль/г	СА моль/г	Мол. отно- шение компо- нентов	Тем- ра, °C	Вы- ход, %	Мол. масса		n_d^{20}	d_4^{20}	$\eta_{\text{уд}}/c$	Обозначение и значение в формуле 1		
									крио- ско- пи- чески	вис- кози- метри- чески				обозна- чение	R	X
1	1,0/58	-	0,025/ 3,7	-	-	40	20	76,0	570	600	1,4750	0,6210	0,056	ФО-600	-CH ₆ H ₄	- H
2	0,5/29	-	0,04/5, 03	-	-	15	20	70,0	980	1000	1,4761	0,6182	0,086	ФО-1000	- C ₆ H ₄	- H
3	1,0/5,8	-	-	0,07/6,5	-	15	15	75,0	975	1000	1,4596	0,5864	0,0114	МО-1000	-CH = CH-	- H
4	1,0/58	-	-	0,04/0,39	-	25	25	65,0	2850	3000	1,4573	0,6032	0,2112	МО-3000	-CH = CH-	- H
5	-	1,0/92,5	0,05/7,4	-	-	20	15	70,0	580	600	1,5106	1,0951	0,0345	ФЭ-600	- C ₆ H ₄ -	- Cl
6	-	1,0/0,5	0,1/4,8	-	-	10	30	60,5	970	1000	1,5112	1,0812	0,4831	ФЭ-1000	- C ₆ H ₄ -	- Cl
7	-	0,5/46,0	-	-	0,05/4,95	20	10	51,0	1300	1200	1,4762	0,7520	0,0631	СЭ-1200	-CH ₂ - CH ₂ -	- Cl
8	-	0,25/46,0	-	-	0,25/2,6	20	10	63,2	700	600	1,4758	0,7544	0,0453	СЭ-600	-CH ₂ - CH ₂ -	- Cl

* в числителе – моль, в знаменателе – г

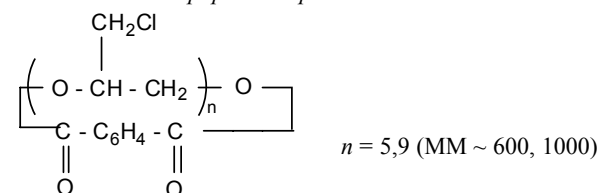
ОП – пропиленоксид, ЭХГ – эпихлоргидрин,

ФА – фталевый ангидрид, МА – малеиновый ангидрид, СА – сукцинимидный ангидрид

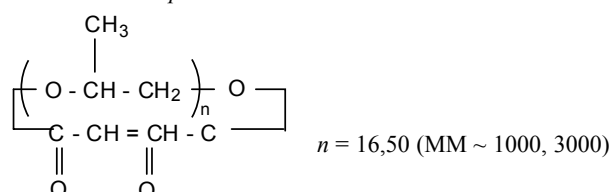
ФО – олигооксипропиленфталаты



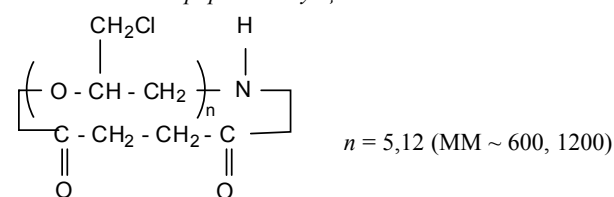
ФЭ – олигооксисхлорпропиленфталаты



МО – олигооксипропиленмалеинаты



СЭ – олигооксисхлорпропиленсукцинимиды

а также комплексы олигоэфиров с ионами металлов: калия (K^+) KJ , кальция (Ca^{++}) CaCl_2 и железа Fe^{+++} $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

Введение частицы металла в полимерную матрицу на основе макроциклического олигоэфира проводилось механическим диспергированием, основанным на смешении частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой. Раствор олигоэфира перемешивали на магнитной мешалке со скоростью 180 об/мин. Содержание металла составило 0,035% от массы олигоэфира.

Антибактериальные свойства олигоэфиров изучали на грамположительных и грамотрицательных бактериях рода - *Salmonella*, *Shigella*, *Staphylococcus*.

Табл. 2. Расшифровка ПМР-спектра олигоэфира МО -1000.

Резонирующий протон группы (подчеркнуто)	Химический сдвиг, млн. доли
- O - CH ₂ - <u>CH - O - CH₃</u>	1,07
- O - <u>CH₂ - CH - O - CH₃</u>	3,36
- O - <u>C</u> = C - O - H H	6,16
- O - CH ₂ - <u>CH - O - CH₃</u>	4,01
- CH ₂ - <u>CH - O - C = C - O - CH₃ H H</u>	5,0
- CH ₂ - <u>CH - O - C - CH₃ O</u>	1,16
- C - O - <u>CH₂ - CH - O - CH₃</u>	3,64
Примесь в ТМС и примесь CHCl_3 в CCl_4	7,24

*Структура остальных образцов установлена аналогичным образом.

Испытание вирулицидного и токсического действия препаратов производилось по общепринятой методике [4]. Вирусостатическое действие препаратов определяли по снижению титра гемагглютининов в культуре клеток, инфицированных вирусом гриппа [5]. В качестве модели был использован вирус гриппа типа А штамм Вейбридж. Изучены как вирусостатические, так и вирулицидные свойства препаратов.

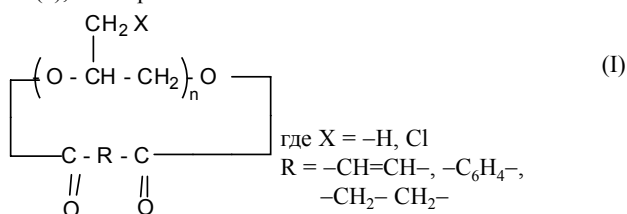
При полимеризации пропиленоксида и эпихлоргидрина в присутствии используемых в качестве агента передачи цепи (АПЦ), ангидридов дикарбоновых кислот, в частности,

фталевого, малеинового и янтарного (сукцинимидного) было обнаружено, что конечным продуктом являются преимущественно бесфункциональные макроциклические олигоэфиры (МОЭ) [6]. Теоретическими предпосылками для объяснения этого явления послужили: отсутствие каких-либо термодинамических ограничений для образования длинноцепных макроциклических полимеров в процессах полимеризации, а также возможность присутствия в процессах ионной полимеризации агентов передачи цепи (АПЦ), на которых преимущественно образуются циклические полимеры (олигоэфиры). Некоторые свойства циклических олигоэфиров представлены в таблице 1 и охарактеризованы по ИК- и ЯМР-спектрами химическими анализами.

ИК-спектры образца олигоэфира МО-1000 показывают наличие полос поглощения в области 1720 см^{-1} и 1640 см^{-1} , отвечающих колебаниям карбонильной ($>C=O$) группы и двойной ($-C=C-$) связи соответственно; валентные (2930 и 2850 см^{-1}) и деформационные (1480 – 1440 см^{-1}) колебаний CH -связи в CH_3 - и CH_2 - группах.

Полоса поглощения в области 3500 см^{-1} , характерная для валентных колебаний OH -группы, в ИК-спектрах отсутствуют.

Совокупность данных ИКС и ЯМР приводит к общей схеме (1), в которой:



В качестве препаратов использовали синтезированные циклические олигоэфиры и их комплексы с ионами металлов:

- ФО-600, 1000 (пример 1 табл.1);
- ФЭ-600, 1000 (пример 5 табл.1);
- МО-1000, 3000 (пример 4 табл.1);
- СЭ-600, 1200 (пример 7, 8 табл.1) и комплексы;
- ФО-600 с K^+J^- – комплекс с ионами калия (калий йод) – KJ;
- ФО-1000 с $Ca^{2+}Cl^{2-}$ – комплекс с ионами кальция (кальций хлорид) $CaCl_2$
- ФО-1000 с $Fe^{3+}NO_3^{3-}$ – комплекс с ионами 3-х валентного железа (нитрат железа) – $Fe(NO_3)_3$.

Антибактериальное действие исходных олигоэфиров и их металлокомплексы с ионами калия, кальция и железа изучали на грамположительных бактериях рода (род *Staphylococcus*), так и грамотрицательных (рода *Salmonella*, *Shigella*). В качестве тест-микроба использовали типовой вид рода *Staphylococcus* – *Staphylococcus aureus* – ассоциированный с кожными покровами и слизистыми оболочками и способный вызывать оппортунистические инфекции [7].

В таблице 3 представлены различные виды тест-культуры бактерий и результаты максимального количества вещества, угнетающего рост бактерий.

Испытание проводилось методом диффузии в агар (метод дисков) по общепринятой методике [5–6].

Установлено, что указанные вещества в одинаковой степени обладают антибактериальным действием в течение 17–18 часов по отношению к изучаемым бактериям, по истечении этого срока наблюдается рост единичных колоний в зоне задержки роста.

Как известно, чувствительность бактерий к антибактериальному препарату определяется той наименьшей концентра-

Таблица 3. Антибактериальные свойства олигоэфиров.

№ п/п	Наименование соединений* (примеры из табл.1)	Концентрация их в %	Наименование тест-культур бактерий											
			Salmonella typhi D	Salmonella paratyphi A	Salmonella paratyphi B	Salmonella typhimurium	Salmonella moscow	Salmonella newport	Salmonella enteritidis	Shingella flexneri	shigella alkalescens	Shigella sonnei	Staphylococcus aureus	Staphylococcus epidermidis
			Зона задержки роста бактерий в мм											
1	ФО-600 (пример-1)	0,12	15	15	14	14	15	15	14	15	14	15	14	15
		0,25	15	15	15	14	15	15	16	16	15	15	15	16
		0,50	18	17	18	16	16	16	20	18	17	18	17	17
2	ФО-600 с К ⁺ У ⁻ (пример1)	0,12	14	15	15	15	15	15	15	14	14	14	14	15
		0,25	15	15	15	16	16	18	17	16	15	16	16	16
		0,50	17	18	18	17	20	20	18	19	16	18	17	17
3	ФО-1000 с Ca ²⁺ Cl ²⁻ (пример 2)	0,12	15	15	15	15	15	14	16	15	14	14	15	15
		0,25	16	16	15	16	17	15	16	15	15	15	16	17
		0,50	18	18	18	18	21	18	18	17	16	17	17	20
4	ФО-1000 с Fe ³⁺ NO ³⁻ ₃ (пример 2)	0,12	14	14	14	14	16	15	15	14	14	15	15	15
		0,25	16	15	15	15	17	19	17	16	15	16	16	17
		0,50	20	18	17	16	18	20	21	18	16	19	17	18
5	ФЭ – 600 (пример 5)	0,12	14	14	15	14	15	15	14	12	14	14	14	15
		0,25	15	15	16	15	16	16	16	15	15	15	15	16
		0,50	16	16	16	15	19	19	20	16	16	16	18	18
6	ФЭ(С) – 1200 (пример 7)	0,12	12	12	13	14	14	15	15	10	14	15	15	15
		0,25	15	15	14	15	15	16	16	14	15	16	16	16
		0,50	17	17	14	16	17	18	18	15	16	18	17	17
7	МО – 3000 (пример 4)	0,12	12	12	13	14	15	14	15	15	14	15	16	16
		0,25	15	15	14	15	15	16	16	16	15	15	17	17
		0,50	17	17	14	16	19	19	18	18	16	17	20	19

* - примеры 2,3,4 – комплексы олигоэфиров с ионами металлов K, Ca, Fe.

цией препарата в процентах, которое вызывает зону задержки роста бактерий на питательных средах от 11 мм и выше. Причем, зона задержки роста бактерий 11–15 мм свидетельствует о малой чувствительности к препарату, зона задержки роста 15–25 мм – чувствительности, 25 мм и более – высокой чувствительности к препарату.

Как видно из таблицы 3, большинство указанных бактерий обладают малой чувствительностью к испытуемым веществам в концентрации 0,25%, а в концентрации 0,50% – чувствительностью.

Результаты исследования биоактивности образцов показали, что олигоэфиры и их комплексы с ионами металлов: калия (K^+J^-), кальция ($Ca^{2+}Cl^{2-}$), железа ($Fe^{3+}Na^{3-}$) проявляют высокую антимикробную активность по отношению к стафилококку, сальмонелле и шигелле.

Данные по антибактериальному действию циклических олигоэфиров в сравнении с известными препаратами – грамицидом и иманином приведены в таблице 4. При данном способе испытаний о величине антибактериальной активности судят по минимальному количеству вещества, угнетающего рост бактерий.

Таблица 4. Бактериостатическое действие циклических олигоэфиров, грамицидина и иманина*.

№	Соединения олигоэфиров**	Концентрация соединения, Мнг/л, подавляющая возбудитель инфекции	
		Shigella Hameri, штамм 422	Shigella Sonnei, штамм 324
1	ФО-600 (пример 1)	62,50	62,50-125
2	ФЭ-600 (пример 5)	31,25-250	125
3	СЭ-1200 (пример 7)	62,50-250	31,25-125
4	МО-3000 (пример 4)	62,50-250	31,25-125
5	Грамицидин (известное вещество)	60-100	100
6	Иманин (известное вещество)	2000	2000

* Примеры из таблицы 1

** ФО – олигооксипропиленфталат, МО – олигооксипропиленмалеинат, ФЭ-олигооксипропиленфталат, СЭ-олигооксипропиленсукцинимид

Результаты исследования показали, что циклические эфиры на основе ОП и ЭХГ в присутствии ангидридов 2-х основных дикарбоновых кислот обладают антибактериальными свойствами и были зарегистрированы в научно-исследовательском институте по биологическим исследованиям химических веществ (министерство медицинской промышленности СССР, 1986 г.).

Предварительно было изучено токсическое действие препаратов на размножение интактных клеток. Для этого была использована первичнотрипсинизированная культура фибробластов куриных эмбрионов, выращенная в пенициллиновых флаконах. Перед нанесением на поверхность клеточного монослоя были определены значения Ph препаратов. При этом установлено, что препарат ФО-600 с K^+ , МО-3000, ФО-1000 с Ca^{++} , ФО-600 и ФЭ-1000 обладают Ph-2. Ph препаратов доводили до 7.0 с помощью раствора бикарбоната натрия. Испытывали двукратные разведения препаратов. В ходе испытаний не выявлены значительные изменения монослоя интактных клеток. Однако, во избежание неуловимой нами токсичности антивирусную активность препаратов изучали при разведениях 1/4 и ниже.

Результаты, полученные при изучении вирусостатического действия препаратов циклических олигоэфиров показали,

что они не способны задерживать размножение вируса в культуре клеток. Так, при введении соединений на поверхность культуры клеток, зараженных вирусом (инфицирующая доза 8.0lg ЭИД₅₀) титр гемагглютининов в культуральной жидкости не обнаружено.

Вирулицидный эффект испытуемых циклических олигоэфиров выявлялся по снижению инфекционного титра вируса гриппа при инокуляции 9–10 дневных куриных эмбрионов смесью равных объемов вируса и препарата после 24-х часового контакта in Vitro при 37°C. Изучение вирулицидных свойств препаратов показало, что выраженными вирулицидными свойствами обладает препарат СЭ-1200 с сукцинимидными звеньями. Результаты представлены в таблице 5.

Таблица 5. Изучение вирулицидных свойств циклических олигоэфиров*.

№	Соединения: олигоэфиры	Титр гемагглютининов в смеси вирус + препарат в ГАЕ/мл	Инфекционный титр вирусов в lg ЭИД ₅₀
1	контроль	1024	8.0
2	ФО-1000 с Fe^{+++} (пример 2)	512	7.8
3	ФО-600 с K^+ (пример 1)	256	7.7
4	МО-3000 (пример 4)	256	8.0
5	ФО-1000 с Ca^{++} (пример 2)	512	8.0
6	СЭ-1200 (пример 7)	16	4.0
7	ФО-600 (пример 1)	512	8.0
8	ФО-1000 (пример 2)	1024	8.0

*- ГАЕ – гемагглютининовая единица;

** - примеры из таблицы 1.

Как видно из данных таблицы 5 соединения СЭ-1200 (олигоэфиры с сукцинимидными звеньями) обладают ярко выраженными вирулицидными свойствами, проявляющиеся в снижении инфекционности вируса (на 4,0 lg по сравнению с контролем) при заражении равнообъемной смесью (вирус + препарат) куриных эмбрионов.

В проведенном исследовании установлено, что олигоэфиры с сукцинимидными звеньями проявили высокую биоактивность и вызвали подавление роста тест-культуры. Показано, что олигоэфиры на основе окиси алкиленов и их металлокомплексы обеспечивают полную гибель тест-микробов, т.е. обладают вирусоингибирующими свойствами.

Таким образом, результаты проведенных исследований можно рассматривать как перспективу для создания материалов медицинского или иного назначения, обладающего антибактериальными свойствами.

Синтезированы и исследованы циклические олигоэфиры: олигооксипропилен-фталаты (ФО), – малеинаты (МО) и – сукцинимиды (СЭ), которые получают катионной полимеризацией окиси пропилен и эпихлоргидрина в присутствии ангидридов фталевой, малеиновой и сукцинимидной кислот.

Установлено, что синтезированные олигоэфиры проявляют высокую антимикробную активность по отношению к стафилококку, сальмонелле и шигелле.

Установлено, что циклические олигоэфиры на основе окиси алкиленов обладают антимикробными и антивирусными свойствами, обеспечивают полную гибель тест-микробов.

Показано, что биологическая активность олигоэфиров повышается в присутствии ионов различных металлов (калия K^+ (KJ), кальция – Ca^{++} ($CaCl_2$), железа – Fe^{3+} ($Fe(NO_3)_3$)).

Результаты исследования можно рассматривать как путь для создания новых материалов медицинского направления, обладающего антибактериальными свойствами.

Литература

1. Э.П. Донцова, О.А. Жарненкова, А.Г. Снежко и др. - Полимерные материалы с антимикробными свойствами. // "Пластик", №1-2 (131) 2014, с.30-35.
2. Н.А. Платэ, А.Е. Васильев - Физиологически активные полимеры // М. Химия, 1986, 294 с.
3. Е.В. Гарасько, Р.Р. Шиляев, О.В. Алексеева, С.А. Чуловская, Н.А. Багровская, Н.А. Багровская, В.И. Парфенюк - "Антибактериальные свойства полимерных композитов". // "Вестник Ивановской медицинской академии", т.14, №2, 2009, с.21-25.
4. Г.Н. Пермин Методы экспериментальной химиотерапии, 1971
5. С.М. Навашин, И.П. Фомина "Справочник по антибиотикам", 1970, с.21
6. АС №1434734 СССР, (опубл.1988). Тагиева С.Б., Мамедова Э.С., Тагиев Р.Б., Асланов Ч.С. и др. "Макроциклические полимеры, обладающие антибактериальными и антивирусными свойствами, способы их получения".
7. D. Mandal, M.E. Bolander, G. Sarkar and s. The use of microorganisms for the formation of metal nanoparticles and their application. // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2006, vol. 69, p.485-492.

УДК 678

Исследование кинетики перекисного сшивания полиэтилена на ротационном вискозиметре

И.Н. ПЯТИН¹, В.В. БИТТ², Ю.А. НАУМОВА³, Т.Ф. ОРЕШЕНКОВА⁴, В.В. КОВРИГА⁴

¹ Завод АНД Газтрубпласт, ² Группа ПОЛИПЛАСТИК

³ Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова)

⁴ Группа ПОЛИМЕРТЕПЛО
kovriga@polyplastic.ru

Изучена кинетика перекисного сшивания полиэтилена по изменению крутящего момента в режиме осциллирования на ротационном вискозиметре. Показана возможность оценки кинетики сшивания по величинам крутящего момента. Построены номограммы достижения полноты сшивания в различных температурно-временных условиях. Обнаружено возникновение процесса деструкции при длительном высокотемпературном воздействии. Исследования выполнены в температурном интервале 165-215 °С.

Ключевые слова: предельный крутящий момент, кинетика сшивания полиэтилена, энергия активации процесса сшивания.

Research of kinetics of peroxide cross-linking of polyethylene on the rotational viscometer

The kinetics of peroxide cross-linking of polyethylene on change of torque moment in the oscillating - mode on the rotational viscometer is studied. The possibility of evaluation cross-linking kinetics in torque sizes is shown. Nomograms of achievement of complete cross-linking in various temperature and time are constructed. Emergence of process of destruction at long high-temperature influence is find out. Researches are executed in a temperature interval 165-215°C.

Keywords: maximum limit torque, the kinetics of peroxide cross-linking of polyethylene, energy activation of the crosslinking process.

Хорошо известно использование роторных и безроторных вулканметров для оценки кинетики вулканизации резиновых смесей [1]. В последнее время установлено, что параметры перекисного сшивания полиэтилена также удаётся определять на роторных и безроторных вулканметрах.

Целью настоящей работы была оценка возможности использования на сей раз ротационного вискозиметра в режиме осциллирования для исследования кинетики сшивания полиэтилена и определения параметров процесса. В качестве объектов исследования рассмотрена порошкообразная смесь полиэтилена Lupolen 5251 ZQ со стабилизаторами и перекисью (ди-трет-бутилпероксид). Опыты выполнялись на ротационном вискозиметре AR2000ex, TA Instruments при температурах 165, 175, 185, 195, 205 и 215°C при частоте колебаний ротора 1,7 Гц, амплитуде колебаний 0,0174 радиан. Диаметр пластин ротора 25 мм. Продолжительность процесса составляла не менее 20 мин.

Результаты испытаний представлялись в форме табличных данных в формате Excel и в виде реограмм, представляющих собой набор изотерм поперечного сшивания полиэтилена. При этом фиксируются: продолжительность процесса (мин), крутящий момент (мН*м), действительная часть вращающего момента S' (Па), мнимая часть вращающего момента S'' (Па), тангенс угла механических потерь $\tan \delta$. Результаты в графической форме приведены на рис. 1 и 2.

Представленные на рис. 1 экспериментальные данные показывают, что в зависимости от температуры процесса наблюдаются три типа S-образных реометрических кривых. При температуре 165°C значения крутящего момента непрерывно возрастает, для диапазона 175–205°C характерны кривые с выходом на плато, при более высоких температурах процесса наблюдается реверсия. Следует отметить существенное влияние температуры на величину максимального крутящего момента.