

2023

7-8

JOURNAL OF RUSSIAN PLASTICS

ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 1931 Г

входит в базу данных RSCI

Структура и свойства	
◇ Исследование комплекса свойств угленаполненных полифениленсульфидов. А.В. Саморядов, В.В. Битт, Е.В. Калугина, Е.С. Усенко	3
◇ Получение и исследование свойств композитов на основе полиэтилена высокого давления с никельсодержащими нанонаполнителями. Н.И. Курбанова, С.К. Рагимова, Т.М. Гулиева	6
◇ Изучение взаимодействия комплексного катализатора H_2O-BF_3 с <i>n</i> -метилстиролом в толуоле стехиометрического состава 1:1:2 методом <i>ab initio</i> . В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, А.В. Игнатов, В.В. Вовко, Е.С. Титова, А.И. Рахимов, М.И. Арцис, Г.Е. Заиков	9
◇ Исследование технологических параметров изготовления полимерного композиционного материала на основе арамидных волокон и полиуретановых связующих методом мокрой намотки. А.А. Ефремов, А.А. Кульков, И.З. Даишгиев	12
◇ Изучение влияния вязкоупругих характеристик расплавов смесей АБС/ПК на свойства филаментов и изделий 3D печати. О.И. Абрамушкина, П.В. Суриков, А.А. Зайтелло	18
Синтез и технология	
◇ Исследование физико-химических свойств олигоэфирамидов на основе 4-аминобензойной кислоты. Д.В. Кочемасова, Д.В. Карбушева, Л.К. Каримова, Т.Р. Дебердеев	22
◇ Амфифильные свойства 2-(акриламидо)додекансульфоукислоты и ее водорастворимых сополимеров с алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатами. М.В. Савинова, И.Р. Арифиллин, О.А. Казанцев, М.Н. Чубенко, Н.С. Каморина, Е.А. Тимченко	26
◇ Контролируемый синтез и свойства растворов сополимеров метакриловых эфиров и аммоний-содержащего метакриламида. А.С. Симагин, О.А. Казанцев, Д.М. Каморин, Н.С. Каморина, В. Д. Кавтрова	31
Анализ и методы расчетов	
◇ Влияние вязкости расплавов полиэтиленов на кинетику их вспенивания азодикарбонамидом. А.В. Марков, Милад Али, К.Д. Воронова, Ю.В. Масалова	37
Сырье и вспомогательные материалы	
◇ Влияние азометинов госсипола на термоокислительную деструкцию полипропилена. З.З. Мирвалиев, А.Т. Джалилов	41
◇ Влияние введения одностенных углеродных нанотрубок на электрические и механические характеристики сополимера тетрафторэтилена с этиленом. В.П. Селькин, Ф.А. Григорьев, М.В. Карсакова, С.В. Копылов	44
Экология	
◇ Сорбция ионов меди (II) композиционным сорбентом на основе хитозана и монтмориллонита. Т.Е. Никифорова, В.А. Габрин, В.А. Козлов	47
◇	

УВАЖАЕМЫЕ АВТОРЫ!

Обращаем Ваше внимание, что статья должна обязательно содержать краткую аннотацию на русском и английском языках, а также ключевые слова на русском и английском языках.

Список литературы должен быть оформлен согласно требованиям ГОСТ Р 7.0.5-2008 "Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая ссылка. Общие требования и правила составления".

Подробные технические требования к оформлению статьи в журнал опубликованы на сайте: www.plastics-news.ru

Электронную версию статьи необходимо прислать в редакцию по электронной почте (с обязательным пояснением в заголовке сообщения)

СТАТЬИ ПРЕДСТАВЛЯЮТСЯ И РЕЦЕНЗИРУЮТСЯ ЧЛЕНАМИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ ЖУРНАЛА

Согласно новым требованиям ВАК аспирантам по биологическим, географическим, физико-математическим и химическим отраслям науки нужно опубликовать не менее двух статей, одну из которых — в изданиях категории K1 или K2 либо в RSCI.

Журнал "Пластические массы" индексируется в базе RSCI

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР	д.т.н. Т.И. Андреева инженер П.А. Астахов	д.х.н., академик АН Узбекистана С.Ш. Рашидова
д.х.н., проф. Н.И. Прокопов	д.х.н., проф. Э.Р. Бадамшина	д.х.н., академик НАН Азербайджана Р.Г. Ризаев
ТИТУЛЬНЫЙ РЕДАКТОР	д.т.н., проф. Е.С. Бокова	д.т.н. В.И. Соколов
д.т.н., проф. В.В. Коврига	к.т.н. М.И. Горилловский	д.х.н., проф., академик РАН П.А. Стороженко
ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА	д.т.н., проф. Т.Р. Дебердеев	д.т.н. А.Н. Трофимов
д.т.н., проф. В.В. Абрамов	д.т.н., проф. Э.Л. Калинин	д.х.н., проф. С.Ю. Хаширова
д.т.н., проф. И.Д. Симонов- Емельянов	к.т.н. М.Л. Кацевман	д.х.н., проф. А.Е. Чалых
	д.х.н., проф. М.Л. Кербер	д.х.н. К.В. Ширшин
	д.т.н., проф. А.А. Кульков	д.х.н., проф. М.И. Штильман
	к.х.н. В.И. Машуков	
	д.х.н., проф. А.В. Навроцкий	
	д.х.н., проф., академик РАН И.А. Новаков	

РЕДАКЦИЯ

А.В. Коврига
М.С. Буренко
А.В. Сазонов

ISSN 0554-2901

Набрано в ООО "Издательский дом ПЛАСТМАССЫ"

Подписано в печать 14.09.2023 г.

Формат 60x90/8

Печать цифровая

Уч.-изд. листов 10

Тираж 500 экз.

Заказ 675

Отпечатано в типографии ООО «Типография А1»

<https://www.a1print.ru/>

117105, г.Москва, Варшавское шоссе, д.28а, этаж 4, офис 414 В

тел.: +7 495 478-10-78

Адрес для корреспонденции: 119530 Москва Очаковское шоссе д.18 стр.3

Электронная почта: plast.journal@gmail.com

Телефон редакции: +7 (917) 572-71-62

<http://www.plastics-news.ru/>

Исследование комплекса свойств угленаполненных полифениленсульфидов

Study of the complex of properties of carbon-filled polyphenylene sulfides

A.B. САМОЯДОВ¹, В.В. БИТТ², Е.В. КАЛУГИНА², Е.С. УСЕНКО³

A.V. SAMORYADOV¹, V.V. BITT², E.V. KALUGINA², E.S. USENKO³

¹ ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, Москва, Россия

² Общество с ограниченной ответственностью «Группа ПОЛИПЛАСТИК», Москва, Россия

³ Общество с ограниченной ответственностью «ТЕХПРОМ-Нефтегазовые системы», Москва, Россия

¹ Interdepartmental Center for Analytical Research in Physics, Chemistry and Biology at the Presidium of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

² POLYPLASTIC Group, LLC, Moscow, Russia

³ Tekhprom – NGS, LLC, Moscow, Russia

Kalugina@polyplastic.ru

В работе исследованы термические и технологические характеристики угленаполненных композиций на основе полифениленсульфида. Установлено, что идентифицированные низкомолекулярные примеси имеют сырьевое происхождение и не оказывают значимого влияния на термостойкость и реологическое поведение исследованных угленаполненных композиций при переработке методами экструзии и литья под давлением. На термические характеристики угленаполненных композиций заметное влияние оказывает химическая природа вводимых технологических и модифицирующих добавок.

Ключевые слова: полифениленсульфид, полимерные компаунды, углеродное волокно, термостабильность, реокинетические кривые

The thermal and technological characteristics of carbon-filled compositions based on polyphenylene sulfide are investigated. It has been found that the identified low-molecular impurities are of raw material origin and do not significantly affect the thermal stability and rheological behavior of the studied carbon-filled compositions during processing by extrusion and injection molding. The thermal characteristics of carbon-filled compositions are significantly influenced by the chemical nature of the introduced technological and modifying additives.

Keywords: polyphenylene sulfide, polymer compounds, carbon fiber, thermal stability, rheokinetic curves

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-7-8-3-5

Анализ марочного ассортимента материалов на основе полифениленсульфида (ПФС) показывает, что основной объем их производства и применения приходится на литьевые композиции с 40 масс.% содержанием стекловолокна, применяемые в качестве высокопрочных конструкционных материалов [1].

Расширяющееся в последние годы применение полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе ПФС в самолетостроении привело к появлению материалов, наполненных углеродным волокном, основной объем среди которых занимают композиции, наполненные «длинным» волокном по пултрузионной технологии [2], производство которых освоено под марками Toray Cetex (Toray Industries Inc., Япония) [3], CELSTRAN CFR-TP PPS (Celanese Corp., США) [4], PPS-Xytron (DSM Engineering Plastics, Нидерланды) [5] и др.

В данной работе представлены результаты исследований термических и технологических характеристик отечественных угленаполненных ПКМ на основе полифениленсульфида различного композиционного состава, получаемых методом экструзионного компаундирования.

Объекты исследований

Для проведения исследований были изготовлены полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе ПФС линейного строения с показателем текучести расплава (ПТР) 300 г/10 мин при температуре 320°C и нагрузке 5 кг, содержащих следующие наполнители: 15 масс.% углеродного волокна (шифр УВ-15), 15 масс.% углеродного волокна и 4 масс.% сополимера этилена, содержащего реакционноспособные непредельные и эпокси-группы (шифр УВ-15УП), 15 масс.% углеродного волокна и 12 масс.%

фторопласта (шифр УВ-15АФ), 25 масс.% углеродного волокна (шифр УВ-25), 30 масс.% углеродного волокна (шифр УВ-30). Кроме того, в каждую композицию были введены антиоксиданты и технологическая смазка в количестве 0,6 масс.% и 0,3 масс.%, соответственно.

Методы и методики исследований

Исследование термических характеристик ПКМ проводили на приборе синхронного термогравиметрического и термического анализа (ТГА/ДТА) модели STA 449 F5 Jupiter фирмы Netzsch (Германия) при скорости нагрева 10°C/мин.

Реологические характеристики материалов исследовали методом ротационной вискозиметрии на приборе AR2000ex фирмы TA Instruments (США) в диапазоне скоростей сдвига от 0,1 до 600 1/с.

Качественный состав летучих продуктов, выделяющихся при нагревании ПФС при температурах выше 200°C, определяли с помощью хромато-масс-спектрометра (ГХ-МС) фирмы Thermo Scientific (США) по методике, подробно изложенной в работе [1].

Изготовление композиций ПФС осуществляли на лабораторной экструзионной линии модели ТЕК-25 фирмы SMPLATEK, оснащенной двухшнековым экструдером с однонаправленным вращением шнеков диаметром 25 мм и соотношением длины шнека к диаметру, равным 48.

Перед компаундированием в течение 3–5 мин. смешивали порошкообразный полифениленсульфид и добавки, а затем полученную смесь загружали в бункер экструдера. Углеродное волокно подавалось в расплав ПФС с добавками через зону дегазации экструдера. Компаундирование осуществляли при температуре 300–320°C.

Термические характеристики композиций

По данным динамического ТГА/ДТА анализа (рис. 1 – для иллюстрации приведены данные для композиции УВ-15 и УВ-15УП), угленаполненные ПФС характеризуются высокой термостойкостью. Температуры начала разложения на воздухе при оценке по пересечению касательных к термогравиметрической кривой в соответствии с ГОСТ 29127-91 составляют от 483 до 501°C. Более низкий показатель термостойкости (401°C) имеет угленаполненная ударопрочная композиция УВ-15УП ввиду наличия в ее составе менее термостойкого по сравнению с ПФС сополимера этилена, содержащего реакционноспособные непредельные и эпоксигруппы.

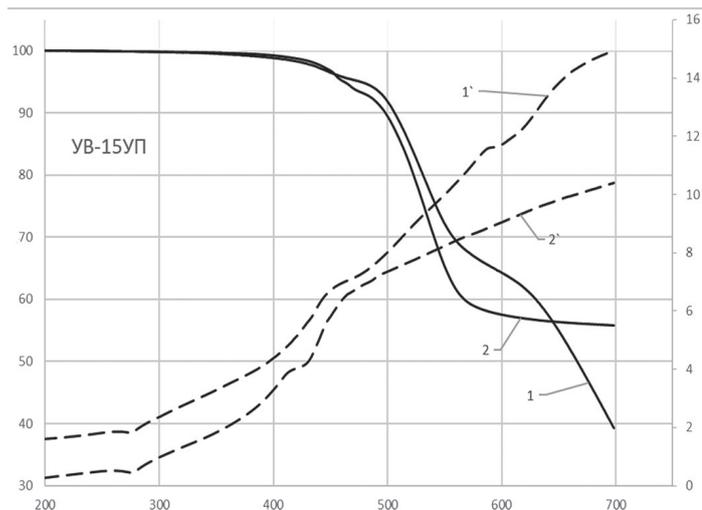
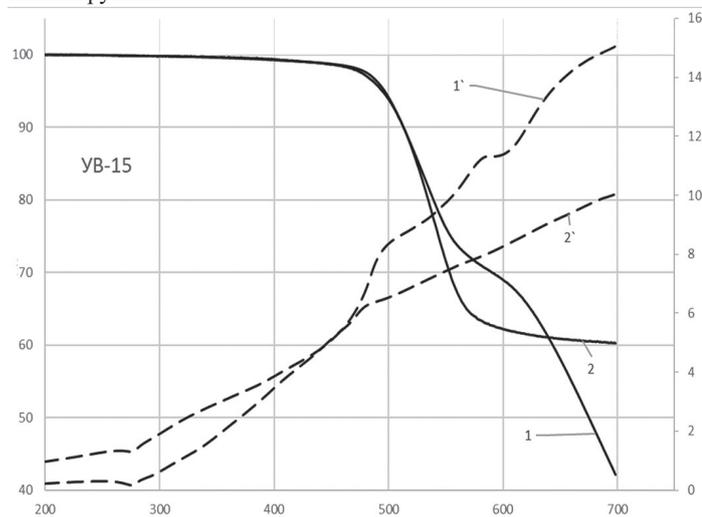


Рис. 1. Термограммы ТГА (сплошная линия) и ДТА (пунктирная линия) угленаполненного ПФС УВ-15 и УВ-15УП на воздухе (1, 1') и в инертной среде (2, 2').

Характер термоокислительной деструкции угленаполненных композиций, за исключением УВ-15УП, одинаков: деструкция протекает в две стадии с потерей порядка 25–30 масс.% на первой стадии и до полного разложения полимерной основы в течение второй стадии деструкции. Характер разложения композиции УВ-15УП – трехстадийный: на первой стадии в диапазоне 403–456°C деструкция сополимера этилена сопровождается потерей массы около 3,0 масс.% (таблица 1), характер разложения на второй и третьей стадиях аналогичен другим ПКМ, исследованным в данной работе. В целом, по характеру и количественным показателям термических характеристик угленаполненные ПФС очень хорошо коррелируют с данными, ранее описанными для ненаполненных [6] и стеклонаполненных ПФС [7].

Показатели термостойкости исследованных композиций в инертной среде имеют более высокие значения (таблица 1, рис. 1). При этом процесс термической деструкции протекает в одну стадию с формированием в инертной среде коксового остатка, составляющего порядка 40 масс.% (за вычетом массы наполнителя), что соответствует ранее полученным данным по термодеструкции ПФС [8].

Таблица 1. Термические характеристики угленаполненных композиций ПФС.

Наименование показателя	Шифр угленаполненного полифениленсульфида			
	УВ-15*	УВ-15УП*	УВ-15АФ*	УВ-30*
Температура начала разложения на 1-й стадии, °C	487,8/498,0	403,0/431,2	501,9/514,2	483,0/500,1
Температура окончания 1-й стадии, °C	555,0/567,6	456,8/456,8	547,9/559,6	541,8/568,3
Температура начала 2-й стадии разложения, °C	625,7/–	499,3/502,7	604,6/–	616,6/–
Температура 2-й стадии разложения, °C	701/–	555,7/561,9	700/–	700/–
Температура начала 3-й стадии разложения, °C	–	633,8/–	–	–
Температура полного разложения, °C	–	700/–	–	–

* в числителе приведены параметры испытаний на воздухе, в знаменателе – в среде азота

Анализ летучих продуктов, выделяющихся при термическом воздействии

Качественный состав летучих продуктов, выделившихся при нагревании из анализируемых угленаполненных композиций ПФС, установленный хромато-масс-спектрометрическим методом, включает более 30 соединений: типичная хроматограмма приведена на рис. 2. Перечень основных летучих продуктов и их содержание приведены в таблице 2; компоненты и соединения, содержание которых в выделенных продуктах составляло менее 1,0%, не учтены.

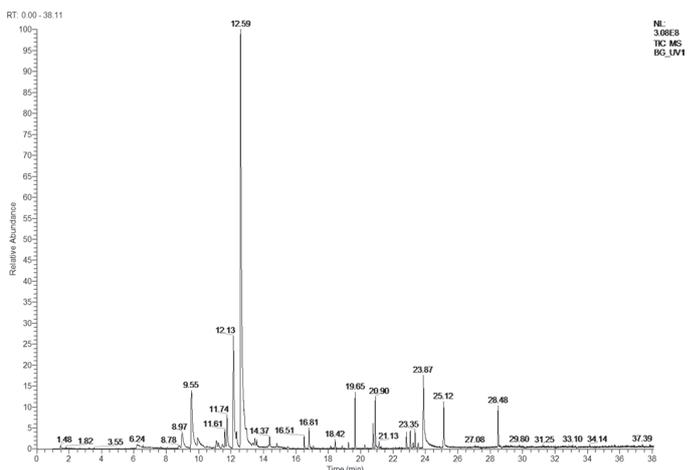


Рис. 2. Хроматограмма летучих продуктов, выделившихся из композиции УВ-15.

Основным летучим продуктом во всех исследованных ПКМ ПФС является N-метилпирролидон – растворитель, используемый для синтеза ПФС, а также 1,3-дихлорбензол – примесь к 1,4-дихлорбензолу – исходному мономеру для синтеза ПФС.

Следует отметить, что в композиции УВ-15УП в составе летучих продуктов обнаружено более высокое содержание N-метилпирролидона и его производных, в то время как производные хлорбензолов и дихлордифенилсульфида (низкомолекулярный олигомер ПФС) не обнаружены, что, вероятно, связано с взаимодействием последних с реакционноспособными группами сополимера этилена.

В летучих продуктах исследованных композиций ПФС присутствуют ксилолы, являющиеся примесями в растворителях, исполь-

зюемых при синтезе и очистке ПФС, а также продукты распада антиоксидантов, образовавшиеся в процессе компаундирования и переработки литьем под давлением.

Таблица 2. Качественный состав летучих, выделившихся из угленаполненных композиций ПФС.

№	Вещество	Содержание летучих веществ, масс. %			
		УВ-15	УВ-15УП	УВ-15АФ	УВ-30
1	Мета-, пара-ксилол	~10	~1,3	~2,3	~2,8
2	1,3-дихлорбензол	11,6%	–	13,6	14,6
3	Производные хлорбензола	3,8	3,4	1,9	5,3
4	N-метилпирролидон и его производные	44,5	~55	41,3	49,4
5	Хлорсодержащий ароматический амин и его производные	8,0	6,3	6,1	9,2
6	4,2'-дихлородифенилсульфид	2,8	–	1,6	5,6
7	2,4-дитретбутилфенол и др. затрудненные фенолы	2,1	10,2	10,0	1,0

Таким образом, по результатам хромато-масс-спектрометрии установлено, что из угленаполненных композиций ПФС при высоких температурах выделяются летучие продукты, представляющие, в основном, остатки растворителей, используемых при синтезе ПФС, а также примеси сырьевого происхождения.

Технологические характеристики

Термостабильность расплава оценивали по кинетическим кривым изменения крутящего момента от времени при постоянной температуре. За время термостабильности принимался участок кинетической кривой, на котором не происходит существенного изменения крутящего момента.

Из данных рис. 3 видно, что исследованные угленаполненные ПКМ имеют высокую термостабильность расплава, поскольку крутящий момент (вязкость расплава) остается практически неизменным при температуре 320°C вплоть до 20 мин, а при более длительной выдержке возрастает, что свидетельствует о протекании процессов сшивки после окончания периода термостабильности. При температуре 340°C процесс нарастания вязкости ускоряется, а термостабильность расплава хотя и снижается, но остается на уровне, достаточном для переработки композиций методами экструзии и литья под давлением.

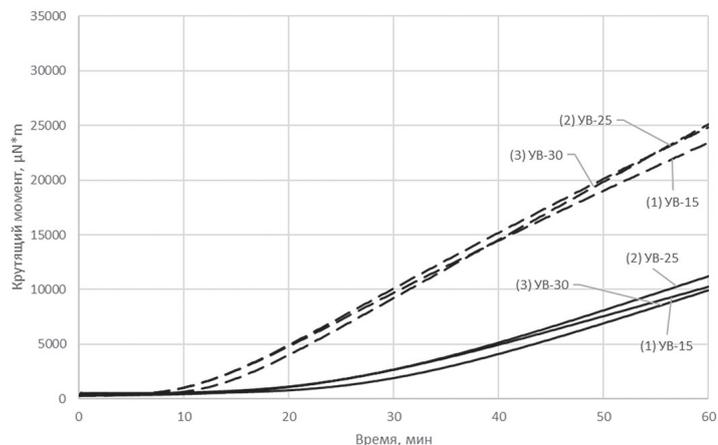


Рис. 3. Изменение крутящего момента угленаполненных ПФС при температуре 320 (сплошные линии) и 340°C (пунктирные линии): 1 – УВ-15, 2 – УВ-25, 3 – УВ-30.

Влияние наполнителей на текучесть ПКМ в диапазоне температур переработки изучали по характеру течения расплавов исследуемых угленаполненных композиций при температуре 320 и

340°C в широком диапазоне скоростей сдвига в режиме осцилляции. Из данных, приведенных на рис. 4, видно, что при указанных температурах вязкость расплава угленаполненных ПКМ монотонно снижается с повышением скорости сдвига во всем реализованном диапазоне скоростей сдвига. При этом характер изменения вязкости расплавов в целом совпадает с данными по изменению ПТР этих композиций.

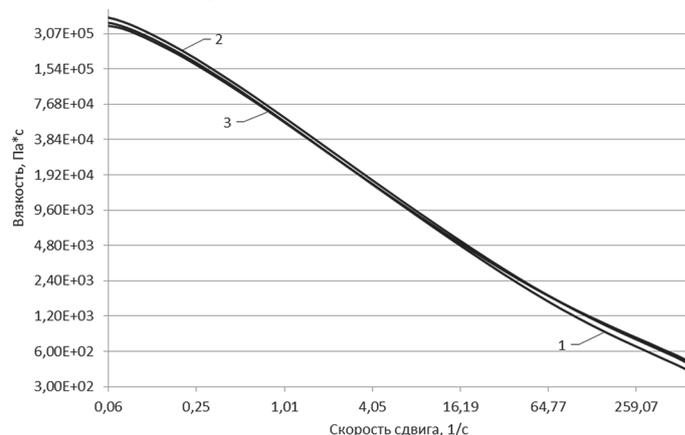


Рис. 4. Зависимость вязкости расплава от скорости сдвига композиций на основе ПФС: 1 – УВ-15, 2 – УВ-25, 3 – УВ-30 (температура 320°C).

Из результатов проведенных исследований следует, что введение углеродного волокна в ПФС оказывает аналогичное влияние на термические и технологические свойства получаемых ПКМ, как и в случае наполнения стекловолокном [2]. Заметное влияние на термические характеристики оказывает химическая природа модифицирующих добавок. Если технологическая или модифицирующая добавка имеет существенно меньшую термостабильность, чем ПФС, то это проявляется на ТГА массовыми потерями при более низкой температуре.

Исследованиями реологических характеристик угленаполненных композиций на основе ПФС показано, что ПКМ чувствительны к сдвиговым нагрузкам: повышение скорости сдвига в значительной степени влияет на вязкость расплава по сравнению с повышением температуры, что позволяет регулировать текучесть этих ПКМ при переработке литьем под давлением за счет повышения сдвиговых деформаций, реализуемых в результате повышения скорости впрыска на термопластавтоматах. Обнаруженные технологические примеси практически не оказывают влияния на условия переработки и, как следствие, качество готового продукта.

Литература

1. Саморядов А.В., Иванов В.Б., Калугина Е.В. Свойства и применение стеклонаполненных полифениленсульфидов. – Рос. хим. ж. 2020. Т. 64. №4. С. 3–19. DOI: 10.6060/rcj.2020644.1.
2. Total Materia. – URL: https://totalmateria.com/TM_materials.aspx?st= PROPRIETARY...
3. Toray Cetex® TC1100 – Toray Advanced Composites. – URL: <https://toraytac.com/product-explorer...Toray-Cetex-TC1100>.
4. Celstran® cfr-tp pps. – URL: <https://materials.celanese.com...CELSTRAN® CFR-TP PPS CF60>.
5. PPS – Xytron. – URL: <https://dsm.com/engineering-materials...products/xytron.html>.
6. Калугина Е.В., Битт В.В., Саморядов А.В., Паршиков Ю.Г. Исследования термических характеристик полифениленсульфидов // Пластические массы. – № 3–4. – 2022. – с. 25–29. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-25-29.
7. Саморядов А.В., Калугина Е.В., Битт В.В. Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН: физико-механические и термические свойства // Пластические массы. – 2019. – №7–8. – С. 52–56. DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-52-56.
8. Битт В.В., Калугина Е.В., Паршиков Ю.Г., Саморядов А.В. Сравнительный анализ полифениленсульфидов отечественного и зарубежного производства // Пластические массы. – 2022. – №11–22. – с. 13–16. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-11-12-13-16.

**Получение и исследование свойств композитов на основе
полиэтилена высокого давления с никельсодержащими нанонаполнителями**
**Obtaining and studying the properties of composites
based on high pressure polyethylene with nickel-containing nanofillers**

Н.И. КУРБАНОВА, С.К. РАГИМОВА, Т.М. ГУЛИЕВА

N.I. KURBANOVA, S.K. RAGIMOVA, T.M. GULIYEVA

Институт полимерных материалов НАН Азербайджана, Сумгайыт, Азербайджан
Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences, Sumgait, Azerbaijan
kurbanova.nushaba@mail.ru; ipoma@science.az

Исследовано влияние наночастиц оксида никеля, стабилизированных матрицей полиэтилена, на физико-механические и термические свойства нанокompозитов на основе полиэтилена высокого давления методами рентгенофазового (РФА) и дифференциально-термического (ДТА) анализов.

Выявлено улучшение прочностных и деформационных показателей, а также термоокислительной стабильности полученных нанокompозитов, что может быть отнесено к эффектам структурной модификации полимерной матрицы.

Небольшие количества нанонаполнителя, вводимые в полимер, играют роль структурообразователей – искусственных зародышей кристаллизации, что способствует возникновению в полимере мелкосферолитной структуры, характеризующейся улучшенными физико-механическими и термическими свойствами полученного нанокompозита.

Ключевые слова: никельсодержащие наночастицы, нанокompозиты, полиэтилен высокого давления, физико-механические и термические свойства, РФА и ДТА анализы

The effect of nickel nanoparticles stabilized by a polyethylene matrix on the physical-mechanical and thermal properties of nanocomposites based on high-pressure polyethylene was studied by X-ray phase (XRD) and differential thermal (DTA) analyzes.

An improvement in the strength and deformation parameters, as well as the thermal-oxidative stability of the obtained nanocomposites was revealed, which can be attributed to the effects of structural modification of the polymer matrix.

Small amounts of nanofiller introduced into the polymer play the role of structure-forming agents - artificial nuclei of crystallization, which contributes to the formation of a small-spherulite structure in the polymer, characterized by improved physical, mechanical and thermal properties of the obtained nanocomposite.

Keywords: nickel-containing nanoparticles, nanocomposites, high pressure polyethylene, physical-mechanical and thermal properties, XRD and DTA analyzes

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-7-8-6-8

Введение

В последние годы проявляется значительный интерес к композиционным материалам на основе полимерных матриц и наноразмерных частиц металлов, что обусловлено широким спектром их применения – от катализа до нанотехнологии в информационной технике. Уникальные свойства и улучшенные характеристики наноматериалов обусловлены их размерами, структурой поверхности и межфазным взаимодействием.

Использование наночастиц металлов d-валентности (медь, кобальт, никель и др.) в составе полимеров позволяет получать принципиально новые материалы, которые находят широкое применение в радио- и оптоэлектронике в качестве магнитных, электропроводящих и оптических сред [1, 2].

Полимерные нанокompозиты могут быть получены методом *in situ*, т.е. путем полимеризации мономера в присутствии предварительно диспергируемого в реакционной среде нанонаполнителя [3]. Метод введения нанонаполнителя в расплаве полимеров является наиболее предпочтительным и удобным для применения в современной промышленности. Он позволяет получать нанокompозитные полимеры широкому кругу производителей, что делает этот метод перспективным и экономически выгодным [4, 5].

Модификация полиэтилена путем создания различных композиционных материалов позволяет значительно расширить области его применения. Наполненный полиэтилен занимает одно из первых мест среди наполненных термопластов. В настоящее время все больше внимания уделяется разработке композитов с наноразмерными наполнителями. Такие композиционные материалы обладают более высокими показателями, чем композиционные материалы с микро- и макронаполнителями. Введение в полиэтилен даже

небольшого количества наноразмерного наполнителя может существенно повысить физические свойства, улучшить барьерные качества, повысить термостойкость, электропроводность и др. [1, 2, 5].

Использование дисперсных нанонаполнителей позволяет управлять структурой и свойствами материалов за счет зародышеобразующих и ориентационных эффектов, изменения конформации макромолекул, их химического связывания с поверхностью наночастиц и «залечивания» дефектов структуры [6–8].

Представленная работа посвящена получению и исследованию свойств нанокompозитов на основе полиэтилена высокого давления с применением в качестве нанонаполнителя металлсодержащих наночастиц, стабилизированных полимерной матрицей.

Экспериментальная часть

В работе использованы: полиэтилен высокого давления марки 15803-020 (ПЭ), в качестве нанонаполнителей (НН) применялись никельсодержащие наночастицы, стабилизированные полимерной матрицей полиэтилена высокого давления, полученные механо-химическим способом (НЧNiO). Содержание наночастиц – 5 масс.%, размер – $36 \pm 1,0$ нм, степень кристалличности – 35–45% [9]. Соотношение компонентов композиции (масс.%): ПЭ/НН = 50/(0,5; 1,0; 2,0)

Нанокompозитные полимерные материалы получены путем смешения ПЭ с никельсодержащим нанонаполнителем на лабораторных вальцах при температуре 130–135°C в течение 15 минут. Для проведения механических испытаний полученные смеси прессовали в виде пластин толщиной 1 мм при 170°C и давлении 10 МПа в течение 10 минут.

Физико-механические показатели полученных композиций определяли на приборе РМИ-250.

Термостабильность исследуемых образцов нанокompозитов изучали на дериватографе марки Q-1500D фирмы MOM, Венгрия. Испытания проведены в атмосфере воздуха в динамическом режиме при нагреве образца $5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ от 20 до 500°C , навески 100 мг, чувствительности каналов ДТА – 250 мкВ, ТГ – 100, ДТГ – 1 мВ.

Результаты и их обсуждение

Получены нанокompозитные полимерные материалы на основе ПЭ с никельсодержащими нанонаполнителями. Исследованы физико-механические, теплофизические и термические свойства полученных нанокompозитов. Полученные данные представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Физико-механические показатели полученных нанокompозитов.

Состав композиции (масс.%)	Предел прочности при разрыве (σ_p), МПа	Относительное удлинение (ϵ_p), %	Теплостойкость по Вика, $^\circ\text{C}$
ПЭ	11,39	400	130
ПЭ/НЧNiO (100/0,3)	9,82	584	135
ПЭ/НЧNiO (100/0,5)	11,94	732	140
ПЭ/НЧNiO (100/1,0)	10,45	680	138
ПЭ/НЧNiO (100/2,0)	8,96	540	133

Как видно из данных табл.1, введение в состав композиции 0,3–0,5 масс.% НЧNiO приводит к увеличению показателя проч-

ности от 11,39 до 11,94 МПа и величины деформации при разрыве композита от 400 до 732%. Увеличение концентрации НЧNiO более 1,0 масс.% ведет к снижению прочности композита (10,45 МПа) и величины деформации при разрыве композита (680%) что, вероятно, обусловлено агрегацией наночастиц, приводящей к формированию микродефектов в объеме полимерной матрицы.

Исследование теплостойкости по Вика полученных композиций показало, что введение в состав ПЭ нанонаполнителя НЧNiO (0,5 масс.%) приводит к увеличению показателя теплостойкости от 130 до 140°C . Увеличение или уменьшение количества НЧNiO ведет к снижению показателя теплостойкости, что обусловлено, вероятно, микродефектностью полученного композита.

На рис. 1, 2 представлены дифрактограммы РФА исходного ПЭ и ПЭ с никельсодержащим нанонаполнителем. Показаны рефлексы, соответствующие исходному ПЭ (рис. 1), и рефлексы, характерные для никельсодержащих наночастиц (рис. 2).

Термостабильность исследуемых образцов на основе ПЭ, содержащих НЧ оксида никеля, оценивалась по величине энергии активации (E_a) термоокислительной деструкции, рассчитанной методом двойного логарифмирования по кривой ТГ по методике [10], по температуре 10% (T_{10}), 20% (T_{20}) и 50% (T_{50}) распада исследуемых образцов, а также по времени их полураспада – $t_{1/2}$. Полученные в результате дериватографических исследований данные приведены в таблице 2.

Введение НН, содержащего НЧ оксида никеля, в состав ПЭ композиции способствует повышению температуры распада образцов: T_{10} от 325 до 340°C , T_{20} от 345 до 360°C , (T_{50}) от 380 до 425°C , время полураспада ($t_{1/2}$), увеличивается от 63,2

Commander Sample ID

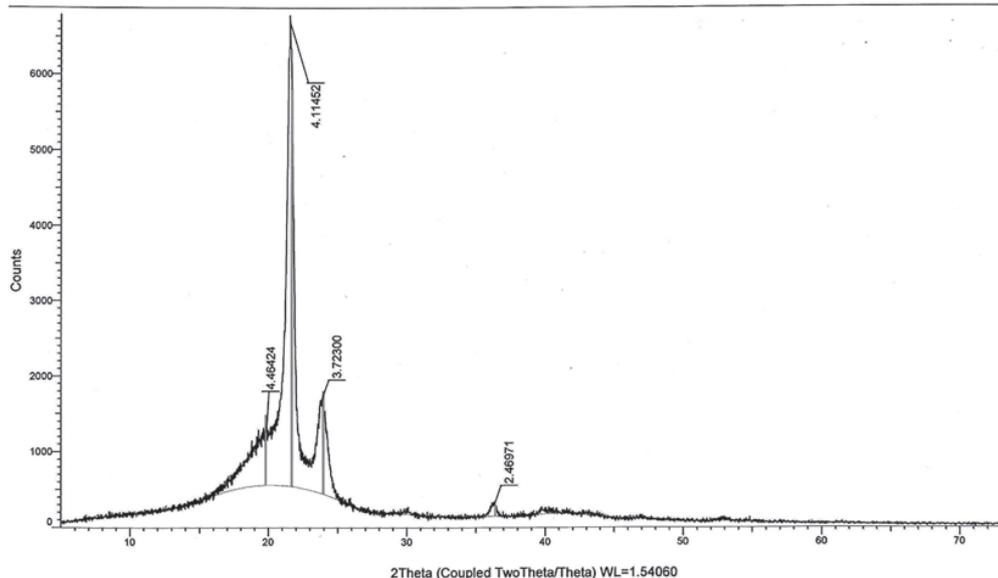


Рис. 1. Дифрактограмма исходного ПЭ.

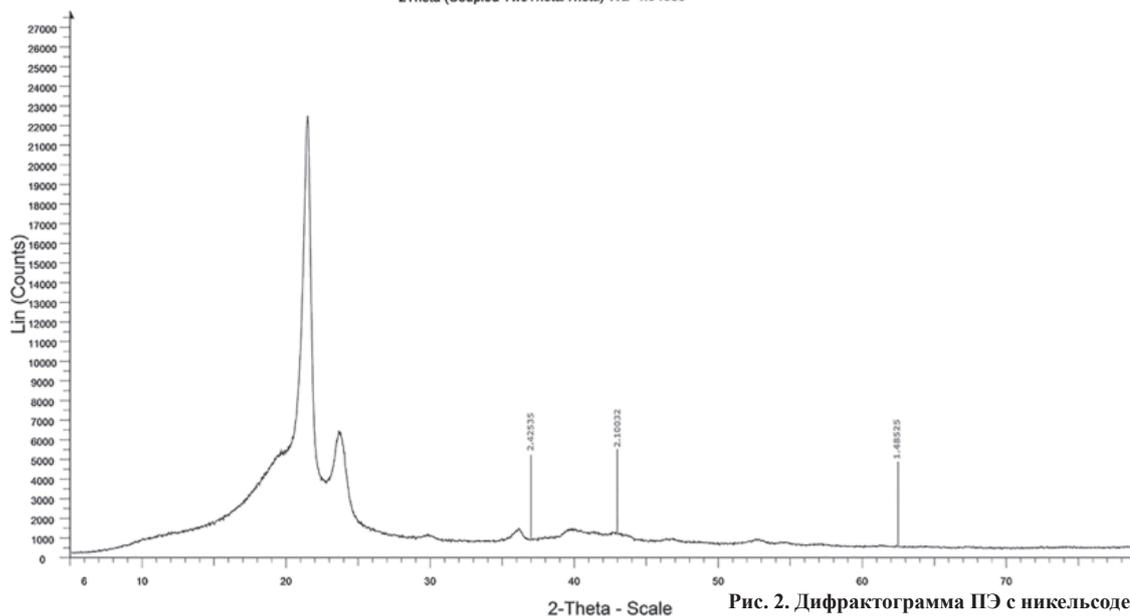


Рис. 2. Дифрактограмма ПЭ с никельсодержащим нанонаполнителем.

до 81,3 мин., энергия активации (E_a) термоокислительной деградации полученных нанокомпозитов повышается от 129,45 до 235,73 кДж/моль. Дериватографические исследования показали, что введение НЧ оксида никеля в состав композиции способствует улучшению термоокислительной стабильности полученных нанокомпозитов.

Таблица 2. Термические показатели исследуемых образцов нанокомпозитов

Состав композиции (масс.%)	T_{10} , °C	T_{20} , °C	T_{50} , °C	$\tau_{1/2}$, мин	E_a , кДж/моль
ПЭ(100)	325	345	380	63,2	129,45
ПЭ/НЧNiO (100/0,3)	330	340	390	74,5	174,51
ПЭ/НЧNiO (100/0,5)	340	360	425	81,3	235,73
ПЭ/НЧNiO (100/1,0)	335	355	400	79,8	191,56
ПЭ/НЧNiO (100/2,0)	330	350	385	76,4	185,74

Многочисленные экспериментальные данные по механическим, прочностным, релаксационным и другим свойствам смесей полимер-полимер, полимер-наполнитель находят объяснение в рамках представлений о наличии межфазного слоя [11].

На свойства полимерных композитов заметно влияет надмолекулярная структура полимера (размер сферолитов, степень кристалличности, наличие С=О групп и разных разветвлений и т.п.) и межфазное взаимодействие на границе раздела [12].

Используемые в работе металлосодержащие наночастицы, располагаясь в межфазном слое структурных элементов ПЭ, способствуют формированию в расплаве композиции гетерогенных центров зародышеобразования, которые в процессе ступенчатого охлаждения нанокомпозита способствуют увеличению центров кристаллизации, приводящих в целом к улучшению процесса кристаллизации и формированию относительно мелкосферолитной структуры [13].

Выводы

Исследовано влияние наночастиц оксида никеля, стабилизированных матрицей полиэтилена высокого давления, полученных механо-химическим методом, на свойства композитов на основе полиэтилена высокого давления.

Дифрактограммы РФА подтверждают наличие наночастиц оксида никеля в составе композита на основе ПЭ.

Выявлено улучшение прочностных, деформационных показателей, а также термоокислительной стабильности полученных нанокомпозитов, что, по-видимому, связано со структурным эффектом взаимодействия никельсодержащих наночастиц с полимерной матрицей.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что небольшие количества нанонаполнителей, вводимые в полимер, очевидно, играют роль структурообразователей – искусственных зародышей кристаллизации, что способствует возникновению в полимере мелкосферолитной структуры, характеризующейся улучшенными физико-механическими и термическими свойствами полученного нанокомпозита.

Литература

1. Cubin S.P., Yurkov G.Yu., Kosobudsky I.D. Nanomaterials based on metal-containing nanoparticles in polyethylene and other carbon-chain polymers. *International Journal of Materials and Product Technology*. 2005. v. 23. no. 1–2. p. 2–25.
2. Юрков Г.Ю., Кондрашов С.В., Краев И.Д. Нанокомпозиты на основе полиэтилена высокого давления и наночастиц кобальта: синтез, структура, свойства. // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S2. с. 29–33.
3. Antipov E.M., Guseva M.A., Gerasin V.A., Korolev Yu.M., Rebrov A.V., Fischer H.R., Razumovskaya I.V. Структура и деформационное поведение нанокомпозитов на основе ПЭ и модифицированных глин. // *Высокомолек. соед.* 2003. А. Т.45. №11. с. 1874–1884.
4. Савинова М.Е., Семенова Е.С., Соколова М.Д. Исследование физико-механических свойств ПЭ80Б, модифицированного наошпинелью магния и цеолитами. // *Электр науч. журн. Нефтегазовое дело*. 2011. №6. с. 328–333.
5. Курбанова Н.И., Гулиева Т.М., Ищенко Н.Я. Получение и исследование свойств нанокомпозитов на основе полиэтилена высокого давления с металлосодержащими нанонаполнителями. // *Перспективные материалы*. 2020. №2. с. 48–54.
6. Суздаев И.П., Суздаев П.И. Нанокластеры и нанокластерные системы. // *Успехи химии*, 2001, Т. 70, №3, С. 203–240.
7. Михайлин Ю.А. Полимерные нанокомпозиционные материалы. // *Полимерные материалы*. 2009. №7. С. 10–13.
8. Joseph H. Koo. *Polymer nanocomposites. Processing, characterization and applications*. New York: McGraw-Hill. Nanoscience and Technology Series. 2006. 289 p.
9. E.B. Zeynalov, N.I. Kurbanova, N.A. Mirzoeva, A.I. Duniyama-lieva, N.Ya. Ichenko. Obtaining a polyethylene composition containing metal nanoparticles. 6th International Caucasian Symposium on Polymers & Advanced Materials. Georgia, Batumi. 2019. 17–20 July. p.116.
10. Практикум по химии и физике полимеров. /Под ред. В.Ф.Куренкова. М.: Химия, 1990. 299.
11. Помогайло А.Д. Молекулярные полимер-полимерные композиции. Синтетические аспекты // *Успехи химии*. 2002. т. 71, №1, с. 5–38.
12. Кахраманлы Ю.Н. Несовместимые полимерные смеси и композиционные материалы на их основе. Баку: Элм, 2013. 152 с.
13. Кулзнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров. Конспект лекций. СПб.: Научные основы технологии. 2013. 216 с.

**Изучение взаимодействия комплексного катализатора H_2O-BF_3
с *n*-метилстиролом в толуоле стехиометрического состава 1:1:2 методом *ab initio***
**Study of the interaction of the H_2O-BF_3 complex catalyst with *p*-methylstyrene
in toluene of stoichiometric composition 1:1:2 using the *ab initio* method**

В.А. БАБКИН¹, Д.С. АНДРЕЕВ¹, А.В. ИГНАТОВ¹, В. В. ВОВКО²,
Е.С. ТИТОВА^{3,4}, А.И. РАХИМОВ³, М.И. АРЦИС⁵, Г.Е. ЗАЙКОВ⁵

V.A. BABKIN¹, D.S. ANDREEV¹, A.V. IGNATOV¹, V.V. VOVKO²,
E.S. TITOVA^{3,4}, A.I. RAKHIMOV³, M.I. ARTSIS⁵, G.E. ZAIKOV⁵

¹ Себряковский филиал Волгоградского государственного технического университета, Волгоградская область, г. Михайловка, Россия

² Институт архитектуры и строительства Волгоградского государственного технического университета, Волгоград, Россия

³ Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

⁴ Волгоградский государственный медицинский университет, Волгоград, Россия

⁵ Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

¹ Sebyakovsky Branch of Volgograd State Technical University, Mikhailovka, Volgograd Region, Russia

² Institute of Architecture and Construction of Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

³ Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

⁴ Volgograd State Medical University of the Ministry of Health of Russia, Volgograd, Russia

⁵ N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

titova051@rambler.ru

Впервые выполнено квантово-химическое изучение реакции протонирования мономера катионной полимеризации *n*-метилстирола в присутствии комплексного катализатора фторид бора – вода в толуоле стехиометрического состава 1:1:2 методом *ab initio* с координатой реакции RC_1-H_{20} . Показано, что величина энергии активации равна 123 кДж/моль, а тепловой эффект реакции равен 86 кДж/моль. Доказано, что взаимодействие изучаемого каталитического комплекса с *n*-метилстиролом в толуоле стехиометрического состава 1:1:2 представляет собой согласованный процесс.

Ключевые слова: *n*-метилстирол, протонирование, катализатор фторид бора, энергия активации, тепловой эффект реакции, метод *ab initio*

For the first time, a quantum-chemical study of the reaction of protonation of the monomer of cationic polymerization of *p*-methylstyrene in the presence of a complex catalyst boron fluoride – water in toluene with a stoichiometric composition of 1:1:2 was carried out by the *ab initio* method with the reaction coordinate RC_1-H_{20} . It is shown that the value of the activation energy is 123 kJ/mol, and the thermal effect of the reaction is 86 kJ/mol. It has been proved that the interaction of the studied catalytic complex with *p*-methylstyrene in toluene of stoichiometric composition 1:1:2 is a coordinated process.

Keywords: *p*-methylstyrene, protonation, boron fluoride catalyst, activation energy, reaction heat, *ab initio* method

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-7-8-9-11

Введение

Полистирол, получаемый по катионному механизму, обычно используется как добавка в полимербетоны. Меняя лигандное окружение в каталитическом комплексе – кислоте Льюиса (BF_3 , BF_2CH_3 , BF_2CH_2 , $BF_2C_2H_5$, $BF_2C_3H_7$, $BF_2C_4H_9$, BF_3CH_2 , $BF(C_2H_5)_2$, $AlCl_2CH_3$ и т.п.) и Бренстеда (например, сокатализатор C_2H_5OH), а также природу растворителя (толуол, гептан, гексан и т.д.) и стехиометрический состав, можно улучшать физико-химические свойства полистирола. Влиянию лигандного окружения и природе сокатализатора посвящена монография [1]; по изучению влияния стехиометрического состава комплексного катализатора по отношению к растворителю уже появились новые работы [2–6]. Например, была замечена тенденция, что в системе олефин (этилен, пропилен, изобутилен) – катализатор BF_3-HF/BF_3-H_2O – толуол стехиометрический состав влияет на энергию активации катионной полимеризации: с увеличением количества толуола в реакционной среде энергия активации реакции инициирования катионной полимеризации олефина уменьшается [7, 8]. В настоящей работе аналогично изучается влияние стехиометрического со-

става катализатора BF_3-H_2O (I) – толуол (II) на энергетику стадии протонирования в катионной полимеризации *n*-метилстирола (III). Ранее в работах [9–10] было изучено взаимодействие систем (III) – (I) без растворителя и во (II) стехиометрического состава 1:1:1. В связи с этим целью настоящей работы логично является изучение протонирования (III) в присутствии комплексного катализатора (I) в толуоле (II) стехиометрического состава 1:1:2 в рамках молекулярной модели.

Методическая часть

Для изучения первой стадии реакции полимеризации был выбран квантово-химический метод *ab initio* в базе RHF/6-311g**[11]. В качестве координаты реакции было выбрано расстояние между атомами C(1) и H(20). Было условно выделено три стадии: первая – стадия координации мономера *n*-метилстирола относительно комплексного катализатора BF_3-H_2O (ступени №1–7), вторая стадия – стадия разрыва π -связи мономера (ступени №8–17) и третья стадия – формирование активного центра (АЦ) (ступени №18–21). Расчет выполнялся в рамках молекулярной модели в толуоле с использованием программ [12–14] согласно ранее использованной автора-

ми методике [15–19]. Расчёт выполнялся в основном состоянии, общий заряд равен 0, мультиплетность $M = 2S + 1 = 1$ (S – суммарный спин = 0, так как все электроны спарены). Закон сохранения заряда выполнялся на каждом этапе расчёта (общая сумма зарядов на всех атомах равнялась 0).

Результаты расчетов

На рис. 1 представлено геометрическое и электронное строение исходной модели (I) – (II) – (III). На рис. 2 показана структура после взаимодействия катализатора с (III). На рис. 3 представлен энергетический профиль данного взаимодействия вдоль координаты реакции R_{C1-H20} . Изменения зарядов, непосредственно участвующих в изучаемой реакции C(1), C(2), H(20) и O(21), показаны на рис. 4. Изменение длин связей вдоль пути реакции, валентных углов, зарядов на атомах молекулярной системы в процессе протонирования представлены в табл. 1.

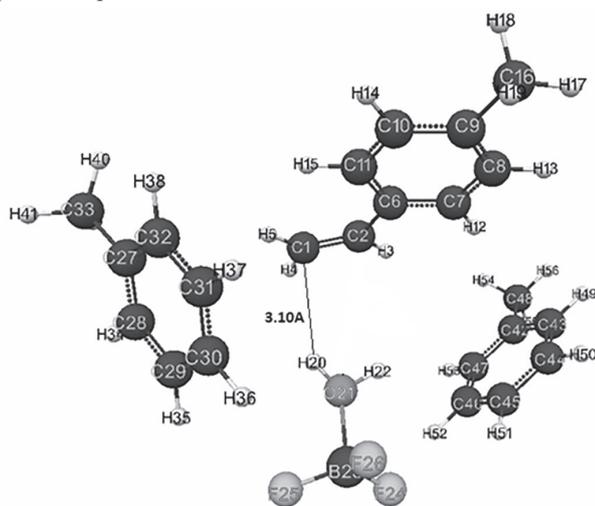


Рис. 1. Исходная модель взаимодействия компонентов системы (I) – (II) – (III).

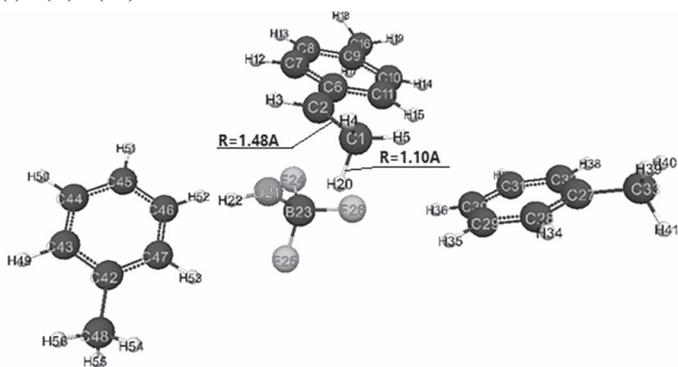


Рис.2. Результат реакции взаимодействия компонентов системы (I) – (II) – (III).

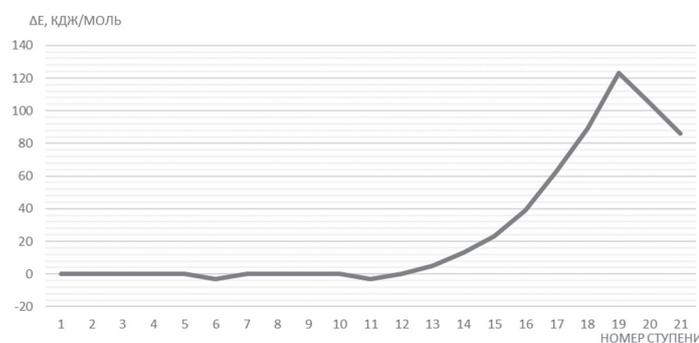


Рис. 3. График изменения энергии вдоль координаты реакции R_{C1-H20} .

Проанализируем изменение зарядов на атомах, непосредственно участвующих во взаимодействии.

На 1-й стадии заряд на атоме C1 меняется с -0,222 до -0,275, на 2-й стадии – с -0,286 до -0,353, на 3-й стадии – с -0,360 до -0,220. На атоме C2 заряд меняется с -0,142 до -0,134; с -0,134 до -0,090; с -0,069 до 0,163. На 1-й стадии заряд на атоме H20 меняется с 0,331 до 0,330, на 2-й стадии – с 0,331 до 0,348, на 3-й стадии –

с 0,350 до 0,207. На атоме O21 заряд меняется с -0,453 до -0,454; с -0,453 до -0,448; с -0,462 до -0,625. Заряд на атоме B23 меняется с 0,836 до 0,830; с 0,827 до 0,797; с 0,796 до 0,855.

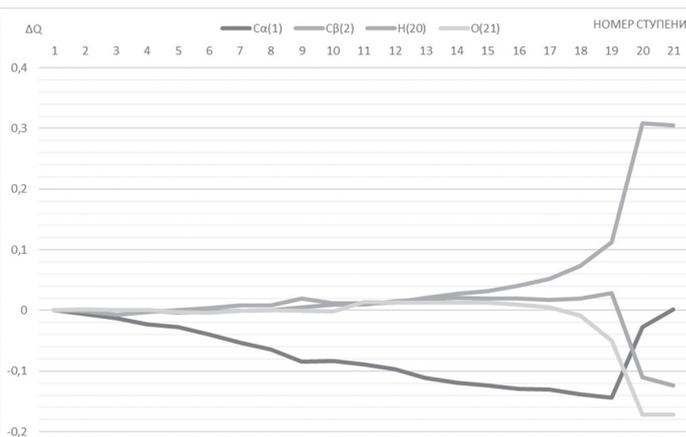


Рис. 4. График изменения зарядов на атомах, непосредственно участвующих в реакции.

Заряды на атомах толуолов (C27–C33 и H34–H41; C42–C48 и H49–H56) вдоль координаты реакции менялись в следующих диапазонах: для C27–C33 – от -0,189 до -0,130, для H34–H41 – от 0,138 до 0,135; для C42–C48 – от -0,175 до -0,176, для H49–H56 – от 0,131 до 0,084. В процессе реакции происходит одновременный разрыв связей O21–H20 и превращение C1–C2 π-связи (двойной) в σ-связь (одинарную) и формирование новой связи – C1–H20 и противоиона $[BF_3 \cdot OH]^-$ (рис. 2). При этом энергия активации реакции равна 123 кДж/моль, а тепловой эффект – 86 кДж/моль. Изменение зарядов на атомах, поведение фрагментов реакции, разрывы и формирования новых связей свидетельствуют о том, что реакция идёт по схеме согласованных взаимодействий.

Заключение

Таким образом, авторами была впервые изучена стадия протонирования катионной полимеризации *n*-метилстирола в присутствии комплексного катализатора аквакомплекса фторида бора в толуоле стехиометрического состава 1:1:2 в рамках молекулярной модели на электронном уровне. Получена атомно-молекулярная структура активного центра изучаемой реакции. Рассчитаны энергетические параметры этой реакции (энергия активации 123 кДж/моль, тепловой эффект 86 кДж/моль). Установлено, что эта реакция носит барьерный характер, экзотермична и проходит по схеме согласованных взаимодействий. В конечном счёте, полученные энергетические характеристики для различных комплексных катализаторов – кислот Льюиса (метилдифторид бора, этилдифторид бора, диэтилдифторид бора, триэтилдифторид бора и т.д.), позволят подобрать на практике наиболее эффективные комплексные катализаторы, для получения полистиролов с различными молекулярными массами и другими физико-химическими свойствами, то есть на стадии протонирования управлять процессом полимеризации. А это, в свою очередь, позволит улучшать свойства полистирола.

Литература

1. Бабкин В.А. Квантово-химические аспекты катионной полимеризации олефинов / В.А. Бабкин, Г.Е. Заиков, К.С. Минскер. – Уфа: Гилем, 1996. – 188 с.
2. Расчет механизма взаимодействия комплексного катализатора NF_3-BF_3 с *n*-метилстиролом в толуоле стехиометрического состава 1:1:1 методом AB INITIO/ В.А. Бабкин [и др.] // Fluorine notes. – 2021. – №2 (135). – С. 3–4.
3. Изучение механизма взаимодействия комплексного катализатора хлорид алюминия – соляная кислота и *n*-метилстирола в толуоле / В. А. Бабкин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2020. – Т. 23, №1. – С. 9–11.
4. Энергия активации и тепловой эффект реакции инициирования катионной полимеризации *n*-метилстирола в присутствии комплексных катализаторов фторид бора – фтористый водород и фторид бора – вода в толуоле/ В. А. Бабкин [и др.] // Fluorine notes. – 2020. – №4 (131). – С. 5–6.

5. About the mechanism of interaction of the complex catalyst aluminum chloride - hydrochloric acid and *p*-methylstyrene in toluene by method *ab initio* [текст] / V. A. Babkin [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2020. – Т. 23, №12. – С. 17–19.
6. Механизм инициирования катионной полимеризации *p*-метилстирола в присутствии катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{HF}$ в толуоле в соотношении 1:1:3/ В. А. Бабкин [и др.] // Fluorine notes. – 2021. – №5(138). – С. 3–4.
7. Энергетика реакции инициирования катионной полимеризации этилена, пропилена и изобутилена. Катализатор – аквакомплекс хлорида алюминия. Растворитель – толуол / В. А. Бабкин [и др.]. – Волгоград: ВолГТУ. – 2021. – 156 с.
8. Энергетика реакции инициирования катионной полимеризации этилена и пропилена. Катализатор – хлорид алюминия – соляная кислота. Растворитель – толуол / В. А. Бабкин [и др.]. – Волгоград: ВолГУ. – 2021. – 124 с.
9. Применение метода *ab initio* для изучения взаимодействия комплексного катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с *p*-метилстиролом/ В. А. Бабкин [и др.] // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2019. – №12 (235). – С. 63–70.
10. Изучение взаимодействия комплексного катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с *n*-метилстиролом в толуоле методом *ab initio* / В. А. Бабкин [и др.]. // Fluorine notes. – 2020. – №2 (129). – С. 3–4.
11. Цирельсон, В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела / В.Г. Цирельсон. – М.: Бином, 2010. – 496 с.
12. Granovsky, A.A. Firefly version 8 / A. A. Granovsky // – 2013. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
13. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. / M.W. Schmidt [and others] // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol. 14. – pp. 1347– 1363. doi:10.1002/jcc.540141112.
14. Bode, B.M. and Gordon, M.S. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS // Journal of Molecular Graphics. – 1998. – Vol. 16. – pp. 133–138.
15. Quantum-chemical research of the interaction mechanism of the complex catalyst chloride aluminium – hydrochloric acid and *p*-methylstyrene in toluene by the *ab initio* method. / V.A. Babkin [and others] // Oxidation Communications. – 2020. – Vol. 43. – pp. 171–176.
16. Quantum Chemical Calculation of Initiation Mechanism of Cationic Polymerisation of Propylene with Chloride–Aluminium Aquacomplex. / V. A. Babkin [and others] // Oxidation Communications. – 2020. – Vol. 43, №1. – pp. 24–30.
17. Quantum chemical investigation of the initiation mechanism of the cationic polymerisation of 4-methylpentene-1 with chloride–aluminum aquacomplex. / V. A. Babkin [and others] // Oxidation Communications. – 2019. – Vol. 42, No 3. – pp. 275–281.
18. On the mechanism of cationic polymerisation of *p*-isopropylstyrene in the presence of a complex catalyst boron fluoride–water. / V. A. Babkin [and others] // Oxidation Communications. – 2019. – Vol. 42, No 1. – pp. 56–62.
19. Babkin, V.A. About the protonation mechanism of some styrenes / V.A. Babkin [and others] // Oxidation Communications. – 2021. – Vol. 44, No4. – pp. 811–816.

Исследование технологических параметров изготовления полимерного композиционного материала на основе арамидных волокон и полиуретановых связующих методом мокрой намотки

Investigation of technological parameters for the manufacture of a polymer composite material based on aramid fibers and polyurethane binders by wet winding

А.А. ЕФРЕМОВ, А.А. КУЛЬКОВ, И.З. ДАШТИЕВ

A.A. EFREMOV, A. A. KULKOV, I.Z. DASHTIEV

АО «Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения» (АО «ЦНИИСМ»), Хотьково, Россия

JSC “Central Research Institute of Special Machinery” (TSNIISM JSC), Khotkovo, Russia

Efremov_alexey86@mail.ru

Проведены экспериментальные исследования по определению технологических параметров изготовления полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе арамидных волокон и полиуретановых связующих методом мокрой намотки и влияния составов полиуретановых связующих на прочность арамидного волокна в пластике.

Ключевые слова: арамидные волокна, полиуретан, композитные материалы, связующее, рукав высокого давления

Experimental studies have been carried out to determine the technological parameters for the manufacture of polymer composite materials based on aramid fibers and polyurethane binders by wet winding and the effect of polyurethane binder compositions on the strength of aramid fibers in plastic.

Keywords: aramid fibers, polyurethane, composite materials, binder, high pressure hose

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-7-8-12-17

В связи с необходимостью разработки гибких оболочек, рукавов высокого и сверхвысокого давления, высокоэластичных силовых муфт, элементов валопроводов, возникает необходимость создания материала, обладающего высокими прочностными характеристиками наряду с высокими показателями эластичности, устойчивости к усталостным нагрузкам, ударостойкости, химической и термостойкости; низкой плотностью. Достижение совокупности перечисленных свойств материала невозможно без использования эластичной матрицы при изготовлении ПКМ из непрерывных арамидных волокон, так как данный тип волокон обладает наибольшей стойкостью к усталостным нагрузкам по сравнению со стеклянными, углеродными и др. [1–2]. Полиуретаны, благодаря своим уникальным свойствам, таким как эластичность, износостойкость, химстойкость, прочность при растяжении и раздире, малые остаточные деформации, представляют большой интерес для их использования в качестве матрицы для эластичных ПКМ. На сегодняшний день применение полиуретанов в качестве связующего для ПКМ, получаемых методом мокрой намотки, ограничено из-за технологических особенностей их переработки, таких как малая жизнеспособность и высокая вязкость материала. В научно-технической литературе есть информация о полиуретановой смоле TSE-EcoWIND® T211, разработанной для намотки композитных баков и сосудов высокого давления, однако значение относительного удлинения при разрыве 4–5% [3] мало отличает ее от классических видов связующих и не дает возможности получения высокоэластичных ПКМ.

Задачами исследования являлись оценка возможности использования реактопластичных полиуретанов на основе форполимеров СКУ-ПФЛ-100 и Сурэл ТФ-228 в качестве эластичной матрицы для изготовления ПКМ методом мокрой намотки, установление технологических режимов их переработки, подбор оптимальных рецептурных параметров для достижения наилучших физико-механических характеристик ПКМ и изделий на его основе.

Для решения поставленных задач проведен комплекс исследований по определению динамической вязкости, времени отверждения, термической стойкости отвержденной полиуретано-

вой матрицы, взаимодействию компонентов в системе арамидное волокно – полиуретановое связующее: определение капиллярного подъема на нитях арамидных волокон, в т.ч. влияния введения органического растворителя в связующее, краевого угла смачивания элементарных арамидных волокон полиуретановыми связующими.

Одним из основных параметров связующего при изготовлении ПКМ методом мокрой намотки является его вязкость. С целью определения динамической вязкости полиуретановых композиций на основе форполимеров марок СКУ-ПФЛ-100 и СУРЭЛ ТФ-228 проведены их испытания при комнатной и повышенных температурах в широком диапазоне скоростей сдвига ротационным вискозиметром по ГОСТ 25276-82 [4].

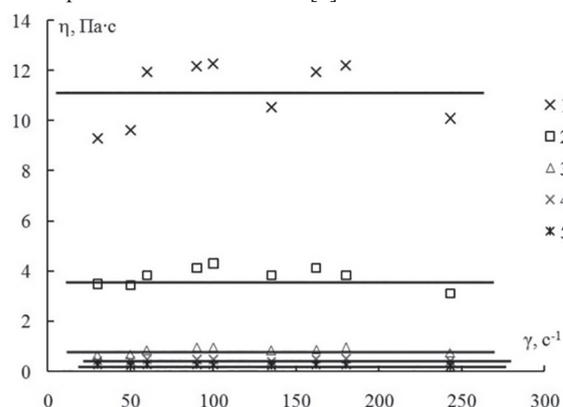


Рис. 1. Зависимость вязкости η от скорости сдвига γ композиций на основе СКУ-ПФЛ-100 при температурах испытания: 1 – 25°C; 2 – 40°C; 3 – 60°C; 4 – 80°C; 5 – 100°C.

Из зависимостей, представленных на рис. 1–2, сделан вывод, что оптимальное значение вязкости (менее 2 Па·с) связующего в пропиточной ванне достигается при его подогреве до температуры не менее 60°C – для связующего на основе форполимера СКУ-ПФЛ-100 и 80°C – на основе СУРЭЛ ТФ-228, однако для реактопластов характерно увеличение скорости полимеризации

при повышении температуры, поэтому увеличение температуры пропиточной ванны более чем до 40°C отрицательно отразится на технологических параметрах переработки связующего – снизится его жизнеспособность. Подогрев пропиточной ванны до указанных температур возможен для изготовления малогабаритных изделий из ПКМ, время изготовления которых не превышает 0,5 часа. Для уменьшения вязкости полиуретанового связующего возможно введение в его состав органических растворителей, например, ацетона.

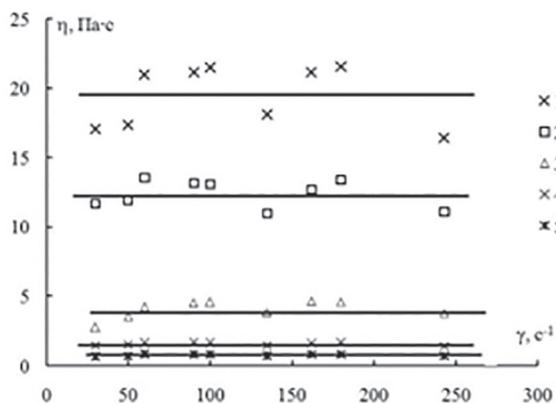


Рис. 2. Зависимость вязкости η от скорости сдвига γ композиций на основе СУРЭЛ ТФ-228 при температурах испытания: 1 – 25°C; 2 – 40°C; 3 – 60°C; 4 – 80°C; 5 – 100°C.

Еще одним из основных параметров связующего для переработки методом мокрой намотки является изменение его свойств при температуре полимеризации. Для оценки жизнеспособности полиуретанового связующего на основе форполимеров СКУ-ПФЛ-100 и СУРЭЛ ТФ-228 проведен эксперимент, во время которого определяли усилие вдавливания индентора в слой исследуемого связующего (рис. 3). При этом машина в автоматическом режиме в реальном времени строит зависимость модуля упругости E' от времени t и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$. Момент времени, при котором модуль упругости резко возрастает, а $\text{tg}\delta$ достигает максимума, соответствует времени гелеобразования. Этот момент времени определяют путем построения касательных к кривой $E' - t$ и по максимуму зависимости $\text{tg}\delta - t$ (рис. 4).

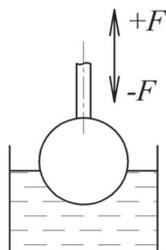


Рис. 3. Схема метода определения времени жизнеспособности связующего с помощью динамического механического анализатора.

Жизнеспособность связующего оценивалась с помощью механического динамического анализатора Netzsch Artemis DMA 242E, весов аналитических Ohaus Adventurerpro AV264.

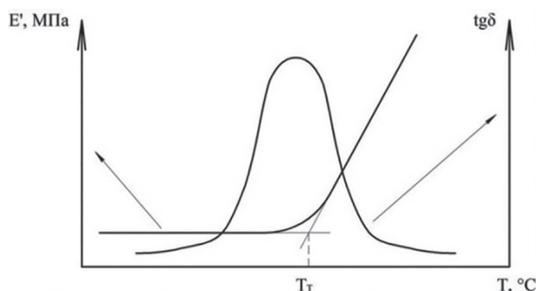


Рис. 4. Схема определения времени жизнеспособности связующих по зависимости $E' - t$ и $\text{tg}\delta - t$.

Образцы представляли собой преполимеры СУРЭЛ ТФ-228 и СКУ-ПФЛ-100 с добавлением отвердителя куамина (3,3'-дихлор – 4,4'-диаминодифенилметан).

Количество отвердителя рассчитывали в зависимости от теоретического стехиометрического количества, необходимого для полной реакции изоцианатных групп преполимера по формуле, рекомендуемой изготовителем:

$$m_{\text{отв}} = \% \text{NCO} \times m_{\text{прпм}} \times K;$$

где $m_{\text{отв}}$ – масса отвердителя (г), %NCO – содержание NCO-групп в преполимере (мас. %), $m_{\text{прпм}}$ – масса преполимера (г), K – коэффициент стехиометрии (для СУРЭЛ ТФ-228 – 0,0318, СКУ-ПФЛ-100 – 0,0302).

Приготовление связующего производили в несколько этапов. На первом этапе отвердитель куамин растворяли в ацетоне. Далее раствор отвердителя вводили в преполимер и тщательно перемешивали. Предварительно преполимер разогревали в термощкафу при температуре 40°C до состояния прозрачной жидкости. Полученную композицию подогревали до 50°C и удаляли ацетон в вакуумном шкафу. Время приготовления композиции составляло 10–15 мин, температура испытания 100°C, частота приложения нагрузки 1 Гц.

Результаты испытаний обрабатывали с помощью программного обеспечения прибора путем построения касательных к кривой $E' - t$ и определения по ним времени затвердевания. Время затвердевания определяли по пику тангенса угла механических потерь.

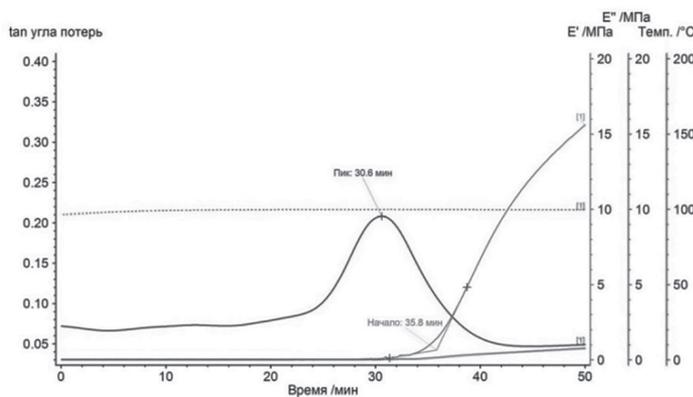


Рис. 5. Зависимость модуля упругости E' , тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ и температуры испытания T от времени выдержки полиуретановой композиции на основе СУРЭЛ ТФ-228 при температуре отверждения.

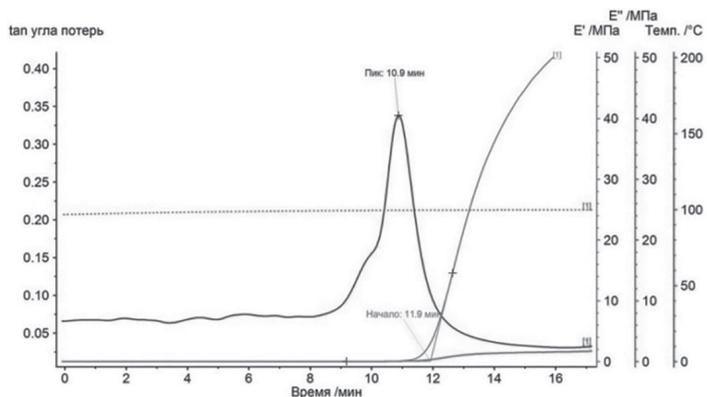


Рис. 6. Зависимость модуля упругости E' , тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ и температуры испытания T от времени выдержки полиуретановой композиции на основе СКУ-ПФЛ-100 при температуре отверждения.

Термическая стойкость материала оценивалась по степени потери массы как функции от температуры на термогравиметрическом анализаторе Netzsch Libra TG 209 F1.

Образцы отвержденных полиуретановых композиций на основе СУРЭЛ ТФ-228 и СКУ-ПФЛ-100 изготавливались методом свободной заливки.

Таблица 1. Время затвердевания полиуретановых композиций (мин), при 100°C.

Время затвердевания	Композиция	
	СУРЭЛ ТФ-228	СКУ-ПФЛ-100
По модулю E'	35,8	11,9
По $\text{tg}\delta$	30,6	10,9

Приготовленные композиции отверждали при температуре 100°C 16 ч. После отверждения от заготовки отбирали пробы для проведения анализа.

Испытания проводили в диапазоне температур 25–550°C. Скорость нагрева 10°C/мин. Среда – инертная (аргон).

Начальную температуру разложения, характеризующую ступень разложения, определяли по пересечению касательной, проведенной в точке перегиба, с горизонтальной нулевой линией на кривой потеря массы – температура. Конечную температуру разложения определяли аналогично.

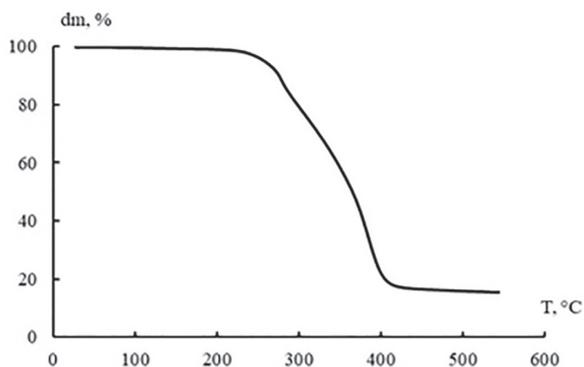


Рис. 7. Изменение потери массы d_m с ростом температуры T отвержденного связующего на основе СКУ-ПФЛ-100.

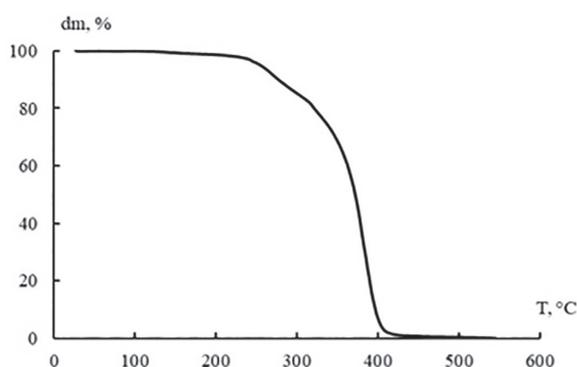


Рис. 8. Изменение потери массы d_m с ростом температуры T отвержденного связующего на основе СУРЭЛ ТФ-228.

Проведенные исследования полиуретановых композиций указывают на возможность использования полиуретанов в качестве связующего для ПКМ, перерабатываемого методом мокрой намотки. Для достижения оптимальных физико-механических характеристик ПКМ на основе арамидных волокон и полиуретановых связующих проведен комплекс исследований по определению зависимости взаимодействия арамидного волокна с полиуретановой матрицей от технологических параметров изготовления и рецептуры связующего.

Таблица 2. Температура начала T_n и конца T_k термодеструкции полиуретановых матриц.

Показатель	Композиция	
	СУРЭЛ ТФ-228	СКУ-ПФЛ-100
$T_n, °C$	240	266
$T_k, °C$	406	404

Важную роль в обеспечении прочности волокнистых композитов играет адгезионная прочность соединения «волокно-матрица» τ_0 в элементарной ячейке композита. От нее в значительной степени зависит и то, насколько полно будет реализован вклад прочностных характеристик волокон в прочность ПКМ, и то, по какому механизму будет происходить разрушение материала. Поэтому поверхность раздела «волокно-связующее» совершенно оправданно следует рассматривать как третий компонент полимерного композита [5–6].

Адгезионная прочность на границе волокно-связующее напрямую зависит от смачивания жидким связующим поверхности волокна.

Для определения качества смачивания арамидного волокна полиуретановым связующим было проведено исследование по определению краевого угла смачивания при использовании различных рецептур связующего.

О способности к смачиваемости волокон судят по равновесному краевому углу смачивания θ . Чем угол меньше, тем лучше проходит

процесс смачивания и тем более качественной оказывается связь в системе наполнитель – полимер.

Смачиваемость определяли по методу «сидячей» капли.

Образцы арамидных моноволокон отбирали из жгутов марок Русар и Руслан с линейной плотностью 600 текс. Моноволокна закреплялись на краях кюветы. На моноволокна наносили капли связующего малого размера.

В качестве связующего использовали преполимеры СУРЭЛ ТФ-228 и СКУ-ПФЛ-100 с добавлением отвердителя куамина.

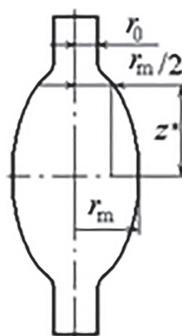


Рис. 9. Геометрические параметры капли полимера на моноволокне: r_0 – радиус волокна; r_m – радиус капли; z^* – расстояние между точками, определяющими радиус капли и половинное значение радиуса капли.

Температура нанесения связующих 60°C. Температура испытания 25°C.

Значения угла θ рассчитывали по формуле:

$$\cos \theta = \frac{K' x_m + 1/x_m}{1 + K'}$$

где $x_m = r_m/r_0$, K' – коэффициент пропорциональности.



Рис. 10. Внешний вид образцов во время испытания. Связующее – СУРЭЛ ТФ-228, моноволокно – Русар.



Рис. 11. Внешний вид образцов во время испытания. Связующее – СУРЭЛ ТФ-228, моноволокно – Руслан.

Таблица 3. Результаты измерения краевого угла смачивания.

Тип волокна	Смачивающая жидкость	Номер образца	Геометрические параметры капли			Расчетные параметры			Угол смачивания θ , град.
			r_0 , мкм	r_m , мкм	z^* , мкм	ξ^*	K'	x_m	
Руслан	СКУ-ПФЛ-100	1	17	79	79	1,00	0,09627	4,67	53
		2	17	68	68	1,00	0,09627	4,00	55
		3	17	57	45	1,00	0,09627	3,33	56
		4	17	57	45	1,00	0,09627	3,33	56
		5	17	68	68	1,00	0,09627	4,00	55
		6	17	45	57	1,25	0,24427	2,67	34
		7	17	57	57	1,00	0,09627	3,33	56
		8	17	57	57	1,00	0,09627	3,33	56
		9	17	45	45	1,00	0,09627	2,67	55
		10	17	45	45	1,00	0,09627	2,67	55
Среднее значение		–	–	–	–	–	–	53	
Среднее отклонение		–	–	–	–	–	–	4	

Таблица 4. Результаты измерения краевого угла смачивания.

Тип волокна	Смачивающая жидкость	Номер образца	Геометрические параметры капли			Расчетные параметры			Угол смачивания θ , град.
			r_0 , мкм	r_m , мкм	z^* , мкм	ξ^*	K'	x_m	
Русар	СКУ-ПФЛ-100	1	17	57	57	1,00	0,09627	3,33	56
		2	17	45	45	1,00	0,09627	2,67	55
		3	17	57	57	1,00	0,09627	3,33	56
		4	17	57	57	1,00	0,09627	3,33	56
		5	17	57	45	1,00	0,09627	3,33	56
		6	17	57	57	1,00	0,09627	3,33	56
		7	17	45	57	1,25	0,24427	2,67	34
		8	17	57	57	1,00	0,09627	3,33	56
		9	17	45	57	1,25	0,24427	2,67	34
		10	17	57	57	1,00	0,09627	3,33	56
Среднее значение		–	–	–	–	–	–	51	
Среднее отклонение		–	–	–	–	–	–	7	

Таблица 5. Результаты измерения краевого угла смачивания.

Тип волокна	Смачивающая жидкость	Номер образца	Геометрические параметры капли			Расчетные параметры			Угол смачивания θ , град.
			r_0 , мкм	r_m , мкм	z^* , мкм	ξ^*	K'	x_m	
Руслан	СУРЭЛ ТФ-228	1	17	45	45	1,00	0,09627	2,67	55
		2	17	45	45	1,00	0,09627	2,67	55
		3	17	45	57	1,25	0,24427	2,67	34
		4	17	45	57	1,25	0,24427	2,67	34
		5	17	57	45	0,80	0,06878	3,33	60
		6	17	57	68	1,20	0,21794	3,33	33
		7	17	57	57	1,00	0,09627	3,33	56
		8	17	45	45	1,00	0,09627	2,67	55
		9	17	45	45	1,00	0,09627	2,67	55
		10	17	45	57	1,25	0,24427	2,67	34
Среднее значение		–	–	–	–	–	–	47	
Среднее отклонение		–	–	–	–	–	–	11	

Таблица 6. Результаты измерения краевого угла смачивания.

Тип волокна	Смачивающая жидкость	Номер образца	Геометрические параметры капли			Расчетные параметры			Угол смачивания θ , град.
			r_0 , мкм	r_m , мкм	z^* , мкм	ξ^*	K'	x_m	
Русар	СУРЭЛ ТФ-228	1	17	57	57	1,00	0,09627	3,33	56
		2	17	45	45	1,00	0,09627	2,67	55
		3	17	45	57	1,25	0,24427	2,67	34
		4	17	45	57	1,25	0,24427	2,67	34
		5	17	45	57	1,25	0,24427	2,67	34
		6	17	45	57	1,25	0,24427	2,67	34
		7	17	45	45	1,00	0,09627	2,67	55
		8	17	45	45	1,00	0,09627	2,67	55
		9	17	45	45	1,00	0,09627	2,67	55
		10	17	55	57	1,03	0,11620	3,25	52
Среднее значение		–	–	–	–	–	–	46	
Среднее отклонение		–	–	–	–	–	–	10	



Рис. 12. Внешний вид образцов во время испытания. Связующее – СКУ-ПФЛ-100, моноволокно – Русар.



Рис. 13. Внешний вид образцов во время испытания. Связующее – СКУ-ПФЛ-100, моноволокно – Руслан.

Исследование показало, что смачиваемость арамидного волокна полиуретановым связующим на основе форполимера СУРЭЛ ТФ-228 несколько выше, чем связующим на основе СКУ-ПФЛ-100.

Таблица 7. Краевой угол смачивания θ (град.) арамидных моноволокон полиуретановыми связующими.

Марка волокон	Композиция	
	СУРЭЛ ТФ-228	СКУ-ПФЛ-100
Русар	46 ± 10	51 ± 7
Руслан	47 ± 11	53 ± 4

Таблица 8. Средние значения капиллярного поднятия полиуретановых связующих в жгутах арамидных волокон (мм) при $t = 20^\circ\text{C}$.

Марка волокон	Композиция	
	СУРЭЛ ТФ-228	СКУ-ПФЛ-100
Русар	12 ± 2	21 ± 2
Руслан	15 ± 1	22 ± 2

Для численной оценки смачиваемости арамидных волокон полиуретановыми связующими различных рецептур, в том числе с введением различного количества органического растворителя и влияния смачиваемости на прочность микропластика проведена экспериментальная работа по определению капиллярного поднятия.

В качестве образцов арамидных волокон использовали жгуты марок Русар и Руслан с линейной плотностью 600 текс.

В качестве связующего использовали преполимеры СУРЭЛ ТФ-228 и СКУ-ПФЛ-100 с добавлением отвердителя куамина.

После отверждения жгуты волокон были разрезаны на уровне центральной части рамки, произведены измерения длины про-

питанной (жесткой) части жгутов. Длина жесткой части жгутов соответствует капиллярному поднятию.

Капиллярное поднятие связующего на основе форполимера СУРЭЛ ТФ-228 значительно ниже, чем связующего на основе СКУ-ПФЛ-100. Это связано с большим значением вязкости полиуретанового связующего на основе СУРЭЛ ТФ-228.

Для улучшения смачиваемости арамидных волокон полиуретановыми связующими (уменьшения их вязкости) в их состав вводился органический растворитель ацетон в концентрациях 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30% по объему.

На диаграммах (рис. 14–17) представлены результаты исследований по определению зависимости прочности волокна в микропластике от его смачиваемости при различных содержаниях ацетона в полиуретановых связующих.

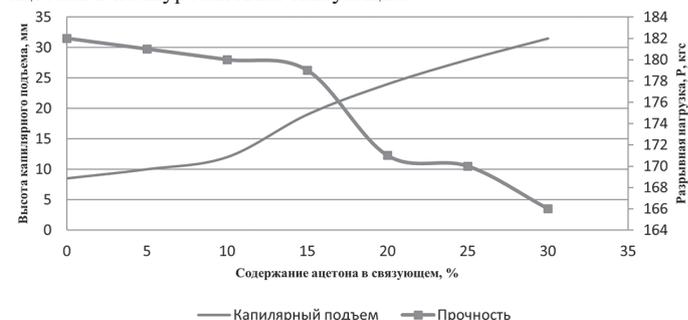


Рис. 14. Влияние содержания ацетона в связующем на основе форполимера СКУ-ПФЛ-100 на высоту капиллярного подъема на жгуте Русар и прочность микропластика.



Рис. 15. Влияние содержания ацетона в связующем на основе форполимера СУРЭЛ ТФ-228 на высоту капиллярного подъема на жгуте Русар и прочность микропластика.

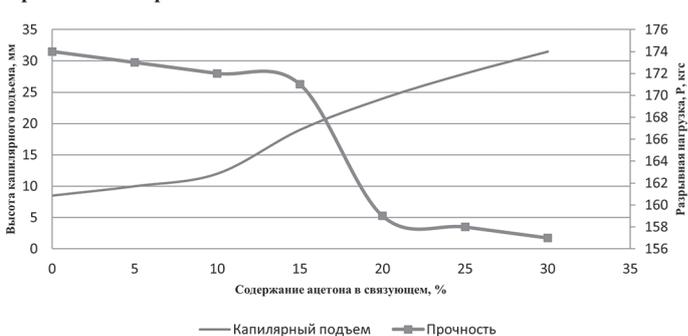


Рис. 16. Влияние содержания ацетона в связующем на основе форполимера СКУ-ПФЛ-100 на высоту капиллярного подъема на жгуте Руслан и прочность микропластика.

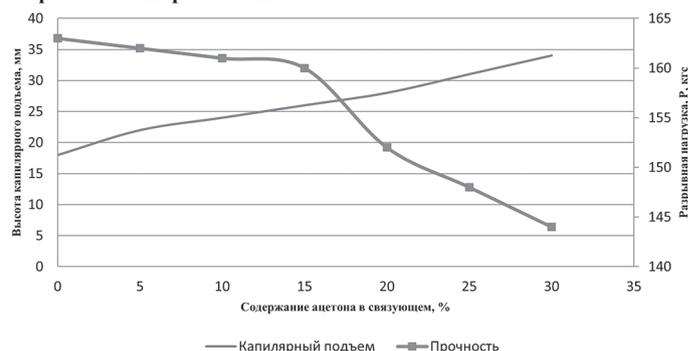


Рис. 17. Влияние содержания ацетона в связующем на основе форполимера СКУ-ПФЛ-100 на высоту капиллярного подъема на жгуте Руслан и прочность микропластика.

Содержание ацетона в связующем в количестве 12–15% по массе положительно сказывается на высоте капиллярного поднятия с сохранением прочностных характеристик жгута в микропластике. Однако последующее увеличение количества ацетона негативно влияет на прочность микропластика на основе арamidного волокна.

Исследования полиуретановых связующих и их взаимодействия с арамидным волокном позволили разработать технологические параметры переработки ПКМ методом мокрой намотки на их основе.

Литература

1. Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология, Издательский дом «Интеллект», Долгопрудный, 2010.
2. Ибатуллина А.Р., Сергеева Е.А. Создание материалов с улучшенными свойствами на основе модифицированных арамидных волокон. Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2016.
3. TSE-EcoWIND® T211 Filament Winding Polyurethane Resin for Tanks and Pressure Vessels. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.tse-industries.com/sites/default/files/data-msds-brochures/TSE-EcoWind%20T211%20Technical%20Data%20Sheet.pdf>
4. ГОСТ 25276-82. Метод определения вязкости ротационным вискозиметром при определенной скорости сдвига.
5. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г. Адгезия модифицированных эпоксидов к волокнам, М.: ТОРУС ПРЕСС, 2018.
6. Богданова Ю.Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов. Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 2010.

Изучение влияния вязкоупругих характеристик расплавов смесей АБС/ПК на свойства филаментов и изделий 3D печати

Study of the influence of viscoelastic characteristics of melts of ABS/PC mixtures on the properties of filaments and 3D printed items

О.И. АБРАМУШКИНА, П.В. СУРИКОВ, А.А. ЗАЙТЕЛЛО

O.I. ABRAMUSHKINA, P.V. SURIKOV, A.A. ZAITELLO

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

MIREA – Russian Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov)

abramushkina@mail.ru

В работе проведено исследование вязкоупругих характеристик материалов на основе АБС-пластика и композиций АБС/ПК в зависимости от их состава методами капиллярной вискозиметрии, а также изучено их влияние на характеристики образцов, полученных 3D печатью методом послойного наплавления. Показано немонотонное изменение эффективной вязкости в зависимости от состава композиции. Установлено, что коэффициент разбухания в интервале скоростей сдвига, реализуемых при печати, для смесей АБС/ПК был выше, чем для исходных компонентов, а входные потери давления для смесей были минимальными по сравнению с исходными полимерами. Механические характеристики при статическом изгибе повышались при увеличении содержания ПК в смеси АБС/ПК.

Ключевые слова: АБС-пластик, смеси АБС/ПК, 3D печать, реологические характеристики, коэффициент разбухания, прочность на изгиб

The viscoelastic characteristics of materials based on ABS plastic and ABS/PC compounds depending on their composition have been studied by capillary viscometry; their effect on the characteristics of samples obtained by 3D printing by layer-by-layer surfacing has also been studied. A non-monotonic change in the effective viscosity depending on the composition of the compound is shown. It was found that the swelling coefficient in the range of shear rates implemented during printing for ABS/PC blends was higher than for the initial components, and the inlet pressure losses for the blends were minimal compared to the initial polymers. The mechanical characteristics in static bending increased with an increase in the content of PC in the ABS/PC blend.

Keywords: ABS plastic, ABS/PC blends, 3D printing, rheological characteristics, swelling coefficient, bending strength

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-7-8-18-21

В настоящее время наблюдается бурное развитие технологий 3D печати для изготовления изделий из пластмасс. Это направление широко распространено для создания прототипов изделий, единичных и малотиражных изделий, при этом неоспоримым преимуществом является снижение затрат на дорогостоящую оснастку и сокращение сроков изготовления изделий из пластмасс. Из известных технологий 3D печати наибольшее распространение получил метод послойного наплавления (FDM) за счет продавливания филамента через нагреваемое и перемещаемое в трех координатах сопло. Ассортимент применяемых для печати филаментов достаточно широк, однако одним из наиболее востребованных материалов является АБС-пластик. Преимущество АБС-пластика – достаточно низкая цена, хорошая технологичность, высокие механические показатели. Однако температура эксплуатации изделий из АБС не превышает 90–100°C, в зависимости от состава конкретной марки АБС-пластика. Повышению механических и теплофизических свойств способствует использование сплавов (или смесей) АБС (АВС) с поликарбонатом ПК (РС) или ПЭТ-Г (PET-G) [1, 2]. Введение второго компонента приводит к повышению прочности и модуля упругости при растяжении, ударной вязкости в определенном диапазоне составов, а также повышению теплостойкости композиций. В работах [3] исследованы термические и механические свойства смесей АБС/ПК.

Несмотря на достаточное число работ по исследованию свойств смесей АБС-пластика с поликарбонатом, технология получения изделий из них методом FDM практически не изучена.

В настоящей работе проведено комплексное исследование реологических и вязкоупругих характеристик смесей АБС/ПК методом капиллярной вискозиметрии на трех капиллярах разной длины, одним из которых является модифицированный капилляр, повторяющий геометрию сопла принтера для печати изделий ме-

тодом послойного наплавления. Задачей исследования было выявление отличий в характере течения композитов через капилляры разной длины, а также проявления вязкоупругих характеристик расплавов, таких как входные потери и разбухание экструдата в зависимости от сдвиговых нагрузок и состава смесей.

В основе технологии послойного наплавления лежит метод экструзии. Поэтому закономерности экструзии полимеров распространяются на особенности течения полимерных материалов через сопло принтера. Разница состоит в том, что используют сопло с очень малым отношением длины к диаметру, около 2. Известно, что характер течения через капилляры с малым значением L/d может сильно отличаться от такового для полимеров и композитов через капилляры большой длины. Кроме того, на реологию смесей полимеров будет влиять состав смеси и размер частиц дисперсной фазы [4]. Не стоит забывать о таком явлении при исследовании поведения смесевых полимерных композиций, как обращение фаз, когда в определенном интервале составов непрерывной становится дисперсная фаза. При этом деформация дисперсной фазы и ее размер существенно зависят от соотношения вязкостей при смешении компонентов [5].

Объектами исследования служили марки АБС-пластика Polylac PA-757 и поликарбонат марки PC-110U производства СНI MEI Corp. (Тайвань). Исследовали композиции с содержанием поликарбоната в АБС-пластике 15, 35 и 60 масс.%. Композиции получали смешением предварительно высушенных полимеров на лабораторном одношнековом экструдере фирмы Brabender, характеристики экструдера: диаметр шнека – 20 мм, отношение длины к диаметру – 25. Филаменты диаметром 1,75 мм для 3D печати получали на том же экструдере на фильере диаметром 1,8 мм.

Для изучения характеристик исходных компонентов и смесей применяли методы дилатометрии, капиллярной вискозиметрии,

метод испытания пластмасс на статический изгиб по ГОСТ 4648-2014 (ISO 178:2010), а также метод 3D печати по технологии FDM на сопле диаметром 1,0 мм.

Исходные компоненты и композиции исследовали методом dilatометрии на приборе ИИРТ-М [6] в диапазоне температур 25–250°C. По кривым изменения удельного объема определяли температуру стеклования материалов, коэффициенты объемного расширения в режиме нагрева для твердого и жидкого (расплава) агрегатных состояний материалов, а также максимальную объемную усадку материалов при охлаждении образцов.

Реологические исследования проводили на микровискозиметре МВ-3 с использованием капилляров диаметром 1 мм длиной 10 и 20 мм. Для моделирования процесса течения полимерных материалов в процессе печати использовали капилляр-сопло диаметром 1 мм, повторяющий конфигурацию сопла принтера, с отношением длины к диаметру 2/1 [7].

Состав композиций выбирался исходя из состава промышленных марок сплавов АБС/ПК и представлен в табл. 1.

Таблица 1. Состав композиций смеси АБС/ПК.

Компонент смеси	Состав композиции, масс. %				
	№1	№2	№3	№4	№5
АБС	100	85	65	40	–
ПК	–	15	35	60	100

Известно, что при увеличении содержания ПК в смеси с АБС-пластиком повышается температура эксплуатации таких материалов. Методом dilatометрии определяли температуру релаксационных переходов смесевых композиций по изменению удельного объема в зависимости от температуры (точка перегиба на кривой соответствует температуре стеклования смеси на макроуровне). На рис. 1 представлена типичная зависимость изменения удельного объема от температуры в режиме охлаждения.

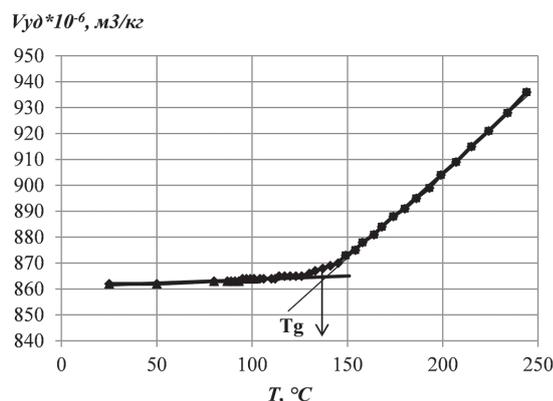


Рис. 1. Зависимость удельного объема композиции АБС + 35 масс.% ПК в режиме охлаждения от температуры.

Проведенные исследования показали, что методом dilatометрии определяется только одна температура стеклования композиций – в месте перегиба кривых изменения удельного объема от температуры. Установлено, что с увеличением содержания поликарбоната в смеси температура стеклования повышалась. Повышение этой температуры при увеличении содержания ПК способствует повышению теплостойкости смеси и температуры эксплуатации полимерного материала, поскольку она определяется деформационной теплостойкостью материала. Полученные данные приведены в табл. 2.

В то же время методом ДСК обнаружены две температуры стеклования, что говорит о наличии двух фаз в смеси полимеров с индивидуальной температурой стеклования.

На рис. 2 показана зависимость T_g , определенной методом dilatометрии, от состава смеси АБС/ПК.

Однако методом dilatометрии получают макроэффект изменения удельного объема при изменении температуры. В смесях кристаллизующегося и аморфного полимеров фазовые переходы проявляются индивидуально, поскольку процессы плавления и кристаллизации связаны с существенным поглощением или выделением тепла, соответственно. Процессы стеклования смеси аморфных полимеров проявляются как ступень с перегибом в области стеклования, причем расширение фазы с более низкой

T_g сдерживается фазой с высокой T_g . В данном случае эффект расстекловывания смесей проявляется как макроэффект. Поэтому температура эксплуатации (формуустойчивости) смесей АБС/ПК с ростом содержания ПК компонента повышается весьма существенно.

Таблица 2. Температура стеклования и коэффициент объемного расширения смесей АБС/ПК.

Характеристика	№ композиции				
	1	2	3	4	5
Температура стеклования $T_g, \text{ }^\circ\text{C}^*$	99	122	135	142	148
Максимальная усадка при охлаждении (скорость охлаждения $2^\circ/\text{мин.}$) в диапазоне температур $250\text{--}25^\circ\text{C}$, %	7,60	9,29	8,46	8,21	6,32
Коэффициент объемного термического расширения $\beta \cdot 10^4, 1/^\circ\text{C}$ в диапазоне температур $25\text{--}80^\circ\text{C}$	1,65	1,34	1,19	1,19	1,19
Коэффициент объемного термического расширения расплава $\beta \cdot 10^4, 1/^\circ\text{C}$ в диапазоне температур $150\text{--}250^\circ\text{C}$	4,13	5,82	6,28	6,32	6,02

* Здесь T_g – температура релаксационного перехода для смеси по точке перегиба на зависимости изменения удельного объема от температуры.

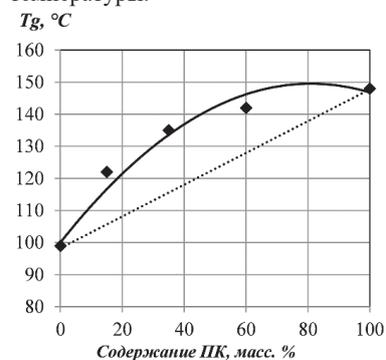


Рис. 2. Зависимость T_g , определенной методом dilatометрии, от состава смеси АБС/ПК: сплошная линия – экспериментальные данные, пунктирная – значения, рассчитанные по аддитивности.

Исследование релаксационных переходов в смеси методом ДСК показало наличие индивидуальных температур стеклования каждого компонента смеси. Однако проявляется взаимное влияние компонентов, выражающееся в повышении T_g АБС-компонента (температура стеклования матрицы САН) и некотором снижении ее для ПК-компонента.

На рис. 3 представлены ДСК-диаграммы для исследуемых составов смесей АБС/ПК.

Ниже в табл. 3 приведены значения температур стеклования каждого компонента в смесях АБС/ПК, определенные методом ДСК.

Таблица 3. Температура стеклования компонентов смеси АБС/ПК по методу ДСК.

$T_g, \text{ }^\circ\text{C}$	Номер композиции				
	1	2	3	4	5
АБС	107,9	109,6	110,8	114,6	–
ПК	–	140,0	135,1	147,1	150,3

В работе [3] изучение релаксационных переходов в смесях АБС/ПК методом ДСК также показало наличие индивидуальной температуры стеклования фазы АБС и ПК, при этом влияние каждого компонента на температуру стеклования в смеси не было значительным. В данном случае это влияние компонентов на T_g оказалось значимым.

Определение коэффициентов объемного расширения смеси АБС/ПК в твердом состоянии и в расплаве показало, что наблюдается снижение коэффициента расширения смеси при увеличении содержания ПК в смеси в твердом состоянии, в то же время коэффициенты объемного расширения расплава, напротив, с увеличением содержания ПК в смеси увеличивались. Повышение коэффициента объемного расширения расплавов смесей АБС/ПК может быть связано с гетерогенностью смесей и с

повышенной способностью частиц дисперсной фазы в расплаве смесей полимеров к деформации, что подтверждается также и результатами определения коэффициента разбухания экструдатов.

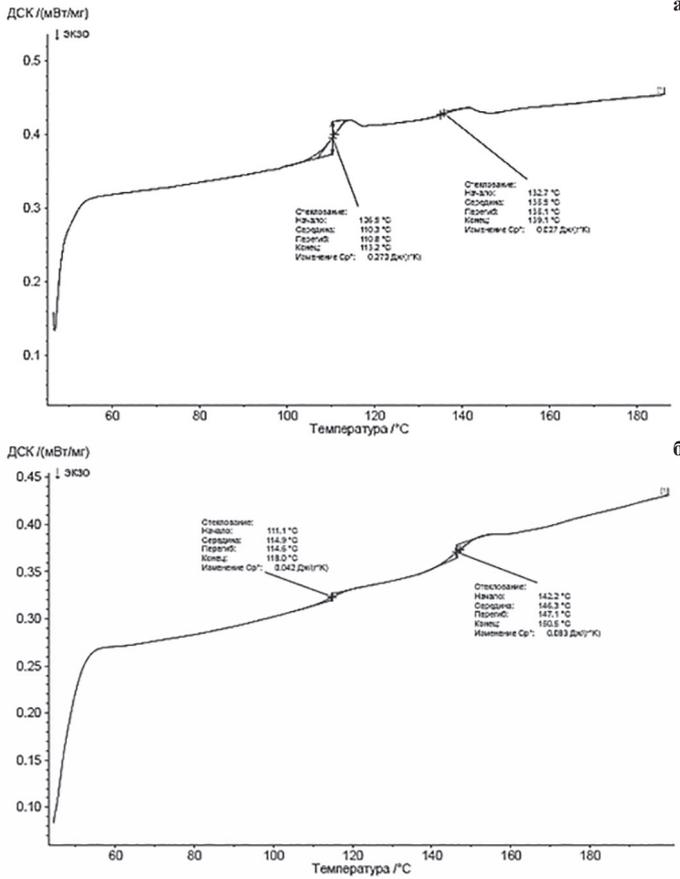


Рис. 3. ДСК-термограммы смесей АБС/ПК: а – 65/35, б – 40/60 масс. %.

Исследование реологических характеристик смесей АБС/ПК на капиллярном вискозиметре с применением двух капилляров разной длины показало, что эффективная вязкость изменяется немонотонно в зависимости от состава смеси (рис. 4).

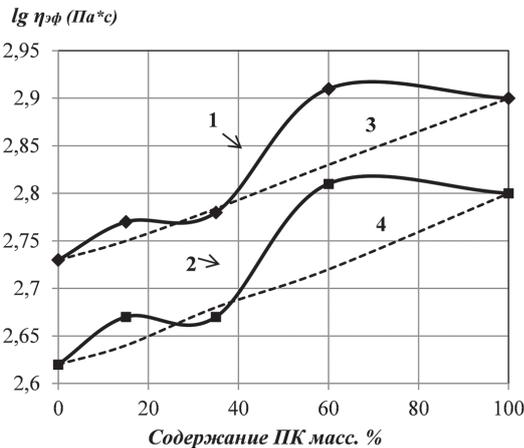


Рис. 4. Зависимость эффективной вязкости от состава смеси АБС/ПК при скорости сдвига 30 с⁻¹ (1, 3) и 80 с⁻¹ (2, 4): кривые 1, 3 – экспериментальные значения, кривые 2, 4 – аддитивные значения.

Из рисунка следует, что эффективная вязкость смесей АБС/ПК изменяется немонотонно при увеличении содержания ПК компонента в смеси. При этом при увеличении скорости сдвига на стенке капилляра в указанном диапазоне характер кривых не изменяется. Наблюдается рост вязкости в области преобладающего содержания как АБС, так и ПК в смеси. Обычно для смесей несовместимых полимеров наблюдают S-образное изменение вязкости от состава [4]. В данном случае также наблюдается S-образная зависимость эффективной вязкости от состава смеси, однако снижение вязкости по отношению к аддитивной кривой в области обращения фаз говорит об изменении структурных параметров смеси. Кроме того, при переходе ПК в непрерывную фазу рост вязкости может быть обусловлен сильной

деформацией дисперсной фазы АБС ввиду более низкой его вязкости по отношению к ПК. Аналогично повышение вязкости при содержании ПК 15 масс. % можно также объяснить некоторой деформацией ПК фазы в среде матрицы АБС.

Такое объяснение подтверждается изменением входовых потерь от состава смеси, определенное по методу трех капилляров.

Обнаружена интересная закономерность изменения входовых потерь при течении расплава смеси разного состава. Если входовые потери для исходных компонентов имеют значимые величины, то для всех смесей они близки к нулевому значению. Однако при этом зависимость давления от соотношения l/d нелинейная, для капилляра малой длины (2 мм) давление на входе имеет малую, но значимую величину. Изменение входовых потерь давления в зависимости от состава имеет минимум в области средних составов смеси.

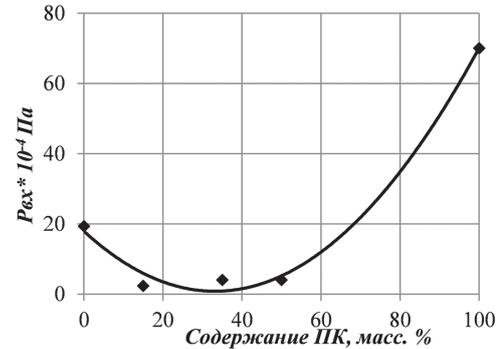


Рис. 5. Входовые потери давления при течении расплава смесей АБС/ПК, определенные по методу двух капилляров, с учетом данных, полученных на коротком капилляре.

Изучение течения расплава смесей АБС/ПК на коротком капилляре, имитирующем сопло принтера, показало несколько иную зависимость эффективной вязкости смесей от состава при постоянном напряжении сдвига. На рис. 6 представлена зависимость эффективной вязкости от состава композиции.

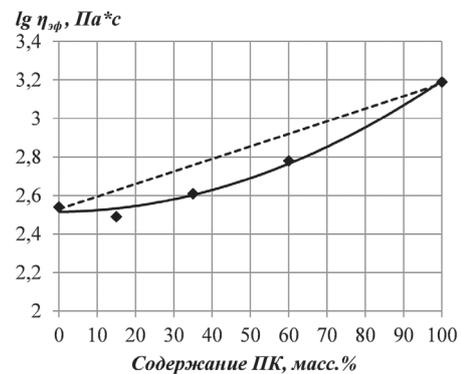


Рис. 6. Зависимость эффективной вязкости от состава смеси АБС/ПК, полученной на капилляре-сопле диаметром 1 мм при 250°С: сплошная линия – экспериментальные, пунктирная – аддитивные значения.

При сравнении зависимостей эффективной вязкости смеси АБС/ПК от состава при одинаковой скорости сдвига 80 с⁻¹, измеренных на соплах разной длины, обнаружено, что характер изменения вязкостей совершенно различен. Так, эффективная вязкость, измеренная на сопле, снижается во всем диапазоне составов и лежит ниже аддитивных значений. Такой характер зависимости может быть связан, во-первых, со значимыми входовыми потерями по сравнению с общим перепадом давлений при течении через короткий капилляр, а также незначительной деформацией капле дисперсной фазы и отсутствием возможной релаксации в капилляре как полимерных макромолекул, так и частиц дисперсной фазы одного полимера в другом. Снижение вязкости расплава смеси может привести в процессе печати образцов к большей взаимодиффузии слоев, что скажется на механической прочности печатного изделия.

В то же время значения коэффициента разбухания струи расплава смесей, определенного на капилляре-сопле, превышают коэффициент разбухания исходных компонентов. Объяснение такому явлению состоит в деформировании капле дисперсной фазы при прохождении через канал капилляра с малым l/d и

накоплении эластических деформаций в этой фазе с дальнейшей релаксацией на выходе из капилляра, что проявляется в явлении разбухания струи расплава. Деформирование капель зависит от соотношения вязкостей компонентов. В случае, когда ПК является дисперсной фазой, накопление эластических деформаций несколько ниже из-за высокой вязкости дисперсной фазы. В случае АБС-пластика как дисперсной фазы наблюдался рост коэффициента разбухания, что говорит о большей деформируемости этого компонента. Зависимость коэффициента разбухания от состава смеси при постоянном напряжении и скорости сдвига показаны на рис. 7.

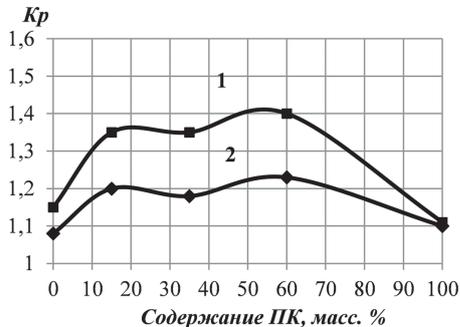


Рис. 7. Зависимость коэффициента разбухания экструдатов от состава смеси при течении через капилляр-сопло при постоянном напряжении сдвига 120 МПа (1) и постоянной скорости сдвига 100 с⁻¹ (2) при температуре 250°C.

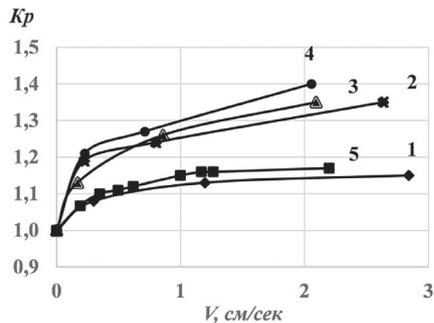
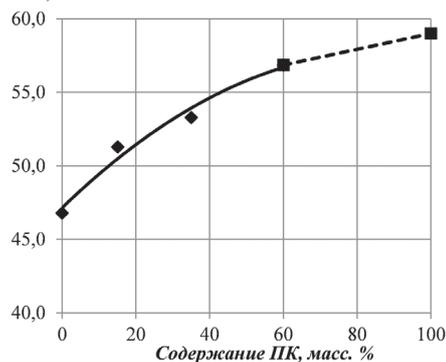


Рис. 8. Зависимость коэффициента разбухания экструдатов от линейной скорости истечения расплава через капилляр-сопло. Цифры у кривых – номер композиции (табл. 1).

σ_{изг}, МПа



E_{изг}, ГПа

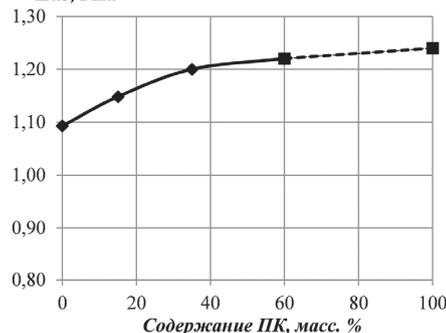


Рис. 9. Зависимость напряжения и модуля упругости при изгибе печатных образцов от содержания ПК в смеси АБС/ПК.

Таким образом, выявлено, что коэффициент разбухания расплавов смесей в исследованном диапазоне составов существенно

превышает коэффициенты разбухания исходных полимеров. Полученные результаты согласуются с зависимостью входных потерь при течении расплавов исследованных полимеров и связаны с большим накоплением высокоэластической деформации частиц дисперсной фазы при течении расплавов смесей полимеров с последующей релаксацией таких деформаций. Это следует учитывать при экструзии композитов из смесей полимеров при проектировании формирующего и калибрующего инструмента. Что касается качества печати филаментов из смесей АБС/ПК, то увеличение диаметра струи при увеличении диаметра сопла обычно негативно сказывается на прочности печатных изделий. Снижение эффективного значения вязкости расплава смеси в процессе печати также может сказаться на механической прочности печатного изделия.

Были изучены механические характеристики при воздействии изгибающей нагрузки на печатные образцы, полученные методом послойного наплавления. На рис. 9 представлены результаты механических испытаний печатных образцов при изгибе.

Анализ характера изменения изгибающего напряжения и модуля упругости при изгибе позволил сделать вывод, что если матрицей является АБС-пластик (область составов 100–70 масс.%), изгибающее напряжение и модуль упругости образцов растут с увеличением содержания ПК достаточно быстро. В области обращения фаз этот рост замедляется. Осмотр внешнего вида печатных образцов показал, что на образцах с содержанием ПК в смеси 60 масс.% наблюдалось послойное расслоение, что говорит о недостаточной взаимной диффузии между слоями и низкой для ПК матрицы температуры печати образцов.

Таким образом, выявлено влияние состава смесей АБС/ПК на реологические и вязкоупругие свойства расплавов. Показано, что эффективная вязкость существенно зависит от состава смесей АБС/ПК, причем характер течения зависит от длины капилляра.

Вязкоупругие характеристики смесей немонотонно изменялись в зависимости от состава, при этом существенно снижались потери давления на входе в капилляр, но возрастал коэффициент разбухания струи расплава для смеси по сравнению с исходными компонентами. Изменение коэффициента разбухания филаментов в условиях печати зависит как от состава композиции, так и от скорости истечения расплава.

Механические характеристики печатных образцов при изгибе повышались при увеличении содержания ПК в смеси с АБС-пластиком.

Результаты исследования можно использовать при печати филаментов на основе смесей АБС/ПК с целью повышения теплостойкости и прочности печатных изделий по сравнению с АБС-пластиком.

Литература

- Joseph S., Focke W., Thomas S. Compatibilizing Action of a Poly(styrene-butadiene) Triblock Co-polymer in ABS/PET-G Blends // Composite Interfaces. – 2010. – V. 17, №2–3. P. 175–196.
- Focke W., Joseph S., Grimbeck J., Gabriel J. Summers G., Kretzschmar B. (2009). Mechanical properties of ternary blends of ABS + HIPS + PETG. Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2009. – V. 48. P. 814–820.
- Romanova N., Shafigullin L.N., Gabdrakhmanov. A., Buyatova S. Thermal properties of products based on ABS / PC // MATEC Web of Conferences. 2019. – V. 298. – P. 00016.
- Чанг Дей Хан. Реология в процессах переработки полимеров. – М.: Химия, 1979, с. 190–200.
- Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. и др. Основы технологии переработки пластмасс, 2-е изд., испр. и доп. – М.: Мир, 2006. – 600 с., с. 204–205.
- Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л., Прокопов Н.И. и др. Методы определения технологических свойств наполнителей и полимерных материалов / М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова – 2014, с. 83–102.
- Абрамушкина О.И., Узорина М.И., Суриков П.В., Ушакова О.Б. Исследование реологического поведения марок АБС-пластика для производства филаментов для 3D печати методом послойного наплавления // Пластические массы. 2021. №5–6. – С. 29–35.

Исследование физико-химических свойств олигоэфирамидов на основе 4-аминобензойной кислоты

Study of the physico-chemical properties of oligoetheramides based on 4-aminobenzoic acid

Д.В. КОЧЕМАСОВА, Д.В. КАРБУШЕВА, Л.К. КАРИМОВА, Т.Р. ДЕБЕРДЕЕВ

D.V. KOCHEMASOVA, D.V. KARBUSHEVA, L.K. KARIMOVA, T.R. DEBERDEEV

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань
Kazan National Research Technological University, Kazan
d_kochemasova@inbox.ru

Настоящая работа проведена с целью получения ряда ароматических олигоэфирамидов, оценки влияния их структуры на мезоморфные и термические свойства. Были синтезированы олигоэфирамиды на основе 4-аминобензойной кислоты (4-АБК) методом высокотемпературной поликонденсации. Структура полученных соединений идентифицирована методом ИК-спектроскопии, термические показатели определены по данным термогравиметрического анализа (ТГА), методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) установлены температуры фазовых переходов, методом оптической поляризационной микроскопии (ПОМ) исследовано проявление оптической активности растворов олигоэфирамидов. Выявлено, что образцы растворяются при нагревании в серной кислоте, в диметилформамиде (ДМФА), диметилацетамиде (ДМАА), и ограниченно растворяются в диметилсульфооксиде (ДМСО). Растворы олигомеров проявляли оптическую активность при скрещенных поляризаторах микроскопа.

Ключевые слова: синтез, олигоэфирамиды, 4-аминобензойная кислота, поликонденсация, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, поляризационная микроскопия

This work was carried out to obtain a number of aromatic oligoetheramides and to evaluate the effect of their structure on mesomorphic and thermal properties. Oligoetheramides based on 4-aminobenzoic acid (4-ABA) were synthesized by high-temperature polycondensation. The structure of the obtained compounds was identified by IR spectroscopy, the thermal parameters were determined from the data of thermogravimetric analysis (TGA), the phase transition temperatures were determined by differential scanning calorimetry (DSC), and the manifestation of the optical activity of oligoetheramide solutions was studied by optical polarization microscopy (OPM). It was revealed that the samples dissolve when heated in sulfuric acid, in dimethylformamide (DMF), dimethylacetamide (DMAA) and have limited solubility in dimethylsulfoxide (DMSO). Solutions of oligomers exhibited optical activity at crossed microscope polarizers.

Keywords: synthesis, oligoetheramides, 4-aminobenzoic acid, polycondensation, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, polarizing microscopy

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-7-8-22-25

Введение

Разработка технологичных высокоэффективных полимеров с повышенной термической стабильностью, термостойкостью и хорошими механическими свойствами стала важной задачей современной химии [1]. Ароматические полиэфирамиды широко известны хорошими физико-механическими характеристиками и высокой термической стабильностью [2].

На основе ароматических полиамидов (АПА) получено большое количество материалов, имеющих колоссальное значение для разных отраслей промышленности (пластики для формованных изделий, бумага, полимерные сополимеры, органопластики, многослойные металлополимерные супергибридные материалы (Алор, Arall), высокопрочные канаты, полимерные броневые материалы для защиты от высокоскоростного инденторного воздействия) [3]. Арамиды славятся высокими прочностными свойствами изготавливаемых из них волокон, а также легкостью материала. Однако для оптимизации современных технологических процессов, повышения их эргономичности и рационального использования ресурсов необходим синтез новых материалов, обладающих исключительным набором свойств, максимально технологичных и исключающих стадии дополнительных модификаций заготовок при производстве изделий.

При этом для АПА существуют ограничения по переработке: многие представители данной группы полимеров являются неплавкими и обладают высокой температурой стеклования, что повышает сложность процессов переработки их в изделия [4].

В связи с этим ведется разработка уникальных структур полиэфирамидов и поиск новых методов синтеза таких полимеров. Например, наравне с разработкой полимеров для высокопрочных волокон с пара-положением фениленовых звеньев (Kevlar, Армос, Терлон), синтезированы альтернативные продукты с ортоположением фениленовых звеньев (Фенилон, Nomex, СВМ) [3].

Настоящая работа проведена с целью получения ряда новых ароматических олигоэфирамидов различного строения, оценки влияния их структуры на мезоморфные свойства и термическую стабильность.

Экспериментальная часть

Для проведения синтезов использовали 4-аминобензойную кислоту (4-АБК) (Acros Organics, 99%), фенол (АО «ВЕКТОН», ЧДА), 4,4'-оксибисбензойную кислоту (4,4'-ОБК) (Sigma Aldrich, 99%), гидрохинон (ГХ) (ТатХимПродукт, Ч), бисфенол-А (БФА) (Sigma Aldrich, 99%), дитоллилметан (Ангара-Реактив, ХЧ).

Были синтезированы олигоэфирамиды на основе 4-АБК, 4,4'-ОБК и ГХ (1) и на основе 4-АБК, 4,4'-ОБК и БФА (2).

Ароматические олигоэфирамиды синтезировали в условиях высокотемпературной поликонденсации в инертной среде азота. В качестве высококипящего растворителя использовали дитоллилметан (ДТМ).

Синтез ароматических олигоэфирамидов осуществляли следующим образом. На первой стадии в трехгорлую колбу с дефлегматором, снабженную мешалкой, загружали 4-АБК, фенол и дикарбоновую кислоту (4,4'-ОБК) в стехиометрическом соотно-

шении, катализатор (тетрабутоксититан) в количестве 0,3% масс, а также ДТМ. Реакцию проводили при 200–220°C с непрерывным перемешиванием. О завершении первой стадии судили по количеству отогнанной воды. Продукты первой стадии представлены на рис. 1.

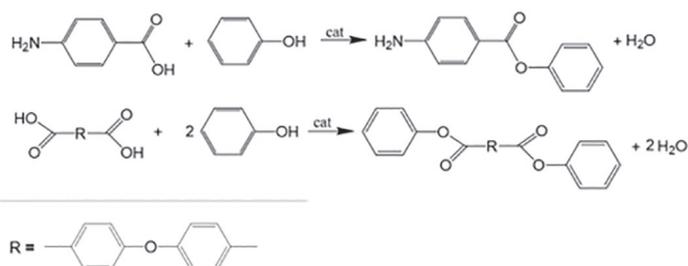


Рис. 1. Схема реакции 1-й стадии.

На второй стадии (рис. 2) реакционная масса выдерживается в течение 3–5 часов при температуре 220–260°C до полного отгона фенола. На этой стадии образуются феноловые эфиры ароматических карбоновых кислот, используемых в синтезе.

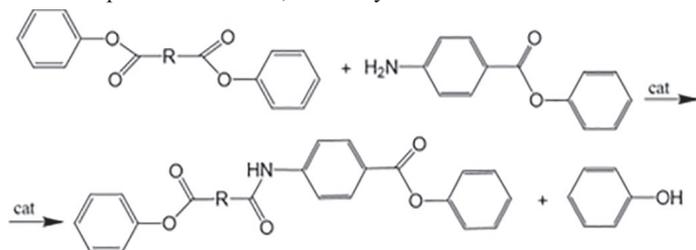


Рис. 2. Схема реакции 2-й стадии.

На третьей стадии (рис. 3) в реакционную массу добавляли ароматический диол, смесь нагревали до температуры 270–280°C.

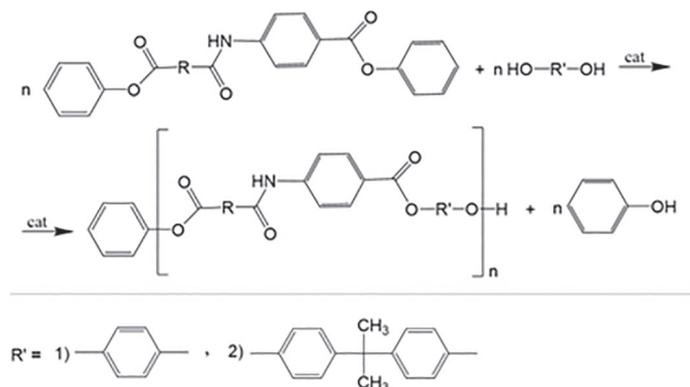


Рис. 3. Схема реакции 3-й стадии.

Реакцию проводили 15–30 часов, сопровождая дополнительной выдержкой в течение 4–8 часов при $T = 275 \pm 5^\circ\text{C}$ с целью увеличения молекулярной массы продукта (рис. 3). Процесс ведется до полного отгона фенола.

Методом ИК-спектроскопии были идентифицированы структуры полученных продуктов. ИК-спектры были получены на Фурье-спектрометре ИнфралЮМ ФТ-08 методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Спектральное разрешение составило 2 см^{-1} , число сканов пробы равно 60.

Термическая стабильность образцов была исследована методом термогравиметрического анализа (ТГА) на анализаторе Mettler Toledo TGA 2 (SF) со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Расчеты показателей кинетики деструкции проводили по методу Горовица–Метгера [5].

Температуры фазовых переходов олигомеров определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Исследование проводили на дериватографе TGA/DSC MettlerToledo со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Для исследования оптической активности образцов в работе применялся поляризационный микроскоп ПОЛАМ Р-312 с нагревательным столиком НС-300.

Исследование растворимости продуктов синтеза проводили путем смешения олигомерного образца в разном массовом соотношении с различными растворителями: диметилсульфоксид (ДМСО), диметилацетамид (ДМАА), диметилформамид (ДМФА),

и концентрированная серная кислота (H_2SO_4). Расчет параметров растворимости проводился методом групповых инкрементов [6, 7]. Наличие оптической активности растворов определяли с помощью ПОМ при нагревании растворов олигомеров под покровным стеклом на нагревательном столике.

Обсуждение результатов

Установлена структура и индивидуальность полученных соединений с использованием ИК-спектроскопии. ИК-спектры образцов представлены на рис. 4. ИК-спектры продемонстрировали встраивание исходных компонентов в цепи олигомеров.

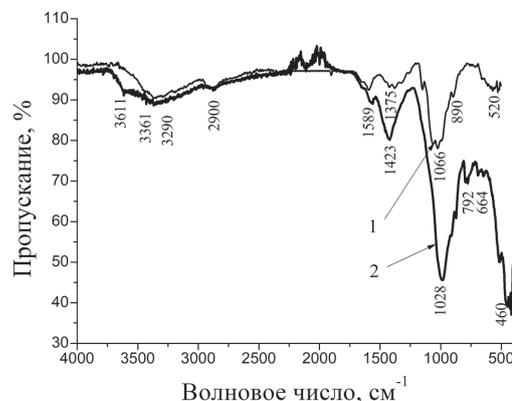


Рис. 4. ИК-спектры полученных образцов 1 и 2.

У олигоэфирамидов 1 и 2 $\nu\text{C}=\text{O}$ смещается из области 1660–1680 в область 1680–1730 см^{-1} , что свидетельствует об образовании сложноэфирной группы. Также о ее образовании свидетельствуют полосы в области 1250–1246 см^{-1} и 1169–1165 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям связей $\text{C}(\text{O})-\text{O}$ и $\text{O}-\text{C}-\text{C}$, и не наблюдается полоса 1354 см^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям $\text{O}-\text{H}$ у мономеров.

Полосы, соответствующие колебаниям ароматического скелета, практически не смещаются из области 1500–1600 см^{-1} . Валентные колебания групп $-\text{C}-\text{N}$ в олигомерах проявляются широкими по площади пиками, т.к. накладываются колебания различных по структуре ароматических фрагментов, содержащих данную связь. Полосам 1076 и 1100 см^{-1} присущи колебания эфирной группы $(\text{Ar})\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{Ar})$ скелетного остатка оксисбензойной кислоты. У образца 1 присутствует полоса средней интенсивности, относящаяся к колебаниям $\text{C}(\text{CH}_3)$ при частоте 1204 см^{-1} и свидетельствующая о встраивании бисфенола А в структуру олигомера.

Об образовании вторичной амидной группы свидетельствует наличие следующих полос поглощения: в области 1655 и 1651 см^{-1} (проявляется полоса Амид I карбонильной группы) у олигоэфирамидов 1 и 2 соответственно; в области 1505 и 1501 см^{-1} проявляются деформационные колебания $\text{N}-\text{H}$ группы для образцов 1 и 2. Внеплоскостные веерные колебания $\text{N}-\text{H}$ -групп у образцов отражаются полосами 764 и 691 см^{-1} . Характерными для амидов являются и валентные колебания NH -групп при 3345 см^{-1} .

Методом ТГА были определены температура 10% потери массы T_{10} , температура максимальной скорости потери массы T_{dm} и энергия активации термодеструкции E_a . Было предположено, что процесс термодеструкции обусловлен одной реакцией первого порядка, и расчеты проводили по методу Горовица–Метгера [5]. Значения температур 10% потери массы (T_{10}), максимальной скорости термодеструкции (T_{dm}) и энергии активации процесса термодеструкции (E_a) приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты ТГА для синтезированных олигоэфирамидов и данные для аналогов.

Образец	T_{10} , °C	T_{dm} , °C	E_a , кДж/моль
1	362	400	71,17
2	253	389	53,2
Nomex type 455 [8]	400	427	–
Образец 4с [9]	431	–	–

Как видно из таблицы 1, олигоэфирамиды продемонстрировали достаточно низкие значения энергии активации термодеструкции, что, скорее всего, связано с невысокой молекулярной массой и повышенным содержанием концевых групп, которые в первую

очередь вовлекаются в процесс. Из литературного источника [3] известно, что с ростом ММ увеличивается термостабильность полимеров. Также, согласно работе Hsiao и Leu [9], полиэфирамид, имеющий в составе макромолекулы оксисбифенильный фрагмент (образец 4с), повышающий жесткость цепи за счет увеличения содержания *p*-фениленовых звеньев, имеет достаточно высокое значение параметра T_{10} . И, поскольку синтезированные образцы 1 и 2 содержат реакционноспособные концевые группы, ожидается, что термообработка образцов, сопровождающаяся пост-поликонденсацией, повысит их термическую стабильность.

По данным ДСК (рис. 5) на термограммах образцов 1 и 2 отсутствуют фазовые переходы, связанные с термотропной ЖК-фазой. Можно заметить только начало разложения образца при 418°C для олигоэфирамида 1 и 405°C – для олигоэфирамида 2.

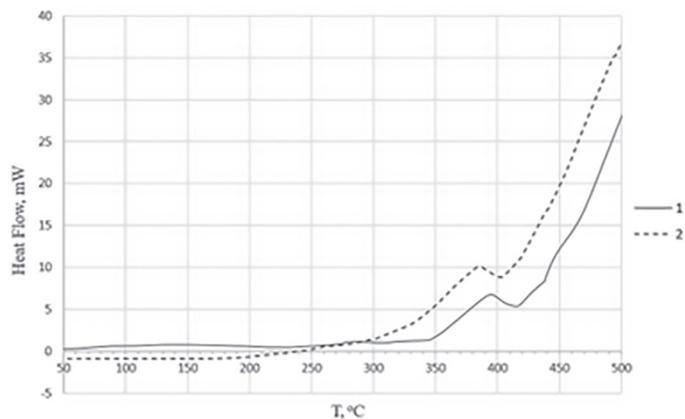


Рис. 5. ДСК-термограммы образцов 1 и 2.

При температурах 389°C и 352°C для образцов 1 и 2 происходит расстекловывание полимера с последующей немедленной деструкцией образцов. Аналогичное явление обнаружено в работах [10, 11] для полиэфирамидов на основе 3-аминобензойной кислоты.

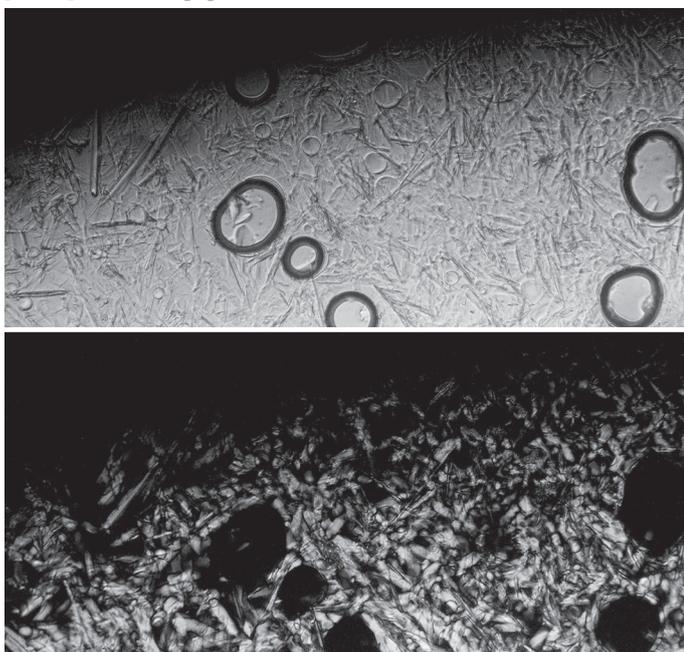


Рис. 6. Раствор образца 2 в H_2SO_4 в неполяризованном (сверху) и поляризованном (снизу) свете, 120°C, 500× увеличение.

Было проведено исследование растворимости теоретическим и экспериментальным путем. Расчетные значения параметров растворимости олигоэфирамидов – 11,01 (кал/см³)^{0,5} для образца 1 и 10,6 (кал/см³)^{0,5} для образца 2, наряду с параметрами растворимости растворителей (11,9 (кал/см³)^{0,5} для ДМФА, 11,8 (кал/см³)^{0,5} для ДМАА, 13,3 (кал/см³)^{0,5} для ДМСО), указывают на возможность их растворения в данных полярных апротонных растворителях. По данным ПОМ было установлено, что олигоэфирамиды растворялись в ДМФА, ДМАА и ограниченно растворялись в ДМСО.

По данным ПОМ, ни один из образцов не проявил термотропные свойства при нагревании. Однако олигоэфирамиды образовывали лиотропную фазу с некоторыми растворителями.

Раствор образца 1 в концентрированной H_2SO_4 проявлял оптическую активность при низких температурах в диапазоне 20–65°C. Максимальная интенсивность двулучепреломления образца была зафиксирована при 45°C, а выше 70°C олигоэфирамид 1 переходил в изотропный раствор. Также было проанализировано поведение раствора при охлаждении от 120°C: при охлаждении до 60°C снова была зафиксирована оптическая активность, текстуру мезофазы определить не удалось.

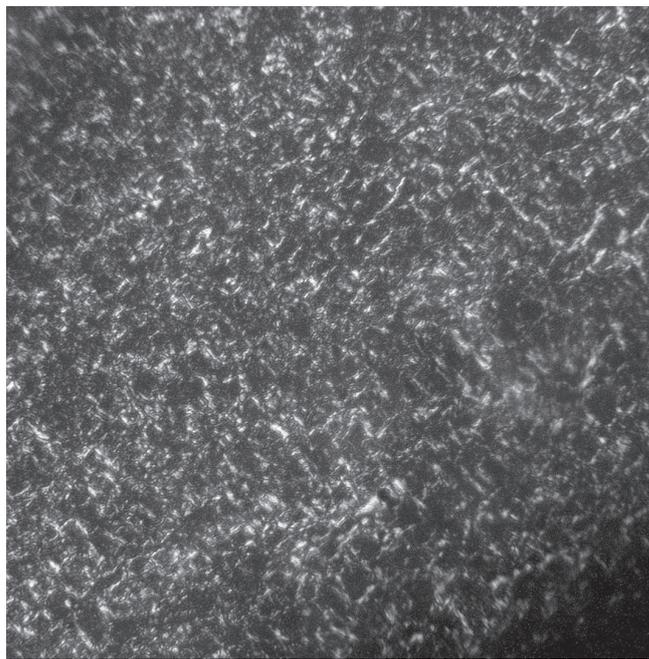


Рис. 7. Раствор образца 1 в ДМФА при 45°C в поляризованном свете, 500× увеличение.

Поведение раствора образца 2 в серной кислоте H_2SO_4 представлено на рис. 6. При нагревании до 120°C образец демонстрировал растворение в кислоте и образование мезоморфной текстуры, обладающей оптической активностью и более всего напоминающей гексагональную текстуру лиотропных жидких кристаллов (ЛЖК) [10]. При охлаждении от 120°C до 100°C реализовывалась ламеллярная структура, которая сохранялась до полного охлаждения раствора (до комнатной температуры).

Согласно расчетам по инкрементальному методу, подходящим растворителем для этой группы олигомеров являлся ДМФА. Разность параметров растворимости для олигоэфирамидов (δ_n) и растворителя (δ_r) составляла не более 1,4 (кал/см³)^{0,5}. Согласно инкрементальному методу, разница $\delta_n - \delta_r$ не более 1,5 указывает на возможную растворимость полимера в растворителе [6].

Полное растворение олигоэфирамида 1 происходило при 95°C. При последующем охлаждении до 48°C образец 1 начал проявлять оптическую активность (рис. 7).

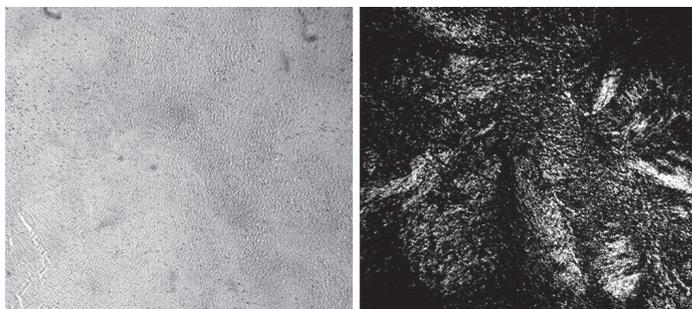


Рис. 8. Раствор образца 2 в ДМФА при 42°C в неполяризованном (слева) и поляризованном (справа) свете, 500× увеличение.

Олигоэфирамид 2 растворялся в ДМФА при 74°C и проявлял оптическую активность до 83°C. Образец был нагрет до 100°C и охлажден. При достижении 80°C образец снова начал проявлять оптическую активность вплоть до полного охлаждения (20°C) (рис. 8).

Известно применение растворителя ДМАА-хлорид лития для переработки хитина, целлюлозы, ПА ароматического ряда. [13–15]. В связи с этим была проанализирована растворимость

синтезированных олигомеров в чистом ДМАА и системе ДМАА + LiCl. Оптимальная концентрация LiCl была определена экспериментально и составляла 5 масс.% от массы раствора. Образцы легче растворялись и проявляли лиотропный полиморфизм в системе ДМАА + LiCl (5%).

Олигоэфирамиды 1 и 2 также ограниченно растворялись в ДМСО, где проявляли свечение в поляризованном свете. В целом растворение синтезированных олигоэфирамидов имеет по литературным данным схожесть с растворением полиэфирамидов, имеющих пара- и мета-замещенные фениленовые фрагменты [16].

Заключение

1. Методом высокотемпературной поликонденсации были получены олигоэфирамиды на основе 4-АБК.

2. С использованием метода ИК-спектроскопии установлена структура и индивидуальность полученных соединений, ИК-спектры продемонстрировали встраивание исходных компонентов в структуру олигомеров.

3. По данным ТГА, образцы продемонстрировали невысокие показатели энергии активации термодеструкции по сравнению с промышленными аналогами, однако, с учетом олигомерной природы синтезированных образцов, температуры максимальной скорости термодеструкции коррелируют с показателями промышленного полиэфирамида Nomex 455.

4. По термограммам ДСК выявлены температуры фазовых переходов. Обнаружено, что температуры плавления олигомерных образцов находятся выше температур деструкции.

5. С помощью метода ПОМ обнаружена оптическая активность при нагревании образцов 1 и 2 в органических растворителях и серной кислоте.

6. Растворимость ароматических олигоэфирамидов в ДМФА, ДМАА и H₂SO₄ позволяет перерабатывать данный класс полимеров в перечисленных растворителях при невысоких температурах.

7. В сравнении с промышленными продуктами синтезированные олигоэфирамиды на основе 4-аминобензойной кислоты показывают более низкие значения параметров термостойкости, однако в связи с тем, что образцы содержат реакционноспособные концевые группы, термообработка образцов, сопровождающаяся постполиконденсацией, повысит их термическую стабильность.

Литература

1. Шibaев В.П. Жидкокристаллические полимеры – прошлое, настоящее и будущее // *Высокомолекулярные соединения*, 51, 11, С.1863 – 1929 (2009). DOI: 10.1134/S0965545X09110029.
2. Бюллер К. У. Тепло- и термостойкие полимеры. М: Химия, 1984. 1050 с.

3. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. Научные основы и технологии, СПб, 2011. – С. 355–377.
4. M.G. Dobb, J.E. McIntyre. Properties and Applications of Liquid-Crystalline Main-Chain Polymers In compilation: *Advances in Polymer Science*, Leeds, 2005. P. 61–98. DOI:10.1007/3-540-12994-4_2.
5. Horowitz H.H., Metzger G. A New Analysis of Thermogravimetric Traces // *Analytical Chemistry*, 35, 10, P.1464 – 1468 (1963). DOI:10.1021/ac60203a013.
6. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. Т.1, М.: Научный мир, 1999. 544 с.
7. Аскадский А.А., Матвеева Ю.И. Химическое строение и свойства полимеров. М.: Химия, 1983. 248 с.
8. Пат. США 4,981,488 (1991).
9. Sheng-Huei Hsiao, Wen-Tsuen Leu. Synthesis and properties of novel aromatic poly(ester–amide)s derived from 1,5-bis(3-aminobenzoyloxy)naphthalene and aromatic dicarboxylic acids // *Polym. Int*, 54, 2, 392–400 (2005). DOI: 10.1002/pi.1704.
10. Preston J. New High Temperature Polymers // *Journal of Polymer Science*, 4, 1, 529–539 (1966). DOI:10.1002/pol.1966.150040307.
11. Yi fan Wang, Jun Sun, Li xing Dai. The Synthesis and Solubility of a Wholly Aromatic Polyamide Containing para- and meta-Substituted Phenylene Rings // *Applied Mechanics and Materials*, 320, 5, 488–494 (2013).
12. Dierking I. Textures of Liquid Crystals, Wiley-VCH, Weinheim, 2003. P. 33–42.
13. Фенько Л.А., Бильдюкевич А.В., Солдатов В.С. Диаграммы фазового состояния системы поли-ε-капроамид-диметилацетамид-хлорид лития // *Высокомолекулярные соединения*, Серия А, 2004, том 46, №4, с 706–711.
14. Фенько Л.А., Бильдюкевич А.В., Солдатов В.С. Конформационные характеристики поликапроамида в дидетилацетамиде, содержащем хлорид лития // *Высокомолекулярные соединения*, 48, 6, 990-995 (2006).
15. Иовлева М.М., Прозорова Г.Е., Папков С.П. Конформационные характеристики поликапроамида в дидетилацетамиде, содержащем хлорид лития // *Высокомолекулярные соединения*, 20, 3, 672–677 (1978).
16. Shantilal L. Oswal and Ashesh K. Pandya. Synthesis and Characterization of Linear Aromatic Polyester-amides from Diacid Chlorides and Aminophenols // *Iranian Polymer Journal*, 13, 3, 205–212 (2004).

Амфифильные свойства 2-(акриламидо)додекансульфокислоты и ее водорастворимых сополимеров с алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатами

Amphiphilic properties of 2-(acrylamido)dodecanesulfonic acid and its water-soluble copolymers with alkoxyoligo(ethylene glycol)methacrylates

М.В. САВИНОВА, И.Р. АРИФУЛЛИН, О.А. КАЗАНЦЕВ,
М.Н. ЧУБЕНКО, Н.С. КАМОРИНА, Е.А. ТИМЧЕНКО

M.V. SAVINOVA, I.R. ARIFULLIN, O.A. KAZANTSEV,
M.N. CHUBENKO, N.S. KAMORINA, E.A. TIMCHENKO

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, г. Нижний Новгород, Россия
Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev, Nizhny Novgorod, Russia
mash91@mail.ru

Для амфифильного сульфосодержащего макромономера – 2-(акриламидо)додекансульфокислоты (AAC₁₂СК) – исследованы поверхностно-активные свойства (в водных растворах и водно-гексановых смесях), синтезированы сополимеры этого сурфомера с олиго(этиленгликоль)метакрилатами и определено влияние содержания сульфозвеньев в полученных молекулярных щетках на их термочувствительные свойства в водных и водно-солевых растворах.

Ключевые слова: 2-акриламидоалкансульфокислота, олиго(этиленгликоль)метакрилаты, амфифильные свойства, гидрофильно-липофильный баланс, водные растворы, фазовые переходы

The surface-active properties (in aqueous solutions and water-hexane mixtures) of the amphiphilic sulfo-containing macromonomer 2-(acrylamido)dodecanesulfonic acid (AAC₁₂SA) were studied; copolymers of this surfomer with oligo(ethylene glycol)methacrylates were synthesized. The effect of the content of sulfonic units in the obtained molecular brushes on their thermosensitive properties in water and water-salt solutions was determined.

Keywords: 2-acrylamidoalkanesulfonic acid, oligo(ethylene glycol)methacrylates, amphiphilic properties, hydrophilic-lipophilic balance, aqueous solutions, phase transitions

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-7-8-26-30

Введение

В последние десятилетия интенсивно исследуются водорастворимые сополимеры на основе метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов (МОЭГМ) и высших алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов (АОЭГМ) [1–4]. Интерес к указанным сополимерам связан с их термочувствительными свойствами и широкими возможностями варьирования их амфифильных свойств (путем регулирования архитектуры макромолекул, строения и соотношения гидрофильных и гидрофобных фрагментов в боковых цепочках) [4, 5]. В частности, сополимеры МОЭГМ и высших АОЭГМ, содержащих *n*-алкильные группы C₁₂ и выше, при определенных условиях образуют в водных растворах устойчивые мономолекулярные мицеллы «цветочного» типа [4, 6], предлагаемые в качестве наноконтейнеров для доставки лекарственных средств в организм человека [7]. Наиболее перспективным способом синтеза таких полимерных щеток является подход, известный как «прививка через» (радикальная (со)полимеризация амфифильных макромономеров), позволяющий получать молекулярные щетки с заданной, в том числе высокой, плотностью прививки боковых цепей [8–10]. Макромономеры МОЭГМ и АОЭГМ относятся к классу сурфомеров, т.е. мономеров, обладающих поверхностно-активными свойствами, что влияет на особенности их полимеризации. В работах [11, 12] показана связь амфифильных характеристик МОЭГМ и высших АОЭГМ и их способности к ассоциации в водных растворах, а также выявлена хорошая корреляция между температурами фазовых переходов (значениями низшей критической температуры растворения) их сополимеров в водных растворах и количественными амфифильными характеристиками исходных сурфомеров.

Введение в (со)полимеры АОЭГМ и МОЭГМ сульфокислотных групп может придать молекулярным щеткам дополнительные ин-

тересные свойства, например, pH-чувствительные [13]. Для этого может быть использована сополимеризация АОЭГМ и МОЭГМ с акриламидосульфокислотными производными. Наиболее известным из них является 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислота, водорастворимые сополимеры которой применяются в качестве флокулянтов [14], стабилизаторов дисперсных систем [15, 16], суперпластификаторов для бетонов [17], а также в процессах нефтедобычи [18–20]. В последние годы повысился интерес к более амфифильным мономерам такого типа – высшим акриламидоалкансульфокислотам, которые получают взаимодействием высших α -олефинов, акрилонитрила и серной кислоты или олеума [21–25]. Сообщается о синтезе гидрофобно-модифицированных сополимеров акриламида и натриевой соли 2-(акриламидо)тетрадекансульфокислоты [24], стимулчувствительных «умных» флокулянтов на основе акриламида и 2-(акриламидо)додекансульфоната натрия [21], их терполимеров с метилакрилатом, потенциально применимых в процессах нефтедобычи [26].

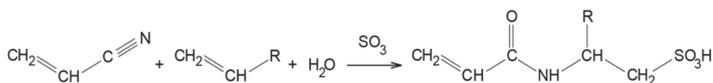
Высшие акриламидоалкансульфокислоты являются амфифильными соединениями, что должно влиять на свойства как самих мономеров, так и сополимеров, содержащих такие звенья. Целью данной работы является исследование амфифильных свойств одного из представителей высших акриламидных сульфокислот – 2-(акриламидо)додекансульфокислоты (AAC₁₂СК), а также определение влияния введения звеньев этого сурфомера на амфифильные свойства молекулярных щеток на основе (со)полимеров МОЭГМ и АОЭГМ.

Экспериментальная часть

В работе были использованы оксигетилированные метакрилаты общей формулы C_nE_mM, где *n* – число атомов углерода алкильного радикала спиртовой части молекулы, *m* – среднее число олигоэтиленгликолевых звеньев: МОЭГМ (C₁E₁₁M, *n* = 11) марки

Bisomer MPEG550MA фирмы Cognis (Германия) и высший АОЭГМ с алкильным фрагментом C12–C14 (C₁₂₋₁₄E₇M, *n* = 7), синтезированный из промышленных оксипропанов спиртов марки АЛМ-7 производства ООО «Завод синтанолов» (Россия) методом этерификации метакриловой кислоты по методике [12]. В качестве низкомолекулярного сульфосодержащего ПАВ был использован промышленный продукт – алкилбензолсульфокислота (АБСК, R_CH₄SO₃H, R=C₁₂H₂₅) марки А производства ООО «КИНЕФ» ПО НПЗ «Киришинефтеоргсинтез», а также ее натриевая соль (АБСК-Na).

Смесь акриламидоалкансульфокислот общего строения CH₂=CHCONHCH(R)CH₂SO₃H, где R=C₁₀H₂₁-C₁₂H₂₅, была синтезирована взаимодействием акрилонитрила с высшими α-олефинами фракции C12–C14 (70:30) и олеумом (реакция представлена на рис. 1) по методике [27]. С учетом преобладания в замещенной амидной группе алкильной группы C12, для упрощения смесь мономерных кислот названа 2-(акриламидо)додекансульфокислота и обозначена AAC₁₂СК. Полученная смесь мономерных сульфокислот представляет собой кристаллический порошок белого цвета, хорошо растворимый в воде, ДМФА, ДМСО, и нерастворимый в ацетонитриле, толуоле, гексане, 1,4-диоксане.



где R = C₁₀H₂₁-C₁₂H₂₅

Рис. 1. Реакция синтеза AAC₁₂СК взаимодействием высших α-олефинов фракции C12–C14 (70:30) с акрилонитрилом и олеумом.

Для анализа синтезированного продукта были использованы ¹H ЯМР- и ИК-спектроскопия, соответствующие спектры представлены на рисунках 2 и 3. На ¹H-ЯМР спектре в D₂O наблюдаются следующие сигналы: H₂C= (6,1–5,96 м.д. – сигнал а), =CH– (5,58–5,55 м.д. – сигнал б), протон при третичном атоме углерода (4,15 м.д. – сигнал г), –CH₂–S– (2,95–2,84 м.д. – сигнал д), –CH–CH₂–CH₂– (1,52 м.д. – сигнал е), метиленовые протоны алкильной группы – сигнал ж (1,08–1,02 м.д.), –CH₂–CH₂–CH₃ (1,37 м.д. – сигнал з) и –CH₃ (0,63–0,60 м.д. – сигнал и). На ИК-спектре AAC₁₂СК идентифицированы следующие характерные сигналы: 3100–3500, 2854–2952 (О–Н, N–Н), 2900–2880 (C_{трет}), 1667 (C=O), 1617 (C=C), 1560 (N–H), 1380 (C_{трет}), 1104, 1004 (–SO₃H), 720 (–(CH₂)_n) см⁻¹. Таким образом, данные ИК и ¹H-ЯМР спектров подтверждают структуру полученного продукта.

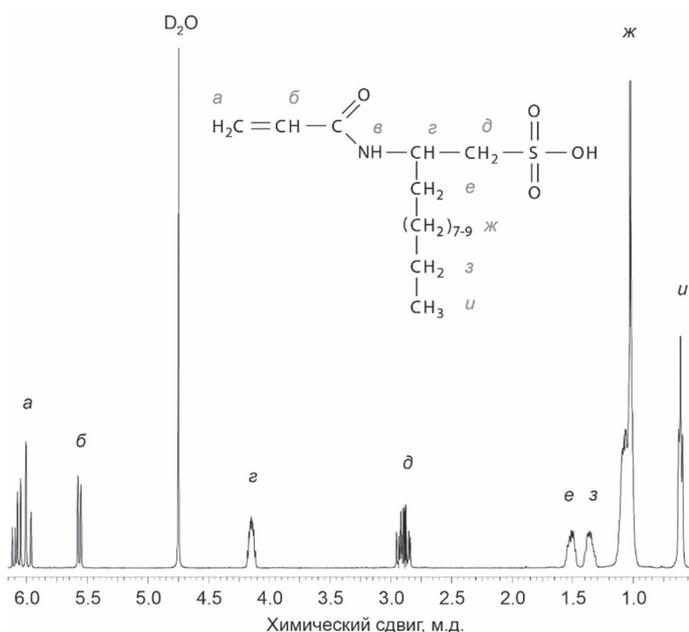


Рис. 2. ¹H ЯМР-спектр AAC₁₂СК в D₂O.

Все исследуемые молекулярные щетки, за исключением C₁E₁₁M-AAC₁₂СК (50:50), были получены методом фотоиндуцированной контролируемой радикальной полимеризации (КРПИ) по механизму обратимого присоединения-фрагментации (RAFT-полимеризация). Синтез проводился под действием синего

светодиодного света с использованием 4-циано-4-(додецилсульфанилтиокарбонил)сульфанилпентановой кислоты (ЦДК) в качестве агента обратной передачи цепи в смеси 1,4-диоксан-вода (95:5 масс.%) в течение 2 ч. Общая концентрация мономеров составила 50 масс.%, молярное соотношение [M]₀:[ЦДК]₀ = 200:1. Источником света служили светодиоды 5050 SMD (60 светодиодов на метр, максимальная мощность 14,4 Вт/м при 12 В) синего цвета (λ_{max} = 470 нм).

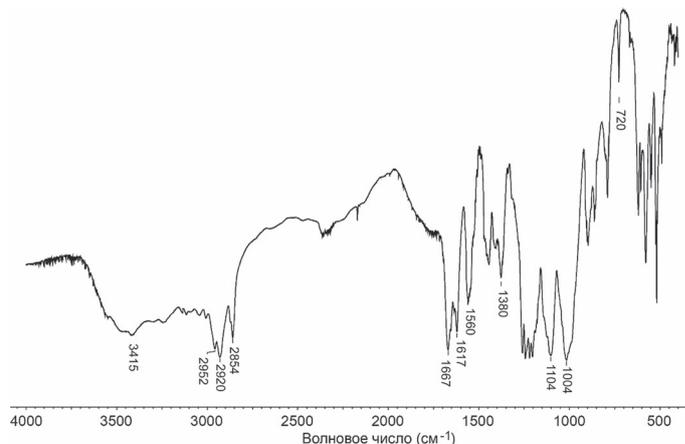


Рис. 3. ИК-спектр AAC₁₂СК.

Синтез сополимера C₁E₁₁M-AAC₁₂СК (50:50) осуществлялся методом неконтролируемой (НРП) сополимеризации в воде в присутствии 0,5 мол.% персульфата калия в качестве инициатора и 0,8 масс.% триглицеролевой кислоты в качестве регулятора молекулярной массы при температуре 60°C и начальной концентрации мономеров 35 масс.% в течение 4 ч.

Схема реакции синтеза полимерных молекулярных щеток на основе МОЭГМ, АОЭГМ и сульфосодержащего мономера в общем виде представлена на рис. 4. Конверсия сомономеров составила 53–85%, очистка полученных сополимеров от непрореагировавших мономеров осуществлялась с помощью диализа против воды.

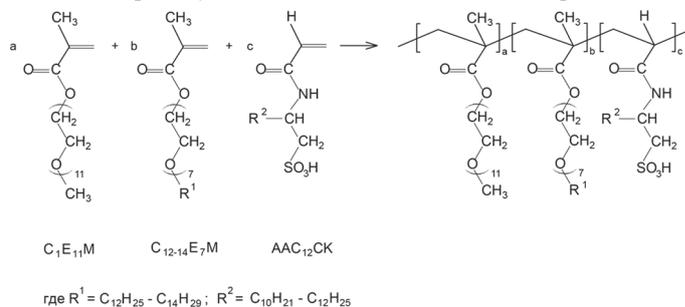


Рис. 4. Реакция синтеза сополимеров C₁E₁₁M-C₁₂₋₁₄E₇M-AAC₁₂СК.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определялись методом гель-проникающей хроматографии с использованием прибора «Хромос ЖК-301», оснащенного рефрактометрическим детектором и колонками Phenogel фирмы Phenomenex (элюент – тетрагидрофуран), для калибровки использовались полистирольные стандарты.

Поверхностное натяжение водных растворов исследованных сурфомеров определялось стагмометрическим методом [28]. Измерения межфазного натяжения сурфомеров и их сополимеров на границе раздела гексан–вода проводились согласно [29]. Значения температуры фазового перехода (ТФП) молекулярных щеток, а именно нижней критической температуры растворения, определялись по положению максимума первой производной S-образной зависимости оптического пропускания водных растворов полимеров от температуры. Оптическое светопропускание измеряли с использованием фотоколориметра КФК-2 на длине волны 670 нм при скорости нагревания растворов 1–2°C/мин. Измерения осуществлялись в воде и 0,1 М NaCl при концентрации полимеров 1 масс.%.

Обсуждение результатов

Для оценки амфифильных свойств AAC₁₂СК были получены изотермы поверхностного натяжения водных растворов этого

мономера и изотермы межфазного натяжения на границе вода–гексан в его присутствии (рис. 5). Стоит отметить, что в отделенной гексановой фазе ААС₁₂СК практически не был обнаружен, что говорит о его низкой растворимости в данном растворителе.

Для сравнения в аналогичных условиях были получены данные для широко применяемого сульфосодержащего промышленного ПАВ – АБСК, также имеющего длину алкильного радикала С₁₂. Показано, что ААС₁₂СК проявляет довольно высокую поверхностную активность, однако она менее выражена по сравнению с АБСК. Так, введение АБСК снижает поверхностное натяжение водного раствора с 72 до 33 мН/м, в то время как в присутствии ААС₁₂СК данный показатель снижается до 43 мН/м (рис. 5а). Причем стоит отметить более резкий характер изотермы поверхностного натяжения водного раствора классического ПАВ, что говорит о меньшем значении ККМ по сравнению с сурфомером ААС₁₂СК – около 1,2 и 6,1 ммоль/л соответственно.

Сравнительный анализ данных по поверхностному натяжению, полученных для ААС₁₂СК, и результатов, ранее найденных для других сурфомеров (метоксилиго(этиленгликоль)метакрилатов) [11], показал, что синтезированный сульфосодержащий мономер обладает более сильными поверхностно-активными свойствами по сравнению с С₁Е₁₁М по степени снижения поверхностного натяжения. Аналогичная зависимость наблюдается для межфазного натяжения исследованных сульфосодержащих и оксиэтилированных ПАВ в системе вода–гексан (рис. 5б).

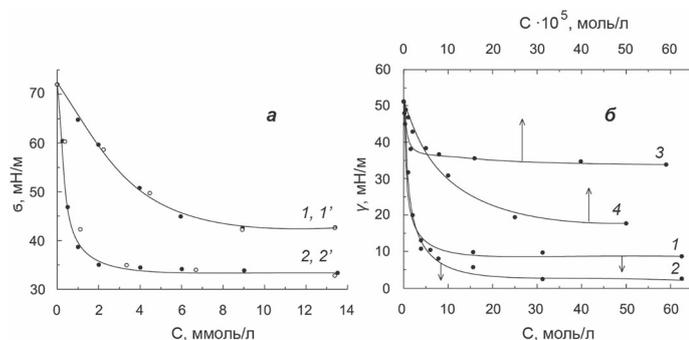


Рис. 5. Зависимости поверхностного натяжения водных растворов (а) и межфазного натяжения на границе вода–гексан (б) от концентрации исследуемых сульфокислот и олиго(этиленгликоль)метакрилатов в водной (1–3, 5, 6) или гексановой (4) фазах. 1 – ААС₁₂СК, 1' – ААС₁₂СК-Na, 2 – АБСК, 2' – АБСК-Na (R=C₁₂H₂₅), 3 – С₁Е₁₁М, 4 – С₁₂₋₁₄Е₇М. Температура 25°С.

На основе рассмотренных олиго(этиленгликоль)- и сульфосодержащих сурфомеров были получены амфифильные молекулярные полимерные щетки, состав которых приведен в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики и свойства синтезированных полимеров.

№	Содержание звеньев, мол. %			Метод синтеза	M _n	ТФП _в ¹	ТФП _{с.р.} ²
	С ₁ Е ₁₁ М	С ₁₂₋₁₄ Е ₇ М	ААС ₁₂ СК				
1	100	0	0	КРП	3000	>90	>90
2	50	0	50	НРП	-	>90	не раств.
3	30	70	0	КРП	28000	36,9	32,6
4	28	67	5	КРП	33000	>90	34,5
5	27	63	10	КРП	29000	>90	35,9

¹ ТФП_в – ТФП в водном растворе.

² ТФП_{с.р.} – ТФП в солевом растворе.

Фактически синтезированные в данной работе сополимеры можно рассматривать как полимерные ПАВ или «полимыла», поскольку исходные олиго(этиленгликоль)метакрилаты и 2-(акриламидо)додекансульфокислота являются амфифильными мономерами и проявляют поверхностно-активные свойства. На рис. 6 для сополимеров №2 и 5 (табл. 1) приведены примеры изотерм межфазного натяжения в системе вода–гексан. Для построения зависимости в полулогарифмических координатах (рис. 6б) за «нулевую» точку принимался логарифм концентрации 10⁻⁹ масс.%. На данном рисунке наблюдается явный перегиб, характерный для поверхностно-активных веществ. Причем для обоих сульфосодержащих сополимеров кривые совпадают, независимо от ко-

личества кислотных групп и наличия звеньев гидрофобного сомономера (АОЭГМ).

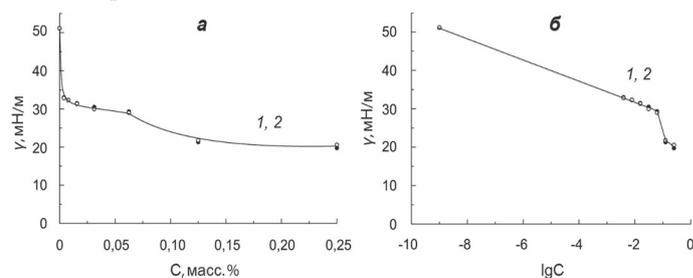


Рис. 6. Изотермы межфазного натяжения на границе вода–гексан в зависимости от массовой концентрации водных растворов полимеров №2 (1) и №5 (2) в водной фазе (а) или от ее логарифма (б). Температура 25°С. Номера полимеров соответствуют табл. 1.

Как было отмечено выше, одной из характеристик амфифильности полимеров оксиэтилированных метакрилатов является их способность проявлять термочувствительные свойства в водных растворах. Установлено, что гомополимер С₁Е₁₁М не обладает термочувствительностью и является водорастворимым вплоть до температуры кипения растворителя (воды), что объясняется высокой гидрофильностью полимера благодаря наличию длинных оксиэтильных фрагментов боковых цепей. Поэтому для придания таким молекулярным щеткам термочувствительных свойств необходимо введение в состав макромолекул звеньев с гидрофобными алкильными радикалами – ААС₁₂СК или С₁₂₋₁₄Е₇М.

Однако эксперименты показали, что полученный при сополимеризации С₁Е₁₁М с эквимольным количеством ААС₁₂СК полимер также полностью растворим в воде (табл. 1, №2). Вероятной причиной этого является наличие сильной гидрофильной сульфокислотной группы, которая «компенсирует» эффект гидрофобного алкильного радикала в звеньях акриламидного сурфомера.

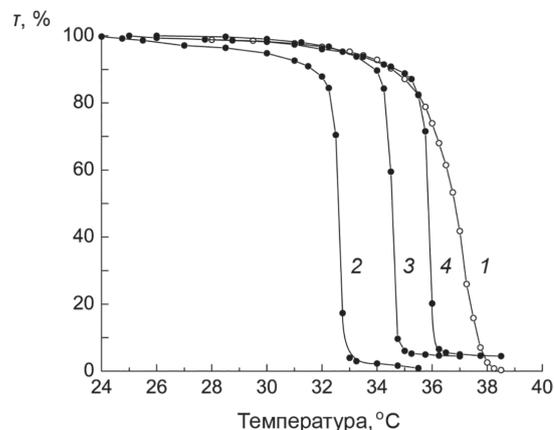


Рис. 7. Кривые светопропускания 1%-ных растворов сополимеров в воде (1) или 0,1 М NaCl (2–4): 1, 2 – С₁Е₁₁М-С₁₂₋₁₄Е₇М (30:70), 3 – С₁Е₁₁М-С₁₂₋₁₄Е₇М-ААС₁₂СК (28:67:5), 4 – С₁Е₁₁М-С₁₂₋₁₄Е₇М-ААС₁₂СК (27:63:10).

В то же время сополимеризация С₁Е₁₁М с высшим АОЭГМ, содержащим длинные гидрофобные n-алкильные концевые группы (С₁₂₋₁₄Е₇М), приводит к смещению гидрофильно-липофильного баланса полимерных макромолекул и получению термочувствительного полимера, который при нагреве подвергается обратимым фазовым переходам, переходя из растворимого состояния в нерастворимое. Для характеристики термочувствительных свойств полимеров в водных растворах была определена температура фазового перехода (ТФП) или нижняя критическая температура растворения, которая для 1%-ного водного раствора сополимера С₁Е₁₁М-С₁₂₋₁₄Е₇М (30:70) составила 36,9°С (таблица 1, №3). Полученная кривая светопропускания представлена на рис. 7. Следует отметить довольно широкий температурный интервал фазового перехода, который, вероятно, связан с градиентным строением полимера. Указанный амфифильный неионогенный сополимер был выбран в качестве базового для дальнейшей оценки влияния введения звеньев 2-(акриламидо)

додекансульфокислоты на термочувствительность сополимеров олиго(этиленгликоль)метакрилатов.

Ожидаемым эффектом от введения небольшого количества сульфокислотных звеньев в состав полимерных щеток (при неизменном соотношении звеньев $C_{11}E_{11}M$ и $C_{12-14}E_7M$) должно было стать некоторое повышение ТФП в результате увеличения гидрофильности сополимера. Однако для 1%-ных водных растворов терполимеров №4 и 5 (табл. 1), которые по сравнению с базовым полимером №3 содержат 5 и 10 мол.% звеньев ААС₁₂СК, не удалось измерить температуру фазового перехода, поскольку введение сульфогрупп привело к потере термочувствительных свойств в интервале температур 20–90°C.

Для подавления электростатических взаимодействий сульфокислотных звеньев были приготовлены водные растворы полимеров №4 и 5 (в сравнении с базовым полимером) с добавлением сильного электролита (0,1 М NaCl). При этом в водно-солевых растворах сульфосодержащих полимерных щеток были найдены резкие термочувствительные переходы при температурах выше, чем у полимера №3, не имеющего кислотных групп (рис. 7). Численные данные по температурам фазовых переходов для указанных полимеров даны в табл. 1. Следует отметить, что найденные значения ТФП для сополимеров в водно-солевых растворах хорошо коррелируются с долей звеньев сульфокислоты – с увеличением содержания количества ААС₁₂СК критическая температура растворения закономерно повышается (табл. 1), что свидетельствует о влиянии сульфогрупп на гидрофильно-гидрофобный баланс синтезированных сополимеров и смещение его в сторону гидрофильности.

Таким образом, показан амфифильный характер ионогенного сурфомера – 2-(акриламидо)додекансульфокислоты; исследованы ее поверхностная и межфазная активность в сравнении с классическим сульфосодержащим ПАВ (АБСК) и оксипропилированными сурфомерами. Установлено, что введение в состав термочувствительного базового неионогенного сополимера на основе олиго(этиленгликоль)метакрилатов звеньев сульфосодержащих акриламидов в количестве 5–10 мол.% приводит к потере их термочувствительных свойств в водных растворах вплоть до температуры 90°C. Однако в растворе сильного электролита (0,1 М NaCl) для данных сополимеров наблюдаются резкие фазовые переходы, температура которых хорошо коррелируется с долей звеньев сульфокислоты.

Исследования сульфосодержащих макромономеров и полимерных щеток проведены при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках выполнения проекта № 21-73-00271; исследования неионогенных молекулярных щеток получили финансовую поддержку в форме стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (СП-954.2021.4).

Литература

- Badi, N. Non-linear PEG-based thermoresponsive polymer systems / N. Badi // *Prog. Polym. Sci.* – 2017. – Vol. 66. – P. 54–79.
- Liu, M. Conformation-function relationships for the comb-shaped polymer pOEGMA / M. Liu, J.C. Leroux, M.A. Gauthier // *Prog. Polym. Sci.* – 2015. – Vol. 48. – P. 111–121.
- Orekhov, D.V. Molecular brushes based on copolymers of alkoxy oligo(ethylene glycol) methacrylates and dodecyl(meth) acrylate: features of synthesis by conventional free radical polymerization / D.V. Orekhov, D.M. Kamorin, A.S. Simagin // *Polymer Bulletin.* – 2021. – Vol. 78. – P. 5833–5850.
- Sivokhin, A.P. Amphiphilic thermoresponsive copolymer bottlebrushes: synthesis, characterization, and study of their self-assembly into flower-like micelles / A.P. Sivokhin, D.V. Orekhov, O.A. Kazantsev et al. // *Polymer Journal.* – 2021. – Vol. 53. – P. 655–665.
- Lutz, J.-F. Thermo-Switchable Materials Prepared Using the OEGMA-Platform / J.-F. Lutz // *Adv. Mater.* – 2011. – Vol. 23, N19. – P. 2237–2243.
- Matsumoto, M. Self-assembly of amphiphilic block pendant polymers as microphase separation materials and folded flower micelles / M. Matsumoto, M. Takenaka, M. Sawamoto, T. Terashima // *Polym. Chem.* – 2019. – Vol. 10. – P. 4954–4961.
- Sun, L. Synthesis of polymeric micelles with dual-functional sheddable PEG stealth for enhanced tumor-targeted drug delivery / L. Sun, H. Wei, X.S. Zhang et al. // *Polym. Chem.* – 2020. – Vol. 11. – P. 4469–4476.
- Cho, H.Y. Synthesis of Poly(OEOMA) Using Macromonomers via “Grafting-Through” ATRP / H.Y. Cho, P. Krys, K. Szczesniak et al. // *Macromolecules.* – 2015. – Vol. 48, N18. – P. 6385–6395.
- Ильгач, Д.М. Использование методов контролируемой радикальной полимеризации для синтеза полимерных щеток / Д.М. Ильгач, Т.К. Мелешко, А.В. Якиманский // *Высокомолекулярные соединения. Серия С.* – 2015. – Т. 57, №1. – С. 6–24.
- Pelras, T. Synthesis and applications of compartmentalised molecular polymer brushes / T. Pelras, C.S. Mahon, M. Mullner // *Angewandte Chemie International Edition.* – 2018. – Vol. 57, N 24. – P. 6982–6994.
- Orekhov, D.V. Assembly of oligo(ethylene glycol)- and amine-containing methacrylic esters in water and water-hexane mixtures / D.V. Orekhov, D.M. Kamorin, M. Rumyantsev et al. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2015. – Vol. 481. – P. 20–30.
- Орехов, Д.В. Амфифильные свойства алкоксиолигоэтиленгликольметакрилатов и сополимеров на их основе / Д.В. Орехов, К.В. Ширшин, М.В. Савинова и др. // *Пластические массы.* – 2019. – №7-8. – С. 38–41.
- Goh, E. Cross-Linked Poly(methacrylic acid-co-poly(ethylene oxide) methyl ether methacrylate) Microspheres and Microgels Prepared by Precipitation Polymerization: A Morphology Study / E. Goh, H. Stöver // *Macromolecules.* – 2002. – Vol. 35, N 27. – P. 9983–9989.
- Куренков В.Ф. Полиакриламидные флокулянты // *Соровский образовательный журнал.* – 1997. – №7. – С. 55–63.
- Куренков, А.В. Седиментация суспензии каолина сополимерами 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с акрилатом натрия / А.В. Куренков, В.Ф. Куренков, Ф.И. Лобанов // *Журнал прикладной химии.* – 2009. – Т. 82, №11. – С. 1894–1898.
- Bouhamed, H. Alumina interaction with AMPS–MPEG copolymers produced by RAFT polymerization: Stability and rheological behavior / H. Bouhamed, S. Boufi, A. Magnin // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2009. – Vol. 333, N1. – P. 209–220.
- Erzengin, S. G. Applications of sulfonate-carboxylate copolymers in cement / S.G. Erzengin, A. Bodur, S.P. Ozkorucuklu et al. // *Advances in Cement Research.* – 2016. – Vol. 28, N 10. – P. 630–642.
- Xue, J. The Development and Application of the Acrylamide Kind Polymers for Tertiary Oil Recovery in China / J. Xue, D. Guo, Q. Hou // *International Journal of Petroleum Technology.* – 2018. – Vol. 5. – P. 19–29.
- Якимцова, Л.Б. Термическая устойчивость сополимеров метакриламида и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия / Л.Б. Якимцова, П.А. Никишев, А.П. Бочко // *Полимерные материалы и технологии.* – 2020. – Т. 6, №3. – С. 60–65.
- Chen, L. Experimental study of calcium-enhancing terpolymer hydrogel for improved oil recovery in ultradeep carbonate reservoir / L. Chen, X. Zhu, M. Fu et al. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2019. – Vol. 570. – P. 251–259.
- Cai, S. Molecular interaction of poly (acrylamide-co-2-acrylamido-dodecyl sulfonate) with dual responsiveness and application in oily emulsion wastewater / S. Cai, Y. Wang, X. He // *Journal of Applied Polymer Science.* – 2021. – Vol. 139, N 4. – P. 51528.
- Sun, J. Synthesis and evaluation of a novel hydrophobically associating polymer based on acrylamide for enhanced oil recovery / J. Sun, W. Du, X. Pu et al. // *Chemical Papers.* – 2015. – Vol. 69, N12. – P. 1598–1607.
- Wu, X. Self-assembly of a series of random copolymers bearing amphiphilic side chains / X. Wu, Y. Qiao, H. Yang, J. Wang // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2010. – Vol. 349, N2. – P. 560–564.

24. Gao, B. Microstructure and association property of hydrophobically modified polyacrylamide of a new family / B. Gao, L. Jiang, K. Liu // *European Polymer Journal*. – 2007. – Vol. 43. – P. 4530–4540.
 25. NaAMC₁₄S on copolymerization process / Y. Yu, Z. Wang, B. Gao, R. Wang // *Acta Phys.-Chim. Sin.* – 2006. – Vol. 22, N4. – P. 496–501.
 26. Chen M., Synthesis and Evaluation of a Low Molecular Weight Amphiphilic Polymer for Enhanced Oil Recovery / M. Chen, H. Deng, X. Geng // *J. Surfact. Deterg.* – 2021. – Vol. 24, N6. – P. 991–1002.
 27. Ye, Z. An Efficient Synthesis of Long-Chain Alkyl Sulphonated Acrylamides / Z. Ye, Z. Wang, H. Chen, Y. Zou // *Asian Journal of Chemistry*. – 2013. – Vol. 25, N6. – P. 3521–3522.
 28. Чичканов, С.В. Оценка критической концентрации мицеллообразования ионогенных и неионогенных ПАВ по данным модифицированного метода сталагмометрии // С.В. Чичканов, В.Е. Проскурина, В.А. Мягченков // *Химия и компьютерное моделирование. Бултеровские сообщения*. – 2002. – Т. 2, №9. – С. 33–36.
 29. ГОСТ 50097-92. Вещества поверхностно-активные. Определение межфазного натяжения. Метод объема капли.
-
-

Контролируемый синтез и свойства растворов сополимеров метакриловых эфиров и аммоний-содержащего метакриламида

Controlled synthesis and solution properties of copolymers of methacrylic esters and ammonium-containing methacrylamide

A.C. СИМАГИН, O.A. КАЗАНЦЕВ, Д.М. КАМОРИН, Н.С. КАМОРИНА, В.Д. КАВТРОВА

A.S. SIMAGIN, O.A. KAZANTSEV, D.M. KAMORIN, N.S. KAMORINA, V.D. KAVTROVA

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, г. Нижний Новгород, Россия
Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev, Nizhny Novgorod, Russia
alexandr sim11@gmail.com

Методом радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи по механизму «присоединение-фрагментация» с высокими выходами и в контролируемом режиме получены сополимеры на основе олиго(этиленгликоль)метакрилата, додецилметакрилата и катионного мономера N-метакрилоиламинопропил-N,N-диметил-N-пропиламмоний бромида. Показано влияние состава полученных полимеров на растворимость в воде и органических растворителях, распределение в системе вода-октанол и межфазное натяжение на границе «вода-масло». Обнаружено наличие термочувствительных свойств для полимеров в воде, а также исследована их агрегация в водных средах.

Ключевые слова: олиго(этиленгликоль)метакрилат, алкилметакрилат, диалкиламиноалкилметакриламид, радикальная полимеризация, амфифильные полимеры, термочувствительные полимеры, полимерные мицеллы

Copolymers based on oligo(ethylene glycol) methacrylate, dodecyl methacrylate, and the cationic monomer N-methacryloylaminopropyl-N,N-dimethyl-N-propylammonium bromide have been obtained by reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization in high yields and in a controlled mode. The influence of the composition of the obtained polymers on the solubility in water and organic solvents, distribution in the water-octanol system, and interfacial tension at the water-oil interface is shown. The presence of thermoresponsive properties for polymers in water was found, and their aggregation in aqueous media was also studied.

Keywords: oligo(ethylene glycol) methacrylate, alkyl methacrylate, dialkylaminoalkyl methacrylamide, radical polymerization, amphiphilic polymers, thermosensitive polymers, polymer micelles

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-7-8-31-36

Введение

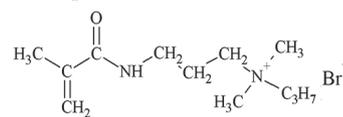
Важным направлением научного поиска является разработка методов адресной доставки и контролируемого выделения в организме гидрофобных, плохо растворимых в водных средах лекарственных веществ с помощью полимерных носителей [1, 2]. Для контролируемой доставки различных лекарств к больным органам предложены и интенсивно исследуются самые различные типы полимеров – наногели, нанокапсулы, мицеллы, дендримеры и др. [3] Одним из наиболее перспективных вариантов считается использование в роли наноконтейнеров мицелл амфифильных полимеров, в гидрофобном ядре которых удерживаются плохо растворимые в воде лекарственные вещества, высвобождаемые затем за счет диффузии или разрушения мицелл под внешним воздействием [4]. Существуют широкие возможности регулирования состава и свойств используемых для этой цели полимеров, что потенциально дает возможность разработать полимерные наноконтейнеры с заданными свойствами для доставки конкретного лекарственного вещества с учетом его структуры и свойств [5].

Введение катионных аммониевых звеньев в амфифильные стимулчувствительные полимеры способно усилить удерживание ряда лекарственных веществ полимерным средством доставки. Важным является также проявление аммонийсодержащими полимерами сильных антибактериальных свойств [6, 7]. Сообщается и об успешном использовании таких высокомолекулярных соединений в качестве средств доставки лекарственных веществ и генетического материала в клетки [8–11]. К примеру, благодаря высокой антимикробной активности [12] катионные молекулярные щетки на основе 3-диметиламиноэтилметакрилата предложены для получения экологически безвредных наноантибиотиков [6].

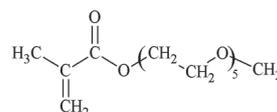
В связи с этим важной задачей является получение полимеров, обладающих требуемой для доставки лекарственных веществ

склонностью к агрегации и образованию мицеллярных структур по типу «ядро-оболочка», содержащих во внешней части гидрофильные биосовместимые фрагменты, гидрофобную внутреннюю область, а также катионные звенья, придающие средству доставки собственную биологическую активность и наделяющие его дополнительным механизмом удерживания лекарственных веществ в мицелле.

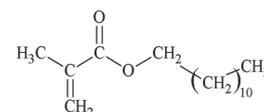
В качестве мономеров для получения аммонийсодержащих полимерных средств доставки лекарственных веществ в данной работе предложены N-метакрилоиламинопропил-N,N-диметил-N-пропиламмоний бромид (МАППБ), макромономер метокси-олиго(этиленгликоль)метакрилат (МОЭГМ) со средним числом этиленгликольных звеньев в заместителе – пять, а также додецилметакрилат (ДДМ) (рис. 1).



N-метакрилоиламинопропил-N,N-диметил-N-пропиламмоний бромид (МАППБ)



Метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилат (МОЭГМ)



Додецилметакрилат (ДДМ)

Рис. 1. Структура мономеров.

Катионный мономер МАППБ может быть получен на основе N-[3-(диметиламино)пропил]метакриламида (ДМАПМА), широко используемого для получения термо- и pH-чувствительных полимеров, в том числе для доставки лекарств и генетического материала [13, 14]. Аминосодержащий ДМАПМА активен в ради-

кальной сополимеризации с метакриловыми эфирами [15], имеет достаточную гидролитическую стабильность [16], выпускается промышленностью, а также способен превращаться в четвертичное аммониевое соединение (ЧАС) путем алкилирования третичной аминной группы алкилгалогенидами. Ранее были получены сополимеры алкил- и олигоэтиленгликоль-содержащих метакриловых эфиров и ДМАПМА с термо- и pH-чувствительными свойствами и критической концентрацией мицеллообразования (ККМ) в области нескольких мг/л [15].

Использование в качестве сомономера МОЭГМ обусловлено тем, что полиэтиленгликолевые заместители в звене данного мономера формируют гидрофильные оболочки в составе мицеллярных наноконтейнеров для доставки лекарственных веществ, обеспечивая средствам доставки хорошую биосовместимость и биоразлагаемость [17]. Амфифильные (со)полимеры МОЭГМ, помимо биосовместимости, имеют низкую токсичность, подвержены биодеструкции, а термочувствительные свойства сополимеров МОЭГМ могут дополнительно повысить эффективность действия таких полимеров при доставке лекарственных веществ в организме, в связи с чем многие исследователи отдают предпочтение таким макромономерам [18].

Сополимеры МОЭГМ с высшими алкилметакрилатами со случайным распределением гидрофобных звеньев вдоль макромолекулярной цепи способны образовывать в водных растворах мицеллярные структуры с гидрофобным ядром, содержащим алкильные фрагменты, и гидрофильной полиэтиленгликолевой оболочкой [19–21]. Такие сополимеры имеют очень низкие ККМ, а также способны эффективно сольбилизовать гидрофобные соединения в водных средах. Поэтому для придания полимерам требуемых гидрофильно-гидрофобных свойств в качестве гидрофобного мономера был выбран ДДМ.

Для синтеза сополимеров на основе олиго(этиленгликоль)метакрилатов применяются как метод традиционной свободнорадикальной полимеризации [15], так и методы контролируемого синтеза [22, 23]. Однако на эффективность использования полимеров в качестве средств доставки существенное влияние оказывает молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение, а также композиционная неоднородность мономерного состава сополимеров. Предпочтительным является получение полимеров с узким молекулярно-массовым распределением и высокой однородностью состава, что обеспечивают методы контролируемой полимеризации. Одним из наиболее часто используемых методов для контролируемого синтеза полимеров на основе (мет)акриловых эфиров и амидов является радикальная полимеризация с обратной передачей цепи по механизму «присоединение-фрагментация» (ОПЦ-полимеризация) [24]. Задачей исследования стало установление условий ОПЦ-полимеризации предложенных мономеров, обеспечивающих протекание процесса в контролируемом режиме при использовании в качестве ОПЦ-агента 4-циано-4-(додецилсульфанилтиокарбонил)сульфанил пентановой кислоты. Структурная формула тройного сополимера, получаемого в ходе ОПЦ-полимеризации с указанным агентом передачи цепи, представлена на рис. 2.

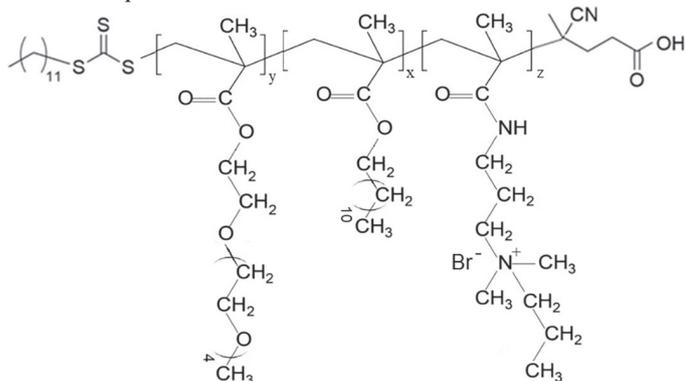


Рис. 2. Структура терполимеров.

Материалы и методы исследования

Катионный метакриловый мономер МАППБ был получен в реакторе с мешалкой путем алкилирования ДМАПМА (99,0% масс.,

Sigma Aldrich) бромистым пропилом (х.ч.) в диметилформамиде (ДМФА, ч.д.а.) при 60°C в течение 5 часов. Определенная методом газовой хроматографии конверсия ДМАПМА составила 85,2%. Продукт высаждали в этилацетате. Структура МАППБ подтверждена ¹H ЯМР спектроскопией. Характерные сигналы ¹H ЯМР-спектра ДМАПМА, кватернизированного бромистым пропилом (растворитель CDCl₃), δ м.д.: т. 7,86, J = 8 (1 H, =NH), м. 5,28–5,31 (2H, =CH₂ винильной группы), м. 3,61–3,69 (2 H, -NH-CH₂-CH₂-), м. 3,30–3,45 (4 H, -(CH₂)₂-N-(CH₃)₂), с. 3,23 (6 H, -(CH₂)₂-N-(CH₃)₂), м. 2,05–2,15 (2 H, -NH-CH₂-CH₂-), м. 1,90–1,95 (3 H, CH₂=C-CH₃), м. 1,68–1,80 (2 H, -CH₂-CH₃), т. 0,96, J = 8 (3 H, -CH₂-CH₃).

В работе использован коммерческий макромономер МОЭГМ со средним числом этиленгликольных звеньев в заместителе, равным пяти (средняя M_n 300, Sigma Aldrich). Перед использованием из макромономера удаляли ингибиторы полимеризации пропуская через активированный оксид алюминия. Додецилметакрилат был получен этерификацией метакриловой кислоты лауриновым спиртом (1:1,02 мольн.) в круглодонном реакторе с обратным холодильником и ловушкой Дина–Старка (для удаления уходящей в составе азеотропа с растворителем воды) при температуре 120–125°C в толуоле (40% масс. растворителя) в присутствии п-толуолсульфокислоты (2,0% масс.) в качестве катализатора, а также ингибитора радикальной полимеризации (гидрохинон, 0,1% масс.). После удаления толуола продукт выделяли вакуумной перегонкой (T_{кип} = 120°C при 400 Па).

Используемая в качестве ОПЦ-агента 4-циано-4-(додецилсульфанилтиокарбонил)сульфанил пентановая кислота была синтезирована по методике [25]. На первой стадии в смеси органических растворителей взаимодействием третбутоксид калия, лаурилмеркаптана, йода и сероуглерода получали бис(додецилсульфанилтиокарбонил)дисульфид. На второй стадии путем взаимодействия полученного полупродукта с 4,4'-азобис(4-цианпентановой кислотой) получали целевое соединение. Продукт перекристаллизовывали из гептана, промывали дистиллированной водой и сушили под вакуумом. Согласно жидкостной хроматографии с использованием стандарта, чистота ОПЦ-агента составила 96,5% масс.

Получение гомополимера МОЭГМ и сополимера МОЭГМ и МАППБ проводили в реакторе с обратным холодильником, мешалкой и продувкой смеси азотом в ДМФА при температуре 70°C при суммарной концентрации мономеров 30% масс. В качестве инициатора использовался 2,2'-азобисизобутиронитрил. ОПЦ-полимеризацию для получения терполимеров МОЭГМ-ЛМА-МАППБ проводили в тех же условиях в присутствии 4-циано-4-(додецилсульфанилтиокарбонил)сульфанил пентановой кислоты в качестве передатчика цепи. После синтеза реакционные смеси диализовали против воды или этанола. Полимер высаждали в холодный гексан из раствора в толуоле.

В ходе полимеризации хроматографически определяли текущие концентрации мономеров и по их расходу вычисляли конверсии. Содержание метакриловых эфиров в реакционных смесях устанавливали методом газовой хроматографии на приборе «Хромос ГХ-1000» (Россия, г. Дзержинск) с использованием капиллярной колонки VB-1 (0,32 мм × 30 м). Спектры ¹H ЯМР получены при 25°C в дейтерированном хлороформе на спектрометре AgilentDD2 400 при резонансной частоте 400 МГц.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом эксклюзионной хроматографии с использованием прибора «Хромос ЖК-301» (Россия, г. Дзержинск) с рефрактометрическим детектором Waters 410. Молекулярные массы гомополимера МОЭГМ и сополимера МОЭГМ-МАППБ определяли с использованием эксклюзионной колонки PolySep Linear (Phenomenex, США) с использованием воды в качестве мобильной фазы и полиэтиленгликольных стандартов. Молекулярно-массовые характеристики терполимеров получены с использованием двух эксклюзионных колонок Phenogel 10⁴ Å и 10³ Å (Phenomenex, США). Использованы полистирольные стандарты; элюент – тетрагидрофуран.

Для оценки растворимости полимеров при 25°C в воде и органических растворителях использовали концентрацию полимеров 1% масс. [26]. Распределение полимеров в системе «вода–масло» оце-

нивали при температуре 25°C. Полимеры в количестве 0,5% масс. растворяли в воде, затем добавляли без перемешивания равный объем органической фазы – *n*-октанола. Содержание полимеров в воде и октаноле определяли методом эксклюзионной хроматографии.

Межфазное натяжение для полимеров на границе раздела водной фазы и толуола определяли сталагмометрическим методом [27] при 25°C и различных концентрациях полимеров. Измерение межфазного натяжения проводилось с использованием капилляра из нержавеющей стали диаметром 0,7 мм.

Температуры фазовых переходов (ТФП) полимеров при различных концентрациях в воде и водно-солевых растворах (0,1 М NaCl) определяли турбидиметрическим методом. В качестве ТФП принимали максимум первой производной *s*-образной зависимости светопропускания от температуры [28]. Турбидиметрическое определение ТФП полимеров проводили на фотокolorиметре КФК-2МП при 540 нм и скорости нагрева 0,3°C/мин.

Критическую концентрацию мицеллообразования полимеров в воде определяли методом пиреновой пробы по изменению соотношения интенсивностей полос эмиссии пирена в зависимости от концентрации полимера в растворе с помощью спектрофлуориметра RF-6000 – Shimadzu (Япония) [15].

Для оценки емкости мицелл к водному раствору полимера (0,1% масс.) добавляли навеску пирена, затем раствор обрабатывали в ультразвуковой ванне (Ultrasound Cleaner T-020ST, частота 40 кГц, мощность 120 Вт) для загрузки пирена в мицеллы. После озвучивания нерастворившийся маркер удаляли фильтрованием. Содержание пирена в растворе определяли спектрофотометрически (Shimadzu UV-1800) на полосе поглощения 334 нм в ацетонитриле.

Для определения размера полимерных частиц в растворах была использована установка фотонной корреляционной спектроскопии Photocor Complex (Россия). Длина волны лазера анализатора составляла 654 нм, угол рассеяния света составлял 90°, температура проведения анализа 25°C.

Полученные результаты

Первой задачей исследования являлось установление пригодности ОПЦ-полимеризации для синтеза в контролируемом режиме метакриловых полимеров в присутствии мономера с заряженной группой – МАППБ. В качестве растворителя для проведения синтезов был выбран ДМФА, способный растворять как мономерную ЧАС, так и гидрофобный ДДМ, а также продукт синтеза. Используемый в качестве ОПЦ-агента тритиокарбонат выбран в связи со своей высокой эффективностью в контролируемом синтезе виниловых полимеров, в том числе на основе метакриловых эфиров и амидов [29].

Для получения объектов сравнения были синтезированы в условиях свободнорадикальной полимеризации гомополимер МОЭГМ (полиМОЭГМ), являвшегося основным мономерным звеном в составе терполимеров, а также его сополимер с МАППБ (полиМОЭГМ-МАППБ, табл. 1, №№1, 2). Полимеры получены с высокими выходами (90,4 и 96,5% соответственно) и относительно узким (2,0 и 2,1 единицы) молекулярно-массовым распределением, характеризуемыми отношением среднечисленной M_n и среднечисленной M_w молекулярных масс.

Таблица 1. Условия полимеризации и характеристики полученных продуктов.

№	$[\text{МОЭГМ}]_0: [\text{ДДМ}]_0: [\text{МАППБ}]_0^1$	$[\Sigma\text{M}]_0: [\text{ОПЦ}]_0: [\text{I}]_0^2$	$K^3, \%$	$M_{\text{теор}}^4$	M_n	M_w/M_n
1	100:0:0	100:0:1	90,4	–	27600	2,0
2	80:0:20		96,5	–	30500	2,1
3	63:31:5	50:4:1	52,3	1860	3400	1,2
4	60:30:10		56,5	2010	2900	1,3
5	53:27:20		70,9	2530	–	–

¹ Начальное мольное соотношение мономеров в реакционной смеси;

² Соотношение начальных количеств мономеров $[\Sigma\text{M}]_0$,

ОПЦ-агента $[\text{ОПЦ}]_0$ и инициатора $[\text{I}]_0$;

³ Конверсия мономеров, % мольн.;

⁴ Теоретическая молекулярная масса.

Тройные сополимеры МОЭГМ-ДДМ-МАППБ (полиМОЭГМ-ДДМ-МАППБ) были получены при соотношении начальных мольных концентраций МОЭГМ и ДДМ $[\text{МОЭГМ}]_0: [\text{ДДМ}]_0$, равном 2:1, для обеспечения требуемых гидрофильно-гидрофобных свойств, обеспечивающих проявление полимерами термочувствительности и выраженной агрегационной активности в воде. Доля катионного мономера варьировалась в пределах от 5 до 20% мольн. Для терполимеров были достигнуты значения полидисперсности молекулярной массы M_w/M_n 1,3 и менее, что указывает на протекание полимеризации в контролируемом режиме. Значения конверсий оказались несколько ниже (52–70%), чем для синтезов в условиях традиционной свободно-радикальной полимеризации (90–96%), однако их можно считать приемлемыми для синтеза в условиях ОПЦ-полимеризации. Рассчитанные с учетом конверсии по начальному мольному соотношению мономеров, ОПЦ-агента и инициатора значения теоретической молекулярной массы ($M_{\text{теор}}$) оказались близки к установленным экспериментально значениям. Экспериментальные относительные молекулярные массы получены методом эксклюзионной хроматографии с использованием стандартов другой химической природы (полистирол), с чем может быть связана некоторая разница между расчетными и экспериментальными данными [30]. Состав и структура полученных полимеров подтверждены с помощью спектроскопий ¹H ЯМР. Пример спектра для тройного сополимера представлен на рис. 3.

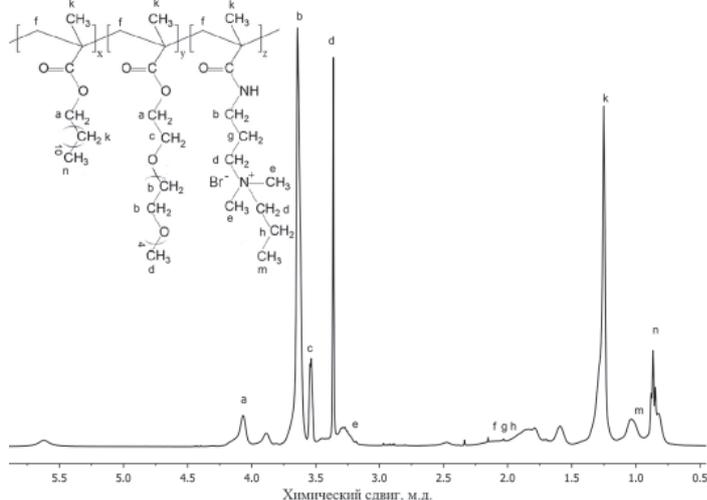


Рис. 3. Спектр ¹H ЯМР для полиМОЭГМ-ДДМ-МАППБ (табл. 1, № 5).

Оценка кинетики полимеризации показала, что в условиях контролируемого синтеза начальное содержание катионного мономера МАППБ не оказывает влияния на скорости расходования сомономеров, и установленные экспериментально зависимости конверсии от времени синтеза для терполимеров описываются одной общей прямой (рис. 4а). Молекулярные массы полимеров также увеличиваются в ходе синтеза по близкой к линейной зависимости от конверсии, что также указывает на протекание полимеризации в системах МОЭГМ-ДДМ-МАППБ в контролируемом режиме в присутствии ОПЦ-агента (рис. 4б).

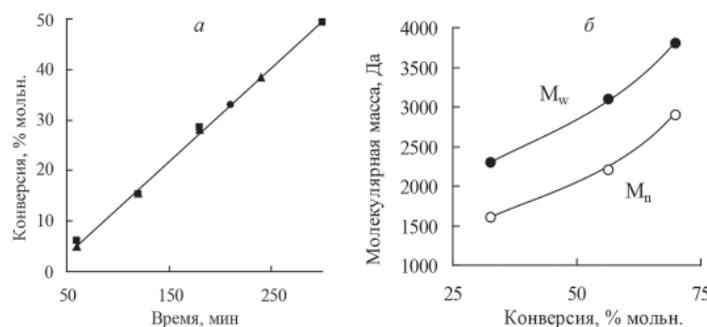


Рис. 4. Зависимость общей конверсии мономеров от времени для терполимеров №№3 (▲), 4 (●), 5 (■) – (а); зависимости средних молекулярных масс от конверсии для терполимера №4 – (б).

Для полученного катионного мономера МАППБ и синтезированных полимеров была определена растворимость в широком кругу органических растворителей и воде при температуре 25°C.

В таблице 2 представлены использованные растворители в порядке увеличения их диэлектрической проницаемости ϵ . Мономер МАППБ хорошо растворим в более полярных растворителях со значением диэлектрической проницаемости выше 10 единиц и в хлороформе ($\epsilon = 4,8$). Гомополимер МОЭГМ оказался нерастворимым только в самом гидрофобном из использованных растворителей – в гексане ($\epsilon = 1,9$), а сополимер МОЭГМ с МАППБ нерастворим, помимо гексана, также в циклогексане ($\epsilon = 2,0$). Для терполимеров МОЭГМ-ДДМ-МАППБ изменение содержания катионных звеньев не оказало качественного влияния на растворимость, и все три полимера нерастворимы лишь всё в тех же гексане и циклогексане.

Таблица 2. Растворимость МАППБ и полученных полимеров в различных растворителях.

Растворитель	МАППБ	поли-МОЭГМ	поли-МОЭГМ-МАППБ	поли-МОЭГМ-ДДМ-МАППБ
Гексан	–	–	–	–
Циклогексан	–	+	–	–
Толуол	–	+	+	+
Хлороформ	+	+	+	+
Этилацетат	–	+	+	+
ТГФ	–	+	+	+
Октанол	+	+	+	+
ИПС	+	+	н/д	+
Ацетон	+	+	+	+
Этанол	+	+	н/д	+
ДМФА	+	+	н/д	+
Ацетонитрил	+	+	+	+
Вода	+	+	+	+

Несмотря на выявленную амфифильность исследуемых полимеров, растворимых в широком кругу растворителей, оценка влияния доли звеньев МАППБ в составе терполимеров на их распределение в системе октанол–вода показала, что тройные полимеры, вне зависимости от мономерного состава, полностью (в пределах точности эксперимента) переходят в воду. Следует отметить, что в процессе распределения в отсутствие внешнего перемешивания наблюдалось диспергирование октанола в водной фазе, выражавшееся в нарастании опалесценции в нижнем водном слое. Хроматографическая оценка содержания октанола в воде показала, что увеличение доли МАППБ приводит к существенному снижению эмульгирующего эффекта: доля октанола в воде для полимера с 20% мольн. катионного мономера составила 0,7% масс., для полимера с 10% звеньев МАППБ – 2,0% масс., а для полимера с самым низким содержанием звеньев ЧАС (5%) – 4,9% масс.

В связи с выявленными особенностями поведения полимеров в двухфазных системах были проведены работы по оценке влияния составов полимеров на их поверхностно-активные свойства на границе раздела фаз толуол–вода. Было показано, что все исследуемые полимеры обладают высокой межфазной активностью и значительно снижают натяжение на границе раздела фаз вода–масло. Однако если для гомополимера МОЭГМ вид изотермы межфазного натяжения представлял собой обычную для поверхностно-активных веществ кривую с резким падением натяжения в области низких концентраций и выходом на область «плато» при больших содержаниях, то для полимеров со звеньями ЧАС в системах толуол–вода были получены зависимости с экстремумами, положение и величины которых были плохо воспроизводимы в параллельных опытах. Причиной таких результатов могут являться особенности поведения, свойственные полиэлектролитам, при которых исследования концентрационных свойств могут быть осложнены зависимостью диссоциации ионных групп от концентрации [31]. Данная проблема часто решается добавлением соли. Это повышает поверхностную активность катионных полимеров [31], подавляя диссоциацию ионных групп.

На рис. 5 представлены изотермы межфазного натяжения исследуемых полимеров в двухфазных системах толуол – 0,1 М водный раствор хлорида натрия. Было обнаружено, что положение и вид

кривой не изменились для гомополимера МОЭГМ по сравнению с дистиллированной водой, однако для полимеров со звеньями ЧАС изотермы приобрели типичную форму, а значения натяжения в области «плато» в среднем снизились на 4–8 мН/м. Хотя введение звеньев катионного мономера в полимер на основе МОЭГМ приводит к увеличению значений межфазного натяжения (рис. 5а), прямой зависимости поверхностно-активных свойств для терполимеров от доли звеньев МАППБ выявить не удалось, что может быть связано с большим набором факторов, оказывающих влияние на свойства полимеров в таких многокомпонентных как по количеству сомономеров, так и по числу соединений, системах.

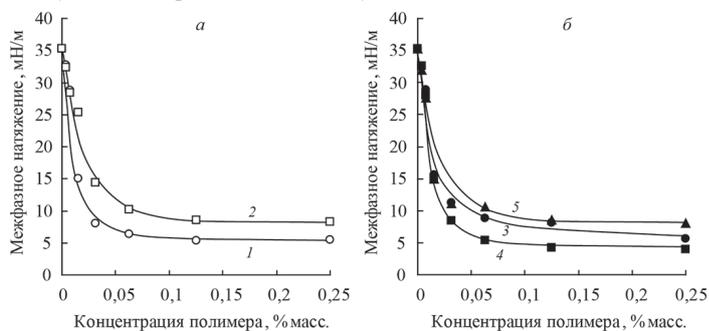


Рис. 5. Изотермы межфазного натяжения для полимеров в системах толуол – вода (0,1 М NaCl) для полимеров: полиМОЭГМ (1), полиМОЭГМ-МАППБ (2), терполимер с 5 (3), 10 (4) и 20 (5) % звеньев МАППБ.

Полимеры на основе МОЭГМ могут проявлять термочувствительные свойства в водных растворах и иметь НКТР, зависящую от количества этиленгликолевых звеньев в заместителе [32]. Для полученного полиМОЭГМ значение НКТР в дистиллированной воде было найдено в области 64°C, что соответствует литературным данным [32]. Введение 20% звеньев катионного МАППБ обеспечило сополимеру растворимость в воде во всем исследуемом интервале температур. При этом в водном растворе с добавлением электролита (0,1 М NaCl) обнаружены критические температуры, и сополимер демонстрирует термочувствительные свойства по типу НКТР. В водно-солевых растворах была исследована растворимость в зависимости от температуры и для тройных сополимеров.

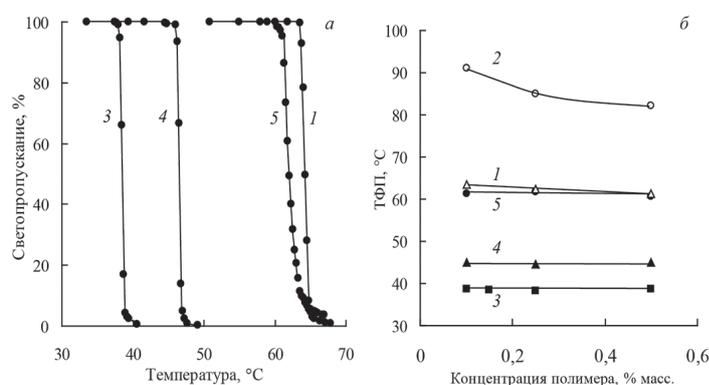


Рис. 6. Зависимости светопропускания водных (0,1 М NaCl) растворов полимеров (0,5% масс.) от температуры (а) и полученные в этих условиях фазовые диаграммы (б): полиМОЭГМ (1), полиМОЭГМ-МАППБ (2), терполимер с 5 (3), 10 (4) и 20 (5) % звеньев МАППБ.

На рис. 6а представлены примеры кривых светопропускания растворов полимеров (0,1 М NaCl) от температуры. Можно видеть, что все представленные полимеры имеют резкие фазовые переходы. Следующим достоинством полученных полимеров является отсутствие влияния их концентрации в исследуемом диапазоне на значения ТФП, что можно наблюдать на фазовых диаграммах (рис. 6б). Показано, что за счет изменения мономерного состава полимеров можно управлять значениями НКТР в широком интервале температур: увеличение доли МАППБ приводит к росту критической температуры, а введение звеньев ДДМ сужает температурную область растворимости полимера. Тройной полимер с 20% звеньев катионного мономера имеет состав, в котором гидрофобный эффект звеньев ДДМ полностью компенсируется полярностью звеньев МАППБ, и полимер имеет значение НКТР 61°C, близкое к характерному для гомополимера МОЭГМ. Полученные

результаты указывают на возможность получения терполимеров с различным содержанием и соотношением звеньев ДДМ и МАППБ, имеющих НКТР вблизи физиологических температур (36°C).

Для полученных полимеров были определены ККМ и емкость мицелл по отношению к низкомолекулярному гидрофобному соединению, моделирующему лекарственное вещество, – пирену, а также гидродинамические радиусы R_h в воде и водно-солевых растворах при концентрациях выше ККМ (табл. 3).

Значения ККМ полученных полимеров найдены в области концентраций, характерной для метакриловых полимеров с олигоэтиленгликолевыми заместителями [15, 33]. Существенное влияние на емкость мицелл оказывает мономерный состав полимеров. Если для гомополимера МОЭГМ и его сополимера с МАППБ емкость составляет 1–2 мг пирена на грамм полимера, то в случае тройных полимеров с алкильными группами ДДМ емкость на порядок больше (до 30 мг/г). Увеличение содержания звеньев катионного МАППБ до 20% мольн. приводит к некоторому снижению емкости мицелл полимера.

Таблица 3. Агрегационные характеристики полимеров.

№	[МОЭГМ] ₀ : [ДДМ] ₀ : [МАППБ] ₀	ККМ, мг/л	Ёмкость, мг/г	R_h , нм	
				дист. вода	0,1 М NaCl
1	100:0:0	2,1	1,8	5,8	5,8
2	80:0:20	3,3	0,8	2,0	5,0
3	63:31:5	2,5	25,1	2,0	5,0
4	60:30:10	0,4	29,6	3,2	4,3
5	53:27:20	5,6	13,1	1,7	3,7

Обнаружено влияние ионной силы водного раствора на гидродинамические размеры мицелл полимеров, содержащих звенья ЧАС (табл. 3). Переход от дистиллированной воды к 0,1 М раствору хлорида натрия приводит к увеличению R_h на десятки процентов, что связано с увеличением числа агрегации и гидрофобности полимеров при снижении степени диссоциации ионных групп в солевых растворах [31]. Для гомополимера МОЭГМ, не имеющего ионных фрагментов, эффект ионной силы раствора на гидродинамический радиус мицелл отсутствовал.

Заключение

В ходе проведенных исследований показано, что метод радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи по механизму «присоединение-фрагментация» позволяет получать в контролируемом режиме с высокими выходами тройные сополимеры на основе олиго(этиленгликоль)метакрилата, додецилметакрилата и катионного мономера N-метакрилоиламинопропил-N,N-диметил-N-пропиламмоний бромида. Показано, что молекулярная масса полимеров увеличивается с конверсией, а полидисперсность молекулярной массы находится в приемлемом для продукта ОПЦ-полимеризации диапазоне значений вне зависимости от мономерного состава реакционных смесей в исследованной области начальных соотношений мономеров. Наличие в составе реакционной смеси акрилового мономера с катионной группой не оказывает заметного влияния на скорость полимеризации и степень контроля молекулярной массы.

Установлено, что терполимеры МОЭГМ-ДДМ-МАППБ растворимы в широком круге растворителей, а в системах «вода-масло» локализуются в полярной среде. Введение в состав полимеров на основе МОЭГМ звеньев ДДМ и МАППБ не оказывает существенного влияния на высокие поверхностно-активные свойства полимеров. При этом увеличение доли катионных звеньев в составе терполимеров существенно препятствует проявлению ими эмульгирующих свойств.

Полученные полимеры проявляют термочувствительные свойства в водных растворах и демонстрируют наличие нижней критической температуры растворения (в области температур от 35 до 90°C). Показано влияние состава сополимеров на значения температур фазовых переходов: к увеличению значений критических температур приводит уменьшение доли звеньев ДДМ и увеличение содержания звеньев МАППБ.

Полученные полимеры имеют ККМ в области концентраций нескольких мг/л, а также способны удерживать в гидрофобном ядре

мицелл малополярные низкомолекулярные вещества. При этом введение звеньев высшего алкилметакрилата ДДМ существенным образом увеличивает емкость мицелл полимеров по отношению к модельному веществу (до нескольких десятков мг на грамм полимера).

Таким образом, по результатам работы можно сделать вывод, что тройные сополимеры ОЭГМ-ДДМ-МАППБ имеют большие перспективы для использования в качестве средств доставки лекарственных соединений в организме человека, а также для решения других задач, в которых требования к полимерам заключаются в наличии заряженных групп, стимулчувствительных свойств, а также высокой агрегационной и поверхностной активности.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10220, <https://rscf.ru/project/22-73-10220/>.

Литература

- Sung Y.K., Kim S.W. Recent advances in polymeric drug delivery systems // *Biomater. Res.* – 2020. – V. 24. – Article number 12. DOI: 10.1186/s40824-020-00190-7.
- Salari N., Faraji F., Torghabeh F.M., et al. Polymer-based drug delivery systems for anticancer drugs: A systematic review // *Cancer Treatment and Research Communications.* – 2022. – V. 32. – 100605. DOI: 10.1016/j.ctarc.2022.100605.
- Venditti I. Morphologies and functionalities of polymeric nanocarriers as chemical tools for drug delivery: A review // *Journal of King Saud University – Science.* – 2019. – V. 31. – I. 3. – P. 398–411. DOI: 10.1016/j.jksus.2017.10.004.
- Ghezzi M., Pescina S., Padula C., et al. Polymeric micelles in drug delivery: An insight of the techniques for their characterization and assessment in biorelevant conditions // *Journal of Controlled Release.* – 2021. – V. 332. – P. 312–336. DOI: 10.1016/j.jconrel.2021.02.031.
- Srivastava A., Yadav T., Sharma S., et al. Polymers in Drug Delivery // *J. Biosciences and Medicines.* – 2016. – V. 4. – I. 1. – P. 69–84. DOI: 10.4236/jbm.2016.41009.
- Zheng W., Anzaldúa M., Arora A., et al. Environmentally Benign Nanoantibiotics with a Built-in Deactivation Switch Responsive to Natural Habitats // *Biomacromolecules.* – 2020. – V. 21. – I. 6. – P. 2187–2198. DOI: 10.1021/acs.biomac.0c00163.
- Senkum H., Gramlich W.M. Cationic Bottlebrush Polymers from Quaternary Ammonium Macromonomers by Grafting-Through Ring-Opening Metathesis Polymerization // *Macromol. Chem. Phys.* – 2020. – V. 221. – I. 5. – 1900476. DOI: 10.1002/macp.201900476.
- Pan Y., Wang X., Yin Z. Synthesis and evaluation of cationic polymeric micelles as carriers of lumbrokinase for targeted thrombolysis // *Asian J. Pharm. Sci.* – 2019. – V. 14. – I. 2. – P. 144–153. DOI: 10.1016/j.ajps.2018.03.004.
- Dalal R.J., Kumar R., Ohnsorget M., et al. Cationic Bottlebrush Polymers Outperform Linear Polycation Analogues for pDNA Delivery and Gene Expression // *ACS Macro Lett.* – 2021. – V. 10. – I. 7. – P. 886–893. DOI: 10.1021/acsmacrolett.1c00335.
- Dey D., Maiti C., Maiti S., Dhara D. Interaction between calf thymus DNA and cationic bottle-brush copolymers: equilibrium and stopped-flow kinetic studies // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – V. 17. – I. 4. – P. 2366–2377. DOI: 10.1039/C4CP03309D.
- Modra K., Dai S., Zhang H., et al. Polycation-mediated gene delivery: Challenges and considerations for the process of plasmid DNA transfection // *Eng. Life Sci.* – 2015. – V. 15. – P. 489–498. DOI: 10.1002/elsc.201400043.
- Jiao Y., Niu L.-N., Ma S., et al. Quaternary ammonium-based biomedical materials: State-of-the-art, toxicological aspects and antimicrobial resistance // *Progress in Polymer Science.* – 2017. – V. 71. – P. 53–90. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2017.03.001.
- J., Huang Y., Zong S., Jiang J. Preparation and Drug Release Properties of a Thermo Sensitive GA Hydrogel // *Polymers.* – 2021. – V. 13. – N. 1. – P. 119. DOI: 10.3390/polym13010119.
- Mishra R.K., Ray A.R. Synthesis and Characterization of Poly{N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamide-co-itaconic acid} Hydrogels for Drug Delivery // *Journal of Applied Polymer Science.* – 2011. – V. 119. – P. 3199–3206.
- Каморин Д.М., Ширшин К.В., Симагин А.С., Каврова В.Д., Сак Ю.В., Тимченко Е.А. Растворные свойства амфифильных amino- и олигоэтиленгликольсодержащих метакриловых сополимеров // *Пластические массы.* – 2021. – №11–12. – С. 40–42. DOI: 10.35164/0554-2901-2021-11-12-40-42.

16. Shahrabaki Z., Oveissi F., Farajikhah S., et al. Electrical Response of Poly(N-[3-(dimethylamino)Propyl] Methacrylamide) to CO₂ at a Long Exposure Period // *ACS Omega*. – 2022. – V. 7. – I. 26. – P. 22232–22243. DOI: 10.1021/acsomega.2c00914.
17. Knop K., Hoogenboom R., Fischer D., Schubert U.S. Poly(ethylene glycol) in drug delivery: pros and cons as well as potential alternatives // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2010. – V. 49. – I. 36. – P. 6288–6308. DOI: 10.1002/anie.200902672.
18. Lutz J.-F., Akdemir O., Hoth A. Point by point comparison of two thermosensitive polymers exhibiting a similar LCST: is the age of poly (NIPAM) over? // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – V. 128. – N. 40. – P. 13046–13047. DOI: 10.1021/ja065324n.
19. Terashima T., Sugita T., Fukae K., Sawamoto M. Synthesis and Single-Chain Folding of Amphiphilic Random Copolymers in Water // *Macromolecules*. – 2014. – V. 47. – I. 2. – P. 589–600. DOI: 10.1021/ma402355v.
20. Terashima T., Sugita T., Sawamoto M. Single-chain crosslinked star polymers via intramolecular crosslinking of self-folding amphiphilic copolymers in water // *Polymer Journal*. – 2015. – V. 47. – P. 667–677. DOI: 10.1038/pj.2015.54.
21. Hirai Y., Terashima T., Takenaka M., Sawamoto M. Precision Self-Assembly of Amphiphilic Random Copolymers into Uniform and Self-Sorting Nanocompartments in Water // *Macromolecules*. – 2016. – V. 49. – I. 14. – P. 5084–5091. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01085.
22. Hattori G., Hirai Y., Sawamoto M., Terashima T. Self-assembly of PEG/dodecyl-graft amphiphilic copolymers in water: consequences of the monomer sequence and chain flexibility on uniform micelles // *Polym. Chem.* – 2017. – V. 8. – I. 46. – P. 7248–7259. DOI: 10.1039/C7PY01719G.
23. López Á.M., Tirado-Guizar A., Licea-Claverie A. et al. Thermo and pH-Responsive Poly(DEGMA-co-OEGMA)-b-Poly(DEAEM) Synthesized by RAFT Polymerization and Its Self-Assembly Study // *Macromol. Res.* – 2022. – V. 30. – P. 917–929. DOI: 10.1007/s13233-022-0093-x.
24. Semsarilar M., Abetz V. Polymerizations by RAFT: Developments of the Technique and Its Application in the Synthesis of Tailored (Co)polymers // *Macromol. Chem. Phys.* – 2021. – V. 222. – I. 1. – P. 2000311. DOI: 10.1002/macp.202000311.
25. Synthesis of trithiocarbonate raft gents and intermediates thereof: nar. WO/2005/113493 / Farnham W.B.; E.I. du Pont de Nemours and Company; опубл. 01.12.2005.
26. Wesslén B., Wesslén K.B. Preparation and properties of some water-soluble, comb-shaped, amphiphilic polymers // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. – 1989. – V. 27. – P. 3915–3926. DOI: 10.1002/pola.1989.080271204.
27. Wilkinson M.C. Extended use of, and comments on, the drop-weight (drop-volume) technique for the determination of surface and interfacial tensions / Wilkinson M.C. // *J. Colloid Interface Sci.* – 1972. – V. 40. – P. 14–26.
28. Kuckling D., Doering A., Krahl F., Arndt K-F. Stimuli-Responsive Polymer Systems // *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. – 2012. – V. 8. – P. 377–442. DOI: 10.1016/B978-0-444-53349-4.00214-4.
29. Perrier S. 50th Anniversary Perspective: RAFT Polymerization—A User Guide // *Macromolecules*. – 2017. – V. 50. – I. 19. – P. 7433–7447. DOI: 10.1021/acs.macromol.7b00767.
30. Horgan A., Saunders B., Vincent B., Heenan R.K. Poly(butyl methacrylate-g-methoxypoly(ethylene glycol)) and poly(methyl methacrylate-g-methoxypoly(ethylene glycol)) graft copolymers: preparation and aqueous solution properties // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2003. – V. 262. – P. 548–559. DOI: 10.1016/S0021-9797(03)00239-X.
31. Laschewsky A. Molecular Concepts, Self-Organisation and Properties of Polysoaps // In: *Polysoaps/Stabilizers/Nitrogen-15 NMR*. *Advances in Polymer Science*. – 1995. – V. 124. – P. 1–86. DOI: 10.1007/BFb0025228.
32. Lutz J.-F. Polymerization of Oligo(Ethylene Glycol) (Meth)Acrylates: Toward New Generations of Smart Biocompatible Materials // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. – 2008. – V. 46. – P. 3459–3470. DOI: 10.1002/pola.22706.
33. Hibino M., Tanaka K., Ouchi M., Terashima T. Amphiphilic Random-Block Copolymer Micelles in Water: Precise and Dynamic Self-Assembly Controlled by Random Copolymer Association // *Macromolecules*. – 2022. – V. 55. – P. 178–189. DOI: 10.1021/acs.macromol.1c02186.

Влияние вязкости расплавов полиэтиленов на кинетику их вспенивания азодикарбонамидом

Influence of viscosity of polyethylene melts on the kinetics of their foaming with azodicarbonamide

A.B. MARKOV, МИЛАД АЛИ, К.Д. ВОРОНОВА, Ю.В. МАСАЛОВА

A.V. MARKOV, MELAD ALI, K.D. VORONOVA, JU.V. MASALOVA

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия

MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia
markovan@bk.ru

Целью данной работы являлось установление связи кинетики процесса вспенивания полимерных композиций с кинетикой разложения порофора и вязкостью вспениваемых расплавов.

Исследовано влияние вязкости расплавов на скорость роста кратности вспенивания полиэтиленовых композиций, содержащих порофор – азодикарбонамид.

Предложены математические модели, описывающие кинетику вспенивания порофорами полимерных расплавов с различной вязкостью, позволяющие оптимизировать технологические параметры их беспрессового и прессового вспенивания.

Ключевые слова: вспенивание, скорость вспенивания, полиэтилен, вязкость расплава, порофор, азодикарбонамид

The purpose of this work was to establish the relationship between the kinetics of the process of foaming polymer compositions with the kinetics of decomposition of the foaming agent and the viscosity of the foamed melts.

The influence of the melt viscosity on the growth rate of the foaming coefficient of polyethylene compositions containing the foaming agent azodicarbonamide has been studied.

Mathematical models are proposed that describe the kinetics of foaming polymer melts with different viscosities by blowing agents, which make it possible to optimize the technological parameters of their non-press and press foaming.

Keywords: foaming, foaming rate, polyethylene, melt viscosity, foaming agent, azodicarbonamide

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-7-8-37-40

Введение

Для оптимизации временных параметров технологического процесса вспенивания полимерных расплавов порофорами необходимо знание кинетики пенообразования, на которую влияет не только скорость разложения вспенивающего агента, но и вязкость вспениваемого расплава. Ранее исследование этого влияния было проведено нами для пластифицированных поливинилхлоридных композиций, вспениваемых азодикарбонамидом [1]. Было показано, что кинетика вспенивания исследованных полимерных расплавов определяется кинетикой разложения азодикарбонамида (АДК) с поправкой на замедление вспенивания, усиливающееся с ростом вязкости расплавов. В свою очередь было показано, что кинетика газовой выделенности при разложении порофора АДК, приведенная на рис. 1 [2], может быть описана экспоненциальным уравнением [1]:

$$q = Q(1 - \exp(-\frac{\tau - \tau_i}{\Delta\tau_g})) = Q(1 - \exp(-\frac{\tau}{\Delta\tau_g})) \quad (1)$$

где q – объем газов, выделяющихся к моменту времени τ (с) из 1 кг порофора в процессе разложения порофора ($\text{м}^3/\text{кг}$), приведенный к нормальным условиям; Q – газовое число порофора, предельный объем газа q , выделяющийся при полном разложении порофора ($\text{м}^3/\text{кг}$); $\Delta\tau_g$ – временной параметр процесса газовой выделенности порофора, характеризующий скорость процесса газовой выделенности (с); τ_i – продолжительность индукционного периода разложения порофора (с) на рис. 1.

Штриховой линией обозначено время индукционного периода (τ_i) при 210°C.

Временной параметр $\Delta\tau_g$ рассчитывается, как котангенс угла наклона линии функции $\ln(Q/(Q - q)) = f(\tau)$. Проверка показала, что уравнение хорошо описывает кинетику газовой выделенности

других порофоров, данные о которых приведены в монографии [3]. Уравнение (1) для удобства описания процесса вспенивания можно записать в виде [1]:

$$v_\tau = V_m(1 - \exp(-\frac{\tau - \tau_i}{\tau_e - \tau_i})) = v_\tau = V_m(1 - \exp(-\frac{\Delta\tau}{\Delta\tau_e})) \quad (2)$$

где v_τ – приведенный к нормальным условиям объем выделяющегося газа за время τ вспенивания образца, отнесенный к исходному объему этого образца ($\text{м}^3/\text{м}^3$), при этом исходный объем не вспененного испытуемого образца с плотностью ρ при нормальных условиях равен $V_0 = M/\rho$; V_m – предельное значение v_τ при завершении процесса разложения порофора, соответствующее его газовому числу (Q). Величины $v_\tau \sim q$ и $V_m \sim Q$, их можно рассчитать, зная параметры разложения порофора [1]:

$$v_\tau = q\omega\rho \text{ и } V_m = Q\omega\rho \quad (3)$$

где ω – массовая доля порофора в композиции (кг/кг); ρ – начальная плотность полимера ($\text{кг}/\text{м}^3$).

Однако на экспериментально полученные при исследовании процесса вспенивания поливинилхлоридных композиций с АДК результаты оказывало влияние появление в них при температурах вспенивания хлористого водорода, а также наличие в их составе технологических добавок, ускоряющих процесс разложения порофора [1, 4–6]. Это не позволило выявить общих закономерностей влияния на кинетику вспенивания порофорами вязкости полимерных расплавов. Для этого необходимо исследование вспенивания инертных по отношению к порофору полимеров, например, полиэтиленов с различной вязкостью.

Таким образом, целью данной работы являлось установление связи кинетики процесса вспенивания с кинетикой разложения порофора и вязкостью вспениваемых расплавов.

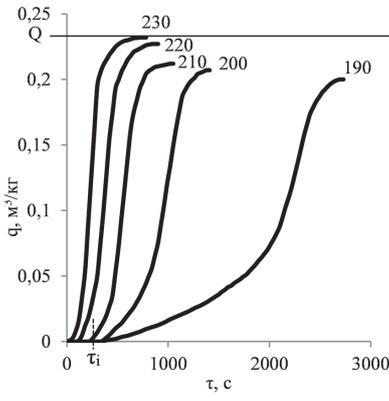


Рис. 1. Кинетические зависимости газовой выделении при разложении АДК (Q) от времени нагревания (τ) [2] при различных температурах (числа у кривых в °С).

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись полиэтилены низкой плотности с различными молекулярными массами и поэтому различающимися вязкостями расплавов:

- линейный полиэтилен низкой плотности ЛПЭНП Sabic 318BE (SABIC Petrochemicals BV, Нидерланды), с плотностью 918 кг/м^3 и показателем текучести расплава $2,83 \text{ г/мин}$ (далее ЛПЭНП);
- полиэтилен низкой плотности ПЭНП 10803-020 (ОАО «Казаньоргсинтез», Россия) с плотностью 921 кг/м^3 и показателем текучести расплава, ПТР $1,81 \text{ г/мин}$ (далее ПЭНП).

В качестве вспенивающего агента использовали азодикарбонамид (АДК) марки Azobul (Arkema, Франция), содержание которого составляло 1 мас.%, как рекомендовано в [4].

Композиции приготавливали на лабораторных вальцах ВК-6 при температуре валков $140\text{--}150^\circ\text{C}$ в течение 10 мин. Исследование кинетики вспенивания проводили с образцами массой (M) не менее 3 г на приборе ИИРТ-2 (ГОСТ 11645-73), снабженном устройством для регистрации вертикального перемещения штока, как описано в работе [1]. Во время вспенивания фиксировалось текущее значение вертикального перемещения штока прибора ИИРТ (h). Приращение объема образца за счет вспенивания с учетом реальных температур (T) и давлений (P) в канале прибора равно $V_{\text{ТР}} = \rho h D^2/4$, где D – внутренний диаметр рабочего канала прибора [1]. Величины $V_{\text{ТР}}$, измеренные при различных температурах и давлениях, пересчитывали в V при нормальных условиях ($P_0 = 0,1 \text{ Па}$ и $T_0 = 298 \text{ К}$). Кратность вспенивания (k) указывает на то, во сколько раз увеличивается объем образца (и соответственно уменьшается его плотность), k рассчитывается по формуле:

$$k_\tau = \frac{V+V_0}{V_0} = \frac{V}{V_0} + 1 \quad (4)$$

где V_0 и V – объемы исходного образца и выделившихся при вспенивании газов, приведенные к нормальным условиям. Это означает, что k_τ и v_τ в уравнении (2) связаны между собой соотношением:

$$k_\tau = v_\tau + 1, \quad (5)$$

где k_τ – текущее значение кратности вспенивания материала ($\text{м}^3/\text{м}^3$), которая при завершении вспенивания достигает предельного значения $K_m = V_m + 1 = Q/\omega\rho + 1$.

Реологические испытания проводили с использованием капиллярного вискозиметра – прибора ИИРТ (ГОСТ 11645-73). Эффективную вязкость расплавов (η , Па·с) рассчитывали как отношение напряжения сдвига к скорости сдвига [7]. Испытания проводили в области скоростей сдвига g от 0,1 до 10 с^{-1} до достижения значений наибольшей ньютоновской вязкости (η_0). Погрешности соответствуют размеру точек на соответствующих графиках.

Результаты и их обсуждение

Исследования полиэтиленовых композиций были начаты с экспериментальной оценки скоростей увеличения кратностей вспенивания при различных температурах. На рис. 2 приведены результаты этих исследований.

За исключением начальных участков (до k_T), обусловленных термическим расширением образцов при их прогреве до заданных температур, эти кривые по своему характеру аналогичны кривым, описывающим газовой выделение при разложении порофора. После

индукционного периода с началом газовой выделении при разложении порофора вследствие появления пузырьков начинается ускоренное увеличение объема образцов. В момент завершения разложения порофора рост объема пузырьков продолжается, но увеличение объема образца замедляется, хотя и не прекращается полностью в течение длительного времени. Значения кратностей растут, постепенно приближаясь при высоких температурах к предельным значениям.

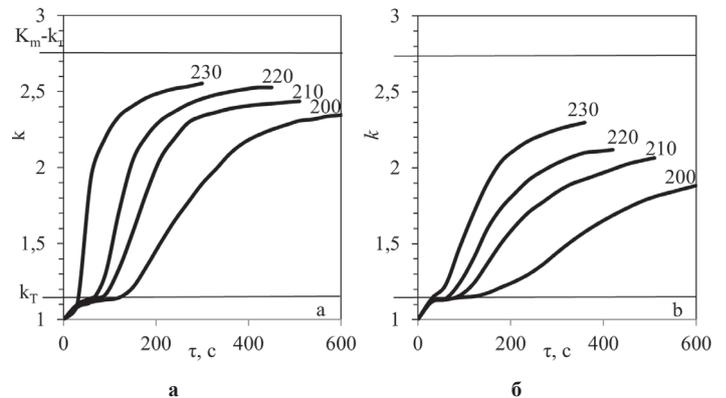


Рис. 2. Зависимости кратностей изменения объемов полиэтиленовых образцов (а – ЛПЭНП, б – ПЭНП) при их вспенивании от времени (числа соответствуют температурам в °С).

Важно отметить, что при повышении вязкости расплавов при переходе от менее вязкого ЛПЭНП к более вязкому ПЭНП процесс пенообразования замедляется, и процесс достижения предельных расчетных величин K_m требует большего времени (так же, как и при снижении температуры вспенивания). Времена индукционных периодов вспенивания (начала пенообразования) у обоих полиэтиленов имеют несколько меньшие значения индукционных периодов начала разложения порофора АДК на рис. 1. Это связано с термическим воздействием на порофор в процессе приготовления вспениваемых композиций.

На рис. 3 приведены результаты обработки экспериментальных кинетических кривых, представленных на рис. 2, без учета термического расширения ($k_\tau = k - k_T$) с использованием уравнений (2) и (5). Кинетические кривые в координатах: $-\ln(V_m/V_m - v_m) = f(\Delta\tau)$, преобразуются в прямые линии, различающиеся углами наклона к оси ординат. Это позволяет рассчитать котангенсы углов наклона $\Delta\tau_e$ (с) в уравнении (2), характеризующие скорость пенообразования (чем они больше, тем медленнее протекает процесс вспенивания). Их можно определить как абсциссу точки пересечения анализируемой линии (например, линии 3 на рисунках) с горизонтальной линией с ординатой «1» [1].

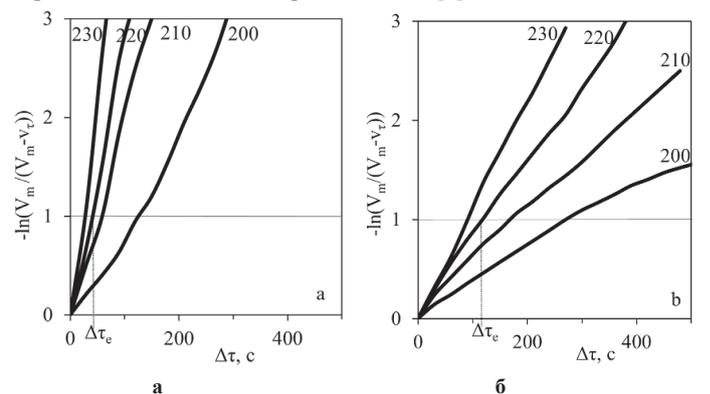


Рис. 3. Зависимости, представленные на рис. 2 (а – ЛПЭНП, б – ПЭНП), обработанные в соответствии с уравнением (2). Числа у кривых соответствуют температурам в °С.

На рис. 4 представлены зависимости определенных временных параметров $\Delta\tau_e$ вспенивания полиэтиленовых композиций от обратных значений температуры, позволяющие проанализировать механизм процессов, рассчитав их энергии активации. Для сравнения на этом рисунке приведены значения параметров $\Delta\tau_g$, характеризующих скорость разложения порофора АДК. Можно отметить тенденцию к снижению величины временного параметра $\Delta\tau_e$ с ростом ПТР, то есть с падением вязкости расплава полиэтилена.

При этом величины $\Delta\tau_e$, характерные для газовыделения при разложении порофора, минимальны (вязкость воздушной среды можно считать нулевой). Это позволяет предположить, что величины $\Delta\tau_e$ на рис. 4 являются суммой двух слагаемых:

$$\Delta\tau_e = \Delta\tau_g + \Delta\tau_f \quad (6)$$

где $\Delta\tau_g$ и $\Delta\tau_f$ – временные параметры газовыделения при разложении порофора и пенообразования расплава.

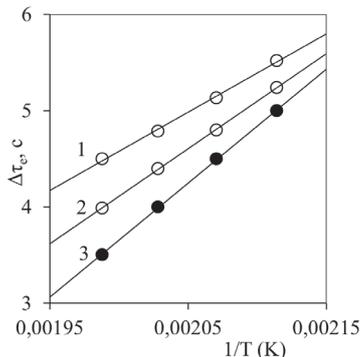


Рис. 4. Зависимости расчетных временных параметров τ_e вспенивания полиэтиленовых композиций (линии 1 – ПЭНП и 2 – ЛПЭНП) и газовыделения при разложении АДК (линия 3) от температуры.

Тогда уравнение (3) детализируется:

$$v_\tau = V_m \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta\tau}{\Delta\tau_g + \Delta\tau_f}\right) \right) \quad (7)$$

Для описания процесса вспенивания жидкостей ранее было предложено уравнение [8]:

$$r_\tau = R_m \left(1 - \exp\left(-\frac{P\tau}{\eta}\right) \right) \quad (8)$$

где r_τ и R_m – текущее в момент времени τ (с) и конечное равновесное значения радиуса растущего пузырька (м) соответственно; P – избыточное давление газов в пузырьке (Па); η – вязкость вспениваемой жидкой среды (Па·с) [8].

Для ньютоновских жидкостей вопрос определения вязкости решается однозначно – это постоянная при данной температуре наибольшая ньютоновская вязкость. Вязкость псевдопластичных полимерных расплавов при вспенивании может зависеть от сложно определяемой скорости деформирования (двухосного растяжения) стенок растущих пор. Однако при малых скоростях деформирования также можно использовать значение постоянной наибольшей ньютоновской вязкости расплава (η_0). Отметим, что при увеличении диаметра пузырька его стенки подвергаются деформации двухосного растяжения (η_s), которая прямо пропорциональна величине η_0 [7]:

$$\eta_0 = 6\eta_s \quad (9)$$

Оказалось, что температурные зависимости $\Delta\tau_f$ исследованных полиэтиленов аналогичны температурным зависимостям их вязкостей. Рисунки 5а и 5б наглядно указывают на симбатность изменения величин $\Delta\tau_f$ и η_0 полиэтиленов с изменением температуры.

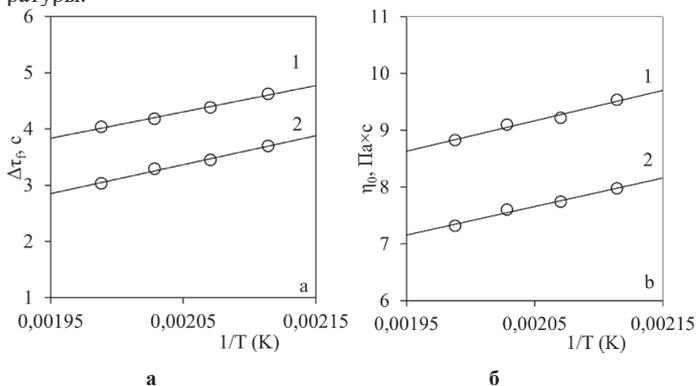


Рис. 5. Зависимости логарифмов $\Delta\tau_f$ и η_0 от обратной температуры $1/T(K)$.

Влияние температуры на временные параметры химических (например, реакции разложения АДК) и физических процессов пенообразования можно описать экспоненциальными уравнением, содержащим энергии активации:

$$\Delta\tau_e = \tau_0 \exp\left(\frac{E_e}{RT}\right) \quad (10)$$

где E_g , E_f и E_η – энергии активации процессов газовыделения, пенообразования и вязкого течения расплава (Дж/моль); T – температура (К); R – универсальная газовая постоянная 8,31 Дж/(К×моль), τ_0 – временная константа (10^{-12} с).

В таблице 1 приведены результаты расчетов энергий активации процессов, протекающих при вспенивании.

Таблица 1. Энергии активации процессов, кДж/мол.

Компоненты	E_g	E_f	E_η
АДК	96,6	–	–
ЛПЭНП + АДК	–	42,3	41,6
ПЭНП + АДК	–	41,6	40,1

Близость значений энергий активаций пенообразования и вязкого течения расплавов исследованных полиэтиленов указывает на то, что вязкое течение является общим механизмом этих процессов. Для уточнения связи между $\Delta\tau_f$ и η все полученные результаты (для обоих полиэтиленов и всех температур) были представлены в виде обобщенной зависимости на рис. 6.

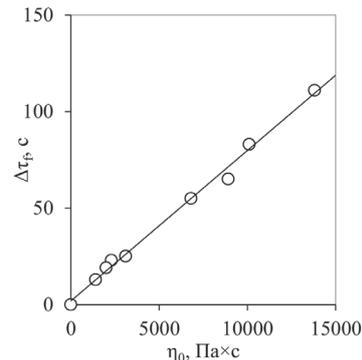


Рис. 6 Обобщенная зависимость временного параметра пенообразования (τ_f) от вязкости (η_0) расплавов полиэтиленов

Линейность зависимости $\Delta\tau_f$ от вязкости на рис. 6 позволяет использовать простую формулу для расчета этого временного параметра пенообразования:

$$\Delta\tau_f = \eta_0/p, \quad (11)$$

где коэффициент p имеет размерность давления (Па), и его величина (в нашем случае $p = 125$ Па) связана с избыточным давлением в растущих при вспенивании пузырьках. В рамках данной работы конкретизировать эту связь затруднительно, так как требуются дополнительные исследования. Можно предположить, что на величину коэффициента должны влиять содержание и газовое число порофора.

Полученные математические модели позволяют прогнозировать процессы вспенивания полиэтиленовых композиций с азодикарбонамидом и другими порофорами. Так, для беспрессового способа вспенивания (при вспенивании без предварительного растворения газов в расплаве под высоким давлением) [9] после завершения индукционных периодов разложения порофора (см. рис. 1) увеличение объема материалов при вспенивании будет проходить в соответствии с уравнением:

$$v_\tau = V_m \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta\tau}{\Delta\tau_g + \eta/p}\right) \right) \quad (12)$$

Это позволяет, используя это уравнение и значения вязкостей расплавов полимеров, построить технологические графики зависимостей кратностей их вспенивания от времени (аналогичные графикам на рис. 2):

$$k_\tau = 1 + Q\omega p \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta\tau}{\Delta\tau_g + \eta/p}\right) \right) \quad (13)$$

При прессовом способе вспенивания на первой стадии процесса разложение порофора происходит при высоком давлении, обеспечивающем растворение образующихся газов в расплаве полимера, а вспенивание происходит на второй стадии после сброса давления [9]. Поэтому продолжительность первой стадии прессового вспенивания можно определить, используя данные, представленные на рис. 1, и уравнение (1). После завершения разложения порофора и сброса давления начинается время вспенивания, которое зависит только от вязкости расплава полимера:

$$v_\tau = V_m \left(1 - \exp\left(-\frac{\tau}{\eta/p}\right) \right) = V_m \left(1 - \exp\left(-\frac{p\tau}{\eta}\right) \right) \quad (14)$$

Показательно, что это уравнение аналогично уравнению (9) [7]. В этом случае технологические графики зависимостей кратностей вспенивания расплавов от времени описываются уравнением:

$$k = 1 + Q\omega\rho\left(1 - \exp\left(-\frac{\rho\tau}{\eta}\right)\right) \quad (15)$$

Следует учитывать, что снижение вязкости расплавов не только ускоряет процесс вспенивания, но и может привести к формированию неоднородной ячеистой структуры вспененного материала [9].

Заключение

В результате исследования кинетики процессов вспенивания полиэтиленовых расплавов порофором – азодикарбонамидом была установлена количественная связь скорости их вспенивания со скоростью процесса разложения порофора и величиной вязкости вспениваемого расплава.

Разработаны математические модели, описывающие кинетику вспенивания полимерных расплавов с различной вязкостью порофорами, позволяющие оптимизировать технологические параметры их беспрессового и прессового вспенивания.

Работа выполнена в соответствии с научно-исследовательской инициативной темой 150-ИТХТ.

Литература

1. Марков А.В., Тахсин А.Саки, Токарева Е.В. Влияние процесса разложения порофора азодикарбонамида на процесс вспенивания полимерных композиций // Пластические массы. – 2020. – №9–10. – С. 35–39.
2. Exelby J.H., Puri R.R., Henshaw D.M. 20 Blowing Agent // AZO Presentation ICOD Associates. – 1991. – P. 26. http://www.icodassociates.com/docs/AZO_Presentation.pdf
3. Панов Ю.Т. Научные основы создания пенопластов второго поколения. Владимир: Изд. ВГУ. – 2003. – 176 с.
4. Марков А.В., Тахсин А.Саки, Угличева А.Ю. Особенности вспенивания жестких ПВХ композиций азодикарбонамидом // Вестник МИТХТ. – 2013. – Т. 8. – №6. – С. 103–107.
5. Марков А.В., Тахсин А.Саки, Токарева Е.В., Вацкова Е.Ю. Исследование процесса вспенивания наполненных поливинилхлоридных композиций, модифицированных диоктилфталатом // Пластические массы. – 2015. – №9–10. – С. 41–46.
6. Марков А.В., Тахсин А.Саки. Влияние технологических добавок на вспенивание жестких поливинилхлоридных композиций // Вестник МИТХТ. – 2014. – Т. 9. – №3. – С. 79–85.
7. Han Ch.D. Rheology in Polymer Processing. New York: Academic Press. – 1976. – P. 367.
8. Берлин А. А., Шутов Ф. А. Химия и технология газонаполненных высокополимеров – М.: Наука, 1980. 504 С.
9. Симонов-Емельянов И.Д., Марков А.В. Вспенивание пластмасс: Основы технологии переработки пластмасс: уч. пособие для вузов / под ред. В.Н. Кулезнева. М.: Химия. – 2004. – С. 225–242.

Влияние азометинов госсипола на термоокислительную деструкцию полипропилена

Influence of gossypol azomethines on thermal-oxidative degradation of polypropylene

3.3. МИРВАЛИЕВ, А.Т. ДЖАЛИЛОВ

Z.Z. MIRVALIEV, A.T. DJALILOV

Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии, Узбекистан
Tashkent scientific research institute of chemical technology, Uzbekistan
z_mirvaliev@mail.ru

В статье рассматриваются вопросы влияния азометинов госсипола на антиокислительную активность полипропилена (ПП) и индукционный период окисления полимера. В результате исследований показано наличие термостабилизирующей активности исследуемых соединений при термоокислении ПП, установлены ингибирующие группы, которые участвуют в процессе ингибирования термоокислительной деструкции полимера при высоких температурах.

Ключевые слова: полипропилен, антиоксидант, термоокислительная деструкция, индукционный период, госсипол, азометины госсипола, термостабилизирующая активность

The article discusses the influence of gossypol azomethines on the antioxidant activity of polypropylene (PP) and the induction period of polymer oxidation. Thermostabilizing activity of the studied compounds during the thermal oxidation of PP was determined and the inhibiting groups that are involved in the inhibition of the thermal-oxidative degradation of the polymer at high temperatures were identified.

Keywords: polyolefin, polypropylene, antioxidant, thermooxidative degradation, induction period, gossypol, gossypol azomethines, thermostabilizing activity

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-7-8-41-43

Термоокислительная деструкция является результатом одновременного действия тепла и кислорода, которое приводит к быстрому выходу полимерных изделий из строя. В наших исследованиях изучено влияние азометинов госсипола на термоокислительную деструкцию полипропилена.

Результаты исследования показали, что ингибирование процесса термоокисления полиолефинов госсиполом объясняется характерными особенностями его химического строения – симметрией молекулы и наличием шести гидроксильных групп (четырёх в положении 6,6¹ и 7,7¹ и двух в положении 1,1¹). Гидроксильные группы госсипола в положении 1,1¹ малоактивны, а четыре гидроксильные группы в положении 6,6¹ и 7,7¹ участвуют в ингибировании радикальной реакции [1], способствуют блокированию пероксидов, значительно снижая вклад окисления при термоокислительной деструкции полимера. В связи с этим синтез новых видов ингибиторов окисления на базе доступного госсипола проведен без блокирования активности гидроксильных групп в положении 6,6¹ и 7,7¹.

Анализ результатов проведенных исследований показал пассивность альдегидных групп госсипола в ингибировании окисления, что подтверждается исследованиями, проведенными в работе [2].

Однако альдегидные группы госсипола за счет поляризации связей проявляют большую активность и являются реакционно-способными по отношению к первичным аминам. Посредством присоединения к альдегидной группе возможен синтез соединений различного строения с ингибирующими группами, а именно антиоксидантов, термостабилизаторов, фотостабилизаторов и других ингредиентов для полимерных композиционных материалов. В настоящее время синтезу и производству азометинов госсипола как компонентов многоцелевого назначения для полимерных материалов не уделено внимание со стороны исследователей, эта тема является перспективной для более глубокого изучения.

Исследования, проведенные в предыдущих работах, показали, что азометины госсипола обладают более высокой антиокислительной активностью, чем исходный госсипол, что доказано методом хемиллюминесценции при окислительной реакции азометинов госсипола с этилбензолом [1] и другими соединениями [3, 4].

Однако систематических исследований активности азометинов госсипола на термоокислительную деструкцию полимеров до настоящего времени не проводилось.

Авторами работ научной школы под руководством д.х.н., академика А.Т. Джалилова продолжены систематические исследования по синтезу олигомерных антиоксидантов – продуктов взаимодействия госсипола с эпихлоргидрином и аллилгалогенидами, госсипола с аллиламином и аллилтйомочевинной [5–12].

Хотя исследования в области стабилизации высокомолекулярных соединений госсиполом и его производными в определенной степени были проведены, закономерности связи ингибирующей активности со строением и влиянием отдельных функциональных групп азометинов госсипола не были изучены.

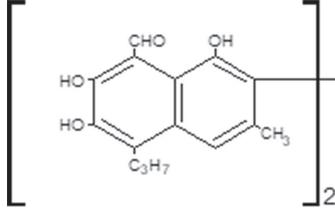
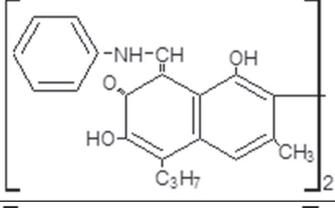
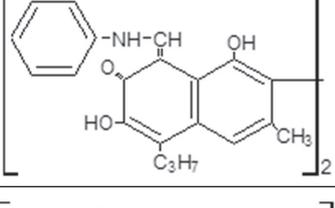
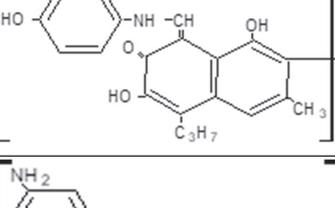
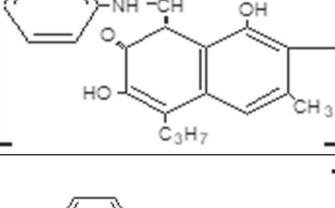
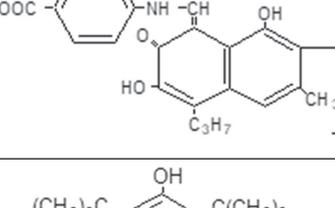
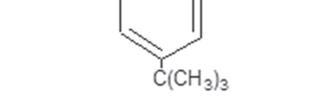
Данное исследование направлено на изучение влияния азометинов госсипола и их функциональных групп на антиокислительную активность полимера. Для исследования выбраны достаточно изученные с точки зрения ингибирования госсипол и изотактический полипропилен (ПП).

Для установления зависимости антиокислительной активности азометинов госсипола от их строения в качестве антиоксиданта полимеров Институтом биоорганической химии Академии наук Республики Узбекистан были предоставлены образцы производных госсипола, синтезированные научными сотрудниками Лаборатории полифенольных соединений.

Целью данных исследований является изучение влияния азометинов госсипола, а также их функциональных групп, на антиокислительную активность, вопросы замещения альдегидных групп госсипола, а также и их количественная корреляция, влияющая на индукционный период окисления полимера.

Исследованные азометины госсипола в качестве термостабилизаторов проявляют активное ингибирующее действие при термоокислительной деструкции ПП (табл. 1). Выявлено, что производные госсипола обеспечивают больший индукционный период окисления ПП по сравнению с госсиполом. При этом использование ди-(*o*-оксифенилимино)госсипола и ди-(*n*-оксифенилимино)госсипола позволяет увеличить индукционный период окисления до

Таблица. Термостабилизирующая активность азометинов госсипола при термоокислении ПП при 200°C, P_{O2} = 300 тор.

№ п.п.	Антиоксиданты	Химическая формула	Количество ингибирующих групп в молекуле			Индукционный период окисления, τ, мин
			-OH	=O	=CH-NH-	
1.	Без антиоксиданта	–	–	–	–	4–5
2.	Госсипол		6	–	–	38
3.	Ди-(фенилимино) госсипол (ДАГ)		4	2	2	50
4.	Ди-(о-оксифенилимино) госсипол (ДОФГ-1)		6	2	2	65
5.	Ди-(п-оксифенилимино) госсипол (ДОФГ-2)		6	2	2	62
6.	Ди-(м-аминофенил имино) госсипол (ДАФГ)		6	2	2	50
7.	Ди-(п-карбоксифенил имино) госсипол (Антрилат госсипол)		4	2	–	46
8.	2,4,6-три-трет-бутилфенол (Алкофен Б)		1	–	–	16

65 и 62 мин, соответственно, в то время как для госсипола он составляет 38 мин (таблица).

Для сравнения эффективности предлагаемых в качестве термостабилизаторов ПП производных госсипола и промышленного антиоксиданта Алкофен Б (2,4,6-три-трет-бутилфенол), используемого под торговой маркой Антиоксидант П 23, в таблице приведены составы ингибирующих групп термостабилизаторов, их количество и время индукционного периода окисления при концентрации $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг полимера. Выявлено, что при введении в ПП Алкофена Б индукционный период окисления составляет 16 мин.

Результаты исследования, представленные на рисунке, показали, что для поглощения кислорода при окислении исходного ПП и термостабилизированного полимера, содержащего $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг госсипола или его азометинов, кинетические кривые поглощения не отличаются. Наблюдается только изменение показателя индукционного периода окисления. У нестабилизированного ПП при температуре $T = 200^\circ\text{C}$ и давлении кислорода $P_{O_2} = 300$ торр на начальном этапе (4 мин) проявляется ускорение процесса термоокисления. При одинаковых условиях исследования термостабилизации ПП с госсиполом индукционный период окисления составляет 38 мин, содержащего ДОФГ-1 – 65 мин, что в 1,7 раза эффектив-

ней термостабилизации госсиполом. В остальных образцах, содержащих азометины госсипола, индукционный период окисления лежит в пределах от 46 до 62 мин.

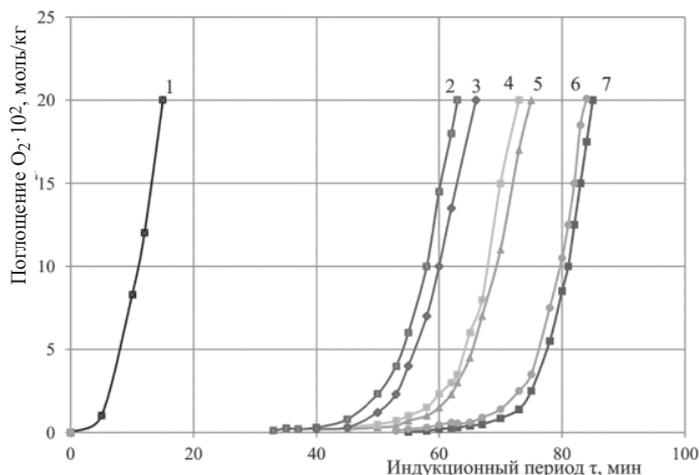
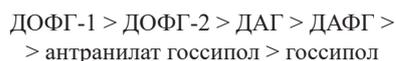


Рис. 1 Кинетика поглощения кислорода при окислении исходного (1) и термостабилизированного ПП (2–7) при 200°C, $P_{O_2} = 300$ торр: 1 – исходный ПП; 2 – ПП + госсипол; 3 – ПП + антранилаат госсипол; 4 – ПП + ДАФГ; 5 – ПП + ДАГ; 6 – ПП + ДОФГ-2; 7 – ПП + ДОФГ-1. Содержание термостабилизатора $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг

На основании сопоставительного анализа результатов исследования по термостабилизирующей активности при термоокислении ПП госсипол и его азометины можно расположить в следующий ряд:



Как видно из последовательности исследованных соединений на основе азометинов госсипола, высокий термостабилизирующий эффект наблюдается у ДОФГ-1 и ДОФГ-2, что объясняется наличием шести ингибирующих групп $-\text{OH}$, двух $=\text{O}$ и двух $=\text{CH}-\text{NH}-$, участвующих в процессе ингибирования термоокислительной деструкции ПП при высоких температурах.

Таким образом, результаты исследования показали, что в сравнении с исходным госсиполом его азометины обладают более высоким эффектом термостабилизации при термоокислительной деструкции ПП. Объясняется это тем, что внутримолекулярная водородная связь ($-\text{OH} \dots \text{O}=\text{C}<$) у азометинов госсипола слабее, чем у госсипола. Термостабилизирующая активность азометинов госсипола также зависит от заместителя функциональных групп аминного компонента вследствие удлинения цепи резонансного сопряжения и возможной компленарности нафталиновых и бензольных колец, что согласуется с данными исследований, приведенных в работе [13].

Литература

1. Мирвалиев З.З. Изучение влияния функциональных групп госсипола на антиокислительную активность полипропилена. IX – Конференция по деструкции и стабилизации полимеров. Москва, 2001 г., 14–19 апрель, с.125.

2. Захарова Н.А., Богданов Г.Н., Круглякова К.Е., Эмануэль Н.М., Исмаилов А.И., Биктимиров Л., Исхаков Н.И. Зависимость антиокислительной активности производных госсипола от их строения. Вестник ТашГУ. 1968. Вып. 341. – С. 90–94.
3. Мирвалиев З.З., Джалилов А.Т., Асамов М.К., Цагарева Н.А., Исмаилов А.И., Биктимиров Л. Термостабилизация фторкаучука СКФ-32 госсиполом и его производными // Пласт. массы. 1996. №3. – С. 31–32.
4. Бекназаров Х.С., Асамов М.К., Джалилов А.Т., Мирвалиев З.З. Изучение кинетики термодеструкции стабилизированного полиэтилена производными госсипола // Химия и химическая технология. 2008. №1. – С. 62–65.
5. Патент РУз: №IAP 04208 Способ получения олигомерного антиоксиданта // Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т., Жураев Т.Т., Султанов А.С., Останов У.Ю. Бюл. №8. 31.08.2010.
6. Beknazarov H. Synthesis of oligomeric antioxidants and research of kinetics of thermooxidizing destruction initial and stabilized samples of PE the DTA and TGA methods // J. European applied sciences. 2013. Germany. Stuttgart. – P. 67–71.
7. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Синтез олигомерных производных госсипола и изучение их антиокислительных свойств // Пласт. массы. 2015. №1/2. – С. 27–31.
8. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Изучение реакции госсипола с аллилгалогенидами // Материалы республиканской научно-практической конференции «Актуальные проблемы химической технологии». Бухара. 2014. – С. 157–158.
9. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т., Ибодуллоева М.И., Кораев Ш. Влияние соотношения реагентов на синтез олигомерного антиоксиданта реакцией взаимодействия госсипола с аллиламином // IV Республиканская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы аналитической химии». Термез. 2014. – С. 314–315.
10. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Сравнительная оценка эффективности антиоксидантов на основе олигомерных производных госсипола и «Ирганок-1010» при стабилизации полиэтилена // Композиционные материалы. 2013. №2. – С. 69–73.
11. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т., Пармонова С.А. Кораев Ш. Изучение физико-механических свойств олигомерных производных госсипола и «Ирганок-1010» при стабилизации полиэтилена // IV Республиканская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы аналитической химии» Термез. 2014. Том 1. – С. 312–313.
12. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Определение энергии активации синтезированного олигомерного антиоксиданта при стабилизации полиэтилена // IV Республиканская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы аналитической химии» Термез. 2014. Том 2. – С. 57–59.
13. Сборник научных трудов «Проблемы и перспективы развития химии природных и физиологически активных веществ». / Под ред. А.А. Абдувахובה. Фан: Ташкент. 1988. – 293 с.

Влияние введения одностенных углеродных нанотрубок на электрические и механические характеристики сополимера тетрафторэтилена с этиленом

The effect of the introduction of single-walled carbon nanotubes on the electrical and mechanical characteristics of the ethylene tetrafluoroethylene

В.П. СЕЛЬКИН¹, Ф.А. ГРИГОРЬЕВ¹, М.В. КАРСАКОВА¹, С.В. КОПЫЛОВ²

V.P. SELKIN¹, F.A. GRIGORIEV¹, M.V. KARSAKOVA¹, S.V. KOPYLOV²

¹ Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси, Гомель, Беларусь

² Московский политехнический университет, Москва, Россия

¹ V.A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus, Gomel, Belarus

² Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia

selkin_v@mail.ru

Установлена возможность получения антистатических и токопроводящих композитов на основе сополимера тетрафторэтилена с этиленом путем введения в него полиэтиленового воска с деагломерированными одностенными углеродными нанотрубками Tuball. Полученный антистатический композит (0,3–0,4 масс.% нанотрубок TUBALL) имеет дос-таточно высокий комплекс механических характеристик для практического использования в качестве конструкционного материала. Этот композит может найти применение при разработке изделий, предназначенных для эксплуатации в экстремальных условиях, в контакте с химически агрессивными и легко воспламеняющимися веществами.

Ключевые слова: нанотрубки, одностенные углеродные нанотрубки, фторполимеры, электропроводность, механические характеристики, сополимер тетрафторэтилена с этиленом

The possibility of obtaining antistatic and conductive composites based on an ethylene tetrafluoroethylene by introducing TUBALL single-wall carbon nanotubes deagglomerated in polyethylene wax has been established. The obtained antistatic composite (0.3–0.4 mass % of TUBALL nanotubes) has a set of mechanical characteristics sufficiently high for practical use as a structural material. This composite can be used in the development of products designed for use in extreme conditions in contact with chemically aggressive and flammable substances.

Keywords: nanotubes, single-wall carbon nanotubes, fluoropolymers, electrical conductivity, mechanical characteristics, ethylene tetrafluoroethylene

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-7-8-44-46

Последние десятилетия проходят под знаком разработки все новых методов синтеза наночастиц и все более широкого их использования в промышленных масштабах. Не остается в стороне и прогресс в области освоения производства углеродных нанотрубок. Вначале нашли применение многостенные углеродные нанотрубки [1]. Их уникальные физические свойства оказались востребованы в самых различных отраслях при создании новых функциональных и конструкционных материалов [2–4]. В то же время внедрение одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ), которые были открыты еще в 1993 году [5], задержалось из-за объективных технических сложностей. Проблема была решена только в 2014 году, когда было освоено их промышленное производство под торговой маркой TUBALL. В настоящее время выпуск ОУНТ достиг размера десятков тонн в год, что позволило снизить стоимость на несколько порядков и сделать их применение в промышленности экономически эффективным. Поскольку ОУНТ представляют собой свернутую в цилиндр плоскость графена, диаметр которой находится в пределах 2 нм, а длина может достигать нескольких мкм, они обладают уникальными характеристиками [6, 7]. Благодаря такому высокому отношению длины к диаметру и очень высокой электропроводности они способны создавать при введении даже в незначительных количествах в материалы замкнутую электропроводящую сеть. Это позволило им найти применение в электрохимических источниках тока и при создании антистатических композитов. В то же время существует проблема равномерного распределения и предотвращения агломерации ОУНТ в процессе введения в материал. Для ее решения налажено производство концентратов на основе различных пластификаторов, содержащих

деагломерированные ОУНТ, в частности, выпускаемых компанией OCSiAl (Люксембург) концентратов Matrix. Данные концентраты успешно используются при получении антистатических материалов на основе смол термореактивных полимеров. Однако при введении ОУНТ в термопластичные полимеры возникли технологические трудности, и в настоящее время эта задача находится в стадии решения. Особенно перспективно использование ОУНТ с целью получения антистатических плавких фторполимеров [8]. Эти материалы обладают уникальной химической стойкостью и часто используются в контакте с различными горючими и агрессивными веществами. Особенно широкое применение в химической промышленности и специальной технике, в частности, при изготовлении деталей химических насосов и топливных трубок, нашел сополимер тетрафторэтилена с этиленом (ЭТФЭ). Антистатические композиты на его основе выпускает компания AGC Chemicals (Япония), например, марок ZL-520N и ZL-521N. В качестве токопроводящего материала в них используются углеродные волокна (5–20 масс.%). Однако эти композиты ввиду повышенной жесткости в основном предназначены для использования в качестве покрытий.

Целью настоящей работы было изучение возможности использования ОУНТ для получения токопроводящих искробезопасных конструкционных материалов на основе фторполимеров, предназначенных для использования в контакте с химически агрессивными и легко воспламеняющимися жидкостями.

Объектом исследования был выпускаемый АО «Гало-Полимер» (Россия) ЭТФЭ – фторопласт-40 марки П (порошок) по ТУ 301-05-17-89. Для введения в полимерную матрицу ОУНТ использовали

предоставленный компанией OCSiAl тестовый концентрат Matrix 809, представляющий собой деагломерированные в полиэтиленовом воске трубки TUBALL (10% ОУНТ, 90% полиэтиленовый воск). Введение ОУНТ осуществляли перемешиванием концентрата Matrix с ЭТФЭ предварительно на шаровой мельнице и окончательно – в механическом смесителе. Полученную смесь прессовали при температуре 290–300°C и давлении 20 МПа для получения пленок толщиной $0,6 \pm 0,1$ мм. Равномерность распределения ОУНТ в смеси оценивали по удельному объемному электрическому сопротивлению. Перемешивание осуществляли до установления постоянного значения объемного электрического сопротивления материала при заданной концентрации в нем ОУНТ при максимальном относительном отклонении показателей сопротивления от среднего медианного значения не более 10% при выборке 10 образцов. Удельное объемное электрическое сопротивление образцов измеряли по ГОСТ 6433.2-71 с использованием прибора для измерения высокого удельного сопротивления UX MCP-HT800 (Mitsubishi Chemical Analytech Co., Япония) и мегаомметра Е6-32 (АО НПФ «Радио-Сервис», Россия).

Физико-механические характеристики определяли методом растяжения по ГОСТ 14236-81 на испытательной машине Autograph AGS-1 kNX (Shimadzu Corporation, Япония) при $21 \pm 1^\circ\text{C}$ и $150 \pm 3^\circ\text{C}$. Скорость растяжения 50 мм/мин. Выборка по 20 образцов. Погрешность измерения оценивали по стандартному отклонению.

Установлено (рис. 1), что введение в ЭТФЭ более 0,3 масс.% ОУНТ (более 3 масс.% концентрата Matrix) обеспечивает ЭТФЭ антистатические свойства (удельное объемное электрическое сопротивление не более $1 \cdot 10^8$ Ом·м).

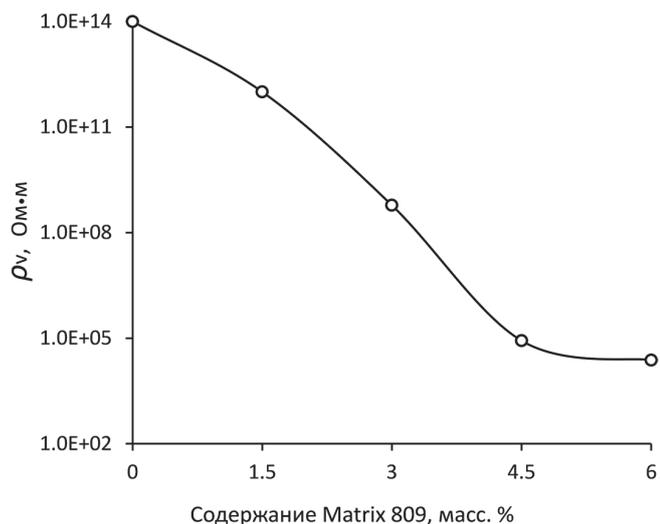


Рис. 1. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления ЭТФЭ от содержания концентрата ОУНТ Matrix.

Увеличение степени наполнения ОУНТ до 0,45 масс.% (4,5 масс.% концентрата Matrix) позволяет получить электропроводящий фторсодержащий материал (удельное объемное электрическое сопротивление менее 10^5 Ом·м). Также установлено, что с течением времени удельное объемное электрическое сопротивление полученного композита не меняется. После выдержки в течение 90 суток при температуре $25 \pm 5^\circ\text{C}$ и в течение 7 суток при $150 \pm 3^\circ\text{C}$ (максимальная температура эксплуатации ЭТФЭ) изменения данного параметра у материала, наполненного ОУНТ, не зафиксировано.

Изучение влияния введения концентрата с ОУНТ на механические характеристики ЭТФЭ показало, что при содержании концентрата от 3 до 4 масс.%, т.е. обеспечивающем придание материалу антистатических свойств, прочностные характеристики ЭТФЭ имеют значения, близкие к исходным, при относительном удлинении при разрыве не менее 100% (рис. 2).

Значительно больше наполнение концентратом сказывается на прочностных характеристиках ЭТФЭ при температуре 150°C . Отмечено, что при содержании концентрата 3 масс.% предел прочности ЭТФЭ снижается в 2, а предел текучести – в 1,2 раза (рис. 3). При этом относительное удлинение при разрыве составляет около 300%.

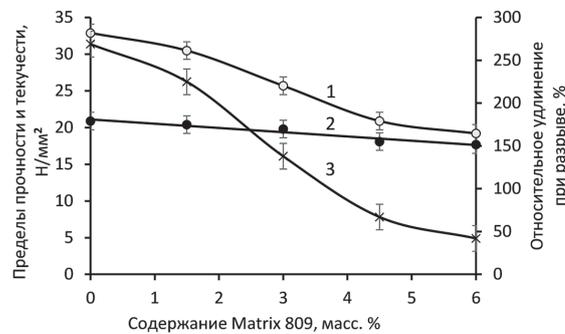


Рис. 2. Зависимость механических характеристик ЭТФЭ при температуре 20°C от содержания концентрата ОУНТ Matrix: 1 – предел прочности при растяжении; 2 – предел текучести при растяжении; 3 – относительное удлинение при разрыве.

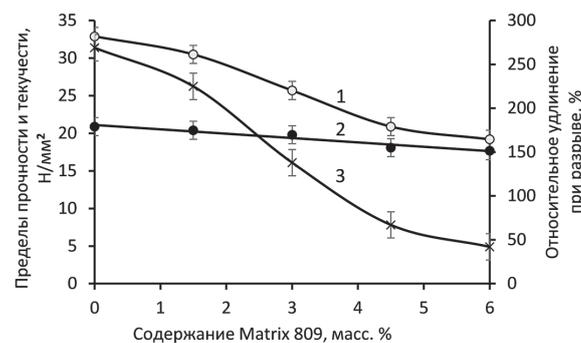


Рис. 3. Зависимость механических характеристик ЭТФЭ при температуре 150°C от содержания концентрата ОУНТ Matrix: 1 – предел прочности при растяжении; 2 – предел текучести при растяжении; 3 – относительное удлинение при разрыве.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что введение в ЭТФЭ более 0,45 масс.% ОУНТ (4,5 масс.% концентрата Matrix 809) вызывает образование в полимере трехмерной электропроводящей сетки. Причем антистатический композит на основе ЭТФЭ марки фторопласт-40 и концентрата Matrix 809 имеет более высокие значения относительного удлинения при разрыве, чем композиты аналогичного назначения на основе фторопласта-40 с углеродными волокнами [9].

Уменьшение относительного удлинения при разрыве при высокой степени наполнения концентратом Matrix можно объяснить недостаточной совместимостью полиэтиленового воска (ПВ), являющегося основой концентрата Matrix 809, с ЭТФЭ. В то же время полученный антистатический композит на основе ЭТФЭ и ОУНТ (ЭТФЭ – 96–97 масс.%, Matrix 809 – 3–4 масс.%) имеет достаточно высокий для его практического использования комплекс механических характеристик: предел текучести около 20 Н/мм² и относительное удлинение при разрыве порядка 100%. Падение прочностных характеристик ЭТФЭ, наполненного Matrix 809, при температуре 150°C по сравнению с данными при 20°C также объясняется негативным влиянием ПВ, имеющего низкую теплостойкость. Причем при 150°C зависимости предела прочности и относительного удлинения при разрыве от степени наполнения концентратом не коррелируют. Из-за разупрочнения материала предел прочности на начальном участке зависимости снижается более интенсивно. Низкая теплостойкость ПВ объясняет и снижение предела текучести. Одним из методов устранения данной проблемы может являться радиационное модифицирование ЭТФЭ, наполненного Matrix 809, поскольку ЭТФЭ сшивается при воздействии ионизирующего излучения. Образование поперечных химических связей между метиленовыми группами ПВ и макромолекулами ЭТФЭ, возможно, поможет решить проблему падения прочностных характеристик при высокой температуре. Подтверждением служат результаты работ [10, 11], в которых показано, что обработка потоком ускоренных электронов армированного углеродными волокнами ЭТФЭ является эффективным инструментом повышения механических характеристик композитов на его основе в области максимальных температур их эксплуатации.

Таким образом, установлена возможность получения с использованием ОУНТ антистатических и токопроводящих композитов на основе ЭТФЭ. Для введения ОУНТ в ЭТФЭ применили концен-

трат, представляющий собой деагломерированные в полиэтиленовом воске ОУНТ TUBALL. Полученный антистатический композит (0,3–0,4 масс.% ОУНТ) имеет достаточно высокий для его практического использования в качестве конструкционного материала комплекс механических характеристик. Учитывая, что ЭТФЭ является одним из самых атмосферо-, химически и радиационно стойких полимеров, эти антистатические композиты могут найти применение при разработке изделий, предназначенных для эксплуатации в экстремальных условиях в контакте с химически агрессивными и легко воспламеняющимися веществами. Например, для изготовления искробезопасных топливных шлангов для авиационной и специальной техники, а также изделий, используемых на химических предприятиях и атомных электростанциях.

Литература

1. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. 1991. V. 354. P. 56–58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>.
2. Дьячков П.Н. Электронные свойства и применение нанотрубок. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011. 488 с.
3. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // *Успехи химии*. 2001. Т. 70. № 10. С. 934–973. <https://doi.org/10.1070/RC2001v070n10ABEH000660>.
4. Раков Э.Г. Углеродные нанотрубки в новых материалах // *Успехи химии* 2013. Т. 82. №1. С. 27–47. <https://doi.org/10.1070/RC2013v-082n01ABEH004227>.
5. Bethune D.S., Kiang C.H., de Vries M.S. et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls // *Nature*. 1993. V. 363. P. 605–607. <https://doi.org/10.1038/363605a0>.
6. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Jorio A. Unusual properties and structure of carbon nanotubes // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2004. V. 34. P. 247–278. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.34.040203.114607>.
7. Kukovecz A., Konya Z., Kiricsi I. Single Wall Carbon Nanotubes // *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*. Cambridge: Amer. Sci. Publ., 2004. V. 9. P. 923–946.
8. Sina Ebnesajjad. Fluoroplastics, Volume 2, Second Edition: Melt processible fluoropolymers – The definitive user’s guide and data book. Амстердам: Elsevier, 2015. 766 p.
9. Селькин В.П., Копылов С.В. Влияние армирования углеродными волокнами на механические характеристики сополимера тетрафторэтилена и этилена // *Полимерные материалы и технологии*. – 2021, Том 7, №2 – С. 89–93. <https://doi.org/10.32864/polymmattech-2021-7-2-89-93>.
10. Селькин В.П. Влияние радиационного модифицирования на механические характеристики композиционных материалов на основе сополимера тетрафторэтилена с этиленом и углеродных волокон // *Полимерные материалы и технологии*. – 2022, Том 8, №2 – С. 44–48. <https://doi.org/10.32864/polymmattech-2022-8-2-44-48>.
11. Селькин В.П., Копылов С.В. Влияние радиационного сшивания на предел текучести армированного углеродными волокнами сополимера тетрафторэтилена с этиленом // *Химия высоких энергий*. – 2022, Том 56, № 5 – С. 414–415. <https://doi.org/10.31857/S0023119322050151>.

Сорбция ионов меди (II) композиционным сорбентом на основе хитозана и монтмориллонита

Sorption of copper (II) ions by a composite sorbent based on chitosan and montmorillonite

Т.Е. НИКИФОРОВА, В.А. ГАБРИН, В.А. КОЗЛОВ

T.E. NIKIFOROVA, V.A. GABRIN, V.A. KOZLOV

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново, Россия
Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia
tatianaenik@mail.ru

Разработан композиционный сорбент на основе хитозана и монтмориллонита для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов. Определено оптимальное соотношение хитозан/монтмориллонит для получения гранул сорбента. Проведены равновесно-кинетические исследования процесса извлечения ионов меди (II) в гетерофазной системе «водный раствор сульфата металла – модифицированный сорбент».

Обработка изотерм сорбции ионов меди (II) исходным хитозаном и композитом на его основе по уравнению Ленгмюра позволила определить максимальные сорбционные емкости этих материалов (A_{∞}). Установлено, что A_{∞} композиционного сорбента хитозан/монтмориллонит превышает максимальную сорбционную емкость для исходного хитозана более, чем в два раза.

Влияние pH на процесс сорбции ионов меди сорбентами на основе хитозана обусловлено конкуренцией катионов металла и протонов за центры сорбции. В ходе конкурентной хемосорбции протоны дезактивируют аминогруппы – основные центры сорбции, переводя их в неактивную, Н-солевую форму, что приводит к снижению сорбционной емкости хитозана по отношению к ионам меди.

Изменения в составе модифицированного сорбента по сравнению с исходным хитозаном подтверждаются данными инфракрасной спектроскопии. Микроскопические исследования по методу сканирующей электронной микроскопии показывают наличие изменений поверхностной структуры хитозановых гранул при введении в состав композита монтмориллонита.

Ключевые слова: хитозан, монтмориллонит, сорбция, ионы меди (II), композиционный сорбент

A composite sorbent based on chitosan and montmorillonite has been developed for the extraction of heavy metal ions from aqueous solutions. The optimal chitosan / montmorillonite ratio for obtaining sorbent granules has been determined. Equilibrium-kinetic studies of the process of copper (II) ions extraction in the heterophase system "aqueous solution of metal sulphate - modified sorbent" have been carried out.

The treatment of sorption isotherms of copper (II) ions by the initial chitosan and a chitosan based composite according to the Langmuir equation made it possible to determine the maximum sorption capacities of these materials (A_{∞}). It has been established that A_{∞} of the chitosan/montmorillonite composite sorbent exceeds the maximum sorption capacity for the original chitosan by more than two times.

The effect of pH on the sorption of copper ions by chitosan-based sorbents is due to the competition of metal cations and protons for sorption sites. In the course of competitive chemisorption, protons deactivate amino groups – the main sorption centers, converting them into an inactive, H-salt form, which leads to a decrease in the sorption capacity of chitosan in relation to copper ions.

Changes in the composition of the modified sorbent compared to the original chitosan are confirmed by infrared spectroscopy data. Microscopic studies using the method of scanning electron microscopy show the presence of changes in the surface structure of chitosan granules when montmorillonite is introduced into the composition of the sorbent.

Keywords: chitosan, montmorillonite, sorption, copper (II) ions, composite sorbent

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-7-8-47-52

Введение

Антропогенное загрязнение биосферы тяжелыми металлами вызывает серьезное беспокойство во всем мире. Это обусловлено тем, что многие тяжелые металлы являются распространенными компонентами выбросов транспорта и многих предприятий различных отраслей промышленности – металлургической, химической и энергетической [1]. Тяжелые металлы способны концентрироваться в объектах экосистемы и путем миграции по пищевым цепям попадают в организм человека, вызывая острые или хронические отравления и приводя к серьезным нарушениям процессов обмена веществ и жизненно важных функций организма [2]. Именно поэтому очень остро стоит проблема очистки воды от ионов тяжелых металлов. В промышленности применяют различные методы очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов: физические, химические, физико-

химические и биохимические (биологические) методы, включая наночистоту, электролиз, обратный осмос, ионный обмен и др. [3].

Одним из наиболее распространенных методов очистки является сорбционный, в связи с чем целесообразна разработка недорогих и доступных биоразлагаемых сорбентов [4] на основе многотоннажных побочных продуктов или отходов сельского хозяйства, текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности. Эти материалы дешевы, доступны и удобны по способам утилизации, обладают высокими сорбционными характеристиками для широкого ряда металлов-загрязнителей и являются экологически чистыми и возобновляемыми природными материалами [5].

Среди сорбентов полисахаридной природы особое место занимает хитин. Этот биополимер входит в состав экзоскелета

членистоногих, клеточной стенки грибов, водорослей. Хитин представляет собой линейный полисахарид, который состоит из N-ацетил-2-амино-2-дезоксид-D-глюкопиранозы, связанной 1-4-гликозидными связями [6].

Особого внимания заслуживают огромные количества отходов, образующихся при переработке океанических ракообразных (крабы, креветки, антарктический криль), одним из важных компонентов которых является хитин – второй (после целлюлозы) по распространенности в природе полисахарид. Общая репродукция хитина в мировом океане оценивается в 2,3 млрд т в год, что может обеспечить мировой потенциал производства 150–200 тыс. т хитина в год.

В настоящее время разработаны методы промышленного производства хитозана, он является вполне доступным природным полимером, что создает прекрасные предпосылки для разработки новых видов сорбентов, биосовместимых и безопасных материалов на его основе [7].

Хитозан – линейный полукристаллический полисахарид природного происхождения, образующийся при деацетилировании хитина в присутствии щелочных агентов и представляющий собой неразветвленную цепь, которая состоит из β-(1→4)-2-амино-2-дезоксид-D-глюкозидных остатков [6].

Среди основных достоинств хитозановых сорбентов отмечают: нетоксичность, биодegradуемость, доступность, высокие емкостные и кинетические показатели сорбции [8].

Высокие комплексообразующие свойства хитозана способствуют росту интереса к разработке простых и экономически целесообразных методов синтеза производных с повышенной сорбционной емкостью и селективностью в отношении тяжелых металлов [9]. К недостаткам можно отнести практически отсутствие пористости и высокую чувствительность к изменению pH. Поэтому значительная часть исследований направлена на создание новых хитозановых сорбентов с повышенной устойчивостью к кислым средам и более высокими показателями сорбции, что достигается за счет процессов сшивки, прививки или создания композиционных сорбентов, а также за счет нанесения полимера на носители с развитой поверхностью [10]. Хитозан смешивается с каким-либо наполнителем, таким как монтмориллонит [11], бумага [12], целлюлоза [13], диатомитовая земля [14], глины [15], диоксид кремния [16, 17], цеолиты [18] и др. Современные способы синтеза цеолитов приведены в работах [19–22].

Дополнительная ионная сшивка достигается при использовании полианионных кросслинкеров, в качестве которых могут выступать фосфаты и сульфаты щелочных металлов. Понимание механизмов комплексообразования требуется для прогноза эффективности разрабатываемых сорбентов [23].

Сорбционная емкость хитозана сильно варьируется в зависимости от условий сорбции, природы сорбируемого металла, формы, источника получения и физико-химических характеристик хитозана, а также степени деацетилирования и вида модификации. Использование хитозана совместно с другими полимерами или материалами позволяет существенно улучшить свойства композитов [24–25]. Создание подобных сорбентов очень важно для решения ряда экологических и практических задач по сорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов различной природы.

Целью данной работы является разработка нового композиционного сорбента на основе хитозана с улучшенными сорбционными свойствами для очистки водных растворов, способным прочно удерживать ионы тяжелых металлов и являющегося безопасным по отношению к очищаемым средам.

Методика эксперимента

Кинетику сорбции исследовали в статических условиях при перемешивании методом ограниченного объема раствора. Для получения кинетических кривых сорбции в серию пробирок помещали навески (m) сорбента по 0,1 г, заливали их 10 мл (V) водного раствора сульфата металла и выдерживали от 5 мин до 24 ч при перемешивании и температуре 273 К. Начальная концентрация (C_0) ионов меди составляла $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Через определенные промежутки времени раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем текущую концентрацию ионов

металлов (C_t) методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе 210VGP.

Для получения изотерм сорбции в серию пробирок помещали навески (m) сорбента по 0,1 г, заливали их 10 мл (V) водного раствора сульфата меди с начальными концентрациями (C_0) $5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л и выдерживали до достижения состояния равновесия при температуре 273 К. Затем раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем равновесную концентрацию ионов металла (C) методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе 210VGP.

Степень извлечения α определяли следующим образом:

$$\alpha = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\%. \quad (1)$$

Сорбционную емкость (A_t) сорбентов в каждый данный момент времени рассчитывали по формуле:

$$A_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (2)$$

В условиях установившегося равновесия в системе определяли равновесную концентрацию ионов металла в растворе (C) и рассчитывали равновесную сорбционную емкость сорбентов (A):

$$A = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (3)$$

Для обнаружения изменений в структуре сорбентов использовали ИК-Фурье спектрометр Avatar 360 FT-IR E.S.P., для анализа поверхности модифицированного хитозана и определения элементного состава – сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA 3 SBH.

Относительная погрешность экспериментов рассчитывалась на основании данных равновесных и кинетических опытов, в которых каждая точка представляет собой среднее значение из трех параллельных измерений [26]. Погрешность прибора 210VGP при определении концентрации ионов металлов составляет 5%. Погрешность эксперимента не превышала 10%.

Результаты и их обсуждение

Объекты исследования и используемые реактивы. При выполнении экспериментальной части работы в качестве сорбента использовали хитозан со степенью деацетилирования 88%, $M = 200$ кДа, (ООО «Биопрогресс», Москва, Россия); монтмориллонит (ОПТ Химреактивы), содержание $\text{SiO}_2 > 50\%$, $D = 10$ – 15 мкм).

Используемые химические реактивы: сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, уксусная кислота CH_3COOH , эпихлоргидрин $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$ и триполифосфат натрия $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ имели степень чистоты «х.ч.».

Модифицирование хитозана. Для модификации сорбента был выбран монтмориллонит, выполняющий роль минерального каркаса с большой удельной поверхностью, на которую наносился гидрогель хитозана. Композит на основе хитозана и монтмориллонита был получен в виде гранул.

С целью улучшения сорбционных свойств хитозана проводили его модифицирование по следующей методике. Для приготовления 100 г 3%-го раствора хитозана навеску хитозана массой 3 г растворяли в 97 мл 1%-ной уксусной кислоты, перемешивали и оставляли для набухания в течение 48 ч, до образования густого однородного геля. Полученный гель массой 20 г (содержащий 0,6 г хитозана) смешивали с 10 мл дистиллированной воды, содержащей 0,2 г порошка монтмориллонита, и перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 часа, затем в смесь постепенно добавляли 0,55 мл сшивающего агента – эпихлоргидрина и продолжали перемешивание до его полного включения в реакционную смесь. Массовое соотношение хитозана к модифицирующему агенту составляло 3:1. Приготовленную таким образом смесь с помощью шприца, по каплям, помещали в 180 мл раствора триполифосфата натрия концентрацией 0,05 М при постоянном перемешивании. Образовавшиеся композитные микросферы выдерживали в течение 24 ч при комнатной температуре и промывали дистиллированной водой до нейтрального pH.

Кинетика и равновесие сорбции ионов Cu(II) . Для определения параметров, характеризующих сорбционные свойства исходного хитозана, были получены кинетические кривые сорбции ионов Cu(II) гранулами хитозана без наполнителя и гранулами компо-

зиционного сорбента на основе хитозана и монтмориллонита. Результат эксперимента представлен на рис. 1.

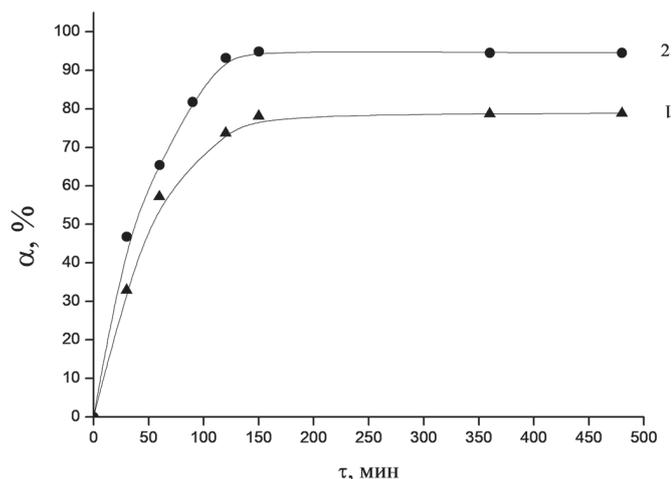


Рис. 1. Кинетика сорбции ионов Cu (II) гранулами исходного хитозана (1) и композита хитозан/монтмориллонит (2).

Кинетическое исследование свидетельствует, что модификация положительно сказывается на сорбционных свойствах хитозана. Исследование кинетики сорбции ионов меди показало (рис. 1), что время достижения сорбционного равновесия в гетерофазной системе «водный раствор сульфата металла – сорбент» составляет 360 мин. При этом степень извлечения ионов меди для исследуемого модифицированного сорбента (94%) увеличилась по сравнению с исходным образцом (78%).

Для определения максимальной сорбционной емкости (A_{∞}) гранул хитозана и гранул композиционного сорбента на основе хитозана и монтмориллонита были получены изотермы сорбции ионов Cu(II) из водных растворов сульфата меди при 293 К. Результаты эксперимента представлены на рис. 2.

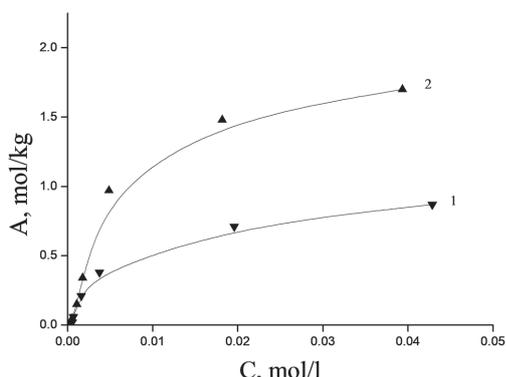


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов Cu (II) при 293 К гранулами исходного хитозана (1) и композита хитозан/монтмориллонит (2).

Как следует из экспериментальных изотерм сорбции, предельная сорбционная емкость (A_{∞}) модифицированного хитозана примерно в два раза превышает A_{∞} для исходного хитозана.

Полученные экспериментальные данные можно описать уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра:

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot K \cdot C_e}{(1 + K \cdot C_e)} \quad (4)$$

где A_R – предельная, или максимальная, сорбционная емкость полимера по данному металлу, моль/кг; K – концентрационная константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность процесса сорбции, л/моль; C_e – равновесная концентрация сорбата, моль/л.

Линеаризация изотермы сорбции по уравнению (5) позволяет графически определить в уравнении Ленгмюра величины A_{∞} и K из опытных данных по распределению исследуемого сорбата в гетерофазной системе водный раствор – сорбент.

Результаты обработки изотерм сорбции ионов меди гранулами исходного хитозана и композита хитозан/монтмориллонит по модели Ленгмюра представлены в таблице 1.

Полученная линейная зависимость в координатах $C_e/A - C_e$ с коэффициентами корреляции $R^2 = 0,99$ говорит о том, что экспе-

риментальные данные по сорбции ионов меди на хитозановых сорбентах хорошо аппроксимируются уравнением Ленгмюра.

Таблица 1. Параметры обработки изотерм сорбции ионов Cu(II) гранулами исходного хитозана и композита хитозан/монтмориллонит по модели Ленгмюра методом наименьших квадратов.

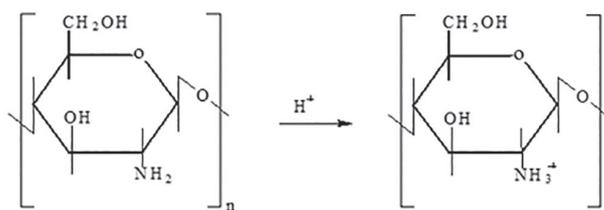
Сорбент	$1/A_{\infty} \times K$	$1/A_{\infty}$	R^2	A_{∞} , моль/кг
Хитозан	$3,4 \pm 4 \cdot 10^{-4}$	$1,18 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	0,99	0,85
Хитозан/ монтмориллонит	$1,9 \pm 4 \cdot 10^{-4}$	$0,59 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	0,99	1,69

R^2 – коэффициент корреляции

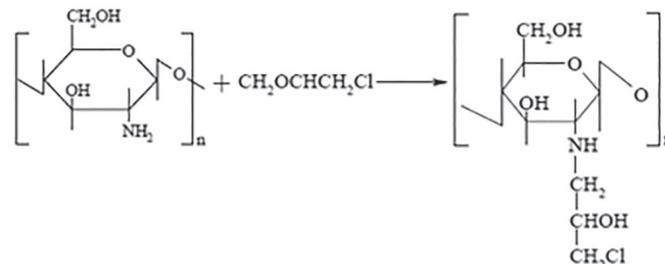
Согласно представленным в таблице 1 данным, предельная сорбция исходного хитозана (A_{∞}) по отношению к ионам Cu(II) составляет 0,85 моль/кг, а для модифицированного образца – 1,69 моль/кг. Значения величин предельной сорбции, полученные в ходе обработки изотерм сорбции с использованием модели Ленгмюра, свидетельствуют, что данный сорбент обладает сравнительно высокой связывающей способностью по отношению к ионам меди(II).

Влияние модификации на свойства сорбента

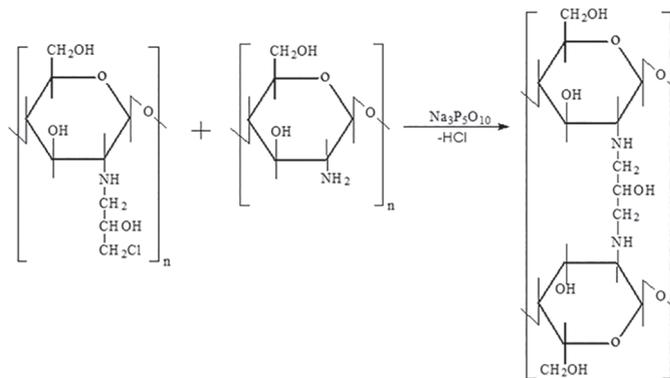
При растворении хитозана в слабом растворе уксусной кислоты происходит протонирование аминогруппы молекулы хитозана:



После введения в раствор сшивающего агента – эпихлоргидрина происходит присоединение эпоксидной группировки к аминогруппе с высвобождением протона:



Изменение pH среды на сильнощелочную при введении раствора хитозана в раствор триполифосфата натрия приводит к коагуляции геля за счет образования связи C–NH вместо C–Cl, таким образом происходит поперечная сшивка молекул хитозана.



Монтмориллонит играет роль минерального каркаса, на который наносится гидрогель хитозана, таким образом увеличивается площадь удельной поверхности сорбента. Было обнаружено, что композиционный сорбент «сшитый хитозан/ монтмориллонит» значительно превосходит по сорбционной емкости гранулы хитозана, сшитого эпихлоргидрином, и на основании экспериментальных данных составляет 1,69 моль/кг. Из вышесказанного следует, что использование монтмориллонита в качестве наполнителя приводит к повышению сорбционной емкости сшитого хитозана.

Влияние pH на процесс сорбции ионов Cu(II) гранулами хитозана. Кислотность среды является важнейшим параметром сорбционного процесса, поскольку она оказывает определяющее влияние на ионный обмен и комплексообразование, электростатические взаимодействия при физической адсорбции, а также на заряд поверхности сорбента. Таким образом, pH раствора в значительной мере влияет на величину равновесной обменной емкости сорбента.

Для определения оптимального диапазона значений кислотности среды для данной гетерофазной системы «водный раствор сульфата металла – сорбент» было изучено влияние pH раствора на сорбцию ионов Cu(II) гранулами немодифицированного хитозана и композиционного сорбента хитозан/монтмориллонит из водного раствора соли меди. Из рис. 3 видно, что степень извлечения ионов меди в интервале pH 2,5–6,5 резко возрастает, достигая максимума в области кислотности водного раствора 6,4–6,5.

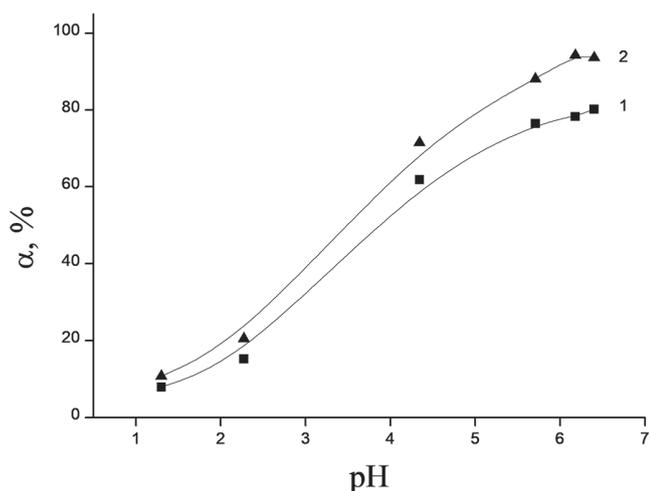
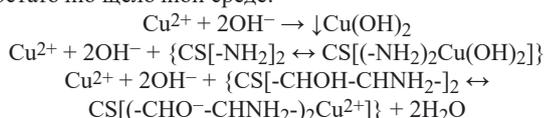


Рис. 3. Влияние pH водного раствора на сорбцию ионов Cu(II) гранулами исходного хитозана (1) и композита хитозан/монтмориллонит (2).

Ограничение интервала pH 6,5 связано с началом выпадения в осадок гидроксида меди. В области с низкой кислотностью (pH > 7) понижение содержания ионов меди в водной фазе может проходить за счет перехода ионов Cu²⁺ в твердую фазу сорбента и в твердую фазу осадка в виде ↓Cu(OH)₂. Многие исследователи эти процессы объединяют, полагая, что в этом случае гидроксид меди может также находиться на поверхности сорбента в связанном виде CS[(-NH₂)₂Cu(OH)₂]. Образование алколят-аминного хелатного комплекса CS[(-CHO⁻-CHNH₂-)₂Cu²⁺] возможно только в достаточно щелочной среде:



Рост степени извлечения ионов металла при pH 2,5–6,5 объясняется тем, что происходит их связывание с участием аминогрупп сорбционного материала за счет комплексообразования.

Максимальное извлечение катионов Cu(II) сорбентом наблюдается при pH равновесных растворов, близких к нейтральным, в области pH 5–7. Следовательно, указанный интервал значений pH является оптимальным для наиболее полного протекания сорбционного процесса в гетерофазной системе «сорбент – водный раствор соли металла в присутствии кислот».

Сильная зависимость сорбции ионов тяжелых металлов от pH объясняется конкуренцией между ионами металла (M²⁺) и протоном (H⁺) за аминогруппы – электронодонорные (основные) центры сорбции шитого хитозана. Протон дезактивирует центры сорбции, переводя аминогруппы из активной основной формы (CS[-NH₂]₂) в неактивную H-кислотно-солевую (CS[-NH₃⁺X⁻]₂) форму для сорбции катионов d-металлов (M²⁺). При снижении кислотности среды pH с 2,5 до 6,5 возрастает количество свободных центров сорбции в основной форме (CS[-NH₂]₂). Это приводит к существенному росту сорбционной емкости катионов металлов хитозаном.

В водных растворах с более низкой кислотностью при pH ≥ 6 прекращается рост степени извлечения (α) катионов M²⁺ и

намечается тенденция к постоянству этой величины. При pH 6–6,5 сорбент проявляет свою наибольшую сорбционную способность. Это объясняется тем, что центры сорбции находятся в основной, активной форме сорбента CS[-NH₂]₂, на которые из раствора могут переходить катионы металла (M²⁺) с анионом.

Следует отметить, что в области pH 2,5–6,5 в процессе сорбции ионов Cu(II) кислотность раствора существенно падает (pH равновесных растворов возрастает на 1–1,7 единиц по сравнению с pH исходных растворов), что происходит за счет конкурентной сорбции катионов металла и протона за основные центры сорбции сорбента CS[-NH₂]₂.

Анализ ИК-спектров исходного и модифицированного сорбентов

ИК-спектры образцов хитозана до и после проведения модифицирования представлены на рис. 4. В спектрах обоих сорбентов присутствуют полосы поглощения, характерные для валентных и деформационных колебаний связей основных функциональных групп хитозана: C=O, C–O–C, NH₂, OH.

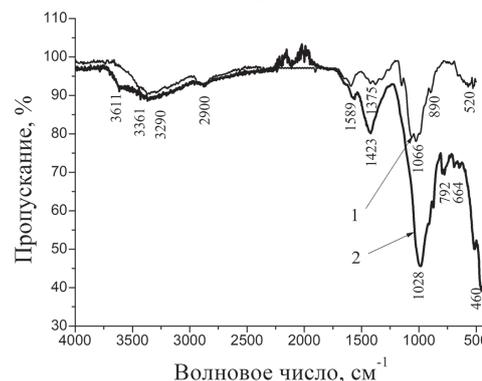


Рис. 4. ИК-спектры образцов исходного хитозана (1) и композита хитозан/монтмориллонит (2)

В ИК-спектре образцов исходного и модифицированного хитозана наблюдаются характерные полосы поглощения в области 3600–2500 см⁻¹, которые свидетельствуют о валентных колебаниях связей N–H и O–H. В диапазоне 1650–1450 см⁻¹ проявляются деформационные колебания связи N–H в аминах. Полоса при ~1600 см⁻¹, наблюдаемая для исходного сорбента, смещается и проявляется при 1589 см⁻¹ для модифицированного образца хитозана. Широкая полоса при 1375 см⁻¹ в исходном хитозане смещается в коротковолновую область и проявляется при 1423 см⁻¹ для сорбента хитозан/ монтмориллонит.

В области 1300–1000 см⁻¹ полосы поглощения обусловлены валентными колебаниями связи C–N в аминах, а также деформационными и валентными колебаниями связи C–O в спиртах, простых эфирах. На этом участке спектра наблюдается изменение конфигурации и смещение полосы обработанного сорбента в положение 1028 см⁻¹ по сравнению с конфигурацией соответствующей полосы при 1066 см⁻¹ для хитозана до модификации.

В ИК-спектре модифицированного сорбента полосы, отвечающие колебаниям связей основных групп хитозана, накладываются на полосы, характерные для минерального наполнителя (монтмориллонита). Согласно литературным данным [27], в спектре монтмориллонитовой глины основные полосы относятся к валентным колебаниям связей кремния с кислородом и водорода с кислородом. Так, полоса поглощения ~1435 см⁻¹, соответствует деформационным колебаниям групп OH⁻, полосы 1032 см⁻¹ и 1009 см⁻¹ приписываются валентным колебаниям мостиковых связей Si–O–Si(Al) в кристаллической решетке. Появление полос поглощения в области 1000–900 см⁻¹ может быть связано с валентными колебаниями немостиковых связей Si–O в различных силикатных и алюмосиликатных группировках, а также в простых орто- и диортосиликатных анионах в аморфной фазе; полоса 797 см⁻¹ относится к валентным симметричным колебаниям Si–O–Si, характерным для кремния в тетраэдре SiO₄, пик при 460 см⁻¹ является более специфичным для кремнезема.

Таким образом, наблюдаемые различия в спектрах исходного и модифицированного хитозана свидетельствуют о получении композита хитозан/монтмориллонит, сочетающего в себе характерные особенности полисахарида и минерального наполнителя.

Изменение поверхностного слоя сорбента в результате модификации. Для полученного композита была изучена морфология поверхности в сравнении с таковой для исходного хитозана. Исследование структуры поверхностного слоя образцов методами электронной микроскопии показало, что под воздействием модификации изменяется микрорельеф поверхности сорбентов. SEM-изображения поверхности гранулы исходного хитозана и гранулы композита хитозан/монтмориллонит приведены на рис. 5.

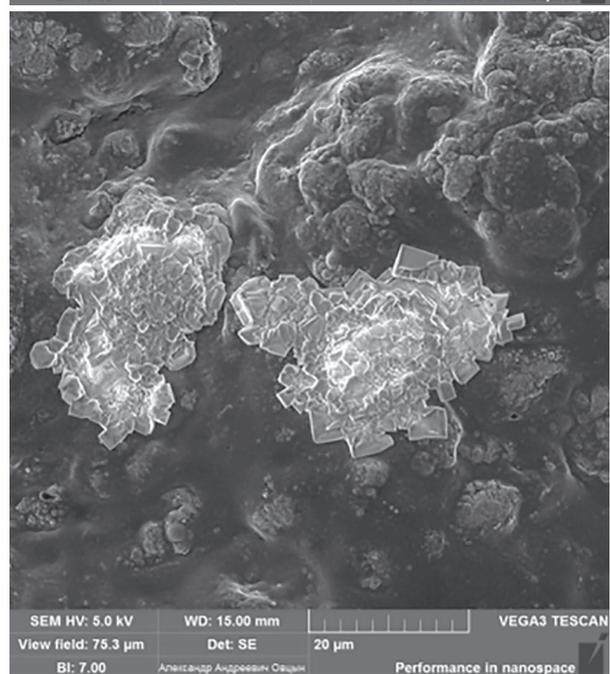
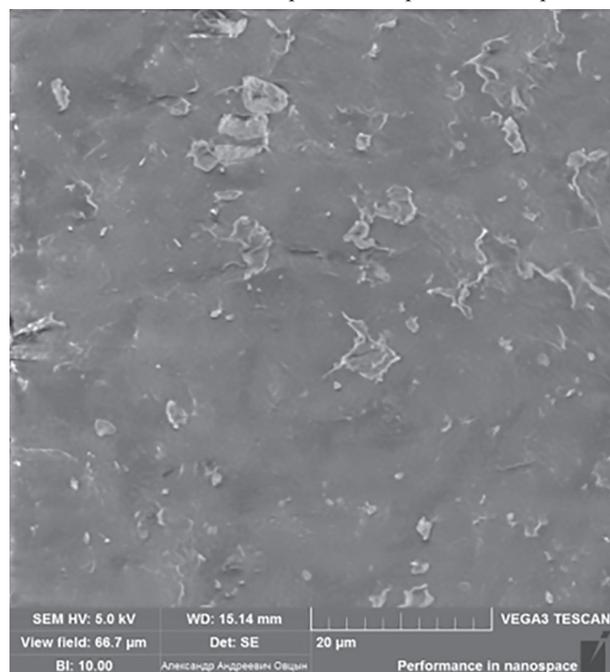


Рис. 5. SEM-изображения поверхности сорбентов: а) гранулы исходного хитозана; б) гранулы композита хитозан/ монтмориллонит.

Методом электронной микроскопии установлено, что поверхность немодифицированного хитозана (рис. 5а) однородная, почти ровная, с малым количеством складок. Благодаря обработке модифицирующим агентом образец сорбента хитозан/монтмориллонит приобретает рельефную поверхность с заметными включениями (рис. 5 б). Наблюдаемые в результате модификации хитозана монтмориллонитом существенные изменения поверхности, вероятно, приводят к повышению сорбционных свойств композита по сравнению с исходным хитозаном.

Выводы

Разработан способ получения гранулированного композиционного сорбента на основе сшитого хитозана и модифицирующего агента – монтмориллонита и исследованы его сорбционные свойства по отношению к ионам меди.

В ходе кинетического эксперимента определено время достижения равновесия в гетерофазной системе «сорбент – водный раствор CuSO_4 », которое составляет 360 мин. Обнаружено, что степень извлечения ионов меди гранулами композита хитозан/монтмориллонит почти на 20% выше, чем для гранул исходного хитозана.

Экспериментальные изотермы сорбции ионов меди хорошо описываются в рамках модели Ленгмюра. Установлено, что предельная сорбционная емкость композита хитозан/монтмориллонит (1,69 моль/кг) возрастает примерно в два раза по сравнению с A_{∞} исходного хитозана (0,85 моль/кг).

Изучено влияние pH раствора на сорбцию ионов Cu(II) гранулами исходного хитозана и гранулами композита хитозан/монтмориллонит в области pH 1–7. Обнаружено, что сорбция ионов меди увеличивается с ростом pH системы для исходного хитозана и композита, при этом оптимальным является диапазон значений pH 5,0–6,5. Сильная зависимость степени извлечения ионов меди от кислотности водной фазы обусловлена процессом конкурентной сорбции катионов металла (Cu^{2+}) и протона (H^+) за основные сорбционные центры сорбента $\text{CS}[-\text{NH}_2]$.

Присутствие сорбционно-активных групп ($-\text{NH}_2$ и $-\text{OH}$) в структуре исходного хитозана и композита хитозан/монтмориллонит подтверждается данными ИК-спектроскопии.

Микроскопические исследования по методу SEM показывают наличие изменений поверхностной структуры гранул композита по сравнению с гранулами хитозана, что приводит к росту сорбционной емкости модифицированного хитозана по сравнению с исходным образцом.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0010.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671)

Литература

1. Sáez P., Dinu I.A., Rodríguez A., Gómez J.M., Lazar M.M., Rossini D., Dinu M.V. Composite cryo-beads of chitosan reinforced with natural zeolites with remarkable elasticity and switching on/off selectivity for heavy metal ions. // *International Journal of Biological Macromolecules* 164 (2020), P. 2432–2449. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.009>.
2. Xu K., Li L., Huang Z., Tian Z., Li H. Efficient adsorption of heavy metals from wastewater on nanocomposite beads prepared by chitosan and paper sludge. // *Science of the Total Environment* 846 (2022) 157399. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157399>.
3. Bhatt P., Joshi S., Bayram G.M.U., Khati P., Simsek H. Developments and application of chitosan-based adsorbents for wastewater treatments. // *Environmental Research* 226 (2023) 115530. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115530>.
4. Li, A.; Lin, R.; Lin, C.; He, B.; Zheng, T.; Lu, L.; Cao, Y. An environment-friendly and multi-functional adsorbent from chitosan for organic pollutants and heavy metal ion. // *Carbohydrate Polymers*. 2016. 148, P.272–280. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.04.070.
5. Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Исляйкин М.К. Кислотно-основные взаимодействия и комплексообразование при извлечении катионов меди (II) из водных растворов целлюлозным сорбентом с участием поливинилпирролидона. // *Журнал физической химии*. 2012. Т. 86. №12. – С. 1974 – 1984.
6. Хитозан / под. ред. К.Г. Скрыбина, С.Н. Михайлова, В.П. Варламова. – М.: Центр «Биоинженерия» РАН, 2013. – 593 с.
7. Sheth Y., Dharaskar S., Khalid M., Sonawane S. An environment friendly approach for heavy metal removal from industrial wastewater using chitosan based biosorbent. // *A review. Sustainable Energy Technologies and Assessments* 43 (2021) 100951. doi.org/10.1016/j.seta.2020.100951
8. Sahdev A.K., Raorane C.J., Shastri D., Raj V., Singh A., Kim S.C. Update on modified chitosan frameworks and their applications for food, wastewater, toxic heavy metals, dyes treatment and cancer drug delivery. // *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10 (2022) 108656. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108656>.

9. Bai R., Zhang Y., Zhao Z., Liao Q., Chen P., Zhao P., Guo W., Yang F., Li L. Rapid and highly selective removal of lead in simulated wastewater of rare-earth industry using diglycolamic-acid functionalized magnetic chitosan adsorbents // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. V. 59. 2018. – P. 416–424.
10. Nagireddi S., Katiyar V., Uppaluri R. Pd(II) adsorption characteristics of glutaraldehyde cross-linked chitosan copolymer resin. // *International Journal of Biological Macromolecules*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.09.088>.
11. Vieira R.M., Vilela P.B., Becegato V.A., Paulino A.T. Chitosan-based hydrogel and chitosan/acid-activated montmorillonite composite hydrogel for the adsorption and removal of Pb²⁺ and Ni²⁺ ions accommodated in aqueous solutions. // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018. V.6. №2. – P. 2713–2723. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.018>.
12. Li Z., Shao L., Ruan Z., Hu W., Lu L., & Chen Y. Converting untreated waste office paper and chitosan into aerogel adsorbent for the removal of heavy metal ions. // *Carbohydrate Polymers*. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.003>.
13. Abdul Khalil H.P.S., Saurabh C.K., Adnan A.S., Nurul Fazita M.R., Syakir M.I., Davoudpour Y., Rafatullah M., Abdullah C.K., Haafiz M.K.M., Dungani R. A review on chitosan-cellulose blends and nanocellulose reinforced chitosan biocomposites: Properties and their applications. // *Carbohydrate Polymers* 150 (2016). – P. 216–226.
14. Salih S.S., Ghosh T.K., Adsorption of Zn(II) ions by chitosan coated diatomaceous earth. // *International Journal of Biological Macromolecules*. / <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.053>.
15. Rahman M., Yeasmin S., Uddin J., Hasan M., Shaikh A.A., Rahman M.S., Maniruzzaman M. Simultaneous abatement of Ni²⁺ and Cu²⁺ effectually from industrial wastewater by a low cost natural clay-chitosan nanocomposite filter: Synthesis, characterization and fixed bed column adsorption study. // *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 20 (2023) 100797. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2023.100797>.
16. Ebisike K., Okoronkwo A.E., Alaneme K.K., Akinribide O.J. Thermodynamic study of the adsorption of Cd²⁺ and Ni²⁺ onto chitosan – Silica hybrid aerogel from aqueous solution. // *Results in Chemistry* 5 (2023) 100730. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100730>.
17. Фуфаева В.А. Никифорова Т.Е., Разговоров П.Б., Игнатьев А.А. Кинетические характеристики извлечения катионов меди(II) из водных сред гидрогелевым сорбентом хитозан – диоксид кремния // *Экология и промышленность России*. 2022. Т. 26. №12. – С.22 – 27. DOI: 10.18412/1816-0395-2022-12-22-27.
18. Begum Sh., Yuhana N.Y., Saleh N.Md, Kamarudin N.H.N., Sulong A.B. Review of chitosan composite as a heavy metal adsorbent: Material preparation and properties. // *Carbohydrate Polymers* 259 (2021) 117613. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117613>.
19. Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е. Исследование стадий термической обработки и гидротермальной кристаллизации при получении гранулированного цеолита NaA из механоактивированного метакаолина // *Журнал прикладной химии*. 2013. Т. 86. №3. – С. 360–366.
20. Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е., Жидкова А.Б. Синтез гранулированных цеолитов со структурой NaA из каолина. // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2011. Т. 54. № 12. С. 77–80.
21. Gordina N.E., Prokof'ev V.Yu., Il'in A.P. Extrusion molding of sorbents based on synthesized zeolite. // *Glass and Ceramics*. 2005. Т. 62. №9–10. – С. 282–286.
22. Gordina N.E., Prokof'ev V.Y., Hmylova O.E., Kul'pina Y.N. Effect of ultrasound on the thermal behavior of the mixtures for the LTA zeolite synthesis based on metakaolin. // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017. V. 129. №3. – P. 1415–1427.
23. Mende M., Schwarz D., Steinbach C., Boldt R., Schwarz S. Simultaneous adsorption of heavy metal ions and anions from aqueous solutions on chitosan – Investigated by spectrophotometry and SEM-EDX analysis. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.08.033>.
24. Olivera S., Muralidhara H.B., Venkatesh K., Guna, V.K., Gopalakrishna, K., & Kumar K., Y. Potential Applications of Cellulose and Chitosan Nanoparticles/composites in Wastewater Treatment: A Review. *Carbohydrate Polymers*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.08.017>.
25. Chitosan as a bioactive polymer: Processing, properties and applications Muxika A., Etxabide A., Uranga J., Guerrero P., de la Caba K. // *International Journal of Biological Macromolecules* 105 (2017). – P. 1358–1368.
26. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высшая школа, 1985. – 327 с.
27. Четверикова А.Г., Каныгина О.Н., Алпысбаева Г.Ж., Юдин А.А., Сокабаева С.С. Инфракрасная спектроскопия как метод определения структурных откликов природных глин на СВЧ-воздействии. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2019, 21(3). – С. 446–454. DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/1155.