
СОДЕРЖАНИЕ

Том 63, номер 1, серия А, 2021

РАСТВОРЫ

Детектирование гидрофобных взаимодействий в амфифильных сополимерах гребнеобразного строения вискозиметрическим методом

*Г. М. Павлов, А. А. Гостева, О. А. Доммес, О. В. Окатова,
И. И. Гаврилова, Е. Ф. Панарин*

3

К вопросу о методике определения критического значения рН при формировании комплексов между неионными полимерами и поликислотой в водных растворах

*Б. Б. Ермухамбетова, И. Э. Сулейменов, А. Ж. Аликулов,
И. Молдахан, С. Т. Байпақбаева, Г. А. Мун*

10

ПОЛИМЕРНЫЕ СЕТКИ

Физическое сшивание в статистических и телехеликовых карбоксилсодержащих полидиметилсилоксанах

*В. Г. Васильев, В. В. Городов, М. И. Бузин,
Д. И. Шрагин, В. С. Папков*

17

Гидрогели полисахарида карбоксиметилгидроксипропилгуара, сшитого ионами мультивалентного металла

*А. В. Шибаяев, А. П. Дороганов, Д. Е. Ларин, М. Е. Смирнова,
Г. В. Черкаев, Н. М. Кабаева, Д. Х. Китаева,
А. Г. Буяновская, О. Е. Филиппова*

26

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Реологический взрыв в полиэтилене с различной длиной цепи

А. И. Александров, В. Г. Шевченко, А. Н. Озерин

36

Исследование механических свойств полидициклопентадиена, облученного электронным и γ -излучением

*М. Ю. Кожанова, О. В. Литвиненко, А. А. Лялков,
И. С. Голубенко*

41

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Электропроводящие покрытия полипиррола как электродный контактный материал на пористой пьезопленке поливинилиденфторида

Г. К. Ельяшевич, И. Ю. Дмитриев, Е. Ю. Розова

47

МЕДИЦИНСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Структурообразование как способ формирования физико-механических характеристик пленок, полученных из водных растворов некоторых полисахаридов

*Е. И. Кулиш, Р. Ю. Лаздин, А. С. Шурина, С. В. Колесов,
Е. М. Захарова, В. П. Захаров*

57

ПРИРОДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Влияние природы кислоты на свойства растворов
смесей метилцеллюлозы с хитозаном и композиционных
пленок на их основе

*А. М. Бочек, Н. М. Забивалова, Е. Н. Попова,
М. Ф. Лебедева, В. К. Лаврентьев, В. Е. Юдин*

УДК 541.64:539.199

ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ГИДРОФОБНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В АМФИФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРАХ ГРЕБНЕОБРАЗНОГО СТРОЕНИЯ ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2021 г. Г. М. Павлов^{a,*}, А. А. Гостева^a, О. А. Доммес^a, О. В. Окатова^a,
И. И. Гаврилова^a, Е. Ф. Панарин^{a,b}

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

^b Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого
195251 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29, Россия

*e-mail: georges.pavlov@mail.ru

Поступила в редакцию 22.06.2020 г.

После доработки 12.08.2020 г.

Принята к публикации 26.08.2020 г.

Изучены амфифильные сополимеры N-метил-N-винилацетамида и алкилированного N-метил-N-виниламина, сочетающие в себе гидрофильную основу и гидрофобные боковые цепи различной длины, несущие заряд. Сопоставлены результаты и рассмотрены особенности применения известных методик определения характеристической вязкости в водных и органических растворителях. Сделаны выводы о внутримолекулярной организации в молекулярных цепях исследованных сополимеров и проявлении гидрофобных взаимодействий в макромолекулах с разной длиной алкильных радикалов. Выявлены условия, при которых амфифильный характер сополимеров не проявляется. Предложено в качестве меры гидрофобности цепей сополимеров рассматривать знак и величину второй производной зависимости $\ln \eta_r = f(c[\eta])$.

DOI: 10.31857/S2308112021010077

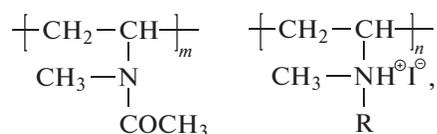
ВВЕДЕНИЕ

Изучение внутримолекулярной организации сополимеров, сочетающих гидрофильную основу и гидрофобные боковые цепи, а также несущих заряд, представляет фундаментальный интерес, заключающийся в рассмотрении конкуренции трех типов взаимодействий и их влияния на размеры цепей, помещенных в различные растворители. Внимание к амфифильным сополимерам определяется тем, что в макромолекулярных клубках возможно формирование гидрофобных внутренних доменов, т.е. образование в объеме макромолекулы мицеллярных областей в водном растворе. Мицеллярные структуры способны нести гидрофобные биологически активные вещества, инкапсулированные в гидрофобном ядре, и удерживать их в водном растворе за счет гидрофильной оболочки [1, 2]. В настоящее время интенсивно ведутся работы по синтезу и исследованию свойств амфифильных полимеров [3–7].

Подобные системы могут быть изучены различными методами, например, ЯМР- и УФ-спектроскопией, нейтронным рассеянием, динамическим светорассеянием, а также методами молекулярной гидродинамики [8–11]. Значительную роль играют теоретические работы, моделирую-

щие процессы самоорганизации амфифильных полимеров [12–14]. Мониторинг молекулярных свойств таких полимеров методами молекулярной гидродинамики и оптики является одним из основных инструментов для получения информации о размерах и конформационном статусе растворенных макромолекул.

В ряде работ [15–19] комплексно изучены гидродинамические и оптические свойства макромолекул линейных полимеров на основе N-виниламидов в разбавленных растворах, которые относятся к малоизученной группе водорастворимых полимеров. Исследование внутримолекулярной организации сополимеров N-метил-N-винилацетамида и алкилированного N-метил-N-виниламина, сочетающих гидрофильную основу и гидрофобные боковые цепи, несущие заряд, вызывает интерес в плане изучения нескольких типов взаимодействий в макромолекулах при различных условиях:



где R = $-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $-\text{C}_8\text{H}_{17}$, $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$.

Таблица 1. Гидродинамические и молекулярные характеристики образцов сополимеров N-метил-N-винилацетамида и N-метил-N-виниламина в 0.1 моль/л NaCl при 25°C

Образец, №	R	$[\eta]$, см ³ /г	$s_0 \times 10^{13}$, с	$D_0 \times 10^7$, см ² /с	$M_{sD} \times 10^{-3}$	$L \times 10^8$, см	l_{phil}/l_{phob}
1	C ₁₂ H ₂₅	75	1.72	2.80	150	3200	1.03
2	C ₁₀ H ₂₁	94	2.20	1.86	130	2880	1.21
3	C ₈ H ₁₇	103	2.28	2.0	120	2760	1.48
4	C ₆ H ₁₃	103	2.0	2.0	100	2390	1.90
5	H	103	—	—	130**	3530	—
6	H	129	—	—	180**	4890	—
7	H	167	2.19*	1.66*	200	5450	—

Примечания. R — алкильный заместитель в N-метил-N-виниламине, L — контурная длина макромолекулы. Образец 1 получен в результате алкилирования образца 6; образцы 2–4 — алкилированием образца 5; образец 7 имеет состав 84 : 16 мол. %; образцы 5–7 — сополимеры N-метил-N-винилацетамида и гидрохлорида N-метил-N-виниламина.

* Измерены в 0.2 моль/л NaCl.

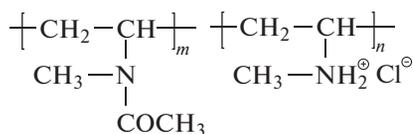
** MM рассчитаны по характеристической вязкости [27].

В настоящей работе на примере указанных выше амфифильных сополимеров рассмотрены особенности определения и интерпретации такой фундаментальной величины, как характеристическая вязкость.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучали статистические сополимеры N-метил-N-винилацетамида и алкилированного N-метил-N-виниламина с алкильными заместителями разной длины в боковых цепях: R = C₆H₁₃, C₈H₁₇, C₁₀H₂₁ и C₁₂H₂₅. Состав сополимеров устанавливали по содержанию йода, определяемого кондуктометрическим титрованием.

Сополимеры N-метил-N-винилацетамида и гидрохлорида N-метил-N-виниламина мольного состава 85 : 15 получали в лаборатории гидрофильных полимеров Института высокомолекулярных соединений РАН путем частичного гидролиза поли(N-метил-N-винилацетамида) [20]:



Подтверждали их структуру с помощью ИК-спектроскопии на спектрометре “Vertek70” (“Brucker”). Содержание заряженных групп определяли при помощи аргентометрического титрования. Алкилирование сополимеров соответствующими йодистыми алкилами проводили по процедуре, изложенной в работе [21].

Вискозиметрические исследования растворов сополимеров осуществляли в капиллярном вискозиметре Оствальда. Скоростную седиментацию изучали на аналитической ультрацентрифуге

“BeckmanXLI” в двухсекторной кювете с оптическим путем 12 мм при скорости вращения ротора 40000 об/мин. Седиментационные интерференционные сканы обрабатывали в программе Sedfit [22]. Поступательную диффузию исследовали на поляризационном диффузомере Цветкова [23] в металлической кювете с тефлоновым вкладышем толщиной 3 см по ходу луча [24]. Фактор плавучести образцов рассчитывали по плотности растворов сополимеров, измеренных на денситометре Kyoto “Electronics DA-640”. Детально протоколы седиментационно-диффузионного анализа представлены в работах [15, 17, 25, 26]. Молекулярные массы рассчитывали по формуле Сведберга:

$$M_{sD} = \frac{RT}{(1 - \nu\rho_0)} \frac{s_0}{D_0}$$

Здесь R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, ν — парциальный удельный объем, ρ_0 — плотность растворителя, s_0 — коэффициент седиментации, D_0 — коэффициент поступательной диффузии.

Полный комплекс исследований осуществляли при 25°C в 0.1 моль/л NaCl в условиях подавления полиэлектролитных эффектов. Характеристики образцов 1–7 приведены в табл. 1; значения характеристической вязкости алкилированного сополимера с R = C₁₂H₂₅ и сополимеров N-метил-N-винилацетамида и гидрохлорида N-метил-N-виниламина представлены в табл. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Амфифильные сополимеры в водных растворах

Задачей настоящей работы было изучение гидрофобных взаимодействий в цепях алкилированных сополимеров, что осуществимо только при

Таблица 2. Значения характеристической вязкости $[\eta]$ образцов сополимеров

Образец, №	Растворитель	$[\eta]^*$, см ³ /г	k_H	$[\eta]**$, см ³ /г	$[\eta]***$, см ³ /г	k_K	$[\eta]****$, см ³ /г	$[\eta]_{ср}$, см ³ /г
1	H ₂ O + NaCl 0.1 моль/л	74.0 ± 1.0	0.97	74.0 ± 1.0	76.0 ± 1.0	+0.18	77 ± 1	75 ± 1
	ДМФА + LiBr 0.1 моль/л	57.0 ± 0.1	0.39	54.9 ± 0.6	57.2 ± 0.3	-0.13	56 ± 1	56 ± 1
	ДМФА + LiCl 0.1 моль/л	49.2 ± 0.5	0.47	49.0 ± 3.0	49.7 ± 0.4	-0.10	51 ± 2	50 ± 1
5	H ₂ O + NaCl 0.1 моль/л	105.0 ± 1.0	0.32	100.0 ± 6.0	105.0 ± 1.0	-0.16	100 ± 4	103 ± 3
6	H ₂ O + NaCl 0.1 моль/л	130.0 ± 1.0	0.30	129.0	129.0 ± 1.0	-0.17	126	129 ± 2
7	H ₂ O + NaCl 0.1 моль/л	166.0 ± 1.0	0.35	170.0 ± 1.0	165.4 ± 0.7	-0.14	167 ± 1	167 ± 2

*Значение $[\eta]$ – определенное из построения Хаггинса (k_H); **определенное по начальному наклону зависимости η_{sp} от c ; ***определенное из построения Крэмера (k_K); ****определенное по начальному наклону зависимости $\ln \eta_r$ от c .

подавленных полиэлектролитных эффектах. В бессолевых водных растворах гидродинамическое поведение алкилированных цепей целиком определяется наличием зарядов и практически не зависит от длины алкильного радикала. Результаты вискозиметрических измерений алкилированного статистического сополимера (образец 1) представлены на рис. 1а в координатах, соответствующих уравнениям Хаггинса и Крэмера:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k_H[\eta]^2 c + \dots \quad (1)$$

$$\ln \eta_r/c = [\eta] + k_K[\eta]^2 c + \dots, \quad (2)$$

которые являются математически эквивалентными при $c \rightarrow 0$ и $k_K = k_H - 0.5$.

На рис. 1б приведена обработка вискозиметрических результатов в исходных координатах, предложенных Штаудингером и Крэмером [28, 29]:

$$\lim(\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0} \equiv [\eta] \quad (3)$$

$$\lim(\ln \eta_r/c)_{c \rightarrow 0} \equiv [\eta], \quad (4)$$

где $\eta_{sp} = \eta_r - 1$ – удельная вязкость раствора, $\eta_r = (\eta/\eta_0)$ – относительная вязкость, η_0 и η – динамические вязкости растворителя и раствора соответственно, c – концентрация полимера в растворе.

Соотношения (3) и (4) исторически считаются исходными определениями характеристической вязкости $[\eta]$. Важнейшим результатом работы Штаудингера стал постулат: $[\eta] = KM$, т.е. величина $[\eta]$ является мерой молекулярной массы растворенного полимера. С этого момента вискозиметрия разбавленных растворов высокомолекулярных соединений получила широкое распространение, а $[\eta]$ – одна из основных гидродинамических характеристик макромолекул. Следует отметить, что соотношение $[\eta] = KM$, предложенное Штаудингером, является предтечей известного теперь скейлингового соотношения Марка–Куна–Хаувинка–Сакурады $[\eta] = KM^{b_\eta}$ и совпадает с последним при $b_\eta = 1$. Молекулярно-физиче-

ский смысл величины $[\eta]$ задается формулой Флори–Фокса: $[\eta] = \Phi \langle h^2 \rangle^{3/2} / M$, где $\langle h^2 \rangle$ – среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулярной цепи, Φ – гидродинамический параметр Флори.

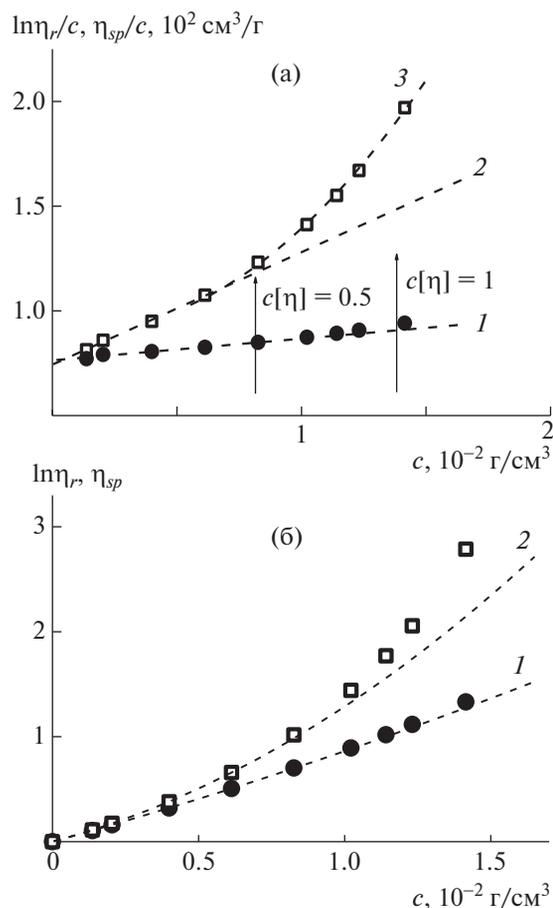


Рис. 1. а – Зависимость $\ln \eta_r/c$ (1) и η_{sp}/c (2, 3) от концентрации для образца 1 в 0.1 моль/л NaCl, кривая 2 – экстраполяция начального участка зависимости 3; б – те же данные, представленные в виде зависимости $\ln \eta_r$ (1) и η_{sp} (2) от концентрации.

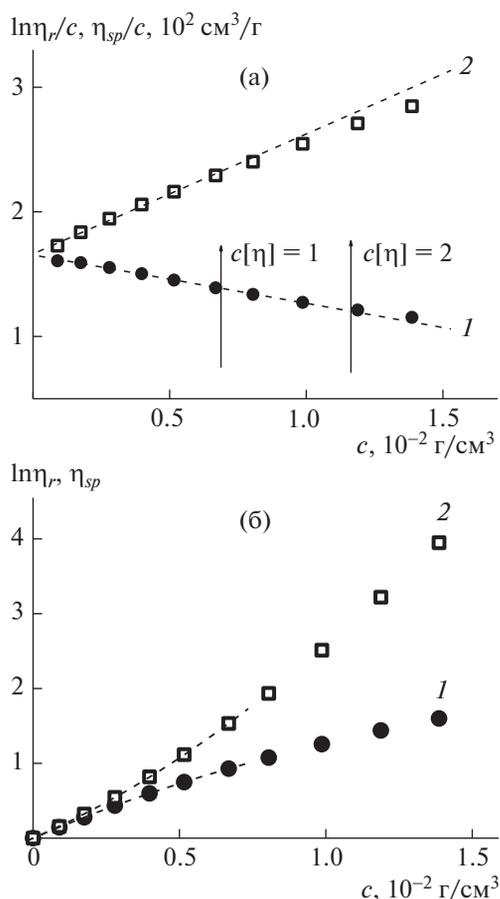


Рис. 2. а – Зависимость $\ln \eta_r/c$ (1) и η_{sp}/c (2) от концентрации для образца 7 в 0.1 моль/л NaCl (а); б – те же данные, представленные в виде зависимости $\ln \eta_r$ (1) и η_{sp} (2) от концентрации.

Результаты, полученные для образца 1, целесообразно сравнить на рис. 2 с аналогичными измерениями в 0.1 моль/л NaCl неалкилированного сополимера (образец 7).

На рис. 1а и 2а стрелками отмечены степени разбавления растворов, характеризующиеся параметром Дебая $c[\eta]$.

При сравнении рис. 1 и 2 обращают на себя внимание два обстоятельства. Во-первых, наклон зависимости $\ln \eta_r/c$ на рис. 1а или вторая производная зависимости $\ln \eta_r$ на рис. 1б меняют знаки с обычного для гибкоцепных полимеров отрицательного, наблюдаемого для неалкилированного сополимера (рис. 2), на положительный для алкилированного (рис. 1). Во-вторых, линейная зависимость η_{sp}/c (рис. 1а) в области малых значений концентрации наблюдается в меньшем интервале концентрации, чем на рис. 2а, а именно в области $c[\eta] < 0.5$. В интервале $0.5 < c[\eta] < 1.0$ зависимость η_{sp}/c (рис. 1а) хорошо описывается восходящим полиномом второй степени. Подобное отклонение от линейной зависимости величины η_{sp}/c обычно наблюдают для линейных гомополиме-

ров в термодинамически хороших растворителях, но в области значительно бóльших значений концентрации, что связывают с возникновением и нарастанием в растворах межцепных взаимодействий, начиная с определенных значений. Для растворов сополимера 1 нелинейное возрастание величины η_{sp}/c наблюдается в области разбавленных растворов. В то же время, зависимость $\ln \eta_r/c$ остается линейной вплоть до $c[\eta] \approx 1$. Важно, что существенно разная протяженность начальных линейных участков зависимостей η_{sp}/c и $\ln \eta_r/c$ делает предпочтительным использование построения $\ln \eta_r/c$ для надежной экстраполяции этой величины к условию бесконечного разбавления и получению надежного значения $[\eta]$.

Смена знака второй производной зависимости $\ln \eta_r$ от c (или параметра Кремера), а также отклонение от линейности зависимости η_{sp}/c , на наш взгляд, связано с внутримолекулярной самоорганизацией макромолекул сополимера за счет взаимодействия алкильных радикалов. Это можно назвать проявлением внутримолекулярных гидрофобных взаимодействий типа полимер–полимер на фоне взаимодействий полимер–растворитель. В макромолекулярных клубках сополимеров, содержащих боковые алкильные радикалы, в водной среде возможно формирование гидрофобных внутренних доменов, т.е. образование в объеме отдельной макромолекулы мицеллярных петель.

Отметим, что поскольку для таких систем $(k_H - k_K) \gg 0.5$, то уравнения (2) и (3) перестают быть математически эквивалентными при $c \rightarrow 0$.

Проанализируем, как длина бокового радикала в цепях амфифильных алкилированных сополимеров влияет на характер экспериментальных зависимостей. На рис. 3 представлены данные измерений характеристической вязкости для сополимеров 2–4 в 0.1 моль/л NaCl.

Результаты вискозиметрических измерений растворов алкилированных сополимеров в 0.1 моль/л NaCl обобщены на рис. 4. Координаты $\ln \eta_r - c[\eta]$ позволяют сравнивать вискозиметрические данные полимеров различной молекулярной массы и широко используются в реологии полимеров [30–32].

Так, на рис. 4 видно, что гидрофобные взаимодействия проявляются в растворах сополимеров 1 и 2, содержащих десять и двенадцать атомов углерода в боковых цепях. Для них вторая производная зависимости имеет положительный знак. Однако гидрофобные взаимодействия не детектируются в растворах сополимеров 3 и 4, содержащих шесть и восемь атомов углерода: вторая производная зависимости отрицательная, как и для неалкилированного сополимера (образцы 5–7).

Важным параметром здесь может выступать отношение среднего отрезка между двумя бли-

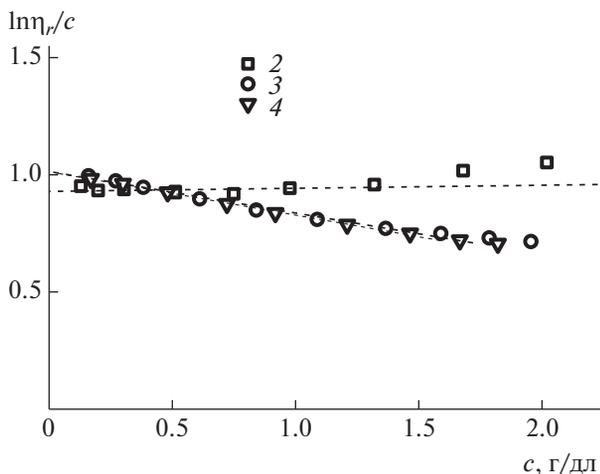


Рис. 3. Зависимость $\ln \eta_r / c$ от концентрации для алкилированных сополимеров 2–4 в 0.1 моль/л NaCl. Здесь и на рис. 4 номера кривых соответствуют нумерации образцов в табл. 1.

жайшими по цепи алкильными радикалами (l_{phil}) к их контурной длине (l_{phob}), характеризующего соотношение гидрофильной и гидрофобной частей сополимера, которое в исследуемом ряду изменяется в пределах $1.03 < l_{phil}/l_{phob} < 1.90$. Степень гидрофобности можно варьировать, изменяя один из параметров или оба. Таким образом, для изученной системы при значениях параметра $l_{phil}/l_{phob} < 1.3$ полимер проявляет внутримолекулярные гидрофобные взаимодействия, а при $l_{phil}/l_{phob} > 1.5$ нет. Удивительно, что данные для образцов 3 и 4 укладываются на единую зависимость с сополимером, не содержащим алифатических групп (образцы 5–7). Таким образом, амфифильный характер указанных сополимеров не прослеживается в их вязком течении в водных растворах.

Амфифильные сополимеры в растворах органических растворителей

Можно “выключить” гидрофобные взаимодействия в цепях сополимера 1, поместив его в органический растворитель, например ДМФА, в котором растворяются оба компонента. Результаты определения характеристик вязкого течения сополимера 1 в среде ДМФА с добавлением низкомолекулярных солей представлены на рис. 5. В среде ДМФА характер вискозиметрических зависимостей $\ln \eta_r / c$ алкилированного сополимера (рис. 5а) такой же, как для неалкилированного сополимера в водно-солевой среде (см. рис. 2а), т.е. они имеют отрицательный наклон. Это позволяет утверждать, что именно взаимодействия гидрофобных боковых радикалов в водной среде являются причиной изменения характера зависи-

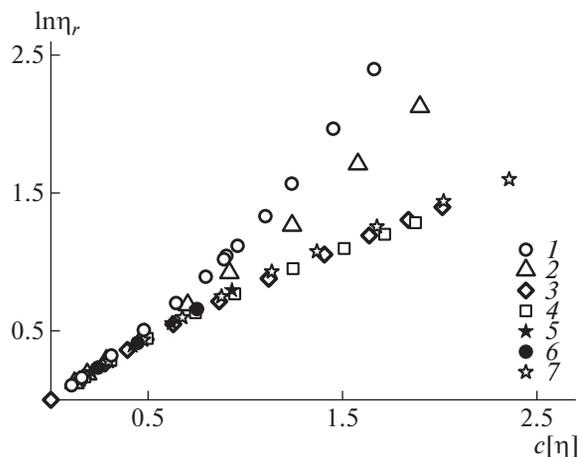


Рис. 4. Зависимость $\ln \eta_r$ от степени разбавления раствора $c[\eta]$ для сополимеров N-метил-N-винилацетамида и N-метил-N-виниламина в 0.1 моль/л NaCl.

мости на рис. 1 и 2. Отметим, что гидродинамический объем макромолекул сополимера 1 в среде ДМФА, т.е. величины $[\eta]$, в 1.3–1.5 раза меньше, чем в 0.1 моль/л NaCl в водном растворе. Самоорганизация макромолекул сополимера с двенадцатью атомами углерода в боковой цепи в водном растворе не приводит к минимальным размерам их клубков.

На рис. 5б представлены зависимости $\ln \eta_r$ от степени разбавления раствора $c[\eta]$ для алкилированного сополимера в 0.1 моль/л NaCl + H₂O, а также в ДМФА + 0.1 моль/л LiCl, ДМФА + 0.1 моль/л LiBr и неалкилированного сополимера в 0.1 моль/л NaCl + H₂O (см. табл. 2). Так, данные для алкилированного образца 1 в ДМФА + 0.1 моль/л LiCl и ДМФА + 0.1 моль/л LiBr и неалкилированного образца сополимера 7 в водно-солевом растворе описываются одним полиномом второй степени: $\ln \eta_r = c[\eta] - (0.135 \pm 0.007)(c[\eta])^2$, а результаты для образца 1 в растворе 0.1 моль/л NaCl + H₂O хорошо аппроксимируются уравнением $\ln \eta_r = c[\eta] + (0.31 \pm 0.02)(c[\eta])^2$.

Экспериментальные данные по поведению линейных гибкоцепных макромолекул в термодинамически хороших растворителях [33–36] и теоретический анализ [37–39] показывают, что их размеры уменьшаются с ростом концентрации. Такому поведению отвечают сополимеры 1 в органическом растворителе и 7 в водно-солевой среде. Однако для алкилированного сополимера 1 в водной среде уже при $c < 1/[\eta]$ (см. рис. 1а, 5б) эффекты как внутримолекулярного, так, возможно, и межмолекулярного взаимодействия между протяженными алифатическими боковыми группами вносят дополнительный вклад в трение макромолекул, т.е. приводят к росту их эффективного гидродинамического объема. Это можно

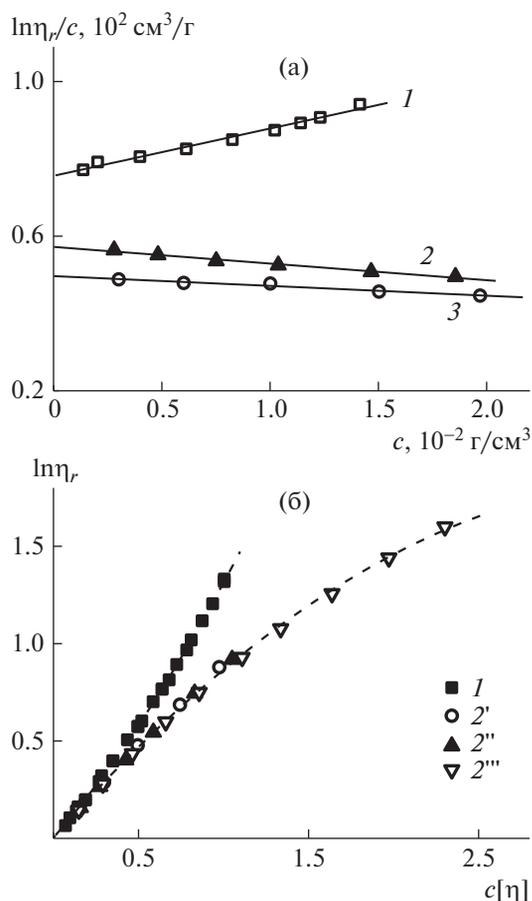


Рис. 5. а – Зависимость $\ln \eta_r / c$ от концентрации для алкилированного сополимера 1 в 0.1 моль/л NaCl + H₂O (1), в ДМФА + 0.1 моль/л LiBr (2), в ДМФА + 0.1 моль/л LiCl (3); б – зависимость $\ln \eta_r$ от степени разбавления $c[\eta]$ для сополимера 1 в 0.1 моль/л NaCl + H₂O (1), ДМФА + 0.1 моль/л LiCl (2') и ДМФА + 0.1 моль/л LiBr (2'') и для сополимера 7 в 0.1 моль/л NaCl + H₂O (2''').

проиллюстрировать в терминах так называемой “текущей характеристической вязкости” [40, 41] $[\eta]^* = d \ln \eta_r / dc$ при $c \neq 0$, которая будет убывать по мере увеличения концентрации для сополимера 1 в органическом растворителе и возрастать для него же в водной среде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования ряда алкилированных сополимеров показали, что, во-первых, в водных растворах алкилированных сополимеров по сравнению с неалкилированным гомологом происходит изменение знака наклона зависимости $\ln \eta_r / c$ от концентрации с отрицательного на положительный, это можно назвать проявлением гидрофобных взаимодействий в цепях сополимеров; во-вторых, для получения надежного невозмущен-

ного значения величины $[\eta]$ предпочтительно использовать построения Крэмера ($\ln \eta_r / c$ от c); в-третьих, обобщенными координатами при анализе вязкого течения разбавленных растворов полимеров являются $\ln \eta_r$ от степени разбавления раствора $c[\eta]$, позволяющие сопоставлять полимеры разных структур и ММ в разных растворителях; в-четвертых, гидрофобные эффекты наблюдаются в цепях изученных гребнеобразных алкилированных сополимеров (состав сополимера 85 : 15 мол. %) при числе атомов углерода в боковых алифатических цепях ≥ 10 ; в-пятых, мерой гидрофобных взаимодействий может служить величина положительной второй производной зависимостей $\ln \eta_r$ от $c[\eta]$; и, наконец, алкилированные сополимеры не демонстрируют специфики в вязком течении их разбавленных растворов в некоторых органических растворителях. В этом случае амфифильный характер сополимеров не проявляется.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках гранта РНФ (№ 18-13-00324).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tian L., Yam L., Zhou N., Tat H., Uhrich K.E. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 2. P. 538.
2. Torchilin V.P. // *J. Controll. Release*. 2001. V. 73. № 2–3. P. 137.
3. Vilar G., Tulla-Puche J., Albericio F. // *Curr. Drug Deliv.* 2012. V. 9. № 4. P. 367.
4. Ma L., Zhou C.J., Yang Q.Z., Yang X.G., Zhang C., Liao L.Q. // *Curr. Organic Chem.* 2014. V. 18. № 15. P. 1937.
5. Панарин Е.Ф., Лавров Н.А., Соловский М.В., Шальнова Л.И. Полимеры – носители биологически активных веществ. СПб.: Профессия, 2014.
6. Lipinski C.A. // *J. Pharmacol. Toxicol. Methods*. 2000. V. 44. № 1. P. 235.
7. Schramm O.G., Pavlov G.M., van Erp H.P., Meier M.A.R., Hoogenboom R., Schubert U.S. // *Macromolecules*. 2009. V. 42. № 6. P. 1808.
8. Kidd B.E., Li X.L., Piemonte R.C., Cooksey T.J., Singh A., Robertson M.L., Madsen L.A. // *Macromolecules*. 2017. V. 50. № 11. P. 4335.
9. Zinn T., Willner L., Knudsen K.D., Lund R. // *Macromolecules*. 2017. V. 50. № 18. P. 7321.
10. Abdelhamid D., Arslan H., Zhang Y.Y., Uhrich K.E. // *Polym. Chem.* 2014. V. 5. № 4. P. 1457.
11. Pavlov G.M., Knop K., Okatova O.V., Schubert U.S. // *Macromolecules*. 2013. V. 46. № 21. P. 8671.
12. Larin D.E., Lazutin A.A., Govorun E.N., Vasilevskaya V.V. // *Langmuir*. 2016. V. 32. № 27. P. 7000.
13. Vasilevskaya V.V., Markov V.A., ten Brinke G., Khokhlov A.R. // *Macromolecules*. 2008. V. 41. № 20. P. 7722.
14. Glagolev M.K., Vasilevskaya V.V., Khokhlov A.R. // *Polymer*. 2017. V. 125. P. 234.

15. Pavlov G.M., Okatova O.V., Michailova A.V., Ulianova N.N., Gavrilova I.I., Panarin E.F. // *Macromol. Bioscience*. 2010. V. 10. P. 790.
16. Pavlov G.M., Okatova O.V., Gavrilova I.I., Ulianova N.N., Panarin E.F. // *Polymer Science A*. 2013. V. 55. № 12. P. 699.
17. Pavlov G.M., Okatova O.V., Gubarev A.S., Gavrilova I.I., Panarin E.F. // *Macromolecules*. 2014. V. 47. № 8. P. 2748.
18. Pavlov G.M., Kolbina G.F., Okatova O.V., Gavrilova I.I., Panarin E.F. // *Dokl. Chem.* 2015. V. 463. № 1. P. 181.
19. Pavlov G.M., Dommes O.A., Okatova O.V., Gavrilova I.I., Panarin E.F. // *Phys. Chem. Chem. Phys. RSC*. 2018. V. 20. P. 9975.
20. Okatova O.V., Gavrilova I.I., Ulianova N.N., Panarin E.F., Pavlov G.M. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. V. 85. № 8. P. 1239.
21. Панарин Е.Ф., Гаврилова И.И. // *Высокомолек. соед. Б*. 1977. Т. 19. С. 251.
22. Schuck P. // *Biophys. J.* 2000. V. 78. P. 1606.
23. Tsvetkov V.N. *Rigid-Chain Polymers: Hydrodynamic and Optical Properties in Solution*. New York: Plenum Press, 1989.
24. Лавренко П.Н., Окатова О.В. // *Высокомолек. соед. А*. 1977. Т. 19. № 11. С. 2640.
25. Pavlov G.M., Perevyazko I., Okatova O.V., Schubert U.S. // *Methods*. 2011. V. 54. P. 124.
26. Pavlov G.M. // *Analytical Ultracentrifugation: Instrumentation, Software, and Applications* / Eds. by S. Uchiyama, F. Arisaka, W.F. Stafford, T. Laue. Tokyo: Springer, 2016. P. 269.
27. Dommes O.A., Okatova O.V., Kostina A.A., Gavrilova I.I., Panarrin E.F., Pavlov G.M. // *Polymer Science C*. 2017. V. 59. № 1. P. 125.
28. Staudinger H. // *Nobel Lecture (1953): Macromolecular Chemistry, in Nobel Lectures, Chemistry 1942–1962*. Amsterdam: Elsevier, 1964. P. 397.
29. Kraemer E.O. // *Ind. Eng. Chem.* 1938. V. 30. № 10. P. 1200.
30. Malkin A.Ya. // *Rheol. Acta*. 1973. V. 12. P. 486.
31. Vinogradov G.V., Malkin A.Y. *Rheology of Polymers: Viscoelasticity and Flow of Polymers*. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1980.
32. Будтов В.П. *Физическая химия полимеров*. СПб.: Химия, 1992.
33. Cotton J.P., Decker D., Benoit H., Farnoux B., Higgins J., Jannink G., Ober R., Picot C., des Cloizeaux J. // *Macromolecules*. 1974. V. 7. № 6. P. 863.
34. Kirste R.G., Kruse W.A., Schelten J. // *Makromol. Chem.* 1973. V. 162. P. 299.
35. Ballard D.G.H., Wignall G.D., Schelten J. // *Eur. Polym. J.* 1973. V. 9. P. 965.
36. Hayashi H., Hamada F., Nakajima A. // *Macromolecules*. 1974. V. 7. № 6. P. 959.
37. Freed K.F., Edwards S.F., Warner M. // *J. Chem. Phys.* 1976. V. 64. P. 5132.
38. Бирштейн Т.М., Скворцов А.М., Сарибан А.А. // *Высокомолек. соед. Б*. 1977. № 2. Т. 19. С. 74.
39. Birshtein T.M., Skvortsov A.M., Sariban A.A. // *Polymer*. 1983. V. 24. P. 1145.
40. Баранов В.Г., Агранова С.А., Бресткин Ю.В. // *Высокомолек. соед. Б*. 1987. № 3. С. 206.
41. Pavlov G.M., Gubarev A.S., Zaitseva I.I., Sibileva M.A. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2006. V. 79. № 9. P. 1407.

УДК 541(49+64):532.74

К ВОПРОСУ О МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРИТИЧЕСКОГО ЗНАЧЕНИЯ рН ПРИ ФОРМИРОВАНИИ КОМПЛЕКСОВ МЕЖДУ НЕИОННЫМИ ПОЛИМЕРАМИ И ПОЛИКИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2021 г. Б. Б. Ермухамбетова^а, И. Э. Сулейменов^б, А. Ж. Аликулов^а,
И. Молдахан^б, С. Т. Байпакбаева^б, Г. А. Мун^{а,*}

^а *Казахский национальный университет им. аль-Фараби
050040 Казахстан, Алматы, пр. аль-Фараби, 71*

^б *Алматинский университет энергетики и связи им. Г. Даукеева
050013 Казахстан, Алматы, ул. Байтурсынова, 126/1*

*e-mail: munrig@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.04.2020 г.

После доработки 02.06.2020 г.

Принята к публикации 17.06.2020 г.

Предложена новая методика количественного определения критических значений рН при формировании комплексов между неионными полимерами и поликислотой в водных растворах. За показатель, отражающий значение рН, где имеет место переход от раствора, содержащего не взаимодействующие макромолекулы, к раствору, в котором протекает формирование интерполимерного комплекса, следует принять значение рН с выходом реакции образования комплекса 1/2 от максимального. Целесообразность использования именно такого показателя связана с тем, что имеется достаточно протяженная граничная область по рН с сосуществованием в ней не взаимодействующих макромолекул и продукта реакции между ними. Показано, что определяемый таким образом показатель удобно рассчитывать при помощи метода фазовых портретов. Осуществлено тестирование данной методики на примере анализа семейств экспериментально полученных кривых, описывающих влияние добавок хлорида калия на процесс комплексообразования между сополимером 2-гидроксиэтилакрилата и бутилакрилата и полиакриловой кислотой в водном растворе. Установлено, что для данной системы характер зависимости влияния ионной силы на формирование поликомплекса существенно зависит от состава сополимера, при этом увеличение содержания гидрофобных звеньев бутилакрилата в составе сополимера всего на 4.9 мол. % сопровождается переходом данной системы от слабо комплексующей к сильно комплексующей.

DOI: 10.31857/S2308112020060024

ВВЕДЕНИЕ

Интерполимерные реакции поликарбоновых кислот с неионогенными полимерами в водных растворах на протяжении нескольких десятилетий выступают предметом интенсивных исследований, результаты которых отражены в целом ряде статей обзорного характера [1–7]. В значительной степени это обусловлено тем, что продукты таких взаимодействий – интерполимерные комплексы, образованные системой кооперативных водородных связей, по существу, представляют собой новый класс высокомолекулярных соединений, обладающих ценными в научном и практическом отношении свойствами, заметно отличающимися от свойств исходных полимерных компонентов. Интерес к изучению интерполимерных комплексов наряду с широким спектром

возможного эффективного применения продиктован, в том числе, возможностями их использования в системах с контролируемым выделением лекарственных веществ, а также при моделировании поведения биологических макромолекул [5, 8, 9].

Механизм формирования интерполимерных комплексов является достаточно сложным и зависит от множества внешних и внутренних факторов, определяющих стабильность и структуру поликомплексов. Так, кислотность среды оказывает весьма существенное влияние на характер формирования комплекса между неионными полимерами и слабыми поликислотами. При этом, как показано рядом авторов [5, 6, 10, 11], появление интерполимерных комплексов в водных растворах возможно лишь ниже определенной кри-

тической величины $pH_{крит}$, вследствие того, что в структуре поликарбонновых кислот к участию в образовании водородных связей способны только неионизированные карбоксильные группы, количество которых в макромолекуле поликарбонновой кислоты устанавливается кислотностью среды.

Кроме того, как было показано в работах [4, 6], механизм, раскрывающий влияние различных факторов на формирование интерполимерных комплексов, во многом связан с заметными различиями в степенях набухания заряженных и незаряженных макромолекулярных клубков. Если степень ионизации одной из рассматриваемых компонент считается достаточно высокой, то характерные размеры клубка, сформированного этой компонентой, существенно превышают размеры клубка неионного полимера. В этих условиях комплекс, стабилизируемый водородными связями, образоваться не сможет, потому что для его формирования требуется совершение работы против сил полиэлектролитного растяжения [6], в то время как энергия формирования водородных связей является относительно низкой.

Впервые существование критической величины pH комплексообразования в системе неионный полимер—поликислота было продемонстрировано Е. Tsuchida с соавторами в работе [10], в которой величина $pH_{крит}$ определена гравиметрическим методом. Позже оценка значений $pH_{крит}$ была проведена В. Барановским с соавторами в работе [11] методом вискозиметрии. Авторы настоящей работы в своих исследованиях [12] для оценки $pH_{крит}$ использовали метод турбидиметрии, поскольку кривые зависимости мутности (оптической плотности) водных растворов смесей поликарбонная кислота—неионогенный полимер от pH характеризуются резким повышением мутности системы, которое можно объяснить фазовым разделением при достижении кислотности, соответствующей $pH_{крит}$. Это обуславливает возможность достаточно простого метода определения величины $pH_{крит}$. Как было продемонстрировано в работах [5, 12], эта величина несет в себе важную информацию о специфике образования комплексов в водных растворах между неионными протоноакцепторными полимерами и слабыми поликислотами, стабилизированными водородными связями. В частности, в ряде работ [5, 12, 13] показано, что большему значению $pH_{крит}$ соответствует более высокая комплексообразующая способность системы.

Однако несмотря на многочисленные исследования в этой области [5, 12, 13], до настоящего времени отсутствует достаточно адекватная методика определения $pH_{крит}$ на основании экспериментальных данных. Главным образом, это связано с тем, что переход от области pH , в которой ин-

терполимерный комплекс не формируется, к области кислотности, где имеет место его образование, носит диффузный характер. Следовательно, методики, построенные на основе эвристических подходов (например, определение $pH_{крит}$ по точке пересечения оси абсцисс и касательной к кривой зависимости оптической плотности раствора от pH) могут приводить к заметным ошибкам, в том числе и систематическим [5, 12, 13].

Приемлемой альтернативой является подход, основанный на использовании теоретических кривых, описывающих рассматриваемый фазовый переход, обусловленный формированием интерполимерных комплексов, обладающих значительно более высокой гидрофобностью по сравнению с исходными взаимодействующими полимерами. В настоящей работе показано, что использование метода фазовых портретов, предложенного ранее [14], позволяет развить методику определения $pH_{крит}$, обеспечивающую точность до 0.02 по шкале pH . Осуществлено тестирование данной методики на примере анализа семейств экспериментально полученных кривых, описывающих влияние добавок хлорида калия на процесс комплексообразования термочувствительного сополимера 2-гидроксиэтилакрилата и бутилакрилата с полиакриловой кислотой в водном растворе. Такая система уже исследована ранее в работе [15], в частности, было показано, что взаимодействие сополимера 2-гидроксиэтилакрилат—бутилакрилат с полиакриловой кислотой сопровождается существенным изменением его термочувствительного поведения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА) производства фирмы “Aldrich Chemical Co.” (США) с содержанием основного продукта 98%, который отмывали от ингибитора 10%-ным водным раствором КОН, после чего сушили над поташом и очищали двукратной вакуумной перегонкой в токе аргона ($T_{кип} = 61$ град/3 мм рт.ст., $n_D^{20} = 1.4500$).

Бутилакрилат фирмы “Fluka Chemika” (Швеция) с содержанием основного продукта 99% также отмывали от ингибитора 10%-ным водным раствором КОН, сушили над поташом и очищали двукратной вакуумной перегонкой ($T_{кип} = 59$ град/15 мм рт.ст., $n_D^{20} = 1.4180$).

Полиакриловую кислоту с молекулярной массой $M = 7.5 \times 10^5$ фирмы “Aldrich Chemical Co.” (США) применяли без дополнительной очистки.

Сополимеры ГЭА—бутилакрилат синтезировали методом радикальной сополимеризации. Состав полученных сополимеров устанавливали методом спектроскопии ЯМР 1H с использованием спектрометра “Bruker Avance 250 DPX” (Гер-

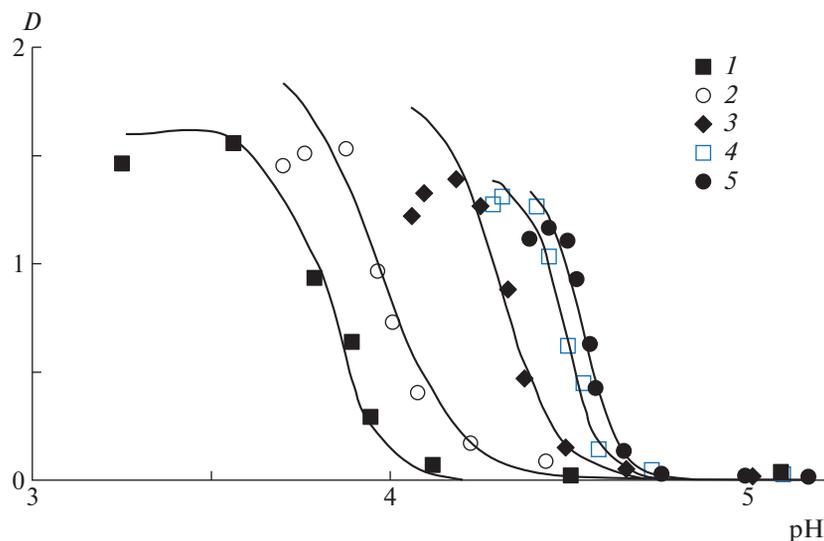


Рис. 1. Зависимость оптической плотности водного раствора эквимольной смеси сополимера [ГЭА] : [бутилакрилат] = 95.2 : 4.8 мол. % и [ГЭА–бутилакрилат] = [ПАК] = 0.01 осново-моль/л от рН среды при концентрации хлорида калия 0 (1), 0.001 (2), 0.005 (3), 0.010 (4) и 0.030 моль/л (5); $M_{\text{ПАК}} = 7.5 \times 10^5$; сплошные линии – теоретический расчет.

мания). Методика синтеза и определения состава сополимеров описана в работе [15].

Методы

Турбидиметрические измерения растворов полимеров и их поликомплексов проводили с использованием УФ-спектрофотометра “UV-2401 PC Shimadzu” (Япония) при длине волны $\lambda = 400$ нм.

рН водных растворов полимеров и их смесей определяли при постоянной температуре $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ на цифровом ионнометре “Ion Meter 3345” (“Jenway Ltd.”, Великобритания) с точностью ± 0.01 единиц рН, регулировали его добавлением малого количества 0.1 н растворов HCl или NaOH.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 представлены данные по турбидиметрическому исследованию влияния добавок низкомолекулярной соли на комплексообразование в водных растворах эквимольных смесей сополимеров ГЭА–бутилакрилат и ПАК. Видно, что при достижении определенного диапазона кислотности среды, соответствующего значению $\text{pH}_{\text{крит}}$, наблюдается резкое повышение мутности системы, что свидетельствует о кооперативном процессе формирования гидрофобного ИПК, сопровождающимся фазовым разделением.

Как было показано ранее, способность к комплексообразованию в системе неионный полимер–поликарбоновая кислота существенно зависит от ионной силы водного раствора [4, 5, 10, 11]. При этом значения $\text{pH}_{\text{крит}}$ могут значительно из-

меняться при добавлении низкомолекулярной соли в раствор реагирующих полимеров, причем увеличение ионной силы в общем случае может приводить как к уменьшению, так и к увеличению значения $\text{pH}_{\text{крит}}$. В соответствии с классификацией, предложенной авторами работы [13], если добавление соли сдвигает $\text{pH}_{\text{крит}}$ в область более высоких значений рН, то пара “неионный полимер–карбоновая поликислота” относится к группе слабо комплексующих систем, в противном случае – к группе сильно комплексующих. То есть, в одном случае низкомолекулярная соль препятствует образованию комплекса, а в другом – является фактором, способствующим комплексообразованию.

Из сравнения представленных данных видно, что для системы сополимер ГЭА–бутилакрилат и ПАК характер зависимости влияния ионной силы на формирование интерполимерных комплексов существенно зависит от состава сополимера, а именно от содержания гидрофобных звеньев бутилакрилата. Действительно, на рис. 1 и 2 показано, что для системы ПАК с сополимером ГЭА–бутилакрилат, содержащего 4.8 мол. % бутилакрилата (состав сополимера [ГЭА] : [бутилакрилат] = 95.2 : 4.8 мол. %), повышение концентрации низкомолекулярной соли хлорида калия сопровождается увеличением значения $\text{pH}_{\text{крит}}$, т.е. является фактором благоприятным для комплексообразования. И наоборот, для системы ПАК с сополимером ГЭА–бутилакрилат с более высоким содержанием бутилакрилата, равным 9.7 мол. % (состав сополимера [ГЭА] : [бутилакрилат] = 90.3 : 9.7 мол. %), наблюдается обрат-

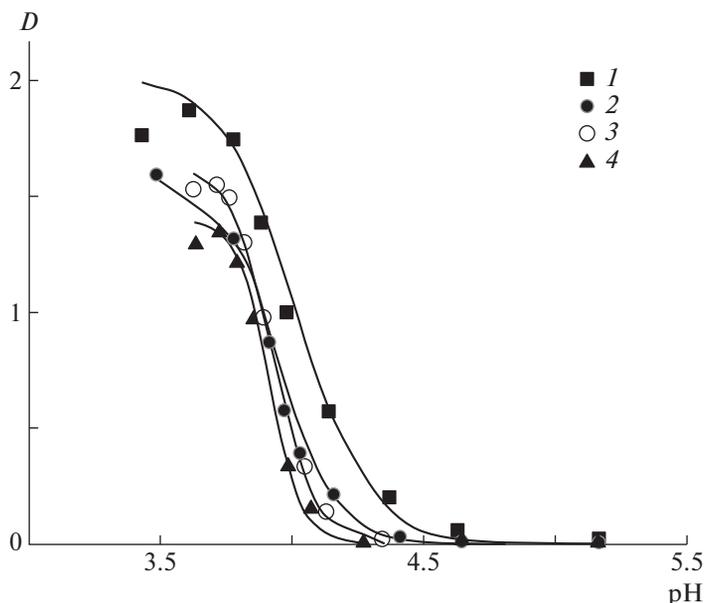


Рис. 2. Зависимость оптической плотности водного раствора эквимольной смеси сополимера [ГЭА] : [бутилакрилат] = 90.3 : 9.7 мол. % и [ГЭА–бутилакрилат] = [ПАК] = 0.01 осново-моль от рН среды при концентрации хлорида калия 0 (1), 0.005 (2), 0.010 (3) и 0.030 моль/л (4); $M_{\text{ПАК}} = 7.5 \times 10^5$; сплошные линии – теоретический расчет.

ная зависимость, а именно, повышение концентрации КС1 в растворе сопровождается сдвигом $pH_{\text{крит}}$ в область более низких значений рН, т.е. в данном случае ионная сила является фактором, неблагоприятно влияющим на комплексообразование. Следовательно, увеличение содержания звеньев бутилакрилата в составе сополимера ГЭА–бутилакрилат всего на 4.9 мол. % сопровождается переходом системы сополимер ГЭА–бутилакрилат и ПАК от слабо комплексующей к сильно комплексующей, в соответствии с классификацией [13].

Полученные результаты хорошо согласуются с представлениями о существенном вкладе гидрофобных взаимодействий в дополнительную стабилизацию интерполимерных комплексов, образованных водородными связями [5]. В частности, в ряде работ было продемонстрировано, что увеличение содержания гидрофобных звеньев в составе сополимеров способствует повышению их комплексообразующей способности при взаимодействии с ПАК в водных растворах [5, 12].

Для системы сополимер ГЭА–бутилакрилат и ПАК наряду с экспериментальными полученными данными по зависимости оптической плотности (мутности) водного раствора эквимольной смеси сополимеров и ПАК от рН (точки) на рис. 1 и 2 представлены теоретические кривые, построенные по методике, рассматриваемой ниже (сплошные линии).

В работе [14] был предложен вид зависимости оптической плотности раствора полимера от рН,

испытывающего фазовый переход при изменениях кислотности среды:

$$D = \frac{D_0}{1 + \exp((pH - pH_0)/\tau_0)}, \quad (1)$$

где D_0 – экстраполяционный экстремум оптической плотности (значение, которое реализовывалось бы при условии, что реакция между полимерами протекла полностью, но продукт реакции не выпал в осадок); pH_0 – параметр, устанавливающий границу области существования комплекса по рН (как будет понятно далее, данный параметр непосредственно связан с критическим значением $pH_{\text{крит}}$ комплексообразования, определяемым по эвристической методике); τ_0 – параметр, определяющий крутизну кривой, описывающей переход от раствора невзаимодействующих полимеров к комплексу.

Вид кривой (1) может быть получен, в том числе, на основе полуфеноменологической теории [14], параметры D_0 , pH_0 и τ_0 вычисляются на основе экспериментальных данных.

Однако, можно видеть, что вид данной зависимости совпадает с логистической кривой, которая часто используется, например, в теории нейронных сетей.

Кривая зависимости оптической плотности раствора полимера от рН, описываемая уравнением (1), удовлетворяет дифференциальному уравнению первого порядка:

$$\frac{dD}{dpH} = \frac{D^2}{D_0\tau_0} - \frac{D}{\tau_0} \quad (2)$$

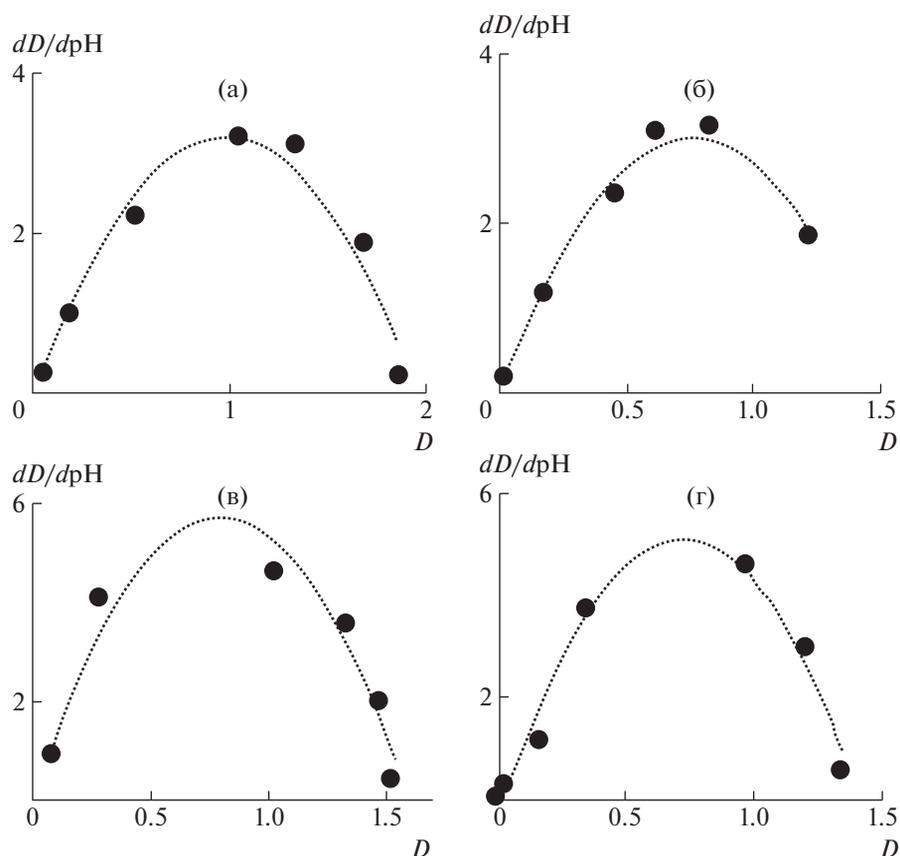


Рис. 3. а–г: Зависимости производной dD/dpH оптической плотности D по pH от значения D : точки – результат численного дифференцирования экспериментальной кривой; пунктирные линии – параболическая аппроксимация для кривых 1–4, представленных на рис. 2, соответственно.

Это означает, что зависимость производной dD/dpH оптической плотности D по pH от значения D , должна иметь параболический вид. Такие зависимости могут трактоваться в качестве фазовых портретов и их можно построить непосредственно на основе экспериментальных данных, численно дифференцируя анализируемую кривую [14].

Фазовые портреты для кривых 1–4 на рис. 2, приведены на рис. 3а–3г соответственно: точки отвечают значениям, рассчитанным численным дифференцированием экспериментально полученных зависимостей, а пунктирные линии – параболической аппроксимации, причем аппроксимирующая кривая проходит через начало координат.

Видно, что точки, полученные численным дифференцированием экспериментальных зависимостей, показанные на рис. 3, с удовлетворительной точностью описываются параболической кривой, проходящей через начало координат.

Это означает, что рассматриваемые зависимости удовлетворяют дифференциальному уравнению (2), а значит, сами зависимости $D(pH)$ харак-

теризуются его решением вида (1). При этом значения параметров D_0 и τ_0 вычисляются по кривым рис. 3 непосредственно методом наименьших квадратов. Такой же результат получен и для фазовых портретов кривых, представленных на рис. 1.

Решение уравнения (2) предполагает использование одной константы интегрирования – величины pH_0 , входящей в формулу (1), значение которой определялось минимизацией суммарного отклонения экспериментальных кривых от заданного формулой (1).

Величину pH_0 целесообразно использовать как количественную характеристику для границы области, где формируется комплекс. Действительно, образование продукта любой химической реакции носит статистический характер. По традиции, в физической химии в качестве пороговых значений для управляющих параметров часто выбираются такие, которые отвечают протеканию реакции с выходом 50% (т.е. половина веществ прореагировала). С учетом характера рассматриваемой кривой (1) на рис. 3, 50%-ный выход реакции образования комплекса в точности соответствует значению pH равному pH_0 .

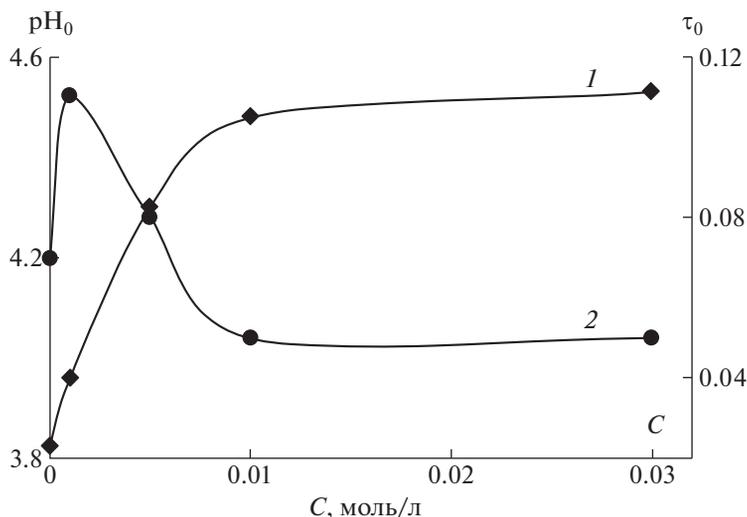


Рис. 4. Зависимость pH_0 (1) и τ_0 (2) от концентрации низкомолекулярной соли при образовании комплекса в системе сополимер ГЭА–бутилакрилат с ПАК. Сополимер [ГЭА] : [бутилакрилат] = 95.2 : 4.8 мол. %, [ГЭА–бутилакрилат] = [ПАК] = 0.01 осново-моль/л; $M_{ПАК} = 7.5 \times 10^5$.

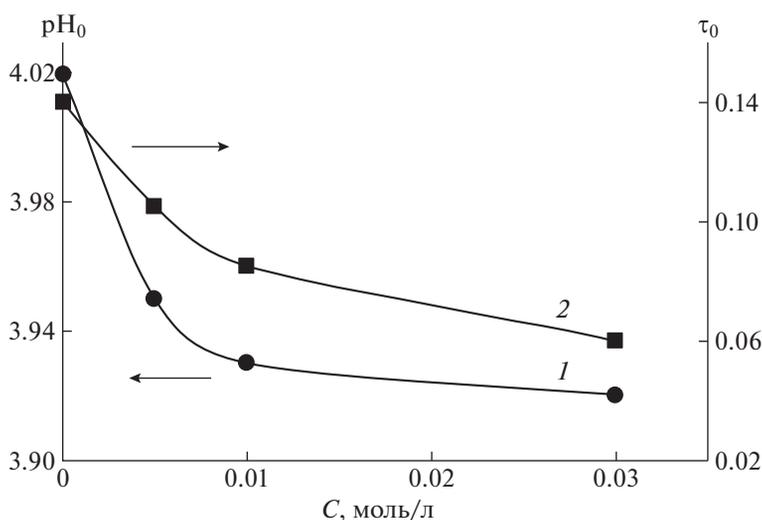


Рис. 5. Зависимость pH_0 (1) и τ_0 (2) от концентрации низкомолекулярной соли при образовании комплекса в системе сополимер ГЭА–бутилакрилат с ПАК. Сополимер [ГЭА] : [бутилакрилат] = 90.3 : 9.7 мол. %, [ГЭА–бутилакрилат] = [ПАК] = 0.01 осново-моль/л; $M_{ПАК} = 7.5 \times 10^5$.

Значения управляющих параметров, полученные на основе параболической аппроксимации фазовых портретов, были использованы для построения теоретических зависимостей D по pH . Эти зависимости показаны на рис. 1 и 2 сплошными линиями. Видно, что теоретическая кривая (1) описывает экспериментальные данные с хорошей точностью. Исключение составляет область вблизи максимума кривой, что и следовало ожидать, так как образующийся комплекс выпадает в осадок.

Следовательно, величину pH_0 действительно можно применять для количественного описания области, где имеет место образование комплекса.

Зависимости pH_0 и τ_0 от концентрации низкомолекулярной соли в растворе для систем, которым соответствуют данные рис. 1 и 2, представлены на рис. 4 и 5.

Предлагаемый подход позволяет выявлять достаточно тонкие эффекты, связанные с влиянием низкомолекулярной соли на образование комплекса. Это обеспечивается тем, что показатель

pH_0 может быть определен с высокой точностью. В частности, сопоставление данных рис. 4 и 5 демонстрирует, что даже весьма малые вариации состава рассматриваемого сополимера могут существенным образом изменить характер формирующегося интерполимерного комплекса. Так, на рис. 4 видно, что добавление низкомолекулярной соли приводит к сдвигу pH_0 в щелочную область, а на рис. 3 — в кислую. Отметим, что речь идет об одном и том же комплексе, отличающемся только относительно небольшим изменением содержания бутилакрилата в составе сополимера.

Также на формирование интерполимерных комплексов заметное влияние оказывают даже сравнительно небольшие значения концентрации низкомолекулярной соли. При дальнейшем увеличении этого показателя кривые (рис. 4 и 5, оси ординат слева) достаточно быстро выходят на насыщение, т.е. дальнейшее увеличение концентрации низкомолекулярной соли перестает оказывать влияние на формирование комплекса.

Таким образом, применение метода фазовых портретов [14] позволяет выделить еще один параметр τ_0 , отражающий резкость фазового перехода, — чем этот параметр больше, тем более широким является диапазон значений pH, в котором осуществляется постепенный переход от раствора, содержащего не взаимодействующие макромолекулы, к раствору, в котором сформировался интерполимерный комплекс. Так, рис. 4 и 5 демонстрируют, что добавление низкомолекулярной соли в раствор макромолекул, способных формировать интерполимерный комплекс, существенным образом влияет на данный показатель: он может изменяться в 2 и более раза. При этом достаточно высокие значения концентрации низкомолекулярной соли приводят к тому, что ширина переходной области по pH становится все более и более узкой. Иначе, добавление низкомолекулярной соли усиливает кооперативные эффекты, сопровождающие формирование интерполимерных комплексов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Характер интерполимерного комплекса, формируемого сополимером ГЭА–бутилакрилат и ПАК, весьма чувствителен к вариациям содержания бутилакрилата в составе сополимера. Изменение содержания бутилакрилата от 4.8 до 9.7 мол. % приводит к тому, что пара рассматриваемого типа конвертируется из слабо комплексующей в сильно комплексующую.

Для выявления тонких эффектов подобного типа целесообразно использовать показатель pH_0 — значение pH, при котором реакция формирования интерполимерного комплекса протекает

наполовину (образуется 1/2 от его максимального количества). Такой показатель, как продемонстрировано в настоящей работе, может быть установлен при помощи метода фазовых портретов, который гарантирует также высокую точность определения pH_0 , что существенно для выявления тонких эффектов влияния низкомолекулярной соли на характер комплексообразования.

Метод фазовых портретов позволяет ввести в употребление еще один параметр, характеризующий процессы формирования интерполимерного комплекса, — ширину переходной области по pH; данный параметр является новым и ранее не использовался. Он дает возможность получать дополнительные сведения о характере реакции между неионными полимерами и поликислотами.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № BR05236446).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов В.А., Панусов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 244.
2. Bekturov E.A., Bimendina L.A. // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 41. P. 99.
3. Tsuchida E., Abe K. // Adv. Polym. Sci. 1982. V. 45. P. 1.
4. Jiang M., Li M., Xiang M., Zhou H. // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 146. P. 121.
5. Hydrogen-Bonded Interpolymer Complexes. Formation, Structure and Applications / Eds. by V.V. Khutoryanskiy, G. Staikos. Singapore: World Scientific, 2009.
6. Mun G.A., Suleimenov I.E., Ermukhambetova B.B., Vorob'eva N.A., Irmukhametova G.S. // Polymer Science A. 2016. V. 58. № 6. P. 944.
7. Khutoryanskiy V.V., Smyslov R. Yu., Yakimansky A.V. // Polymer Science A. 2018. V. 60. № 5. P. 553.
8. Khutoryanskaya O.V., Morrison P.W.J., Seilkhanov S.K., Mussin M.N., Ozhmukhametova E.K., Rakhypbekov T.K., Khutoryanskiy V.V. // Macromol. Biosci. 2014. V. 14. № 2. P. 225.
9. Moustafine R.I., Victorova A.S., Khutoryanskiy V.V. // Int. J. Pharm. 2019. № 558. P. 53.
10. Ikawa T., Abe K., Honda K., Tsuchida E. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1975. V. 13. № 7. P. 1505.
11. Baranovsky V., Petrova T., Rashkov I. // Eur. Polym. J. 1991. V. 27. P. 1045.
12. Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V. // Polymer Science B. 2001. V. 43. № 5–6. P. 148.
13. Khutoryanskiy V.V., Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Dubolazov A.V. // Polym. Int. 2004. V. 53. P. 1382.
14. Suleimenov I.E., Budtova T., Adil'bekov S.A., Peraladov I.Y., Bekturov, E.A. // Polymer Science A. 2004. V. 46. № 7–8. P. 797.
15. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Beissegul A.B., Dubolazov A.V., Urkimbaeva P.I., Park K., Khutoryanskiy V.V. // Macromol. Chem. Phys. 2007. V. 208. № 9. P. 979.

ПОЛИМЕРНЫЕ СЕТКИ

УДК 541.64:547.1.128

ФИЗИЧЕСКОЕ СШИВАНИЕ В СТАТИСТИЧЕСКИХ И ТЕЛЕХЕЛИКОВЫХ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНАХ

© 2021 г. В. Г. Васильев^{a,*}, В. В. Городов^{a,b,**},
М. И. Бузин^{a,b}, Д. И. Шрагин^{a,b}, В. С. Папков^a

^a Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

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

*e-mail: viktor@ineos.ac.ru

**e-mail: gorodovvv@ispm.ru

Поступила в редакцию 31.03.2020 г.

После доработки 01.06.2020 г.

Принята к публикации 12.08.2020 г.

Синтезирован ряд полидиметилсилоксанов, содержащих разное количество 10-карбоксидецильных модифицирующих звеньев, расположенных вдоль и по концам цепи. Сополимеры охарактеризованы методами ядерного магнитного резонанса, гель-проникающей хроматографии и дифференциальной сканирующей калориметрии. В модифицированных силоксанах повышение температуры приводит к возникновению пространственной сетчатой структуры вследствие образования узлов сетки, имеющих физическую природу. Установлено влияние температуры, молекулярной массы полимеров, количества модифицирующих заместителей и их расположения на реологические свойства сополимеров и сеток на их основе.

DOI: 10.31857/S2308112021010090

ВВЕДЕНИЕ

Полиорганосилоксаны (ПОС) обладают специфическими механическими и реологическими свойствами, которые связаны со слабым межмолекулярным взаимодействием и с высокой гибкостью полимерных силоксановых цепей [1]. Низкая энергия когезии ПОС является, с одной стороны, положительным фактором, поскольку приводит к низким температурам стеклования и к слабой зависимости вязкости и других физических характеристик (в частности, диэлектрических) от температуры. С другой стороны, слабое межмолекулярное взаимодействие – причина невысокой механической прочности ПОС по сравнению с традиционными органическими полимерами [2, 3]. Как следствие, увеличение когезионной прочности ПОС при сохранении высокой гибкости их макромолекул представляет собой важную задачу в данной области полимерной химии [4–7].

В таком аспекте особый интерес приобретает синтез полидиметилсилоксанов (ПДМС), содержащих в органическом обрамлении или на концах цепи группы, проявляющие специфические взаимодействия, которые способны увеличить когезионную прочность. С этой целью были син-

тезированы ПДМС с карбоксильными группами, прикрепленными непосредственно к основной цепи [8–23], а также полимеры, в которых модифицирующие звенья представляют собой разной длины углеводородные спейсеры, содержащие амины, сложноэфирные группы, эпокси группы [24–29]. Ранее обнаружено, что наличие в макромолекуле ПДМС у атомов кремния боковых заместителей с функциональными группами, склонными к образованию межмолекулярных водородных связей, может приводить к росту вязкости ПДМС и к появлению обратимой (физической) сетки при температурах выше 100°C [10, 14, 15, 30].

Формирование сетки вследствие нековалентных специфических взаимодействий при повышении температуры присуще только модифицированным ПДМС. В карбоцепных полимерах с разными функциональными группами повышение температуры приводит к диссоциации водородных связей, уменьшению вязкости и комплексного модуля упругости.

Настоящая работа является продолжением исследования реологических свойств модифицированных ПДМС с целью установления четких закономерностей агрегации таких макромолекул различной архитектуры: содержащих карбок-

Таблица 1. Характеристики исследуемых сополимеров со статистически распределенными модифицирующими звеньями

Полимер*	$M_n \times 10^{-3}$ (ГПХ)	M_w/M_n (ГПХ)	Содержание модифицирующих звеньев, мол. %
ПДМС-3-40*	3.2	—	40.0
ПДМС-3-16.6*	3.0	—	16.6
ПДМС-2-6.5	2.4	2.8	6.5
ПДМС-5-2.5	5.7	2.1	2.5
ПДМС-6-0.9	6.4	1.6	0.9
ПДМС-10-0.5	10.1	2.7	0.5
ПДМС-14-0.2	14.4	3.3	0.2
ПДМС-30-0.6	30.0	3.1	0.6
ПДМС-14-2.6	14.0	2.2	2.6

Примечание. Первая цифра в аббревиатуре – округленное значение $M_n \times 10^{-3}$, вторая – содержание модифицирующих звеньев в мол. %.

* Не растворяется в толуоле, приведена масса прекурсоров.

Таблица 2. Характеристики изученных телехеликовых сополимеров

Полимер*	$M_n \times 10^{-3}$ (ГПХ)	M_w/M_n (ГПХ)	Содержание модифицирующих звеньев, мол. % (ЯМР ^1H)	Вязкость, Па с
ПДМС-2	2.1	3.5	4.4	0.9
ПДМС-5	5.2	3.5	2.4	1.1
ПДМС-13	13.0	3.5	1.1	4.1
ПДМС-16	16.4	3.5	0.6	20.3

* Здесь и далее цифра в аббревиатуре – округленное значение $M_n \times 10^{-3}$.

сильные модифицирующие звенья на концах полимерной цепи (телехелики) и с модифицирующими звеньями, статистически расположенными вдоль полимерной цепи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГПХ проводили на хроматографической системе, включающей насос высокого давления “СТАЙЕР с. 2” (“Аквилон”, Россия), рефрактометр “Smartline RI 2300” и термостат “JETSTREAM 2 PLUS” (“KNAUER”, Германия). Температура термостата составляла 40°C ($\pm 0.1^\circ\text{C}$). Элюент – толуол +2% ТГФ, скорость потока 1.0 мл/мин. Колонки 300 × 7.8 мм, сорбент Phenogel (“Phenomenex”, США), 5 мкм, поры от 50 до 10⁵ Å.

Спектры ЯМР ^1H снимали на спектрометре “Bruker WP-250 SY”, растворитель CDCl_3 , программа ACD LABS.

ДСК проводили на калориметре DSC-822e (“Меттлер-Толедо”, Швейцария) в аргоне при скорости нагревания 10 град/мин.

Реологические свойства модифицированных ПДМС изучали на ротационном реометре MCR 302 (“Anton Paar”, Австрия). Измерительная ячейка плоскость–плоскость, диаметр рабочей поверхности 25 мм, зазор между плоскостями 0.5 мм. Нагревание измерительного узла осуществляли в термокамере с помощью элементов Пельтье. Для поддержания постоянного зазора между измерительными поверхностями применяли систему “TruGap”, разработанную фирмой “Anton Paar”. Кривые течения определяли в режиме постоянной скорости сдвига (в диапазоне 0.1–100 c^{-1}), а за процессом структурообразования наблюдали в режиме постоянного напряжения при $\tau = 10$ Па. Динамические механические испытания проводили в области линейного вязкоупругого поведения (амплитуда деформации 1%) в диапазоне 0.1–100 c^{-1} .

Использовали следующие реагенты и вспомогательные материалы: октаметилциклотетрасилоксан (D_4) (“ABCRC”), 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (“Sigma–Aldrich”), сульфокатионитную смолу СТ-175 (“Purolite”), ундеценовую кислоту (97%, “Sigma–Aldrich”), гексаметилдисилазан (Экос-1), 2% раствор комплекса платины(0)-1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана в ксилоле (катализатор Карстеда) (“ABCRC”), полиметилгидросилоксан BS-94 (“Wacker Chemie AG”), толуол (ч.д.а) и метанол (ч.д.а) (База № 1 Химреактивов). Толуол перегоняли над металлическим натрием перед применением, сульфокатионитную смолу сушили при 80°C/50 мбар в течение 3 ч; остальные вещества использовали в том виде, в котором они были получены.

Синтез ПДМС, содержащего фрагменты ундеценовой кислоты, проводили по известной методике [30]. Для модификации выбрали коммерчески доступную ундеценовую кислоту, получаемую из природного сырья. Ундеценовая кислота является единственной ω -ненасыщенной карбоновой кислотой, доступной в промышленном масштабе [31]. Характеристики исследованных сополимеров представлены в табл. 1 и 2.

Соотношение структурных единиц определяли с помощью спектров ЯМР ^1H по соотношению интегральных интенсивностей фрагментов каждого типа, приведенному к ^1H [(CH_3)₃–O–, –O–Si(CH_3)₂–, –O–Si(CH_3)($\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{COOH}$)].

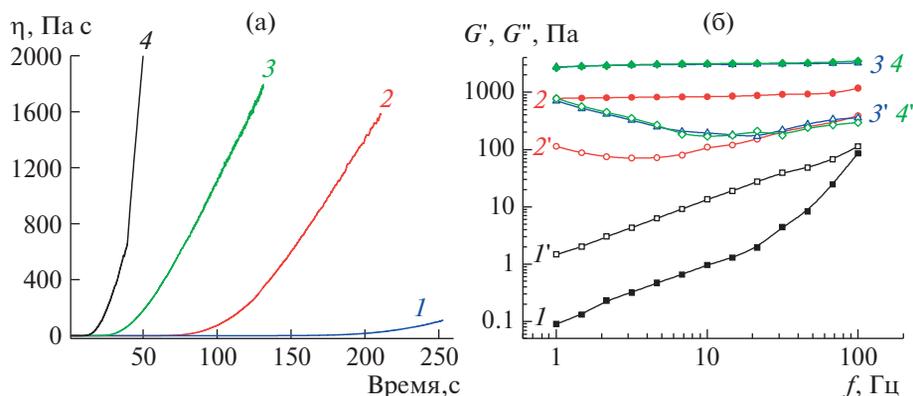


Рис. 2. Нарастание $\eta_{эф}$ в процессе прогревания ПДМС-2-6.5 при 100 (1), 120 (2), 140 (3) и 160°C (4), $\tau = 10$ Па (а), а также частотные зависимости G' (1–4) и G'' (1'–4') для ПДМС-2-6.5 при 100 (1, 1'), 120 (2, 2'), 140 (3, 3') и 160°C (4, 4') (б).

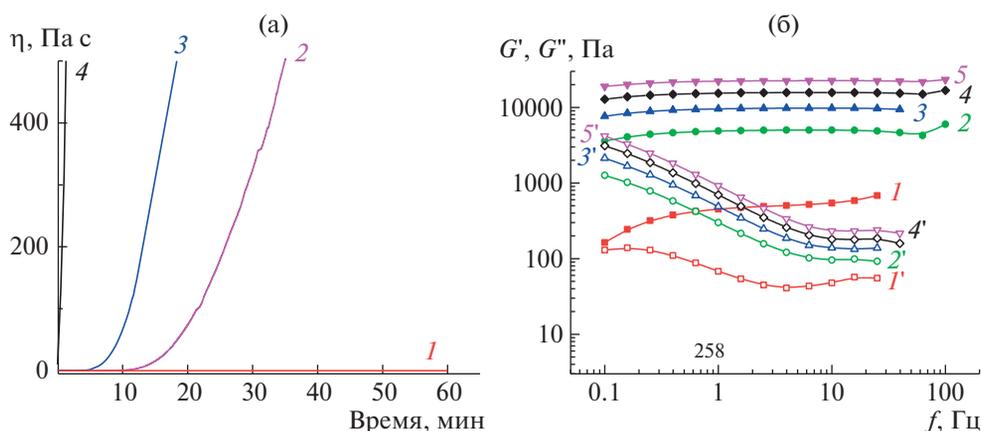


Рис. 3. Нарастание $\eta_{эф}$ в процессе прогревания при 160°C ПДМС-5-2.5 (1), ПДМС-2-6.5 (2), ПДМС-3-16.6 (3) и ПДМС-3-40 (4) (а), а также частотные зависимости G' (1–5) и G'' (1'–5') ПДМС-3-16.6 при 160°C и времени прогревания 1 (1, 1'), 1,5 (2, 2'), 2 (3, 3'), 2,5 (4, 4') и 3 ч (5, 5') (б).

полимер даже после 6 ч прогревания остается в вязкотекучем состоянии.

Вязкоупругие характеристики ПДМС-2-6.5, определенные в режиме вынужденных колебаний, позволили проследить за завершенностью процесса структурирования, достигаемой при различных температурах (рис. 2б). Из представленных на рисунке частотных зависимостей G' и G'' следует, что нагревание до 100°C не приводит к формированию пространственной сетки, поскольку во всем интервале частот упругая часть комплексного модуля упругости меньше его вязкой составляющей ($G' < G''$). При более высоких температурах во всей области исследованных частот $G' > G''$, что характерно для сшитых эластомеров.

Представление о влиянии содержания модифицирующих звеньев на кинетику структурирования в исследованных ПДМС при 160°C дает рис. 3а. Видно, что в ПДМС-3-40 вязкость воз-

растает сразу после достижения заданной температуры прогревания и уже через несколько минут течение полимера становится невозможным. В ПДМС-3-16 и ПДМС-2-6.5 вязкость начинает увеличиваться через 5 и 10 мин соответственно, а в ПДМС-5-2.5 вязкость изменяется незначительно даже через 1 ч.

После того, как течение полимеров в режиме постоянной скорости сдвига становится невозможным, дальнейшее измерение реологических характеристик проводили динамическим механическим методом в режиме синусоидальных колебаний. На рис. 3б показано изменение G' и G'' полимера ПДМС-16.6 в процессе дальнейшей выдержки при 160°C: в течение 3 ч наблюдается возрастание G' и G'' и формирование плато высокоэластичности, указывающее на увеличение числа упруго-активных цепей (физических узлов). Завершение формирования равновесной сетчатой структуры достаточно длительный про-

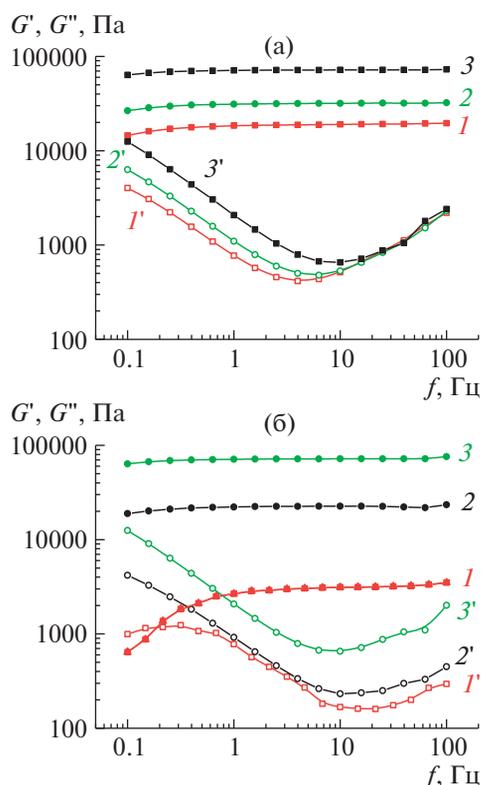


Рис. 4. Частотные зависимости G' ($1-3$) и G'' ($1'-3'$) для ПДМС-3-40 при 160°C и времени прогрева 1 ч ($1, 1'$), 2 ч ($2, 2'$) и 3 ч ($3, 3'$) (а) и для ПДМС-2-6.5 ($1, 1'$), ПДМС-3-16.6 ($2, 2'$) и ПДМС-3-40 ($3, 3'$) при 160°C и времени прогрева 3 ч (б).

цесс, который зависит от количества модифицирующих звеньев. Как видно на рис. 4, на котором представлены частотные зависимости G' и G'' ПДМС-2-6.5, ПДМС-3-16.6 и ПДМС-3-40 после 3 ч нагревания при 160°C , величина G' на плато высокоэластичности возрастает с увеличением

количества модифицирующих звеньев, однако при низких частотах для ПДМС-2-6.5 $G' < G''$, что свидетельствует о малых временах жизни физических узлов и о вязкотекучем поведении полимера.

Из приведенных выше данных следует, что повышение содержания в полимере модифицирующих звеньев и функциональности его молекул способствует формированию сетчатой структуры с большим числом эластически активных цепей (с большим числом межмолекулярных физических узлов).

Влияние ММ на процесс структурообразования проявляется при сопоставлении реологического поведения при 160°C ПДМС с различной молекулярной массой, но с близким содержанием модифицирующих звеньев. Изменение вязкости в процессе прогресса полимеров ПДМС-30-0.6 ($f = 2.4$), ПДМС-14-2.6 ($f = 4.9$), ПДМС-10-0.5 ($f = 0.7$)), ПДМС-5-2.5 ($f = 1.92$) показано на рис. 5а. В полимерах с большей ММ и $f > 2$ рост вязкости происходит существенно быстрее, чем в ПДМС с меньшей молекулярной массой и $f < 2$. При объяснении этого факта следует иметь в виду, что в первом случае рост вязкости связан с агрегацией молекул большей ММ и что при $f > 2$ агрегация протекает как разветвленная цепная реакция.

На рис. 5б приведены частотные зависимости G' и G'' для ПДМС-14-2.6. Как видно, через 1 ч прогрева при 160°C , несмотря на значительное возрастание вязкости, полимер представляет собой вязкую жидкость ($G' < G''$). Дальнейшее повышение температуры приводит к возрастанию G' более чем на три порядка. Однако в области низких частот полимер ведет себя как вязкотекучая жидкость ($G' < G''$), т.е. в процессе нагревания образуются физические узлы с достаточно короткими временами жизни, наличие которых прояв-

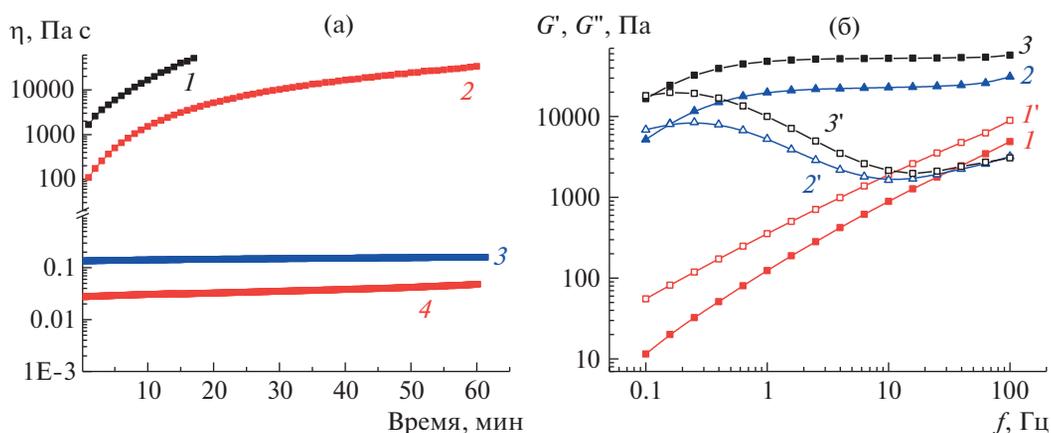


Рис. 5. Изменение вязкости при 160°C для ПДМС-30-0.6 (1), ПДМС-14-2.6 (2), ПДМС-10-0.5 (3) и ПДМС-5-2.5 (4) (а), а также частотные зависимости G' ($1-3$) и G'' ($1'-3'$) для ПДМС-14-2.6 с временем прогрева 1 (1), 2 (2) и 3 (3) при 160°C (б).

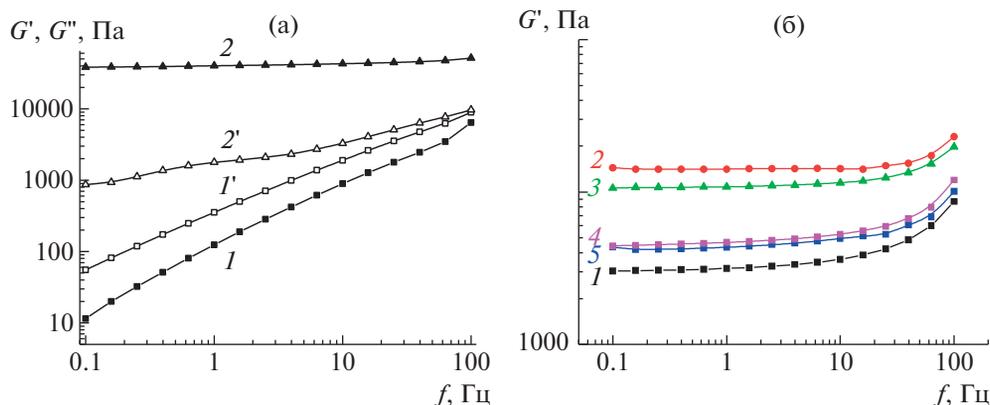


Рис. 6. Частотные зависимости G' (1, 2) и G'' (1', 2') для ПДМС-14-2.6 при 20°C до (1, 1') и после (2, 2') прогрева при 160°C в течение 3 ч (а), а также изменение G' при выдержке на воздухе в течение 1 (1), 2 (2), 6 (3), 10 (4) и 15 дней (5) для сетки ПДМС-2-6.5, сформированной при 160°C и охлажденной до комнатной температуры (б).

ляется при частотах, находящихся выше точки кроссовера ($G' = G''$). После охлаждения полимера до 20°C его вязкоупругие характеристики значительно отличаются от характеристик непрогретого полимера: исходный полимер во всем частотном диапазоне проявляет свойства жидкости ($G' < G''$), а предварительно прогретый полимер представляет собой эластомер с протяженным плато высокоэластичности устойчивой пространственной сетки (рис. 6а).

Вулканизированный полимер, образованный при 160°C и охлажденный до комнатной температуры, изменяет свои вязкоупругие характеристики под действием воздуха. В качестве примера (рис. 6б) показано изменение G' при 20°C для ПДМС-2-6, который находился на воздухе в течение разных периодов времени. Значение G' увеличивается в течение двух дней после снятия нагревания, что указывает на продолжающееся формирование узлов сетки. Затем происходит постепенное снижение G' , вероятно, связанное с сорбцией влаги воздуха. При стоянии на воздухе G' постепенно уменьшается (рис. 6б), что связано с сокращением числа физических узлов сетки, вследствие воздействия влаги воздуха, однако полного разрушения сетчатой структуры не происходит, по крайней мере за период наблюдения 3 месяца.

Особенности ПДМС с телехеликовым расположением модифицирующих звеньев

Увеличению длины телехеликовых ПДМС закономерно отвечает уменьшение содержания в них модифицирующих звеньев (табл. 2). Соответственно уменьшается влияние концевых групп на изменение вязкости модифицированных ПДМС при термическом воздействии. Это отчетливо видно из сравнения реологического поведения

полимеров ПДМС-5 и ПДМС-16. Для полимера ПДМС-5 рост вязкости во времени становится заметным начиная со 120°C (рис. 7а), однако при данной температуре процесс идет очень медленно и после небольшого увеличения в первые 2 ч прогревания, дальнейший рост вязкости практически прекращается. Повышение температуры до 160°C существенным образом ускоряет процесс нарастания эффективной вязкости (рис. 7), причем независимо от исходной ММ полимера. Как для ПДМС-5, так и для ПДМС-16 процесс нарастания вязкости начинается практически сразу же после достижения 160°C и продолжается в течение всего времени проведения эксперимента (3 ч).

Наблюдаемый рост вязкости свидетельствует о происходящих при нагревании в модифицированных телехеликовых ПДМС процессах агрегации макромолекул вследствие взаимодействия их концевых карбоксигрупп, которые в исходных непрогретых образцах блокированы молекулами сорбированной воды или наличием водородных связей между двумя концевыми карбоксигруппами одной и той же ПДМС-молекулы.

Особо отметим, что в этих полимерах не возникает пространственная сетчатая структура и они остаются в вязкотекучем состоянии. Данный факт указывает на то, что физические узлы в них не являются полифункциональными образованиями, а представляют собой агломераты, связанные водородными связями единичных карбоксильных групп. Исследователи, занимающиеся изучением водородных связей в силоксановых полимерах [32], предполагают что в карбоксилсодержащих телехеликах концевые группы образуют димеры и кластеры [23]. После охлаждения до 20°C этих жидкостей, в отличие от непрогретых ПДМС, они изменяют свои реологические характеристики, что продемонстрировано на рис. 8 на примере

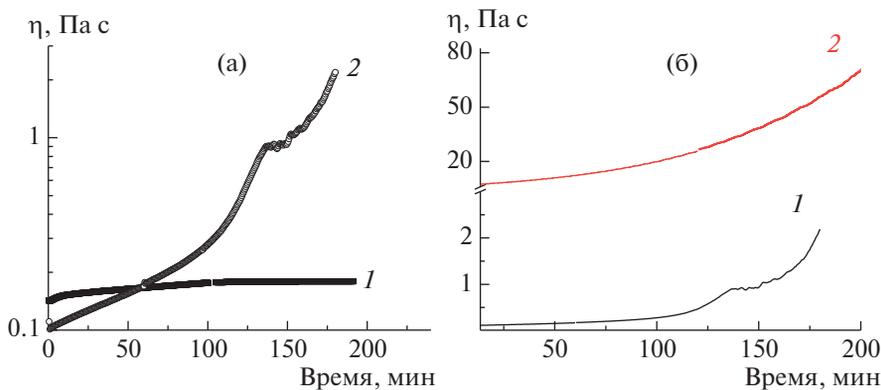


Рис. 7. Изменение $\eta_{эф}$ в процессе прогревания для телехеликового ПДМС-5 при 120 (1), и 160°C (2) (а), а также для телехеликовых ПДМС-5 (1) и ПДМС-16 (2) при 160°C (б).

ПДМС-5. Кроме начального возрастания вязкости течение такого полимера становится неньютоновским, а со временем вследствие сорбции влаги воздуха происходит постепенное падение вязкости, и через 10 дней вязкости прогретого и непрогретого полимеров становятся равными.

Оценка влияния структурообразования на термическое поведение

Подробно термическое поведение ПДМС, содержащих децильные заместители с концевыми карбоксильными группами, распределенными в различных положениях по цепи, было изучено в работе [28]. В данном случае методом ДСК исследован ряд полимеров со статистическим распределением модифицирующих звеньев, предварительно подвергнутых структурированию при 160°C. Соответствующие кривые ДСК приведены на рис. 9. Было обнаружено, что для таких полимеров наблюдаются определенные закономерности их термического поведения, наиболее отчетливо проявляющиеся в случае полимеров, содержащих 0.5 и 0.9 мол.% модифицирующих звеньев (табл. 3). Так, на кривой ДСК исходного ПДМС-10-0.5 (рис. 9, кривая 1) проявляются все переходы, типичные для ПДМС, а именно скачок теплоемкости при температуре стеклования -125°C , экзотерма холодной кристаллизации (-86°C) и бимодальный пик плавления кристаллической фазы ПДМС ($-50, -40^{\circ}\text{C}$). Образец этого полимера, структурированный при 160°C, характеризуется существенно менее ярко выраженными на кривой ДСК областями стеклования и холодной кристаллизации, однако в полной мере проявляющимся эндотермическим пиком плавления (рис. 9, кривая 2). ДСК-термограмма исходного образца ПДМС-6-0.9 содержит лишь скачок теплоемкости при T_c , тогда как на термограмме того

же полимера, предварительно прогретого при 160°C, кроме скачка теплоемкости при температуре стеклования наблюдается слабый эндотермический пик при -55°C (кривые 3, 4). Термограммы полимеров ПДМС-5-2.5 (кривые 5, 6) и ПДМС-3-16.6 (кривые 7, 8) до и после структурирования при 160°C идентичны. Это указывает на то, что изменения в термическом поведении ПДМС-6-0.9 при структурировании связаны с кристаллической фазой ПДМС. Очевидно, что образующаяся при структурировании физическая сетка выступает в роли внешних зародышей, облегчая формирование кристаллической фазы ПДМС в условиях динамического охлаждения (скорость охлаждения 20 град/мин) при малом содержании модифицирующих звеньев (0.5, 0.9 мол.%). Увеличение содержания модифицирующих звеньев

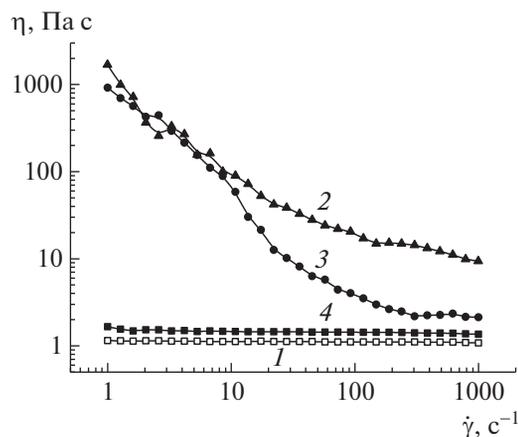


Рис. 8. Кривые течения ПДМС-5 для исходного полимера при 20°C (1) и полимера, прогретого 3 ч при 160°C, охлажденного до 20°C и выдержанного при этой температуре 3 (2), 24 (3), 72 ч (4).

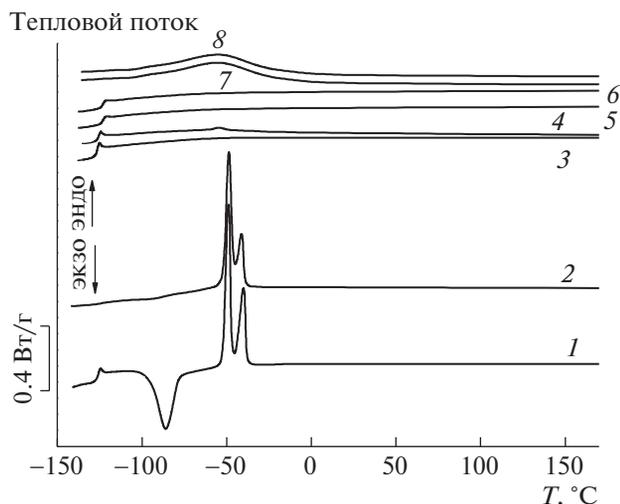


Рис. 9. Кривые ДСК для ПДМС-10-0.5 (1, 2), ПДМС-6-0.9 (3, 4), ПДМС-5-2.5 (5, 6) и ПДМС-3-16.6 (7, 8) в исходном состоянии (1, 3, 5, 7) и после структурирования при 160°C (2, 4, 6, 8) при скорости нагревания 10 град/мин в аргоне.

до 2.5 и 16.6 мол.% вносит дефекты в кристаллическую фазу ПДМС и его кристаллизация не происходит ни в исходных, ни в структурированных образцах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показало, что в статистических и телехеликовых ПДМС, модифицированных 10-карбоксидецильными звеньями, при нагревании происходит рост вязкости, связанный с процессами агрегации макромолекул. В статистических сополимерах рост вязкости

при повышенных температурах завершается формированием сетчатой структуры вследствие перестройки внутримолекулярных связей, блокированных сорбированной влагой, в большое количество межмолекулярных. В телехеликах увеличение вязкости связано с повышением молекулярной массы ПДМС за счет образования большого количества димеров и кластеров. Процесс образования физической сетки ускоряется с ростом температуры, ММ полимера и содержания модифицирующих заместителей в макромолекуле. Таким образом, при повышении температуры статистические ПДМС, модифицированные 10-карбоксидецильными звеньями, проявляют реологические свойства, присущие ПДМС, содержащим в цепи функциональные группы, способные образовывать межмолекулярные специфические взаимодействия различной природы. Высокий модуль упругости обратной физической сетки статистических силоксановых эластомеров, его стабильность во времени, возможность направленного регулирования упругих свойств сетки путем термообработки и управления процессом обратимости сетчатой структуры открывает новые области применения этих материалов в качестве легко удаляющихся покрытий, связующих, герметиков и пленок.

Исследование образцов методом ГПХ и ЯМР проведено в Центре коллективного пользования "Центр исследования полимеров ИСПМ РАН".

Реологические измерения проводили при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в ИНЭОС РАН.

Результаты ДСК получены на оборудовании Учебно-научного центра функциональных и наноматериалов Московского педагогического государственного университета при финансовой

Таблица 3. Термические свойства исходных и структурированных при 160°C образцов ПДМС

Образец	Термическая предыстория	T_c , °C	T_{cc} , °C	ΔH_{cc} , Дж/г	$T_{пл}$, °C	$\Delta H_{пл}$, Дж/г
ПДМС-10-0.5	Исходный	-125	-86	24.4	-50/-40	20.5/12.5
	Структурированный	-125	-92	1.2	-49/-41	20.3/8.1
ПДМС-6-0.9	Исходный	-126	—	—	—	—
	Структурированный	-126	—	—	-55	1.1
ПДМС-5-2.5	Исходный	-124	—	—	—	—
	Структурированный	124	—	—	—	—
ПДМС-3-16.6	Исходный	-94	—	—	-52	3.9
	Структурированный	-94	—	—	-52	3.8

Примечание. T_{cc} , ΔH_{cc} — параметры пика холодной кристаллизации. Параметры плавления для бимодального пика приведены через косую черту.

поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-03-00637) и Министерства образования и науки России (грант Правительства РФ № 14.W03.31.0018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь. М.: Наука, 1976.
2. Резниченко С.В., Морозова Ю.Л. Большой справочник резинщика. М: Издательский центр "Техинформ" Международной академии информатизации, 2012. Ч. 1.
3. Резниченко С.В., Морозова Ю.Л. Большой справочник резинщика. М.: Издательский центр "Техинформ" Международной академии информатизации. 2012. Ч. 2.
4. Makarova L.I., Nikiforova G.G., Filimonova L.V., Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Afanas'ev E.S., Samsonova N.N. // *Polymer Science B*. 2019. V. 61. № 1. P. 20.
5. Triwulandari E., Ghozali M., Restu W.K., Meliana Y., Septiyanti M., Haryono A. // *Polymer Science B*. 2019. V. 61. № 2. P. 180.
6. Kondratenko M.S., Anisenko S.A., Ef'manovich I.V., Stakhanov A.I., Gallyatov M.O., Khokhlov A.R. // *Polymer Science A*. 2018. V. 60. № 4. P. 451.
7. Belov N.A., Tarasenkov A.N., Tebeneva N.A., Vasilenko N.G., Shandryuk G.A., Yampolskii Y.P., Muzafarov A.M. // *Polymer Science B*. 2018. V. 60. № 3. P. 405.
8. Жданов А.А., Кашутина Э.А., Щеголихина О.И. // *Высокомолек. соед. А*. 1980. Т. 22. № 7. С. 1551.
9. Щеголихина О.И., Васильев В.Г., Роговина Л.З., Левин В.Ю., Жданов А.А., Слонимский Г.Л. // *Высокомолек. соед. А*. 1991. Т. 33. № 11. С. 2370.
10. Ohyanagi M., Ikeda K., Sekine Y. // *Makromol. Chem., Rapid Commun*. 1983. V. 4. № 12. P. 795.
11. Васильев В.Г., Роговина Л.З., Щеголихина О.И., Жданов А.А., Слонимский Г.Л., Папков В.С. // *Каучук и резина*. 1994. № 5. С. 4.
12. Васильев В.Г., Роговина Л.З., Слонимский Г.Л., Папков В.С., Щеголихина О.И., Жданов А.А. // *Высокомолек. соед. А*. 1995. Т. 37. № 2. С. 242.
13. Rogovina L.Z., Vasil'ev V.G. // *Macromol. Symp. Hüthig & Wepf Verlag*. 1996. V. 106. № 1. P. 299.
14. Klok H.A., Rebrov E.A., Muzafarov A.M., Michelberger W., Möller M. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1999. V. 37. № 6. P. 485.
15. Batra A., Cohen C., Duncan T.M. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 1. P. 426.
16. Batra A., Cohen C., Duncan T.M. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 6. P. 2398.
17. Batra A., Cohen C. // *Polymer*. 2005. V. 46. № 26. P. 12416.
18. Gorodov V.V., Tikhonov P.A., Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Milenin S.A., Shragin D.I., Papkov V.S., Muzafarov A.M. // *Polymer Science B*. 2018. V. 60. № 3. P. 290.
19. Li X., Goh S.H., Lai Y.H., Wee A.T.S. // *Polymer*. 2001. V. 42. № 12. P. 5463.
20. Lai J.C., Li L., Wang D.P., Zhang M.H., Mo S.R., Wang X., Zuo J.L. // *Nature Commun*. 2018. V. 9. № 1. P. 2725.
21. Lai H.Y., Wang H.Q., Lai J.C., Li C.H. // *Molecules*. 2019. V. 24. № 18. P. 3224.
22. Goncharova I.K., Silaeva K.P., Arzumanyan A.V., Anisimov A.A., Milenin S.A., Novikov R.A., Muzafarov A.M. // *J. Am. Chem. Soc*. 2019. V. 141. № 5. P. 2143.
23. Xing K., Tress M., Cao P., Cheng S., Saito T., Novikov V.N., Sokolov A.P. // *Soft Matter*. 2018. V. 14. № 7. P. 1235.
24. Pryakhina T.A., Shragin D.I., Strelkova T.V., Kotov V.M., Buzin M.I., Demchenko N.V., Muzafarov A.M. // *Russ. Chem. Bull*. 2014. V. 63. № 6. P. 1416.
25. Pryakhina T.A., Shragin D.I., Kononevich Y.N., Vasil'ev V.G., Buzin M.I., Papkov V.S., Muzafarov A.M. // *Russ. Chem. Bull*. 2015. V. 64. № 3. P. 605.
26. Vasil'ev V.G., Pryakhina T.A., Shragin D.I., Kononevich Y.N., Papkov V.S., Muzafarov A.M. // *Polymer Science B*. 2017. V. 59. № 3. P. 320.
27. Gorodov V.V., Bakirov A.V., Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Shragin D.I., Myakushev V.D., Papkov V.S., Chvalun S.N., Muzafarov A.M. // *Russ. Chem. Bull*. 2018. V. 67. № 12. P. 2282.
28. Gritskova I.A., Malakhova Y.N., Kopylov V.M., Shragin D.I., Milushkova E.V., Buzin A.I., Ezhova A.A., Lukashevich A.D., Prokopov N.I. // *Polymer Science B*. 2015. V. 57. № 6. P. 560.
29. Gritskova I.A., Lakhtin V.G., Shragin D.I., Ezhova A.A., Sokolskaya I.B., Krizhanovsky I.N., Muzafarov A.M. // *Russ. Chem. Bull*. 2018. V. 67. № 10. P. 1908.
30. Gorodov V.V., Demchenko N.V., Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Shragin D.I., Papkov V.S., Muzafarov A.M. // *Russ. Chem. Bull*. 2017. V. 66. № 7. P. 1290.
31. Baumann H., Bühle M., Fochem H., Hirsinger F., Zobelein H., Falbe J. // *Angew. Chem. Int. Ed. Eng*. 1988. V. 27. № 1. P. 41.
32. Xing K., Chatterjee S., Saito T., Gainaru C., Sokolov A.P. // *Macromolecules*. 2016. V. 49. № 8. P. 3138.

ПОЛИМЕРНЫЕ
СЕТКИ

УДК 541(64+183)

ГИДРОГЕЛИ ПОЛИСАХАРИДА
КАРБОКСИМЕТИЛГИДРОКСИПРОПИЛГУАРА,
СШИТОГО ИОНАМИ МУЛЬТИВАЛЕНТНОГО МЕТАЛЛА

© 2021 г. А. В. Шibaев^{a,*}, А. П. Дороганов^a, Д. Е. Ларин^b, М. Е. Смирнова^a, Г. В. Черкаев^c,
Н. М. Кабаева^b, Д. Х. Китаева^b, А. Г. Буяновская^b, О. Е. Филиппова^a

^a Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Физический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 2, Россия

^b Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119334 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

^c Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная улица, 70, Россия

*e-mail: shibaev@poly.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 30.04.2020 г.

После доработки 24.06.2020 г.

Принята к публикации 20.08.2020 г.

Получены гидрогели полисахарида карбоксиметилгидроксипропилгуара, сшитого ионами хрома (III). Исследовано влияние концентрации сшивателя на механические свойства гелей, проведено сравнение количества соединений хрома, способных взаимодействовать с полимерными цепями, и количества карбоксильных групп полимера, по которым происходит сшивание. Показано, что модуль упругости гелей принимает постоянное значение, когда во взаимодействие с соединениями хрома вступают не все, а лишь около 10% функциональных групп. При больших концентрациях молекулы сшивателя в основном присоединяются к одной функциональной группе, в результате чего гель перезаряжается. Такое присоединение происходит вплоть до заполнения всех карбоксильных групп.

DOI: 10.31857/S2308112021010089

ВВЕДЕНИЕ

Один из основных способов получения гидрогелей – сшивание готовых макромолекул. Данный способ является единственным для получения нетоксичных, биосовместимых и биоразлагаемых гелей на основе полимеров природного происхождения. Многие из таких полимеров представляют собой полианионы, поэтому сшивателем часто служат катионы мультивалентных металлов [1–3]. Гели, сшитые мультивалентными катионами, находят широкое применение во многих областях, например в биомедицинских приложениях [4] для замены поврежденных тканей [5], поскольку они могут выступать в качестве матрицы для контролируемого роста клеток [6]; для 3D-печати биосовместимых материалов [7], создания искусственной кожи [8] и компонентов “мягкой” робототехники [9]. Также они используются как загустители в пищевой [10] и нефтедобывающей промышленности [11, 12] и как абсорбенты токсичных ионов металлов (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{6+} и т.д.) [13] для очистки воды. Контроль сшивания позволяет получить оптимальные механи-

ческие свойства гелей для каждого конкретного применения.

Сетки с заранее заданной архитектурой (количеством межмолекулярных сшивков, петель и т.д.) удается получать только с помощью специально синтезированных макромолекул со строго определенной химической структурой, например с функциональными группами на концах и известным количеством разветвлений [14–16]. Полисахариды и их производные обычно характеризуются более сложной архитектурой – наличием случайно присоединенных боковых цепей, статистическим распределением функциональных групп вдоль цепи и их различным положением. Соответственно, получаемые при сшивании полисахаридов сетки обладают гораздо более сложной структурой: могут содержать более или менее плотно сшитые области [17], дефекты [18], и даже быть микрофазно расслоенными [19]. Структура и механические свойства полисахаридных сеток во многом зависят от характера взаимодействия сшивателя с функциональными группами полисахарида, в том числе от химической природы и энергии образуемой связи, функциональности

сшивателя, определяемой зарядом соответствующих ионов, и т.д.

В качестве сшивателя для анионных полиэлектролитов могут быть использованы различные катионы: двухвалентные (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+}) [20, 21], трехвалентные (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+}) [22], четырехвалентные (Ti^{4+} и Zr^{4+}) [23, 24]. Они могут образовывать сшивки с сильно отличающимися энергиями. Так, в работе [22], посвященной гелям ксантана, обнаружено, что сшивки ионами Al^{3+} являются более прочными (51 kT), чем сшивки хромом Cr^{3+} (20 kT). В то же время в гелях полиакриловой кислоты ионы Al^{3+} и Fe^{3+} образуют сшивки с гораздо меньшей энергией, которые способны восстанавливаться после разрыва [25, 26].

Одним из наиболее интересных является случай сшивания полиэлектролитов ионами хрома (III), поскольку сшивание происходит достаточно медленно (время гелеобразования может составлять минуты и даже часы [27, 28]). Это позволяет получить равномерно сшитую сетку во всем объеме геля, в отличие, например, от сшивания ионами Ca^{2+} и Al^{3+} , происходящего практически мгновенно [29, 30]. Указанная особенность ионов хрома связана со структурой соединений хрома в водных растворах. При различных значениях pH ионы хрома $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ сосуществуют с гидроксидами $\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ и $\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$. Данные мономеры могут ассоциировать друг с другом с образованием олигомеров (олатов), которые и являются эффективными сшивателями [31]. Кроме того, сшивки хромом имеют не электростатическую, а преимущественно координационно-ковалентную природу [32], вследствие чего они являются достаточно прочными и самопроизвольно не разрываются. В литературе достаточно подробно исследованы кинетические закономерности гелеобразования полиэлектролитов в присутствии ионов хрома [28, 33, 34]. Вместе с тем изучению механических свойств гелей после синтеза уделено мало внимания. Например, в работах [18, 35], посвященных исследованию набухания гелей ксантана и частично гидролизованного полиакриламида, обнаружено, что при повышении концентрации хрома, добавленного при синтезе, количество ионов хрома, связанных с гелем, сначала увеличивается, а затем принимает постоянное значение. Отмечено, что не все карбоксильные группы полимера оказываются заполненными ионами, однако причины такого поведения установлены не были, и образование различных мономерных и олигомерных соединений хрома не учитывалось.

В работе [36] показано, что при увеличении концентрации ионов хрома модуль упругости гелей ксантана сначала увеличивается, а затем выходит на плато. Согласно предположению авто-

ров, данное обстоятельство обусловлено тем, что к полимерным цепям может присоединиться лишь ограниченное количество ионов хрома, меньшее, чем количество карбоксильных групп (примерно 1 ион хрома на 6 мономерных звеньев ксантана) вследствие электростатического отталкивания между ионами, присоединенными и не присоединенными к цепи. При этом предполагалось, что все присоединенные ионы хрома образуют сшивки, а ионы, не образующие сшивки (присоединенные к одной карбоксильной группе), не рассматривались.

Обнаружено, что значение pH оказывает влияние на механические свойства гелей [37]. Так, при низких pH (обычно ниже 2) гелеобразование не наблюдается вследствие того, что карбоксильные группы полимера оказываются полностью протонированными, что затрудняет их взаимодействие с ионами металлов. При высоких pH (обычно выше 6) происходит превращение ионов в нерастворимые гидроксиды, которые также не могут образовывать сшивки.

Настоящая работа посвящена получению и исследованию механических свойств гелей на основе производного гуара — полисахарида карбоксиметилгидроксипропилгуара (КМГППГ), имеющего высокую молекулярную массу и полугибкие цепи (их собственная персистентная длина составляет около 10 нм [38]), вследствие чего гели на его основе не являются хрупкими даже при высоких концентрациях сшивателя. Гидрогели гуара и гидроксипропилгуара (ГППГ) широко изучены, причем в абсолютном большинстве работ в качестве сшивателя используют борат-ионы [38–40]. При высоких значениях pH они способны образовывать динамические ковалентные связи с гидроксильными группами полимерных цепей, формируя таким образом сшивки [38]. Сшивки борат-ионами имеют чрезвычайно низкую энергию — около $5\text{--}20 \text{ kT}$ [41]. В нескольких работах гуар и ГППГ сшивали ионами металлов, например, Ti^{4+} [42] или Zr^{4+} [43]. Считается, что ионы металлов вступают в реакцию обмена лигандами с гидроксильными группами полимера [44], однако некоторые авторы предполагают более сложный механизм формирования сшивки, включающий образование коллоидных частиц металла [45]. Сшивание производных гуара, имеющих карбоксильные группы (КМГППГ и карбоксиметилгуара), ионами металлов описано лишь в единичных работах [46, 47]. Так, обнаружено, что ионы трехвалентных металлов (Al^{3+} и Fe^{3+}) являются более эффективными для получения микрогранул сшитого карбоксиметилгуара, чем ионы двухвалентных металлов (Ba^{2+} , Ca^{2+} и т.д.) [47].

Цель настоящей работы — исследование взаимосвязи между закономерностями сшивания КМГППГ ионами металлов на молекулярном уров-

не и механическими свойствами получаемых гелей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе использовали КМГПГ марки POLY-FLOS CH410P (“Lamberti”) и хлорид хрома (III) гексагидрат (“Sigma-Aldrich”, чистота выше 98%). По данным вискозиметрии, молекулярная масса КМГПГ составляла 1.6×10^6 . Для приготовления растворов применяли дистиллированную деионизованную воду, полученную на установке “Millipore Milli-Q”, для ЯМР-экспериментов – дейтерированную воду фирмы “АстраХим” (Россия, изотопная чистота выше 99.9%).

Очистка полимера

Водный раствор КМГПГ (0.5 мас. %) подвергли вакуумной фильтрации через керамические фильтры Robu с диаметром пор 16–40 мкм для удаления не растворимых в воде примесей. Затем полимер переосаждали в этанол (отношение объемов раствора полимера и этанола 1 : 10), полученный осадок растворяли в воде и лиофилизовали. Очищенный полимер давал полностью прозрачные водные растворы, и его вязкость не уменьшалась со временем.

Приготовление образцов

Вначале готовили водный раствор КМГПГ нужной концентрации при перемешивании на магнитной мешалке в течение 1 суток. Затем к нему добавляли раствор сшивателя (CrCl_3) с концентрацией 0.6 мас. %, интенсивно перемешивали шпателем на протяжении 10–20 с и оставляли на 1 сутки. Раствор CrCl_3 готовили за 2–3 суток до использования, чтобы гидролиз ионов хрома прошел полностью [48].

Механические свойства

Механические свойства при сдвиговых деформациях исследовали на ротационном реометре “Physica MCR 301” (“Anton Paar”, Австрия). Для этого синтезировали цилиндрические образцы гелей высотой 8 мм и диаметром 25 мм. Использовали геометрию измерительной ячейки плоскость–плоскость с диаметром 25 мм. Температуру контролировали с помощью элементов Пельтье и задавали равной $20.00 \pm 0.05^\circ\text{C}$. Для предотвращения испарения растворителя из образца в процессе измерений использовали кожух с элементами Пельтье. Эксперименты проводили в осцилляционном режиме, в котором измеряли частотные зависимости модуля накоплений G' и модуля потерь G'' в диапазоне частот внешнего воздействия $\omega = 0.04\text{--}50\text{ с}^{-1}$. Все измерения вы-

полняли в режиме линейной вязкоупругости (при амплитуде деформации $\gamma = 1\text{--}5\%$), в котором модули накопления и потерь не зависели от амплитуды. Детали экспериментальных процедур описаны в работах [49–51].

Модуль упругости геля при сжатии E определяли на лабораторной установке, способной измерять нагрузку (силу) F в диапазоне 0–6 Н (точность 0.001 Н) и деформацию в диапазоне 0–30 мм (точность 0.01 мм). Скорость сжатия составляла 0.6 мм/мин. Для экспериментов на сжатие синтезировали цилиндрические образцы гелей высотой 10 мм и диаметром 10 мм. Величину E вычисляли по соотношению классической теории упругости полимерных сеток [52]

$$\sigma = E/3(\lambda - 1/\lambda^2),$$

где σ – напряжение ($\sigma = F/S_0$, F – приложенная сила, S_0 – площадь поперечного сечения недеформированного образца), λ – относительная деформация (отношение высоты геля в деформированном и недеформированном состоянии).

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

Спектр на ядрах ^1H регистрировали при помощи спектрометра “Bruker AV-600” с использованием D_2O в качестве растворителя. Экспериментальная техника подробно описана в работах [53, 54]. Спектры снимали при 70°C , чтобы уменьшить вязкость образца и уширение линий, а также чтобы сдвинуть сигнал растворителя в область сильного поля (4.3 м.д.) и зарегистрировать сигналы C1-протонов сахаридных колец, лежащие в области 4.5–5.3 м.д. Образец помещали в стандартную кварцевую ампулу с диаметром 5 мм (Norell). Данные обрабатывали при помощи программного обеспечения Bruker TopSpin, включая коррекцию фазы и базовой линии. Сигнал растворителя служил точкой отсчета для определения химических сдвигов.

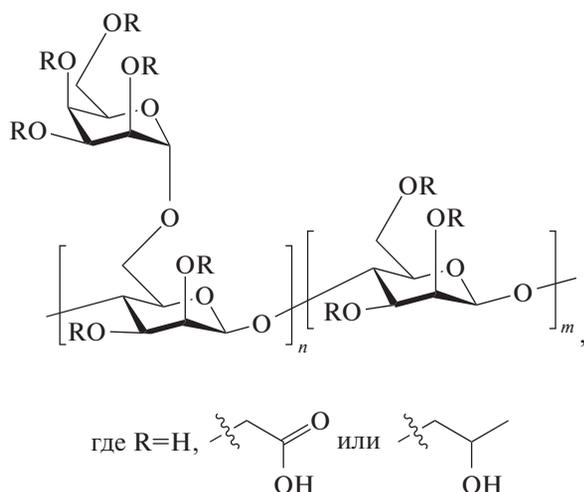
Спектр на ядрах ^{13}C получали при помощи спектрометра “Bruker Avance II-300” (7.0 Т, частота 75.5 МГц), применяя D_2O в качестве растворителя. Внутренним вторичным стандартом служил диметилсульфоксид- d_6 (39.5 м.д. для ядер ^{13}C). Вязкость образца уменьшали, добавляя к исходному веществу (15 мг) 0.5 мл 3%-ного раствора NaOH в D_2O . Спектры регистрировали при температуре 50°C и 15-часовом накоплении сигнала с задержкой между импульсами 3 с. Для количественной интерпретации спектров на ядрах ^{13}C использовали импульсную последовательность “inverse gated (IGATED) decoupling”, позволяющую избежать непропорционального изменения сигналов отдельных групп из-за ядерного эффекта Оверхаузера.

Рентгенофлуоресцентный анализ

Измерения методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) [55] выполняли на спектрометре VRA-30 ("Carl Zeiss", Германия) в вакуумной камере. Флуоресценцию возбуждали с помощью рентгеновской трубки с молибденовым анодом при напряжении 40 кВ и токе 20 мА. Для приготовления образцов гели высушивали и измельчали до порошкообразного состояния, а затем прессовали в таблетки. Применяли кристалл-анализатор LIF200, коллиматор 0.17° и детекторы SD + FD. Измерения проводили 2–3 раза, содержание атомов хрома в образце усредняли.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе исследованы гидрогели КМГПГ, сшитого ионами хрома (III). Основная цепь молекул КМГПГ состоит из маннозных звеньев, к которым случайным образом присоединены боковые галактозные звенья. Структурная формула карбоксиметилгидроксипропилгуара приведена ниже.



Часть групп OH замещена на карбоксиметильные и гидроксипропильные группы. Концентрация полимера составляла 1 мас. % (52 ммоль/л моносахаридных остатков), что соответствует полуразбавленному режиму. При данной концентрации макромолекулы КМГПГ могут быть сшиты между собой с образованием пространственной сетки за счет взаимодействия ионов хрома с карбоксиметильными группами различных полимерных цепей. Исследования проводили при концентрациях добавленного $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, равной 0–11.2 ммоль/л.

Механические характеристики гелей – частотные зависимости модуля накоплений G' и модуля потерь G'' показаны на рис. 1 для разных концентраций сшивателя. В отсутствие сшивателя полимер образует раствор со слабыми вязкоупругими свойствами: в области высоких частот $G' > G''$, т.е.

преобладает упругий отклик на механическое воздействие, а в области низких частот $G' < G''$, т.е. преобладают вязкие свойства. Упругий отклик и наличие слабо выраженного плато на зависимости $G'(\omega)$ указывают на наличие зацеплений между макромолекулами. Раствор течет, и его вязкость при нулевой скорости сдвига равна 32 Па·с.

При добавлении небольших концентраций сшивателя (до 0.11 ммоль/л) общий вид кривых сохраняется (рис. 1а), однако наклон кривой $G'(\omega)$ при малых частотах увеличивается, что свидетельствует о приближении к гелеобразованию. При концентрации сшивателя 0.11 ммоль/л кривые $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ становятся параллельными, и можно полагать, что эта концентрация соответствует точке гелеобразования [56], т.е. формированию сетки во всем объеме раствора. Отметим, что при концентрациях сшивателя до 0.22 ммоль/л происходит рост модуля потерь G'' , что указывает на повышение вязкости вследствие сшивания макромолекул друг с другом и увеличение диссипации энергии при механической деформации. Рост G'' продолжается и при концентрациях, несколько больших концентрации в точке гелеобразования, так как, по всей видимости, еще не все макромолекулы участвуют в образовании сетки и в ней присутствует большое количество золь-фракции. При более высоких концентрациях сшивателя (вплоть до 11.2 ммоль/л) во всей исследованной области частот $G' > G''$ и на зависимости $G'(\omega)$ наблюдается плато, что подтверждает образование гелей. В данном диапазоне концентраций G'' меньше, чем при содержании сшивателя 0.22 ммоль/л. Это свидетельствует о значительном уменьшении роли вязких релаксационных процессов, что, по всей видимости, обусловлено наличием полностью сформированной сетки, в которую встроена большая часть макромолекул. Действительно, при концентрациях сшивателя меньше 0.78 ммоль/л, форма кривых $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ существенно меняется, что указывает на постепенное формирование сетки и встраивание в нее большего количества макромолекул. В диапазоне концентраций сшивателя 0.78–11.2 ммоль/л форма кривых $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ практически не меняется (рис. 1б), что свидетельствует о сформированном геле. Однако при этом несколько увеличивается модуль потерь G'' , т.е. возрастает диссипация механической энергии в процессе деформации. Следовательно, при больших концентрациях сшивателя, несмотря на незначительное изменение модуля накоплений, в структуре гелей происходят изменения. По всей видимости, в сетке образуются дефекты, не являющиеся эластически активными элементами и способные перемещаться, например свободные концы, что приводит к релаксации напряжения [57].

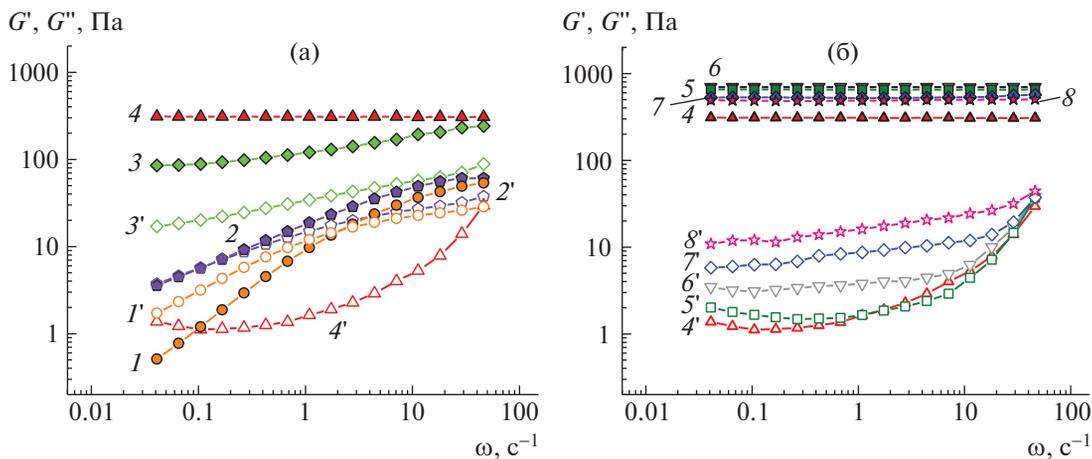


Рис. 1. Частотные зависимости модуля накоплений G' ($I-8$) и модуля потерь G'' ($I'-8'$) для водных растворов, содержащих 1 мас. % КМПГ и разные концентрации сшивателя CrCl_3 , добавленного при синтезе. $C_{\text{Cr}} = 0$ (I, I'), 0.11 ($2, 2'$), 0.22 ($3, 3'$), 0.78 ($4, 4'$), 2.2 ($5, 5'$), 5.6 ($6, 6'$), 9.0 ($7, 7'$) и 11.2 ммоль/л ($8, 8'$). $T = 20^\circ\text{C}$. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ не имеют точки пересечения и характерны для химически сшитых гелей. Данный факт указывает на то, что сшивки ионами хрома являются достаточно прочными и не разрываются, однажды образовавшись. Подобное поведение наблюдали, например, для ксантана, сшитого ионами хрома [19]. В работе [58] предполагается, что сшивки хромом имеют частично электростатическую и частично координационную ковалентную природу, что подтверждается высокими значениями их энергии — 42 кДж/моль [22].

На зависимости сдвигового модуля упругости G_0 от концентрации сшивателя можно выделить три области (рис. 2). При малых концентрациях сшивателя ($C_{\text{Cr}} < 2.2$ ммоль/л) модуль накоплений на плато увеличивается (при тех концентрациях сшивателя, при которых не наблюдается плато, в качестве G_0 взяты значения G' при 0.7 c^{-1}). При промежуточных концентрациях сшивателя ($2.2 \text{ ммоль/л} < C_{\text{Cr}} < 9 \text{ ммоль/л}$) G_0 практически не меняется. Наконец, при больших концентрациях сшивателя ($C_{\text{Cr}} > 9 \text{ ммоль/л}$) G_0 немного уменьшается.

Гели во всех этих трех областях исследованы в экспериментах на сжатие (эксперименты проводили при концентрациях сшивателя, больших 0.45 ммоль/л, так как при меньших концентрациях гели столь слабо сшиты, что существенно изменяют форму под собственным весом). Кривые сжатия при различных количествах хрома приведены на рис. 3а. По начальному участку кривых (рис. 3б) были определены значения модуля упругости на сжатие E , приведенные на рис. 2. На этом рисунке видно, что модуль упругости на сжатие следует той же зависимости от C_{Cr} , что и

модуль на сдвиг G_0 . Отметим, что при концентрациях сшивателя больше 2.2 ммоль/л наклон кривых сжатия в области малых деформаций практически не меняется (рис. 3б), что соответствует постоянному модулю упругости. Вместе с тем во всем диапазоне концентраций сшивателя гели обладают способностью к большим обратимым деформациям — они могут быть сжаты на 90–95% без разрушения.

Важно заметить, что в настоящей работе исследованы механические свойства гелей после

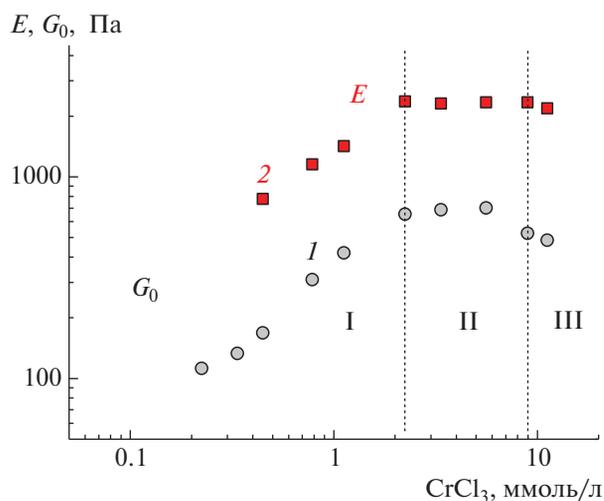


Рис. 2. Модуль упругости при сдвиге G_0 (1) и модуль упругости при сжатии E (2) в зависимости от концентрации сшивателя CrCl_3 , добавленного при синтезе, для водных растворов, содержащих 1 мас. % КМПГ. $T = 20^\circ\text{C}$. Здесь и на рис. 5 вертикальные штриховые линии обозначают границы трех областей концентрации сшивателя, обсуждающихся в тексте.

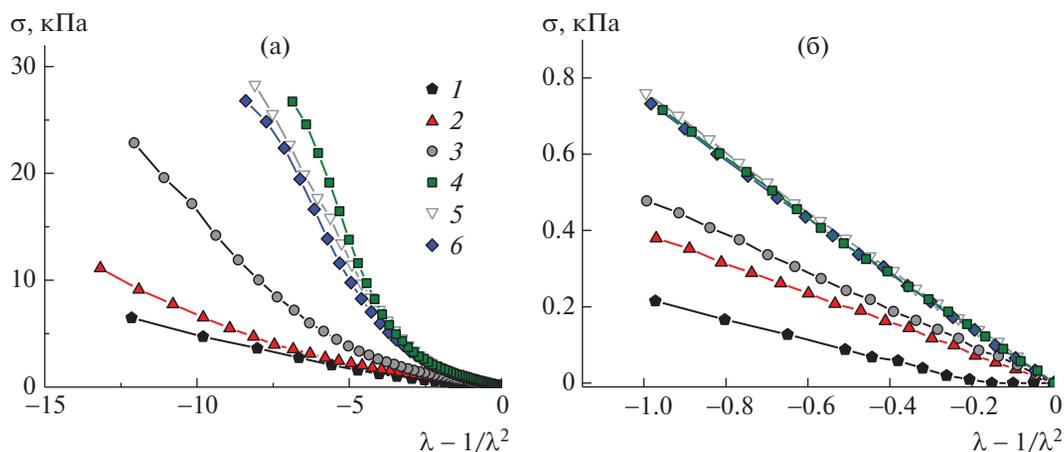


Рис. 3. Зависимости напряжения σ от $\lambda - 1/\lambda^2$ (а) и их начальные участки (б) для гидрогелей, содержащих 1 мас. % КМГПГ и различные концентрации сшивателя CrCl_3 , добавленного при синтезе. $C_{\text{Cr}} = 0.45$ (1), 0.78 (2), 1.1 (3), 2.2 (4), 5.6 (5), 9.0 ммоль/л (6). $T = 20^\circ\text{C}$.

синтеза, которые не являются равновесно набухшими. Полученные результаты соответствуют постоянной концентрации полимера в гелях. Равновесная степень набухания α^3 при увеличении степени сшивки гелей КМГПГ падает. Это связано с уменьшением длины субцепи N при увеличении степени сшивки (см. ниже), так как для полиэлектролитов в хорошем растворителе $\alpha^3 \sim N^{3/2}$ [59]. Как следствие, при малых степенях сшивки у равновесно набухших гелей модуль упругости меньше, чем у гелей после синтеза. Так, при концентрации сшивателя 0.45 ммоль/л степень набухания составляет порядка 39, т.е. концентрация полимера ϕ в равновесно набухшем геле оказывается меньше, чем в геле после синтеза; данное обстоятельство приводит к тому, что модуль упругости уменьшается при набухании (поскольку, например, для полиэлектролитных гелей в отсутствие соли $G_0 \sim \phi^{5/6}$ [60]). Таким образом, с увеличением степени сшивки уменьшается различие между модулями упругости равновесно набухших гелей и гелей после синтеза. В дальнейшем в работе рассматриваются модули упругости гелей после синтеза.

Для объяснения механического поведения гелей необходимо понимание закономерностей сшивания КМГПГ на молекулярном уровне. Процесс сшивания зависит, во-первых, от количества доступных для сшивания функциональных групп КМГПГ, и, во-вторых, от структуры и типа соединений, образуемых ионами хрома в растворе.

Полное количество функциональных карбоксиметильных групп полимера оценено методом ЯМР. Отнесение полос в спектрах проведено в соответствии с работой [61]. Из спектра ЯМР ^1H (рис. 4а) по отношению площадей пиков при 3.07 м.д. (сигнал $-\text{CH}_3$ протонов гидроксипропильной группы) и 4.5–5.3 м.д. (сигнал С1-протонов, свя-

занных с двумя атомами кислорода) определено количество гидроксипропильных групп, приходящихся на один моносахаридный остаток. Оно составило 0.41. Из спектра ^{13}C IGATED ЯМР (рис. 4б) найдено отношение количества карбоксиметильных (175–180 м.д.) и гидроксипропильных групп (15–20 м.д.), равное 0.25. Отсюда следует, что количество карбоксиметильных групп на один моносахаридный остаток составляет 0.1, а их полная концентрация – 5.3 ммоль/л. Известно, что во взаимодействие с ионами хрома вступают только депротонированные карбоксильные группы $-\text{COO}^-$, что связано со сложностью замещения протона соединениями хрома [62]. Количество депротонированных групп уменьшается при понижении рН, что происходит при увеличении содержания сшивателя в гелях, так как при их приготовлении водный раствор полимера (рН 5.5) смешивается с раствором CrCl_3 с рН ~ 2.8 . Величины рН гелей при различных концентрациях CrCl_3 приведены в табл. 1. Собственная константа диссоциации карбоксиметильных групп pK составляет около 3.4 [63], причем карбоксиметильные группы находятся достаточно далеко друг от друга, что исключает их взаимное влияние при диссоциации. На основании этого рассчитана концентрация депротонированных групп при различных концентрациях сшивателя, представленная на рис. 5б.

Что касается ионов хрома, то в водных растворах они формируют несколько различных соединений. Ион Cr^{3+} координирует шесть молекул воды и существует в виде $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Данное соединение превалирует при рН < 2 [64]. При более высоких рН происходит гидролиз, появляются гидроксид-ионы $\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ и $\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ и гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$, который не растворяется в

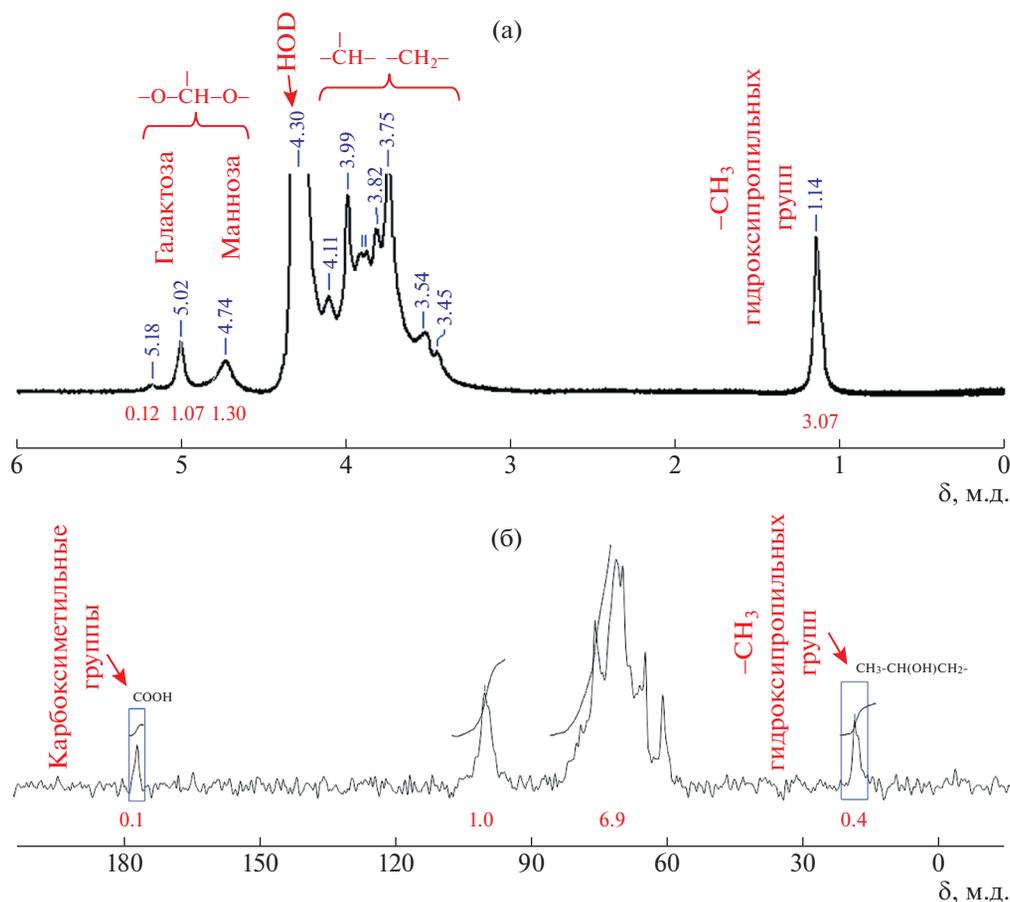


Рис. 4. Спектр ЯМР ^1H 0.8%-ного раствора КМППГ в D_2O при 70°C (а) и спектр ^{13}C -IGATED ЯМР 3%-ного раствора КМППГ в D_2O при 50°C (б). Отнесение полос выполнено в соответствии с работой [61].

воде. Различные мономерные ионы образуют друг с другом стабильные олигомеры (олаты), такие как $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$ и т.д. Доли каждого из гидроксид-ионов и олатов изменяются при варьировании pH. Они рассчитаны согласно данным работы [64] (табл. 1). Сшивание карбоксильных групп различными ионами хрома происходит путем реакции обмена лигандами, при которой

скоординированные молекулы воды заменяются группами COO^- полимера [31]. При этом различные ионы хрома имеют разную способность к присоединению к карбоксильным группам и различную эффективность сшивания. Так, мономерные ионы не могут сшивать карбоксильные группы [22], поскольку, вероятно, слабо связываются с ними. Олаты же могут образовывать сшивки [32].

Таблица 1. pH гелей и доля различных соединений хрома при варьировании концентрации добавленного сшивателя CrCl_3 [64]

$[\text{CrCl}_3]$, ммоль/л	pH	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, мол. %	$\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, мол. %	$\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$, мол. %	$\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$, мол. %	$\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$, мол. %
0.45	5.30	1	9	16	0	74
0.78	5.10	2	11	14	1	72
1.10	4.90	4	13	12	3	68
2.20	4.60	9	16	9	3	63
3.40	4.30	15	18	5	4	58
5.60	3.75	29	19	2	5	45
9.0	3.40	44	16	0	4	36
11.20	3.35	50	14	0	3	33

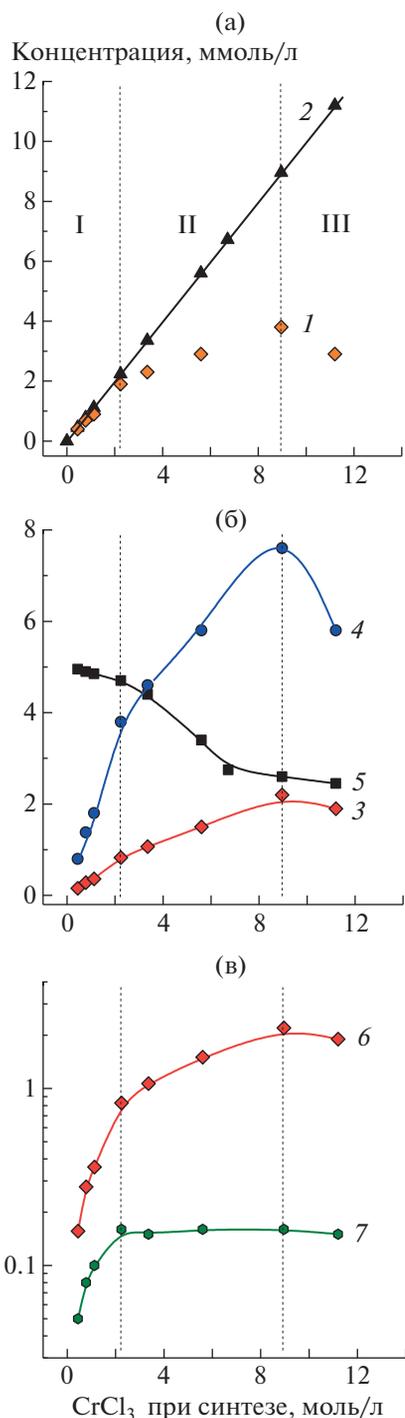


Рис. 5. Концентрации атомов хрома, связанных с гелем (1) и CrCl_3 , добавленного при синтезе (2) (а), количество (3) и заряд (4) соединений хрома, связанных с гелем, и количество депротонированных карбоксильных групп КМГПГ (5) (б), а также количество соединений хрома, связанных с гелем (б) и образующих сшивки (7) (в), в зависимости от концентрации CrCl_3 , добавленного при синтезе. Концентрация КМГПГ 1 мас. %. $T = 20^\circ\text{C}$.

Количество ионов хрома, присоединяющихся к молекулам КМГПГ, определено следующим способом. Гели помещали в большой объем рас-

творителя, в результате чего из них во внешний раствор выходили ионы, не связавшиеся с полимерными цепями. Затем гели высушивали и находили количество оставшихся в них ионов хрома методом рентгенофлуоресцентного анализа. Сравнение количества атомов хрома, связанных с гелем, с полным количеством добавленной соли CrCl_3 (концентрацией C_{Cr}) представлено на рис. 5а.

Полное количество присоединенных к полимерным цепям соединений хрома (различных мономеров и олигомеров) рассчитано из количества присоединенных атомов хрома, а также долей каждого из соединений, образующихся при различных рН (табл. 1). На рис. 5б количество и полный заряд связанных соединений сопоставлены с количеством депротонированных карбоксильных групп полимера.

Видно, что при малых C_{Cr} (< 2.2 ммоль/л, область I), соответствующих участку роста модуля упругости на рис. 2, практически весь хром связывается с гелем (рис. 5а). Это происходит вследствие того, что в данной области количество депротонированных групп COO^- , к которым возможно присоединение ионов, значительно больше, чем полное количество хрома (рис. 5б). В такой ситуации мономеры и олигомеры хрома могут присоединяться к нескольким группам COO^- различных макромолекул, образуя поперечные сшивки, вносящие вклад в упругость геля; к нескольким группам COO^- одной макромолекулы, образуя петли; к одной группе COO^- [18]. Эффективное количество соединений хрома, создающих поперечные сшивки (рис. 5в), оценено из модуля упругости гелей на сжатие E по формуле [65]

$$v_{\text{сш}} = \frac{E}{3RT(f/2)}.$$

Здесь R – универсальная газовая постоянная, T – температура, f – функциональность сшивков. Величина f принята равной 4 в расчете, что одно соединение хрома может связывать в основном две группы COO^- [58]. На рис. 5в видно, что лишь небольшая доля (5–10%) соединений хрома образует поперечные сшивки. По всей видимости, это обусловлено тем, что количество групп COO^- значительно больше, чем количество точек контакта между полимерными цепями, по которым может происходить сшивка. В процессе сшивания ионы хрома присоединяются к первым найденным ими группам COO^- и затем уже не могут от них отсоединиться вследствие большой энергии связи. Таким образом, они статистически распределяются между сшивками и другими участками сетки. Можно полагать, что количество петель невелико, поскольку раствор полимера находится в полуразбавленном режиме с зацеплениями (см. выше), и большинство соединений хрома присоединяется лишь к одной группе COO^- .

При промежуточных C_{Cr} (2.2–9.0 ммоль/л, область II), соответствующих постоянному модулю упругости, с гелем связывается не весь хром, а лишь определенная его доля (рис. 5а). Абсолютное количество связанного хрома увеличивается при росте C_{Cr} , т.е. ионы хрома продолжают присоединяться к полимерным цепям. Это оказывается возможным, так как в рассматриваемой области количество связанных соединений по-прежнему меньше количества депротонированных групп COO^- (рис. 5б). Можно полагать, что модуль упругости и количество соединений, образующих сшивки, перестают расти (рис. 5в), поскольку все точки контакта между полимерными цепями, по которым возможно сшивание, оказываются заполненными [66], и далее ионы хрома присоединяются в основном к одной группе COO^- . Данное обстоятельство обуславливает изменения в структуре гелей и появление большего количества дефектов, что приводит к увеличению модуля потерь и диссипации энергии при деформации сдвига (рис. 1б). Так как заряд карбоксильной группы составляет -1 , а заряд практически всех соединений хрома больше $+1$ (табл. 1), при их присоединении осуществляется перезарядка функциональной группы. На рис. 5б видно, что на границе областей I и II полный заряд соединений хрома, присоединенных к цепям, оказывается близким к полному заряду карбоксильных групп. Следовательно, во второй области происходит смена полного заряда полимерных цепей с отрицательного на положительный и перезарядка геля как целого. По всей видимости, такая перезарядка и является причиной того, что несмотря на наличие доступных функциональных групп, не все добавленные положительно заряженные ионы хрома присоединяются к гелю. Их присоединению препятствует отталкивание от одноименно заряженных полимерных цепей [36, 67].

Наконец, в третьей области ($C_{Cr} > 9$ ммоль/л) количество соединений хрома, связанных с гелем, становится близким к полному количеству групп COO^- (по всей видимости, количество карбоксильных групп несколько больше, так как на часть ионов хрома “расходуется” несколько карбоксильных групп). Таким образом, все функциональные группы полимера оказываются заполненными. Небольшое уменьшение количества хрома, связанного с гелем (рис. 5а, 5б), и модуль упругости (рис. 2) обусловлено тем, что при увеличении C_{Cr} уменьшается количество депротонированных карбоксильных групп.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые получены гидрогели КМППГ, сшитые ионами хрома (III), и исследовано влияние концентрации сшивателя на их свойства. Обнаружено, что при малых концентрациях

весь сшиватель прикрепляется к полимерным цепям, но лишь его часть образует поперечные сшивки, что является причиной роста модуля упругости. При промежуточных концентрациях сшивателя количество поперечных сшивок не увеличивается, и максимальное значение модуля упругости гелей достигается при концентрациях сшивателя значительно меньших, чем полное количество доступных функциональных групп. Это обусловлено тем, что при присоединении к макромолекулам большого количества ионов происходит перезарядка полимерных цепей, вследствие чего становится более сложным присоединение большего количества ионов. Наконец, при больших концентрациях сшивателя все функциональные группы оказываются заполненными, и свойства геля определяются количеством депротонированных карбоксильных групп. Закономерности, выявленные в работе, важны как с фундаментальной точки зрения для понимания взаимосвязи между процессом сшивания на молекулярном уровне и структурой получаемых сеток, так и с практической точки зрения для оптимизации механических свойств гидрогелей полиэлектролитов, сшитых ионами металлов.

Авторы выражают благодарность Е.Ю. Крамаренко за ценные дискуссии и советы.

Исследование методом ^{13}C IGATED ЯМР проведено в Центре коллективного пользования “Центр исследования полимеров” Института синтетических полимерных материалов Российской академии наук.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 18-73-10162).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wurm F., Rietzler B., Pham T., Bechtold T.* // *Molecules*. 2020. V. 25. № 8. P. 1840.
2. *Li H., Yang P., Pageni P., Tang C.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2017. V. 38. № 14. P. 1700109.
3. *Rinaudo M.* // *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 1993. V. 4. № 2. P. 210.
4. *Peppas N.A., Hilt J.Z., Khademhosseini A., Langer R.* // *Adv. Mater.* 2006. V. 18. № 11. P. 1345.
5. *Moradali M.F., Rehm B.H.A.* // *Nat. Rev. Microbiol.* 2020. V. 18. P. 195.
6. *Atala A., Kasper F.K., Mikos A.G.* // *Sci. Transl. Med.* 2012. V. 4. № 160. P. 160rv12.
7. *Gungor-Ozkerim P.S., Inci I., Zhang Y.S., Khademhosseini A., Dokmeci M.R.* // *Biomater. Sci.* 2018. V. 6. № 5. P. 915.
8. *Di Giacomo R., Bonanomi L., Costanza V., Maresca B., Daraio C.* // *Sci. Robot.* 2017. V. 2. P. eaai9251.
9. *Yuk H., Lin S., Ma C., Takaffoli M., Fang N.X., Zhao X.* // *Nat. Commun.* 2017. V. 8. № 1. P. 14230.
10. *Cao Y., Mezzenga R.* // *Nat. Food.* 2020. V. 1. № 2. P. 106.
11. *Li L., Al-Muntasheri G.A., Liang F.* // *Petroleum*. 2016. V. 2. № 4. P. 313.

12. Baird J.K., Sandford P.A., Cottrell I.W. // Nat. Biotechnol. 1983. V. 1. № 9. P. 778.
13. Lv Q., Hu X., Zhang X., Huang L., Liu Z., Sun G. // Materials Design. 2019. V. 181. P. 107934.
14. Lohmeijer B.G.G., Schubert U.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2003. V. 41. № 10. P. 1413.
15. Li Q., Barrett D.G., Messersmith P.B., Holten-Andersen N. // ACS Nano. 2016. V. 10. № 1. P. 1317.
16. Włodarczyk-Biegun M.K., Paez J.I.I., Villiou M., Feng J., Del Campo A. // Biofabrication. 2020. V. 12. № 3. P. 035009.
17. Shibayama M. // Polysaccharide Hydrogels: Characterization and Biomedical Applications / Ed. by P. Maticardi, F. Alhaique, T. Coviello. Boca Raton: CRC Press, 2016. Ch. 8. P. 261.
18. Gales J.R., Young T.-S., Willhite G.P., Green D.W. // SPE Adv. Technol. Ser. 1994. V. 2. № 2. P. 190.
19. Philippova O.E., Shibaev A.V., Muravlev D.A., Mityuk D.Yu. // Macromolecules. 2016. V. 49. № 16. P. 6031.
20. Lee K.Y., Mooney D.J. // Prog. Polym. Sci. 2012. V. 37. № 1. P. 106.
21. Schupp D.J., Zhang X., Sun S., Cölfen H. // Chem. Commun. 2019. V. 55. № 34. P. 4913.
22. Nolte H., John S., Smidsrød O., Stokke B.T. // Carbohydr. Polym. 1992. V. 18. № 4. P. 243.
23. Bankole K.S., Blaich M. // Res. J. Appl. Sci. Eng. Technol. 2014. V. 7. № 11. P. 2208.
24. Gotoh Y., Imakita J., Ohkoshi Y., Nagura M. // Polym. J. 2000. V. 32. № 10. P. 838.
25. Anjum S., Gurave P., Badiger M.V., Torris A., Tiwari N., Gupta B. // Polymer. 2017. V. 126. P. 196.
26. Wei Z., He J., Liang T., Oh H., Athas J., Tong Z., Wang C., Nie Z. // Polym. Chem. 2013. V. 4. № 17. P. 4601.
27. Prud'homme R.K., Uhl J.T., Poinatte J.P. // SPE Proc. 1983. V. 23. № 5. P. 804.
28. Lund T., Smidsrød O., Torger Stokke B., Elgsaeter A. // Carbohydr. Polym. 1988. V. 8. № 4. P. 245.
29. Rahbari R., Francois J. // Polymer. 1992. V. 33. № 7. P. 1449.
30. Fernández Farrés I., Norton I.T. // Food Hydrocolloids. 2014. V. 40. P. 76.
31. Shu P. // Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 1989. V. 396. P. 137.
32. Kolnes J., Stavland A., Thorsen S. // SPE Proc. 1991. № 21001-MS. P. 49.
33. Kolnes J., Stavland A., Ersdal T. // SPE Proc. 1997. № 37301-MS. P. 753.
34. Dolan D.M., Thiele J.L., Willhite G.P. // SPE Prod. Fac. 1998. V. 13. № 25454-PA. P. 97.
35. Young T.S., Hunt J.A., Green D.W., Willhite G.P. // SPE Reser. Eng. 1989. V. 4. № 3. P. 348.
36. Marudova-Zsivanovits M., Jilov N., Gencheva E. // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 103. № 1. P. 160.
37. Shibaev A.V., Muravlev D.A., Muravleva A.K., Matveev V.V., Chalykh A.E., Philippova O.E. // Polymers. 2020. V. 12. № 4. P. 868.
38. Bocchinfuso G., Mazzuca C., Sandolo C., Margheritelli S., Alhaique F., Coviello T., Palleschi A. // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. № 41. P. 13059.
39. Kesavan S., Prud'homme R.K. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 7. P. 2026.
40. Berlangieri C., Poggi G., Murgia S., Monduzzi M., Dei L., Carretti E. // Coll. Surf. B. 2018. V. 168. P. 178.
41. Bishop M., Shahid N., Yang J., Barron A.R. // Dalton Trans. 2004. № 17. P. 2621.
42. Li L., Ezeokkonkwo C.I., Lin L., Eliseeva K.E., Kallio W., Boney C.L., Howard P.R., Samuel M.M. // SPE Proc. 2010, SPE-133379-MS.
43. Schmidt D.D., Mackay B.A., Williams B.L., Beck F.E., Bell A.B., McMahon B.W., Bradley H., Lian E.G.W. // SPE Proc. 2015, SPE-173372-MS.
44. Conway M.W., Almond S.W., Briscoe J.E., Harris L.E. // SPE Proc. 1983, SPE-9334-PA. P. 315.
45. Kramer J., Prud'homme R.K., Wiltzius P., Mirau P., Knoll S. // Colloid Polym. Sci. 1988. V. 266. № 2. P. 145.
46. Huang F., Gundewar R.S., Loughridge B.W., Steed D.L. // SPE Prod. Oper. 2005. № SPE-94320-MS.
47. Reddy T., Tammishetti S. // J. Microencapsul. 2002. V. 19. № 3. P. 311.
48. Stuenzi H., Marty W. // Inorg. Chem. 1983. V. 22. № 15. P. 2145.
49. Shibaev A.V., Kuklin A.I., Philippova O.E. // Colloid Polym. Sci. 2019. V. 297. № 3. P. 351.
50. Shibaev A.V., Philippova O.E. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2017. V. 8. № 6. P. 732.
51. Artykulnyi O.P., Shibaev A.V., Avdeev M.M., Ivankov O.I., Bulavin L.A., Petrenko V.I., Philippova O.E. // J. Mol. Liq. 2020. V. 308. P. 113045.
52. Flory P.J. // Proc. Roy. Soc. A. 1976. V. 351. P. 351.
53. Shibaev A.V., Ospennikov A.S., Kuklin A.I., Arkharova N.A., Orekhov A.S., Philippova O.E. // Coll. Surf. A. 2020. V. 586. P. 124284.
54. Shibaev A.V., Makarov A.V., Kuklin A.I., Iliopoulos I., Philippova O.E. // Macromolecules. 2018. V. 51. № 1. P. 213.
55. Gervits L.L., Shibaev A.V., Gulyaev M.V., Molchanov V.S., Anisimov M.V., Pirogov Yu.A., Khokhlov A.R., Philippova O.E. // Bionanosci. 2017. V. 7. № 3. P. 456.
56. Chambon F., Winter H.H. // J. Rheol. 1987. V. 31. № 8. P. 683.
57. Young T.S., Willhite G.P., Green D.W. // Water-Soluble Polymers for Petroleum Recovery / Ed. by G.A. Stahl, D.N. Schulz. New York: Plenum Press, 1988.
58. Burrafato G., Carminati S., Bonaccorsi F., Lockhart T.P. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 8. P. 2402.
59. Kramarenko E.Yu., Khokhlov A.R., Yoshikawa K. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 11. P. 3383.
60. Rubinstein M., Colby R.H., Dobrynin A.V., Joanny J.-F. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 1. P. 398.
61. Szopinski D., Kulicke W.-M., Luinstra G.A. // Carbohydr. Polym. 2015. V. 119. P. 159.
62. El Brahmī K., Francois J., Dupuis D. // Rheol. Acta. 1995. V. 34. № 1. P. 86.
63. Zhivkov A.M. // Cellulose - Fundamental Aspects/ Ed. by T.G.M. Van De Ven London: InTechOpen, 2013. Ch. 8.
64. Dos Santos V.C.G., Salvado A. de P.A., Dragunski D.C., Peraro D.N.C., Tarley C.R.T., Caetano J. // Quím. Nova. 2012. V. 35. № 8. P. 16061611.
65. Philippova O.E., Khokhlov A.R. // Polymer Science / Ed. by M. Moeller, K. Matyjaszewsky. Amsterdam: Elsevier, 2012. V. 1. Ch. 13.
66. Pezron E., Leibler L., Ricard A., Lafuma F., Audebert R. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 3. P. 1169.
67. Hansen E.W., Lund T. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 24. P. 9811.

СТРУКТУРА
И СВОЙСТВА

УДК 541.64:532.135

РЕОЛОГИЧЕСКИЙ ВЗРЫВ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ
С РАЗЛИЧНОЙ ДЛИНОЙ ЦЕПИ

© 2021 г. А. И. Александров^а, В. Г. Шевченко^{а,*}, А. Н. Озерин^а

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

*e-mail: shev@ispm.ru

Поступила в редакцию 05.06.2020 г.

После доработки 08.07.2020 г.

Принята к публикации 07.08.2020 г.

Исследовано возникновение реологического взрыва в таблетках ПЭ различной ММ. Длительность первой и второй стадии реологического взрыва практически не зависит от ММ. Момент необратимого разрушения образца и значение порога реологического взрыва линейно уменьшаются с увеличением длины полимерной цепи. В результате взрыва теплота плавления полимеров с ММ, равной 3×10^5 и 1×10^6 , уменьшается, а для ПЭ с $M = 3.5 \times 10^4$ теплота плавления практически не меняется. Зарегистрированы импульсы электрического тока. Их фурье-образы имеют вид полосчатых спектров, которые описываются моделями Лоренца для гармонического осциллятора с затуханием и модели Гавриляка–Негами для диэлектрической релаксации. Экспериментальные данные позволяют предположить, что реологический взрыв связан с накоплением упругой энергии в аморфной фазе ПЭ, а при реологическом взрыве происходит разрыв полимерных цепей с образованием радикалов $\cdot\text{RO}_2$.

DOI: 10.31857/S2308112021010016

Исследования поведения различных веществ в условиях высокого давления и деформаций сдвига начались в тридцатых годах XX века, и продолжают по настоящее время [1–15]. Р.В. Bridgman первым [1, 2] обнаружил, что при этом происходит выброс вещества из зоны высокого давления с открытыми границами, которое сопровождается интенсивными звуковыми эффектами и диспергированием сжимаемого материала. Р.В. Bridgman назвал это явление механическим взрывом, а позднее за ним прочно закрепилось название реологический взрыв [3–15]. Интерес к данному явлению не ослабевает, поскольку оно непосредственно связано с вопросами о переходе разрушаемого материала из хрупкого состояния в пластическое при динамическом неупругом сжатии [3, 4]; с устойчивостью керамик, стекол, металлических сплавов к мгновенному разрушению [5, 6]. В работах [7–9] сообщалось, что при сжатии пластин некоторых неорганических веществ или полимеров в наковальнях Бриджмена при давлении 5–15 кбар возникает скачкообразный, сопровождаемый сильным акустическим излучением, выброс материала. В работе [10] на примере стеклообразных полиэпоксидов было показано, что давление, при котором происходит реологический взрыв P_{RV} , зависит от структуры полимера. Недавно для полимерных композитов мультифер-

роиков был обнаружен новый эффект: установлено, что реологический взрыв сопровождается радиочастотным сверхизлучением [13–16]. Вопросу о том, что происходит при реологическом взрыве с полимерной матрицей композиционного материала, практически не уделялось внимания [8–15], хотя очевидно, что изменение ее структуры и протекающие при этом физико-химические процессы оказывают значительное влияние на перенос зарядовой плотности и формирование радиочастотного импульса. Цель настоящей работы – выяснить, как структура линейных полимеров и их реологические свойства влияют на возникновение и параметры реологического взрыва.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования процессов при реологическом взрыве использовали ячейку высокого давления, которую помещали в машину сжатия ИС-500 (рис. 1а). Образцы полимера диаметром 10 мм и толщиной 2 мм подвергали быстрому одноосному сжатию при скорости сдвигания 0.5 ГПа/с. Ячейка (рис. 1а) электрически изолирована от прессового оборудования и состоит из наковальни Бриджмена, стальной обоймы и пуансонов, также электрически изолированных от обоймы, между которыми находится исследуемый обра-

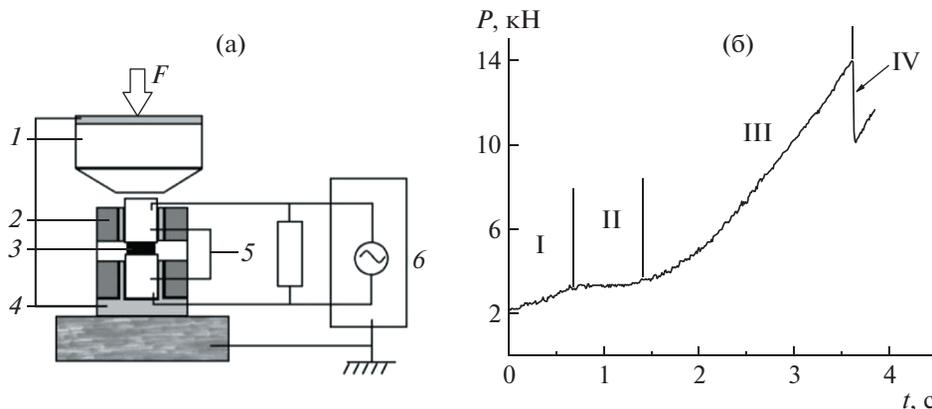


Рис. 1. Установка для исследования реологического взрыва (а) и диаграмма нарастания давления на образце ПЭ (б). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

зещ. Пуансоны через сопротивление нагрузки 50 Ом соединены с двухканальным цифровым осциллографом “Tektronix MSO 200”. Ячейка позволяет регистрировать переменный ток $J(t)$, генерируемый электрической составляющей $E(t)$ электромагнитного излучения, возникающего в образце при возникновении реологического взрыва.

Исследовали образцы трех типов линейного ПЭ со средневязкостной молекулярной массой $M_n = 3.5 \times 10^4$, 3.0×10^5 и 1.0×10^6 [17, 18], степень разветвленности (число CH_3 -групп на 100 атомов С) 0.1 для ПЭ-1 и ПЭ-2, а также 0.05 для ПЭ-3. Для всех образцов дисперсность $D = 3.5$. Изотропные таблетки ПЭ получали прессованием порошков при 423 К и давлении 15 МПа. После прессования их охлаждали в воде со льдом.

Реологический взрыв инициировался при сдавливании образцов между двумя стальными (сталь ШХ-15) пуансонами (высота 18 мм, диаметр 15 мм). Далее образцы ПЭ, полученные после реологического взрыва при 300 К, исследовали с помощью сканирующей калориметрии (микроркалориметр ДСМ-3) и ЭПР-спектроскопии при 77 К (спектрометр трехсантиметрового диапазона SE/X-2547).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На диаграмме нарастания давления на образце перед возникновением реологического взрыва можно выделить четыре стадии (рис. 1б): I – неустановившаяся стадия ползучести полимера, II – установившаяся ползучесть, III – разрушение зажатой между стальными плоскостями части исходного образца, IV – реологический взрыв при давлении P_{RV} .

Оказалось, что длительность первой и второй стадии практически не зависит от длины цепи (ММ). Длительность третьей стадии (t_{III} – момент необратимого разрушения образца) зависит от M_n .

Из рис. 2а следует, что с увеличением M_n величина t_{III} линейно уменьшается. Значения P_{RV} также линейно уменьшаются с длиной полимерной цепи – чем больше M_n , тем меньше P_{RV} (рис. 2б).

Методом ДСК показано (рис. 2в), что теплота плавления ПЭ ΔH линейно изменяется в зависимости от M_n : с увеличением длины полимерной цепи ΔH уменьшается. В образцах, испытавших реологический взрыв, ΔH уменьшается по сравнению с исходным полимером. Для ПЭ с $M_n = 3.5 \times 10^4$ величина ΔH практически не меняется. По-видимому, это может быть связано с уменьшением степени кристалличности полимера в результате реологического взрыва и развала кристаллитов на меньшие по размеру.

Метод ЭПР показал, что в образцах ПЭ после реологического взрыва наблюдаются характерные сигналы (спектры ЭПР) с двуслойной анизотропией, $g_{\perp} = 2.007$ и $g_{\parallel} = 2.028$, принадлежащие радикалам RO_2 [19]. Их концентрация N_{RV} (в пересчете на 1 грамм ПЭ) линейно зависит от M_n (рис. 2г) – чем больше L , тем меньше радикалов RO_2 возникает в полимере после реологического взрыва.

Экспериментальные данные, приведенные выше, позволяют предположить, что реологический взрыв связан с накоплением упругой энергии в аморфной фазе ПЭ, а при реологическом взрыве осуществляется разрыв полимерных цепей с образованием радикалов $\cdot\text{RO}_2$. Можно допустить, что при этом происходит интенсивное образование и накопление дефектов различного рода, их слияние, приводящее к образованию микротрещин, стенки которых соединены между собой.

Подобные процессы должны сопровождаться переносом зарядовой плотности, так как механохимические реакции, приводящие к возникновению радикальных продуктов, связаны с появле-

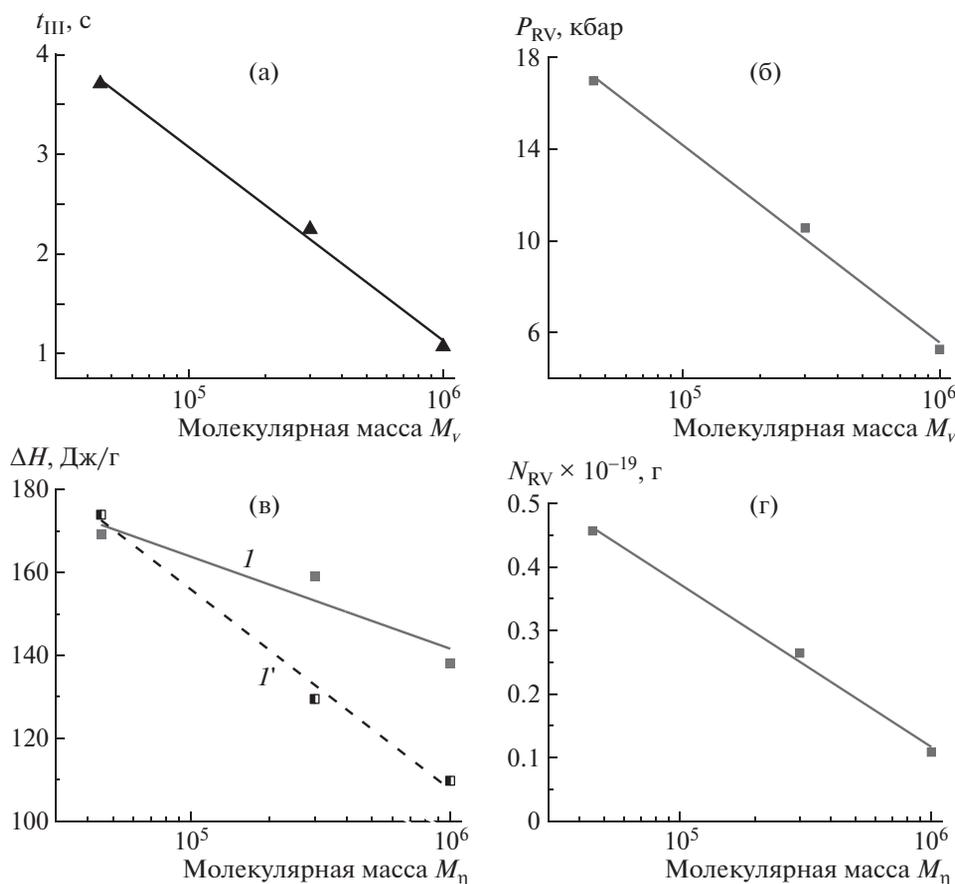


Рис. 2. Молекулярно-массовые зависимости времени t_{III} (а), P_{RV} (б), ΔH (в) и концентрации парамагнитных центров N_{RV} , возникающих в процессе реологического взрыва (г), для образцов ПЭ. в: I – исходные образцы, I' – образцы после реологического взрыва.

нием электрон-дырочной пары при отрыве атома водорода от полимерной цепи [10].

Очевидно, что при реологическом взрыве имеет место локальное размораживание молекулярной подвижности фрагментов макромолекул с частичной ионизацией отдельных атомов или фрагментов полимерной цепи, а за счет колебаний зарядов возникают электромагнитные волны, которые переносят эти заряды и ответственны за появление импульсов электрического тока. С помощью ячейки, показанной на рис. 1а, зарегистрированы импульсы электрического тока $J(t) \sim E(t)$, которые приведены на рис. 3а.

Фурье-образы сигналов $E(t) \sim J(t)$ имеют вид полосчатых спектров (рис. 3б). Поскольку такие спектры обусловлены излучением отдельных возбужденных молекул, не связанных или слабо связанных друг с другом, их можно описывать в рамках модели Лоренца для гармонического осциллятора с затуханием [20], которой соответствуют уравнения

$$\ddot{\mathbf{r}} = 2b\dot{\mathbf{r}} + \omega_0^2 \mathbf{r} = \frac{q}{m} \mathbf{E} \quad (1)$$

$$E(t) = E_0 e^{-i\omega t}, \quad (2)$$

где r – относительное положение атомов диполя, q – заряд диполя [20]. А так как при прохождении упругой волны r изменяется во времени, соответственно изменяется и вектор поляризации \mathbf{P} . Вынужденные колебания заряженных частиц приводят к колебаниям поляризации среды, которая для невзаимодействующих частиц одного типа описывается вектором поляризации \mathbf{P} , равным $n\mathbf{p}$, где n – концентрация частиц, а $\mathbf{p} = q\mathbf{r}$ – дипольный момент частицы. Тогда уравнение (1) можно переписать в виде

$$\ddot{\mathbf{p}} + \gamma\dot{\mathbf{p}} + \omega_0^2 \mathbf{p} = \epsilon_0 \omega_R^2 E(t) \quad (3)$$

Здесь $\omega_R^2 = \frac{e^2 n_0}{\epsilon_0 m}$, n_0 – максимальная концентрация осцилляторов, ω_R – характерная частота собственных колебаний зарядов, ω_0 – частота собственных колебаний зарядов для максимума полосы поглощения. Как правило, $\omega_0^2 = \omega_R^2 + \alpha^2$, $\alpha = \gamma$ – коэффициент затухания. Уравнение (3) используется для анализа спектров резонансных диэлектрических потерь. Его решение для мнимой части $\epsilon''(\omega)$ комплексной диэлектрической

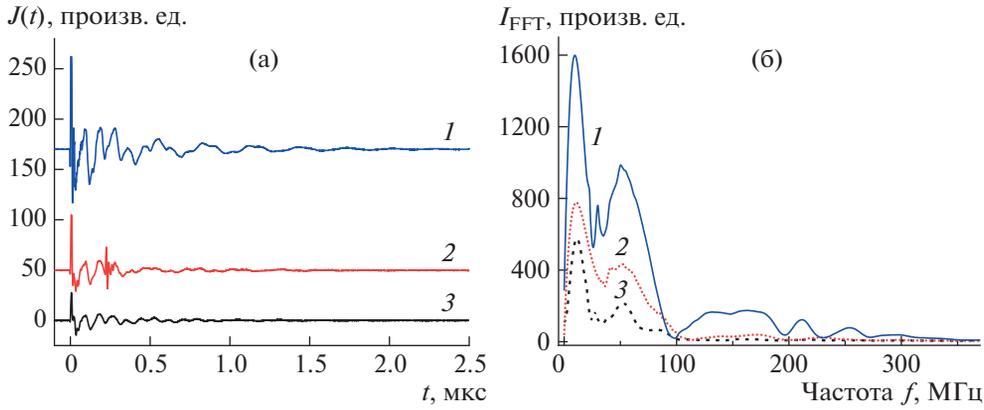


Рис. 3. Импульсы электрического тока $J(t)$ (а), фурье-образы сигналов $J(t)$ (б). $M_n = 3.5 \times 10^4$ (1), 3×10^5 (2) и 1×10^6 (3).

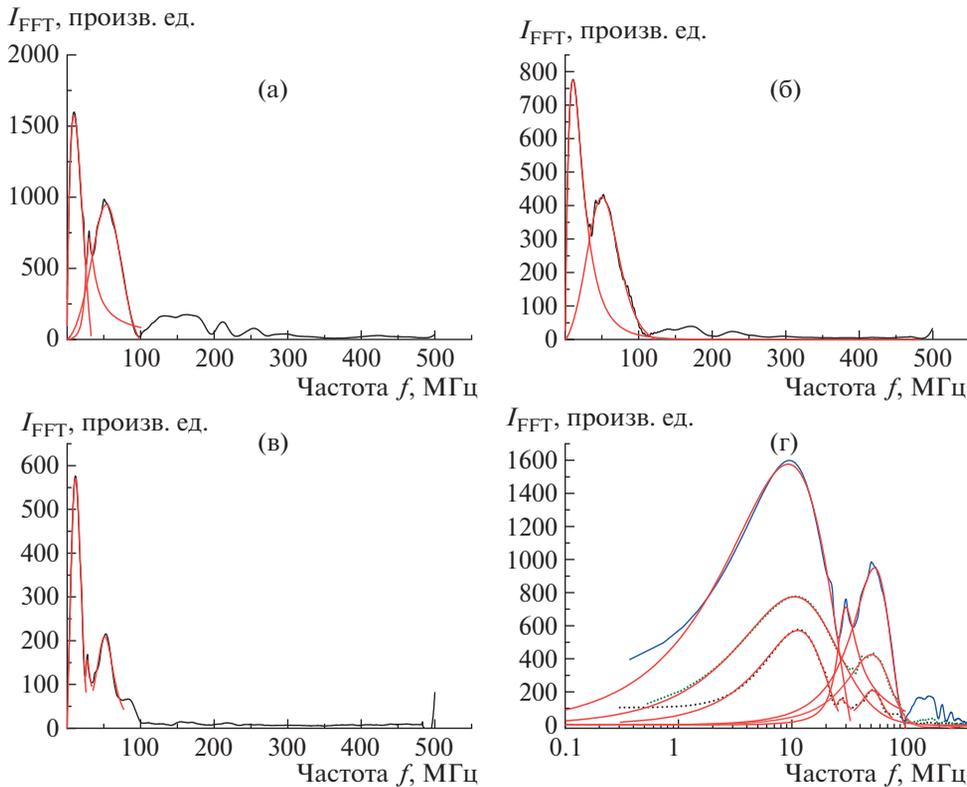


Рис. 4. Результаты аппроксимации фурье-образов сигналов $J(t)$ по модели Гаврилиака–Негами для образцов ПЭ с $M_n = 3.5 \times 10^4$ (а), 3×10^5 (б) и 1×10^6 (в); г – все образцы, частота представлена в логарифмическом масштабе. Точки – эксперимент, красные линии – аппроксимация по модели Гаврилиака–Негами.

проницаемости $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$ – следующая формула:

$$\epsilon''(\omega) = \frac{2\Delta\epsilon\alpha\omega_R^2\omega}{(\omega_R^2 - \omega^2)^2 + 4\alpha^2\omega^2}, \quad (4)$$

где $\omega = 2\pi f$ – угловая частота, $\Delta\epsilon = (\epsilon_s - \epsilon_\infty)$. Из этого следует, что полосы радиочастотного излучения при реологическом взрыве можно анализи-

ровать методами спектроскопии диэлектрических потерь, например, с помощью модели Гаврилиака–Негами [21]:

$$\epsilon'' = \frac{\Delta\epsilon}{[1 + (if/f_0)^a]^b} \quad (5)$$

Результаты аппроксимации для наиболее выраженных пиков показаны на рис. 4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bridgman P.W.* // J. Phys. Rev. 1935. V. 48. P. 825.
2. *Bridgman P.W.* // J. Appl. Phys. 1937. V. 8. № 4. P. 328.
3. *Meade C., Jeanloz R.* // Nature. 1989. V. 339. P. 616.
4. *Holzhausen G.R., Johnson A.M.* // Tectonophysics. 1979. V. 58. № 3/4. P. 237.
5. *Sleep N.H., Blanpied M.L.* // Nature. 1992. V. 359. P. 687.
6. *Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е.* Кинетическая теория ползучести твердых тел. М.: Наука, 1974.
7. *Ярославский М.А.* Реологический взрыв. М.: Наука, 1982.
8. *Кечекьян А.С.* // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 474.
9. *Ениколопян Н.С.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 9. С. 2289.
10. *Aleksandrov A.I., Alexandrov I.A., Prokofev A.I., Bubnov N.N.* // Russ. Chem. Bull. 1999. V. 48. № 9. P. 1599.
11. *Александров А.И., Метленкова И.Ю., Зеленецкий А.Н., Прокофьев А.И., Солодовников С.П., Бубнов Н.Н.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1997. № 9. С. 1622.
12. *Александров И.А., Гриценко О.Т., Перов Н.С., Гетманова Е.В., Оболонкова Е.С., Серенко О.А., Шевченко В.Г., Александров А.И., Музафаров А.М.* // Журн. техн. физики. 2013. Т. 83. № 1. С. 93.
13. *Aleksandrov A.I., Alexandrov I.A., Prokofev A.I.* // JETP Lett. 2013. V. 97. № 9. P. 546.
14. *Aleksandrov A.I., Aleksandrov I.A., Zezin S.B., Degtyarev E.N., Dubinskiy A.A., Abramchuk S.S., A.I. Prokofev A.I.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2016. V. 10. № 1. P. 69.
15. *Aleksandrov A.I., Shevchenko V.G., Aleksandrov I.A.* // JTP Lett. 2020. № 7. P. 43.
16. *Aleksandrov A.I., Shevchenko V.G., Aleksandrov I.A.* // Polymer Science A. 2018. V. 60. № 1. P. 74.
17. *Баулин А.А., Шалаева Л.Ф., Иванчев С.С.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. № 2. С. 413.
18. *Зубов Ю.А., Чвалун С.Н., Озерин А.Н., Щирец В.С., Селихова В.И., Озерина Л.А., Чичагов А.В., Аулов В.А., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26А. № 8. С. 1766.
19. *Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г.* Применение электронного резонанса в химии. Новосибирск: Изд-во Сибирского отд. АН СССР, 1962.
20. *Lorentz H.A.* // Phys. Zeitschrift. 1899. V. 498. P. 514.
21. *Kremer F.* // Broadband Dielectric Spectroscopy / Ed. by F. Kremer, A. Schönhal. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. P. 60.

СТРУКТУРА
И СВОЙСТВА

УДК 541(64+15):547.514:539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПОЛИДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА, ОБЛУЧЕННОГО ЭЛЕКТРОННЫМ
И γ -ИЗЛУЧЕНИЕМ

© 2021 г. М. Ю. Кожанова^{a,*}, О. В. Литвиненко^b, А. А. Ляпков^c, И. С. Голубенко^d

^a Государственный научный центр Научно-исследовательский институт атомных реакторов
433510 Ульяновская область, Димитровград, Западное ш., 9, Россия

^b Димитровградский инженерно-технологический институт –
филиал Национального исследовательского ядерного университета “МИФИ”
433511 Ульяновская область, Димитровград, ул. Куйбышева, 294, Россия

^c Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634034 Томск, пр. Ленина, 43а, корп. 2, Россия

^d Общество с ограниченной ответственностью “Резонанс Плюс”
Ульяновская обл., Димитровград, Мелекесский район, с. Никольское-На-Черемшане, ул. Лермонтова, 30, Россия

*e-mail: IVIary.IVlitr@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.04.2020 г.

После доработки 03.06.2020 г.

Принята к публикации 28.06.2020 г.

Исследованы деформационно-прочностные свойства полидициклопентадиена, синтезированного метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла, в зависимости от поглощенной дозы и вида излучения. Зависимость предела прочности от поглощенной дозы имеет сложный характер. Обнаружены признаки восстановления предела прочности полидициклопентадиена в области доз 0.4 и 0.7 МГр до значения для необлученного образца. Предел прочности облученного при дозе 0.5 МГр образца снижается не более, чем на 12% по сравнению с необлученным образцом. Остальные изменения прочности остаются в пределах 6.0–0.5%. Полидициклопентадиен в целом ведет себя как преимущественно радиационно-стойкий. Независимо от вида (электронного или γ -) излучения и способа изготовления, полидициклопентадиен имеет способность сшиваться под облучением. Предложена гипотеза, объясняющая протекающие процессы в структуре материала.

DOI: 10.31857/S2308112021010041

Интенсивное развитие органической химии привело к большому многообразию веществ, способных выступать в качестве мономеров, пригодных для получения полимеров различного назначения. Одним из самых новых, современных и универсальных способов получения полимеров является метатезисная полимеризация с раскрытием кольца (Ring Opening Metathesis Polymerization – ROMP) [1–4]. В качестве мономеров для ROMP-полимеризации используют циклические олефины, такие как норборнен, дициклопентадиен, циклооктен и другие. С появлением наиболее активных и устойчивых к кислороду и влаге воздуха рутениевых катализаторов стало возможным использовать мономеры, имеющие функциональные группы [5].

Полимеры на основе циклооктена, норборнена и дициклопентадиена (ЦПД), полученные методом метатезисной полимеризации с раскрытием цикла уже выпускаются промышленностью

[6]. Мономер полидициклопентадиена (ПЦПД) следует рассматривать как наиболее востребованный и доступный из трех мономеров, поскольку он образуется как побочный продукт пиролиза бензина и в основном извлекается из фракции пиролиза C_5-C_{10} [7, 8]. Благодаря своей низкой стоимости и высокой реакционной способности он стал очень привлекательным сырьем и широко используется в промышленности. Этот термореактивный материал, применяемый в качестве конструкционного пластика, обладает рядом преимуществ: высокими прочностными свойствами в широком диапазоне температур, химической стойкостью и низкой плотностью [9, 10]. Комплектуемые различных форм и размеров могут быть изготовлены из ПЦПД, что позволяет использовать этот полимер в машиностроении, химическом производстве и строительстве.

В ходе метатезисной полимеризации ПЦПД приобретает сшитую структуру [11]. Сшитые по-

лимеры получают полимеризацией или поликонденсацией полифункциональных мономеров или олигомеров, а также сшиванием сформированных полимерных цепей, т.е. образованием поперечных связей между линейными и разветвленными макромолекулами.

Сшивание осуществляется по реакционной способности группам полимера или (и) под действием сшивающих агентов, а также ионизирующих излучений. Полимерные материалы могут быть подвержены радиационно-индуцированной полимеризации в результате облучения [12]. При взаимодействии ионизирующего излучения с полимерным материалом помимо сшивания наблюдается еще радиационная деструкция.

Радиационная деструкция может быть вызвана жестким ионизирующим излучением (γ -, n -излучением), а также ускоренными электронами и ионами. Основной процесс, происходящий в веществе при облучении, – отщепление водорода и небольших боковых групп. Однако из-за высокой концентрации свободных радикалов в относительно небольших участках вещества деструкция данного типа сопровождается сшиванием макромолекул, в большинстве случаев преобладающим над самой деструкцией [13].

Любой вид излучения при взаимодействии с материалом производит глубокие структурные изменения, связанные с преобладанием процесса радиационного сшивания или деструкции молекул полимера, которые определяют улучшение или ухудшение прочностных характеристик после облучения.

В связи со сказанным выше целью настоящей работы является исследование зависимости деформационно-прочностных свойств облученного ускоренными электронами и γ -излучением ПЦПД.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования физико-механических свойств полимера, синтезированного по методике, представленной ниже, было выбрано два варианта облучения материала: электроны высоких энергий и γ -излучение. Выбор облучения обусловлен их характерными преимуществами. Облучение ускоренными электронами отличается возможностью задания дозовой характеристики, лучшими геометрическими характеристиками поля по сравнению с точечными источниками и отсутствием возможной остаточной радиоактивности в отличие от реакторного облучения [14]. Облучение образцов электронами высоких энергий проводили на импульсном линейном ускорителе ИЛУ-6. Этот тип ускорителей имеет диапазон рабочей энергии 1.2–2.5 МэВ, мощность пучка до 40 кВт при энергии 2 МэВ и до 20 кВт на верхней

и нижней границах энергии [15]. Облучение γ -излучением обосновано тем, что данный вид излучения больше применяется на различных предприятиях с целью дальнейшего использования результатов исследования в практической области. Облучение γ -излучением проводили источником с энергией фотонов 1.3 МэВ, мощностью 2.5 МэВ/ч в течение 17 суток.

Материалы и методы

Были изготовлены образцы на базе ПЦПД. Для проведения полимеризации брали алюминиевую форму, состоящую из двух частей. Нагревание осуществлялся циркуляцией по патрубкам теплоносителя – силиконового масла ПМС-100, поступающего из двух термостатов отдельно в верхнюю (ВТ-5-2, ТЕРМЕКС-2, Россия) и нижнюю часть (Julabo SE-12, Германия) полимеризационной формы.

Эндо-изомер дициклопентадиена (“Hangzhou Uniwise International Co., Ltd.”) с содержанием основного вещества 99% очищали от стабилизатора дистилляцией при пониженном давлении ~6.6 кПа и подвергали тримеризации при 160°C в течение 2 ч. Реакционную массу для полимеризации готовили следующим образом. ЦПД с содержанием тримера ~6–8% смешивали с 0.1% по массе антиоксиданта Агидол-1 и вносили дозатором раствор катализатора Ховеиды–Граббса II [16] в толуоле. Соотношение катализатора к мономеру было стабильным и составляло 1 : 15000. Все операции с мономером осуществлялись в боксе (Mbraun LabStar) с инертной атмосферой. После приготовления мономерной смеси ее заливали в форму, где при определенных температурных режимах проходила метатезисная полимеризация с получением твердых пластин. Из полученных пластин размером 300 × 400 × 5 мм изготавливали образцы для испытаний фрезерованием на станке “Roland EGX-350 Desktop Engraver”(тип 5 согласно ГОСТ 11262-80 (ISO R527)).

Исследование изменения физико-механических свойств облученного полимерного материала проводили на испытательной машине “Zwick roell z2.5” (“Zwick GmbH & Co. KG”, Германия) с установленной скоростью растяжения 1 мм/мин. Перед испытанием образцы кондиционировали при $23 \pm 2^\circ\text{C}$ и значении относительной влажности $50 \pm 5\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемые образцы ПЦПД облучали пучком ускоренных электронов, энергия которых составила 1.8 МэВ, а мощность дозы 1.1 кГр/с. Диапазон доз облучения был задан 0–0.7 МГр.

На рис. 1 показана аппроксимирующая кривая, которая свидетельствует о незначительном

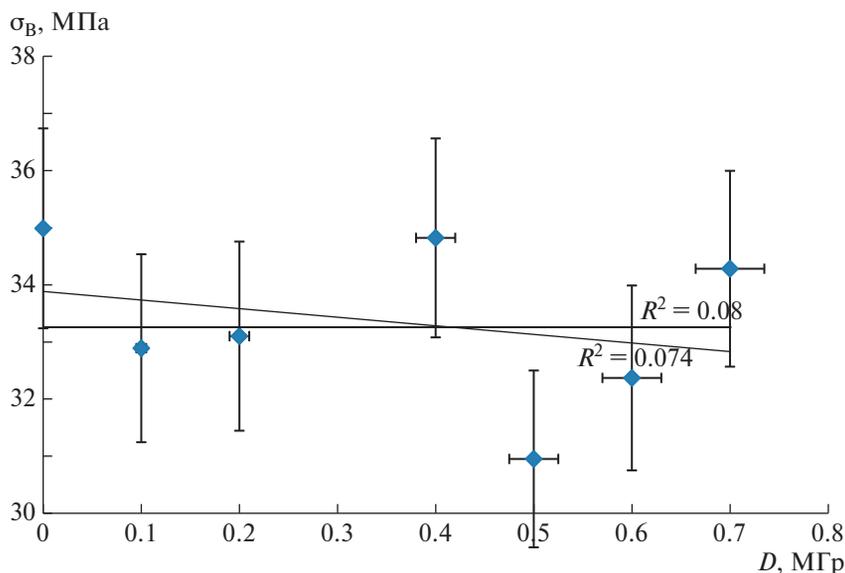


Рис. 1. Зависимость предела прочности σ_B при растяжении материала от дозы D . Указана аппроксимирующая кривая. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

снижении предела прочности и восстановлении до первоначальных величин; в пределах погрешности можно утверждать о радиационной стойкости материала. Характерно восстановление предела прочности с достижением минимума при 0,4 МГр, затем снижение при 0,5 МГр и восстановление при 0,7 МГр.

В диапазоне доз 0–0,2 МГр наблюдается преобладание деструкции (рис. 1), что приводит к снижению усилия для разрушения образца с ростом дозы облучения. Однако при дозе 0,4 МГр предел прочности восстанавливается до первоначального значения. Затем происходит резкий спад прочностных характеристик материала при дозе, равной 0,5 МГр, с восстановлением до 98% от первоначального значения предела прочности. Ранее полученная зависимость предела прочности от дозы для ПЦПД, изготовленного по poly-NIRE-технологии, также свидетельствует о способности материала восстанавливать прочностные характеристики [17–19]. В интервале доз 0,2–0,4 МГр наблюдается рост напряжения растяжения, так что значение для необлученного образца и образца, облученного дозой 0,4 МГр, практически совпадает.

Как известно [20], при облучении материала в структуре происходят два взаимно противоположных процесса — радиационное сшивание и деструкция молекул полимера. Преобладание деструкции над сшиванием фиксируется в диапазонах 0–0,2 и 0,4–0,6 МГр по значительному снижению усилия, необходимого для разрушения образца. Для доз 0,4 и 0,7 МГр увеличение значения предела прочности можно объяснить неким балансом радиационной сшивки и деструкции.

При сопоставлении зависимостей напряжение–удлинение для необлученного образца и облученных дозами 0,1–0,7 МГр образцов (рис. 2) максимальное снижение предела прочности составило 30,9 МПа для образца, облученного дозой 0,5 МГр, что на 12% ниже, чем для необлученного образца. Остальные значения отличны от первоначального в пределах 0,5–6,0%.

Для образцов, облученных дозой 0,1–0,2 МГр, характерно увеличение разрывного удлинения и небольшое снижение предела прочности. Это можно объяснить тем, что образуется недостаточное количество сшитых молекул, но вследствие появления новых соединений получается некое укрепление “исходных” цепей. Для всего диапазона облучения явно меняется угол наклона кривых, что может свидетельствовать об изменении упругости материала (рис. 3). Видно, что значения модуля упругости относительно низкие [21].

В результате анализа полученных экспериментальных данных была предложена гипотеза, объясняющая протекающие процессы в структуре материала, которая изложена ниже.

Снижение прочности материала в диапазоне доз 0,1–0,2 МГр может быть объяснено тем, что поглощенная доза обеспечивает разрушение части химических связей по всему объему материала в случайных местах, но недостаточна для образования необходимого количества поперечных сшивок для упрочнения материала. Соответственно аморфная структура полимерной сетки становится чуть более рыхлой, следовательно, пластичность материала возрастает, а жесткость и модуль Юнга снижаются.

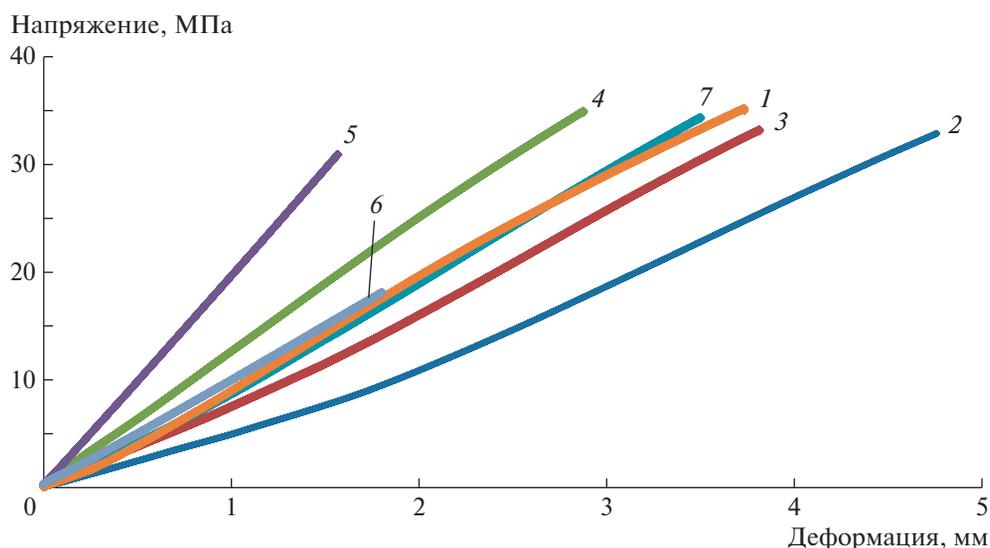


Рис. 2. Зависимости напряжения от удлинения для образцов, облученных ускоренными электронами, и необлученных образцов. Доза облучения 0 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.4(4), 0.5 (5), 0.6 (6) и 0.7 МГр (7).

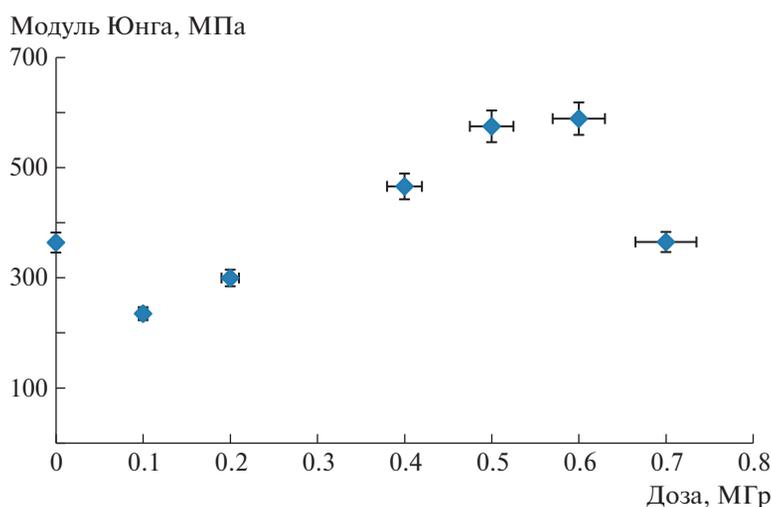


Рис. 3. Зависимость модуля упругости полидициклопентадиена от поглощенной дозы.

При повышении поглощенной дозы до 0.4 МГр вследствие увеличения времени облучения наблюдается рост прочностных характеристик материала, поскольку, несмотря на процесс деградации материала, энергия электронов становится достаточной для образования поперечных жестких сшивок. Данный эффект влияет на пластичность, снижая ее. При этом увеличиваются жесткость и упрочнение.

При дальнейшем повышении поглощенной дозы до 0.5–0.6 МГр образование жестких сшивок может не приводить к упрочнению, так как увеличение сшитой части в материале позволяет ионизирующему излучению разрушать образованные в результате облучения связи. Начинается

восстановление пластичности. Скорость возрастания жесткости со временем снижается.

При поглощенной дозе, равной 0.7 МГр, процессы взаимодействия излучения с материалом становятся стационарными. Скорость разрушения жестких сшивок сравнивается со скоростью их образования, что приводит к восстановлению прочности и пластичности до первоначальных значений. Жесткость начинает снижаться.

Очевидно, что вид излучения имеет непосредственное влияние на изменение характеристик материала под облучением. При прохождении заряженной частицы через вещество она теряет свою энергию в актах упругих и неупругих взаимодействий. В результате часть энергии расходу-

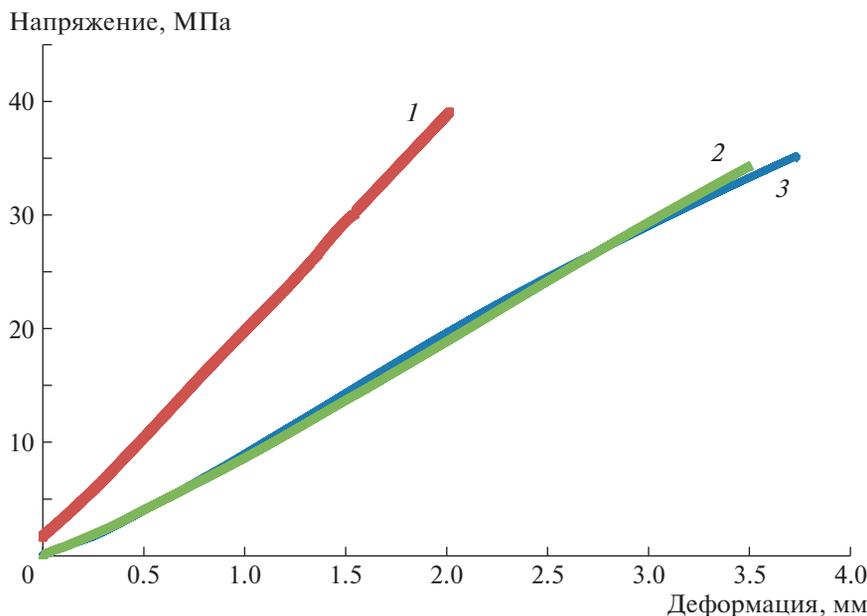


Рис. 4. Зависимости напряжения от деформации для образцов, облученных γ -излучением D_γ (1), облученных ускоренными электронами D_e (2) и необлученных образцов (3). Доза облучения 1.02 (1), 0.7 (2) и 0 МГр (3).

ется на ионизацию и возбуждение атомов среды, а часть — на тормозное излучение.

Взаимодействие фотонов с веществом — процесс вероятностный. При взаимодействии γ -излучения с веществом основные три механизма (эффект Комптона, фотоэффект, образование электрон-позитронных пар) приводят к образованию электронов, результат влияния которых на прочностные характеристики уже оценен. Известно, что вероятность взаимодействия определяется сечением взаимодействия: $\sigma_\Sigma = \sigma_{\text{фото}} + \sigma_{\text{комптона}} + \sigma_{\text{пар}}$ ($\sigma_{\text{фото}} = CZ^4 E_\gamma^{-3}$; $\sigma_{\text{комптона}} = Zf_1(E_\gamma)$; $\sigma_{\text{пар}} = Z^2 f_2(E_\gamma)$, где C — константа, $f_1(E_\gamma)$ и $f_2(E_\gamma)$ — некоторые функции, зависящие от энергии фотонов E_γ) [22]. Поскольку для легких элементов фотоэффект с увеличением энергии фотонов становится пренебрежимо малым значительно раньше, чем появляется эффект образования пар, считаем, что в основном энергия расходуется на эффект Комптона и фотоэффект. При фотоэффекте практически вся энергия фотона преобразуется в кинетическую энергию электронов, а в случае эффекта Комптона вероятность взаимодействия зависит от линейного коэффициента передачи энергии: $\mu = \sigma_{\text{комптона}} \frac{N_A}{A} \rho$, где N_A — число Авогадро, A — массовое число, ρ — плотность ослабляющей среды. Энергия в нашем случае 1.3 МэВ, соответственно доля, внесенная электронным облучением, составляет от 25–40%. В результате облучения γ -излучением получили зависимость, представленную на рис. 4.

Так как дозы облучения одного порядка, можно сравнить влияние вида излучения на прочностные характеристики. Как и в случае облучения ускоренными электронами, значение прочностных характеристик образца, облученного до поглощенной дозы 1.02 МГр, несколько ниже, чем у исходного образца. Снижение удлинения при разрыве указывает на образование сшитых молекул полимера. Повышение напряжения для разрыва образца, облученного γ -излучением, свидетельствует о улучшении деформационно-прочностных свойств облученного ПДЦП. Однако материал под γ -излучением становится несколько более жестким предположительно из-за сшитых полимерных цепей, которые не способны тянуться под нагрузкой.

Известно, что катализаторы Граббса весьма активны и селективны применительно к двойным норборненовым связям, в то время как ненасыщенные связи в циклопентеновом фрагменте почти не включены в синтез. Нельзя утверждать, что даже при выбранном режиме полимеризации ЦПД происходит полное расходование двойных связей циклопентеновых фрагментов в процессе сшивки полимерных цепей. Однако количество таких свободных связей крайне низко по сравнению с основной цепью полимера. Используемый в процессе оригинальный рутениевый катализатор типа Ховейды—Граббса второго поколения не является достаточно селективным и проявляет умеренную активность в самых различных реакциях метатезиса [23]. Взаимодействие излучения равномерно по всей глубине полимера за счет за-

данных интенсивности излучения и экспозиции, в то время как стадия химической полимеризации завершена на этапе синтеза материала, а единственным катализатором сшивания оставшихся циклопентеновых связей является излучение, на основании чего можно утверждать, что более вероятно объяснение сшивания за счет физических процессов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (программа “УМНИК”, договор № 13732ГУ/2018 от 01.04.2019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fogg D.E., Foucault H.M.* // *Comp. Organomet. Chem. III From Fund. Appl.* 2007. V. 11. P. 623.
2. *Ian Njoroge, Paul A. Kempler, Xuanli Deng, Steven T. Arnold, G. Kane Jennings* // *Langmuir*. 2017. V. 33. № 49. P. 13903.
3. *Nguyen S.T., Johnson L.K., Grubbs R.H., Ziller J.W.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. № 21. P. 9858.
4. *Sanford M.S., Love J.A., Grubbs R.H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. № 27. P. 6543.
5. *Trnka T.M.* // *Acc. Chem. Res.* 2001. V. 34. P. 18.
6. *Mol J.C.* // *J. Mol. Catal. A.* 2004. V. 213. № 1. P. 39.
7. *Weissermel K., Arpe H.-J.* // *Org. Proc. Res. Dev.* 2003. V. 7. № 6. P. 1084.
8. *An introduction to PDCPD / D. Vervacke.* Product Rescue: Waarschoot-Belgium. 2008.
9. *Русаков Д.А., Короткова Е.И., Лялков А.А., Славгородская О.И., Донцов Ю.В.* // *Фундаментальные исследования.* 2013. № 8. С. 700.
10. *Jeong W., Kessler M.R.* // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. № 22. P. 7060.
11. *Lyapkov A.A., Soroka L.S., Ashirov R.V., Zemlyakov D.I., Rusakov D.A., Verpoort F.* // *Polymer Science C.* 2019. V. 61. № 1. P. 41.
12. *Teixeira I A., Ribeiro B.* // *II Rapid Product Development.* 2010. P. 1.
13. *Краткая химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца.* М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2.
14. *Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С.* Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979.
15. *Song Yang, Yipeng Wang, Yunzhen Jia, Xuehui Sun, Peijian Sun, Yaqiong Qin, Ruyang Li, Huarong Liu, Cong Nie* // *Colloid Polym. Sci.* 2018. V. 296. № 6. P. 1005.
16. Пат. 2409420 Россия. 2009 // Открытое акционерное общество “СИБУР Холдинг”. 2011.
17. *Кожанова М.Ю., Литвиненко О.В., Лялков А.А., Голубенко И.С.* // *Вестн. нац. исслед. ядерного ун-та МИФИ.* 2018. Т. 7. № 4. С. 312.
18. *Кожанова М.Ю., Литвиненко О.В., Хахулин П.А., Голубенко И.С.* // *Полимерные материалы и технологии.* 2018. Т. 4. № 4. С. 85.
19. *Kozhanova M.Yu., Litvinenko O.V., Khakhulin P.A., Lyapkov A.A., Golubenko I.S.* // *Polymer Science B.* 2019. V. 61. № 6. P. 771.
20. *Ауслендер В.Л., Безуглов В.В., Брызгин А.А., Воронин Л.А., Горбунов В.А., Коробейников М.В., Нехаев В.Е., Панфилов А.Д., Подобоев В.С., Ткаченко В.О., Тувик А.А., Факторович Б.Л.* // *Вестн. НГУ. Сер. Физика.* 2006. Т. 1. Вып. 2. С. 89.
21. *Русаков Д.А., Лялков А.А.* // *Матер. II Всерос. конф. “Химия и химическая технология: достижения и перспективы.”* Кемерово: КузГТУ, 2014. С. 3.
22. *Мухин К.Н.* Экспериментальная ядерная физика. М.: Энергоатомиздат, 1983.
23. *Handbook of Metathesis / Ed. by Robert H. Grubbs, Ezat Khosravi.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015. V. 3.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
ПОЛИМЕРЫ

УДК 541(64+13):547.74

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОКРЫТИЯ ПОЛИПИРРОЛА
КАК ЭЛЕКТРОДНЫЙ КОНТАКТНЫЙ МАТЕРИАЛ
НА ПОРИСТОЙ ПЬЕЗОПЛЕНКЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

© 2021 г. Г. К. Ельяшевич^{а,*}, И. Ю. Дмитриев^а, Е. Ю. Розова^а

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

*e-mail: elyashevich@mail.ru

Поступила в редакцию 06.07.2020 г.

После доработки 28.07.2020 г.

Принята к публикации 12.08.2020 г.

Разработан метод получения полностью полимерного пьезоактивного материала на основе пористых пленок поливинилиденфторида и электропроводящего полимера — полипиррола. Слои полипиррола на поверхности пористых подложек сформированы методом окислительной полимеризации *in situ* из раствора пиррола. Определено, что рельефная структура поверхности пористых пленок поливинилиденфторида обеспечивает высокую адгезию слоев полипиррола к подложке. Показано, что с увеличением пористости подложки содержание полипиррола в композите возрастает. Методом электронной микроскопии установлено, что поверхности композиционных образцов покрыты слоем полипиррола и имеют характерную для этого полимера глобулярную морфологию. Показано, что наибольшие значения проводимости ($\sigma_s = 10^1$ См/см, $\sigma_v = 10^{-7}$ См/см) достигнуты при использовании в качестве растворителя для полимеризации пиррола смеси метанол–вода. Механические характеристики композитов поливинилиденфторид–полипиррол практически не отличаются от соответствующих величин исходной подложки поливинилиденфторида. Слои полипиррола, нанесенные на пористую подложку, были использованы в качестве электродов для поляризации композитов в постоянном электрическом поле и измерений пьезомодуля. Достигнутые значения пьезомодуля d_{31} составили величину порядка 20 пКл/Н.

DOI: 10.31857/S230811202101003X

Исследование и разработка источников возобновляемой, стабильной и экологически безопасной энергетики — одно из наиболее важных направлений материаловедения. Для современных устройств накопления, хранения и преобразования энергии требуются новые типы материалов, используемые как датчики различного назначения в гидроакустических приемниках, пьезоэлектрических и ультразвуковых преобразователях, а также в медицинских приборах для измерения потока жидкостей, в томографах и т.д. [1, 2]. Способность пьезоэлектрических материалов к преобразованию механической энергии в электрическую позволяет применять их в таких устройствах.

В качестве компонентов пьезоэлектрических преобразователей используют керамику, полимеры и полимерные композиты [3]. Полимерные пьезоэлектрики обладают рядом преимуществ перед традиционными неорганическими пьезоматериалами (кварцем или титанатом бария) — это высокий уровень технологии массового про-

изводства, эластичность и низкая плотность (малый вес изделий). Кроме того, они имеют значительно более низкую себестоимость, чем керамические. Актуальность разработки полимерных пленочных пьезоматериалов состоит в том, что технология их изготовления позволяет получать преобразователи площадью более 1 кв. м.

Самый сильный и стабильный пьезоэффект наблюдается в пленках поливинилиденфторида и его сополимеров [4, 5]. Благодаря своим превосходным пьезоэлектрическим свойствам и механической эластичности ПВДФ выступает перспективным материалом как переносной и гибкий генератор энергии. Пьезоэлектрические свойства ПВДФ связаны с присутствием в его кристаллической структуре различных полиморфных модификаций (α , β , γ и δ), среди которых α -кристаллиты являются неполярными и обладают самыми низкими диэлектрическими показателями, а полярная β -фаза проявляет самые высокие пьезоэлектрические характеристики [6, 7].

Разработано большое число способов формирования электроактивной β -фазы в ПВДФ, таких как прокатка, деформация методами ориентационного растяжения и сдвига и другие [4, 8–11]. Одним из перспективных способов увеличения преобразующих показателей можно назвать формирование в полимерной пленке пористой структуры. На примере полипропилена и политетрафторэтилена видно [12–14], что образцы, содержащие поры, демонстрируют повышенные по сравнению с непористыми электретами пьезоконстанты. Это объясняется увеличением в объеме полимера количества захваченных и локализованных на стенках микропустот носителей заряда.

Получение полимерных пористых материалов осуществляется с помощью фазоинверсионного метода, метода крейзообразования и ряда иных способов, связанных с формованием из раствора [13, 14]. Предпочтительными представляются методы, основанные на экструзии расплава, как более технологичные и экологически безопасные, не требующие использования органических растворителей. Таким методом были получены пористые пленки из полипропилена, полиэтилена и других полимеров [15, 16].

Для использования пьезоматериала ПВДФ в качестве преобразователя необходимо нанести на него электрические контакты (электроды). Основная задача, стоящая перед исследователями, – активизировать гидрофобную поверхность ПВДФ для увеличения адгезии проводящих слоев. Кроме того, электроды должны отвечать таким требованиям, как равномерность слоя, отсутствие контакта между двумя проводящими слоями на поверхностях пленки, хорошая электропроводимость вдоль поверхности, сохранение эластичности. Традиционно электродами выступают различные металлы, наносимые тем или иным способом. Однако нанесение электропроводящих полимеров (синтетических металлов) в качестве контактного материала значительно более технологично, чем вакуумное напыление металла [17, 18]. Благодаря сочетанию электрических, магнитных, оптических и окислительно-восстановительных свойств, проводящие полимеры (полианилин, полипиррол, политиофен и т.д.) находят широкое применение – это мембраны, электрохимические сенсоры, датчики давления и другие устройства [19–21]. Среди проводящих полимеров большое число исследований посвящено полипирролу, который малотоксичен, может быть получен от-

носительно простыми методами электрохимического и химического синтеза, обладает высокой стабильностью к воздействию окружающей среды.

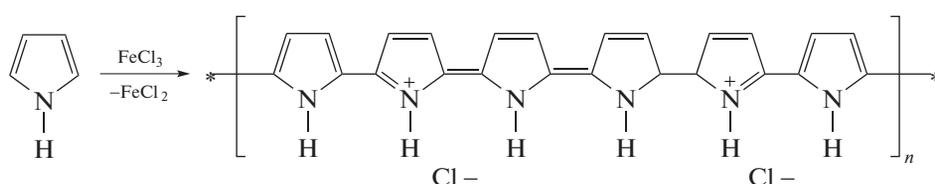
В ряде работ [22, 23] полипиррол использовался как электродный материал, однако отмечено, что он имеет очень слабую адгезию к гидрофобным поверхностям. Применение полипиррола как электродного материала на пленках ПВДФ усугубляется еще и тем, что ПВДФ также характеризуется низкой адгезией к покрытиям [23–27], а дополнительная обработка образцов часто приводит к понижению и даже потере проводимости электродного слоя [8, 22].

Целью настоящей работы являлось формирование покрытий полипиррола в качестве контактных электродов, структура которых способна обеспечить достаточно высокую его проводимость при хорошей адгезии к подложке ПВДФ, чтобы получить полностью полимерный пьезоматериал.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве подложки для приготовления композиционных систем ПВДФ–полипиррол использовали пористые пленки ПВДФ ($M_w = 1.9 \times 10^5$, температура плавления 170°C , Kynar_720) производства “Atofina Chemicals Inc.” (США), полученные при четырехстадийном процессе, основанном на экструзии расплава полимера с последующими стадиями изометрического отжига экструдированных пленок, одноосного растяжения и термификации [16, 24].

Слои полипиррола формировали на поверхности пористых пленок ПВДФ методом окислительной полимеризации пиррола (“Fluka”) из раствора. Окислителем служил раствор хлорного железа(III) (“Sigma”). Концентрация пиррола и окислителя в растворах составляла 0.2 и 1.0 моль/л соответственно. Полимеризацию проводили при комнатной температуре следующим образом: к раствору пиррола, в котором находилась подложка ПВДФ, добавляли раствор FeCl_3 при слабом перемешивании. Образцы, извлеченные через разные промежутки времени после начала полимеризации, имели цвет от белого через серый к черному в зависимости от степени заполнения поверхности полипирролом:



Содержание полипиррола в композиционной системе оценивали гравиметрически. Газоразделительные свойства образцов определяли на лабораторной высоковакуумной установке, снабженной статической ячейкой, с предварительным термостатированием образца при 30°C в течение 24 ч. Проницаемость P (бар) по газам O_2 , CO_2 и H_2 измеряли по изменению давления в продуктовой камере и рассчитывали по формуле

$$P = (\Delta p / \Delta t) (V_l / S p_i) (1 / RT)$$

Здесь p_i – давление подаваемого газа в сырьевой камере (см Hg), Δp – изменение давление газа в продуктовой камере (см Hg), V_p – объем продуктовой камеры (cm^3), Δt – время измерения (с), l – толщина образца (см), S – площадь ячейки (cm^2), T – температура, R – универсальная газовая постоянная.

Селективность α_{p_i/p_j} устанавливали как отношение коэффициентов проницаемости сравниваемых газов:

$$\alpha_{p_i/p_j} = P_i / P_j,$$

где P_i и P_j – коэффициенты проницаемости газа, имеющих более и менее высокую проницаемость соответственно. Величину P находили усреднением по шести измерениям, отклонение от среднего наблюдали во втором знаке после запятой.

Распределение по размерам пор оценивали методом ртутной порометрии [25]. Удельную поверхность пористых образцов измеряли с помощью анализатора “Сорбтометр-М” (Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН).

Для характеристики поверхности пленок использовали метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе “JEOL JSM-6060LV”.

Удельную электропроводность композиционных систем в направлении вдоль поверхности пленки σ_s измеряли стандартным четырехточечным методом Ван дер По, объемную σ_v (в направлении от одной поверхности пленки к другой) – двухдисковым:

$$\sigma_s = I / U \delta$$

$$\sigma_v = I \delta / U S$$

Здесь σ_s и σ_v – проводимость вдоль поверхности и объемная проводимость соответственно (См/см), I – сила тока в цепи (А), U – разность потенциалов на образце (В), δ и S – толщина (м) и площадь (m^2) образца.

Каждое значение проводимости образцов получали усреднением значений не менее восьми индивидуальных измерений.

Поляризацию пленок ПВДФ осуществляли методом высоковольтной контактной термопо-

ляризации в постоянном электрическом поле с напряженностью 80–90 В/мкм при температуре 90°C в течение 1 ч, после чего пленку охлаждали в выключенном термостате при включенном электрическом поле. Данные условия поляризации были определены экспериментально как оптимальные, позволяющие получить наиболее высокополяризованные образцы и избежать электрического пробоя.

Величину пьезомодуля d_{31} определяли статическим методом приложения растягивающего усилия вдоль направления ориентации поляризованной пленки. С помощью потенциостата Р-30 (“Элинс”, Россия) измеряли разность потенциалов, возникающую на контактных электродах (слоях проводящего полимера) образца при его деформации.

Пьезомодуль d_{31} рассчитывали по формуле:

$$d_{31} = C \cdot \Delta U \cdot B / (A \cdot \Delta F)$$

Здесь $C = C_x + C_0$, $\Delta U = U_2 - U_1$, $\Delta F = F_2 - F_1$; где C_x – емкость образца (F), C_0 – емкость образцового конденсатора (1 μF), A – площадь электродов (cm^2), B – площадь поперечного сечения пленки (cm^2), F – растягивающее усилие (N), U – электрическое напряжение (V), U_1 и U_2 – электрическое напряжение при F_1 и F_2 соответственно.

Температурные зависимости динамического модуля упругости и тангенса угла механических потерь получали методом динамического механического анализа на приборе “Q800 DMA” (“TA Instruments”, США). Образцы шириной 5 мм и базовой длиной 10 мм крепили в зажиме с начальным натяжением 0.14 бар. Длину образцов контролировали в течение всего эксперимента. Измерения проводили на частоте 1 Гц с амплитудой 20 мкм в диапазоне температуры от –100 до 180°C. При каждом новом значении температуры образец выдерживали в течение 3 мин. Скорость нагревания составляла 5 град/мин. Для гарантии того, что деформация образцов происходит в области линейной вязкоупругости, величину деформации задавали не выше 0.1%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение композиционных пленок ПВДФ–полипиррол

Процесс получения пористых пленок ПВДФ, использованных в данной работе в качестве подложек, регулируется рядом технологических параметров, что позволяет варьировать характеристики их пористой структуры [16, 24, 27]. Для синтеза композиционных систем ПВДФ–полипиррол были выбраны пленки с общей пористостью от 4 до 24% и толщиной от 20 до 145 мкм.

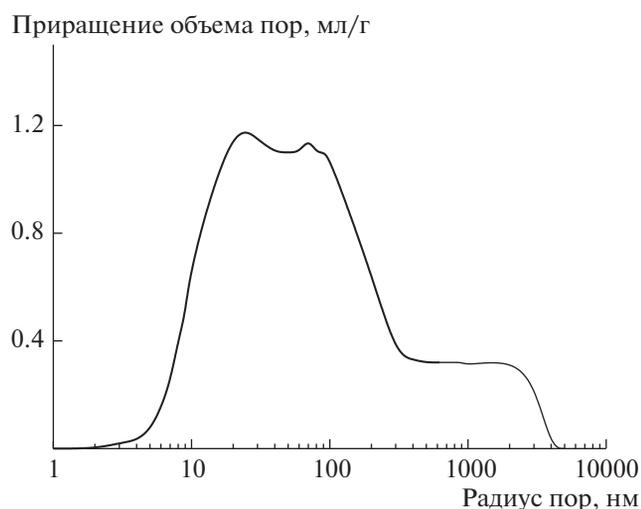


Рис. 1. Распределение по размерам пор для пористой пленки ПВДФ.

Распределение по размерам пор, выполненное методом ртутной порометрии, показывает, что поры имеют характерные размеры 10–100 нм (рис. 1). Для пленок с общей пористостью $P = 15\%$, измеренной гравиметрическим методом, ртутная порометрия дает величину 5.4%. Такое несоответствие обусловлено тем, что метод ртутной порометрии чувствителен только к открытым к поверхности порам, и измеренная величина не учитывает вклад замкнутых пор в плотность образца. Следовательно, как минимум треть всех пор открыта к поверхности, а остальные 2/3 представляют собой пустоты, локализованные в объеме полимера.

Проблемой при получении композиционных систем на основе пленок ПВДФ является их низкая адгезия и к полимерным, и к обычным покрытиям. Вместе с тем, для использования электроактивных материалов важной задачей является обеспечение адгезии между подложкой и проводящим компонентом системы. Ранее [26, 27] на примере композитов на основе пленок ПЭ было обнаружено, что образование пористой структуры подложки в используемом методе ее получения сопровождается формированием рельефной поверхности, вследствие чего пористые образцы имеют хорошую адгезию к покрытиям. Это связано с тем, что в данном случае поры возникают в ходе одноосного растяжения исходных экструдированных пленок, а развитый рельеф — результат выброса накапливаемого при этом напряжения на поверхность из-за появления открытых пор.

При модификации поверхности подложки ПВДФ проводящим компонентом (полипиррол) методом полимеризации важную роль играет выбор растворителя, так как известно, что его природа оказывает существенное влияние на состав и

свойства покрытия, в том числе на его проводимость [28, 29]. Полимеризационная среда должна хорошо смачивать поверхность подложки, чтобы реакционная смесь могла проникать в ее поры. Кроме того, для успешного формирования слоя полипиррола необходимо обеспечить оптимальные условия для адсорбции мономеров и олигомеров пиррола на границе раздела раствор—подложка. Для определения оптимального растворителя был проведен пробный синтез в метаноле, воде и равнообъемной смеси метанола и воды. Выбор именно этих веществ в качестве растворителей обусловлен тем, что, согласно литературным данным [28], именно в них достигается наибольшая электрическая проводимость полипиррола.

Эксперимент показал, что при синтезе в водной среде не удается достичь достаточной величины адгезии полипиррола к подложке, а также равномерного покрытия поверхности подложки слоем проводящего полимера. Это связано как с гидрофобностью подложки, так и с большей скоростью протекания реакции в водной среде (мономер не успевает проникнуть в поры, и полимеризация происходит только на поверхности), чем в метаноле и бинарном растворителе. В среде чистого метанола, хотя и достигается высокий уровень смачивания, скорость реакции оказывается низкой. Оптимальным оказалось применение бинарного растворителя метанол—вода, так как оно обеспечивало приемлемую скорость реакции и равномерное формирование слоя полипиррола.

На рис. 2 видно, что наиболее резкий рост количества полимера происходит при использовании метанола или смеси метанол—вода (кривые 1 и 3). Во всех случаях наблюдается выход зависимости на насыщение, что свидетельствует о принципиальном сходстве этапов формирования слоя полипиррола. Такой вид зависимости характерен для аутокаталитической реакции, которой и является реакция полимеризации пиррола [29].

В процессе полимеризации происходит постепенное формирование полипиррола на поверхности пористой подложки и на стенках пор, т.е. с увеличением времени полимеризации возрастает толщина образующегося слоя и, соответственно, содержание проводящего полимера в композиционной системе. Анализируя форму кинетических зависимостей на рис. 2, можно выделить три стадии процесса формирования полипиррола: начальный этап — образование тонкого поверхностного слоя в порах и на поверхности пористой пленки ПВДФ; далее, полное заполнение полипирролом пор пленки ПВДФ; и, наконец, избыточная полимеризация в порах и на поверхности пленки ПВДФ с формированием плотной однородной поверхности слоя полипиррола при максимальном его содержании.

Очевидно, что при использовании водного раствора (кривая 2), перехода ко второй стадии не происходит, поэтому для этих образцов содержание полипиррола не превышало 4%. Предложенную схему образования полипиррола в пористых пленках ПВДФ подтверждают данные по исследованию транспортных свойств систем ПВДФ–полипиррол, представленные в табл. 1. Как видно, синтез полипиррола на пленках ПВДФ понижает их проницаемость для газов и повышает селективность из-за уменьшения размера пор и замедления транспорта газов после образования на них полипиррола. Об этом свидетельствуют и более высокие значения времен задержания для образцов ПВДФ–полипиррол по сравнению с немодифицированными подложками ПВДФ для всех газов.

Структура и морфологические особенности образцов ПВДФ–полипиррол

Образовавшийся слой полипиррола имел достаточно высокую адгезию к поверхности пористой подложки и не отслаивался при механическом изгибании полученного композита. Вместе с тем, при использовании в качестве подложек плотных пленок с гладкой поверхностью, не имеющих пористой или микродефектной структуры, образовавшийся слой полипиррола легко отделялся. Следовательно, именно развитая структура поверхности и возможное наличие глубоких каналов сильно извилистой формы обеспечивают адгезию пористых пленок к покрытиям. О формировании выраженного рельефа поверхности пористых пленок свидетельствуют и измерения удельной поверхности, которые продемонстрировали, что для пористых пленок ее величина на три–четыре порядка больше, чем у плотных образцов.

Морфологические особенности систем ПВДФ–полипиррол были исследованы методом электронной микроскопии (рис. 3). Выявленная рельефная структура подложки ПВДФ показана на рис. 3а. Как видно на рис. 4, с увеличением пористости образцов, т.е. с увеличением числа и размера пор, возрастает содержание полипиррола в

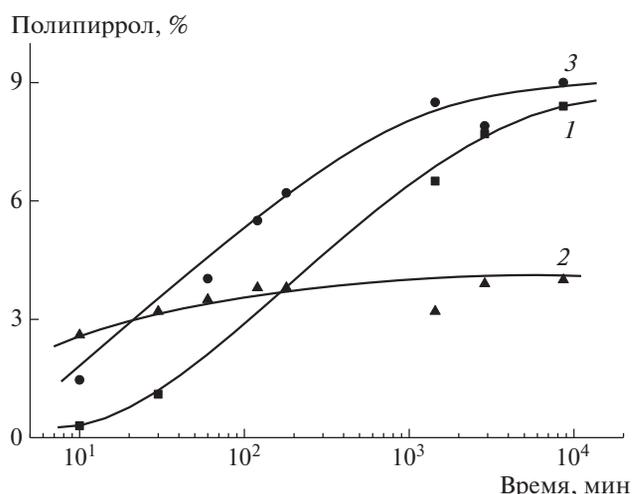


Рис. 2. Кинетические зависимости полимеризации пиррола в его растворе в метаноле (1), воде (2) и смеси метанол–вода (3) на поверхности пленки ПВДФ с пористостью 20%.

компоните, что приводит к сглаживанию рельефа. Данный результат подтверждается и понижением удельной поверхности: для образца с пористостью 20% после формирования на его поверхности слоя полипиррола величина удельной поверхности понижается с 15.0 до 10.5 м²/г.

Сравнение микрофотографий поверхности исходных пленок ПВДФ (рис. 3а) и композитов (рис. 3б, 3в) показывает, что при увеличении содержания полипиррола исходная структура пленок с заметной ориентацией маскируется изотропным слоем полипиррола с характерной для этого полимера глобулярной морфологией.

Снимок поперечного сечения композитов (рис. 5) позволяет оценить толщину образовавшегося слоя полипиррола как 200–500 нм.

Вывод о том, что именно развитая поверхность является причиной адгезии слоя полипиррола к ПВДФ подложке, подтверждают и данные ИК-спектроскопии (рис. 6). На спектрах систем ПВДФ–полипиррол присутствуют полосы только исходных компонентов без каких-либо изме-

Таблица 1. Транспортные свойства пористых пленок ПВДФ, модифицированных полипирролом

Образец	Толщина, мкм	Проницаемость (P/l) 10 ⁶ , Баррер			Селективность Н ₂ /О ₂ и СО ₂ /О ₂	Время задержания, с		
		Н ₂	СО ₂	О ₂		Н ₂	СО ₂	О ₂
Пористая пленка ПВДФ (пористость 20%)	140	0.0084	0.0085	0.0022	3.8	360	44000	800 ¹
Композит ПВДФ–6% полипиррола	142	0.0056	0.0056	0.00077	7.2	720	–	3160

Примечание. 1 Баррер = 10⁻¹⁰ н·см³·см/см²·с см рт. ст.

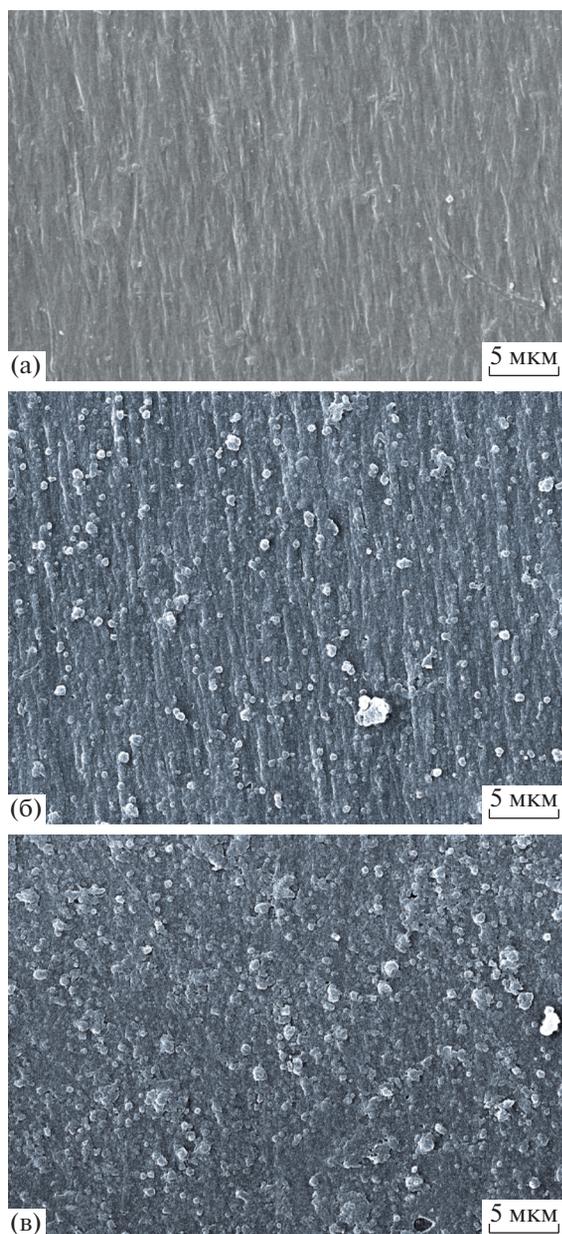


Рис. 3. Электронные микрофотографии поверхности подложки ПВДФ с общей пористостью 16% (а) и композитов ПВДФ–полипиррол с содержанием последнего 3 (б) и 6% (в).

нений и смещений [30]. Это означает, что химического взаимодействия между ПВДФ и полипирролом не наблюдается, а подложка ПВДФ остается инертной как по отношению к окислителю (FeCl_3), так и по отношению к полипирролу. Таким образом, взаимодействие компонентов системы ПВДФ–полипиррол реализуется исключительно за счет физических сил взаимодействия полипиррола с пленкой, содержащей поры и имеющей развитый рельеф, а характер сцепления между слоем электропроводящего полимера

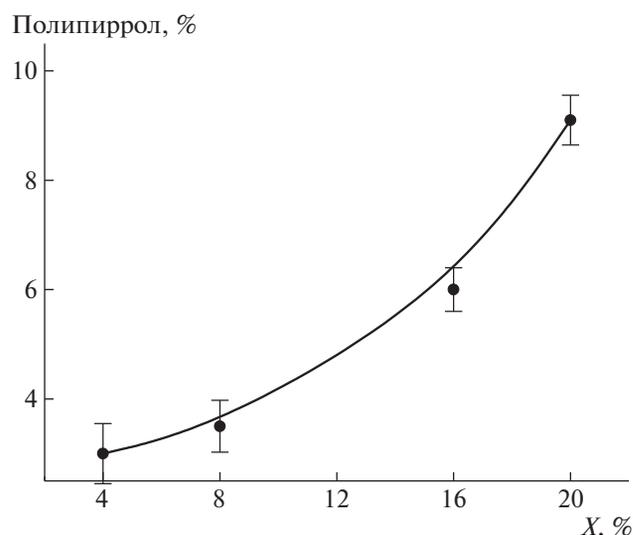


Рис. 4. Содержание полипиррола на подложке ПВДФ в зависимости от ее пористости X (синтез в смеси метанол–вода).

и поверхностью пористой пленки является примером так называемой механической (нехимической) адгезии.

Вследствие жесткоцепной природы молекул полипиррола, наличие электропроводящих полимеров в качестве компонента композиционной системы часто приводит к понижению ее прочности и потере эластичности. Однако для полученных образцов ПВДФ–полипиррол заметных изменений механических свойств по сравнению с пленками ПВДФ [31] не наблюдается: разрывная прочность, модуль упругости и разрывное удлинение подложек остаются на том же уровне и после формирования слоев полипиррола и составляют 140–145 МПа, 1010–1020 МПа и 110–115%. Важно, что композиты полностью сохраняют свою целостность при их деформации вплоть до разрыва. Можно предположить, что высокая механическая стабильность композиционных систем ПВДФ–полипиррол обеспечивается хорошей адгезией между компонентами системы.

Динамические механические испытания композиционных систем показали, что их модуль упругости практически не отличается от модуля упругости подложки во всем температурном диапазоне, свидетельствуя о том, что полипиррол не образует собственной непрерывной фазы в объеме образца (рис. 7, кривые 1 и 2). Кроме того, сравнение динамического спектра для композита и исходной подложки позволяет сделать вывод о том, что слой полипиррола не накладывает существенных ограничений на механическую релаксацию молекул ПВДФ. В соответствии с работой [32], температура стеклования молекул электропроводящего полипиррола зависит от типа до-

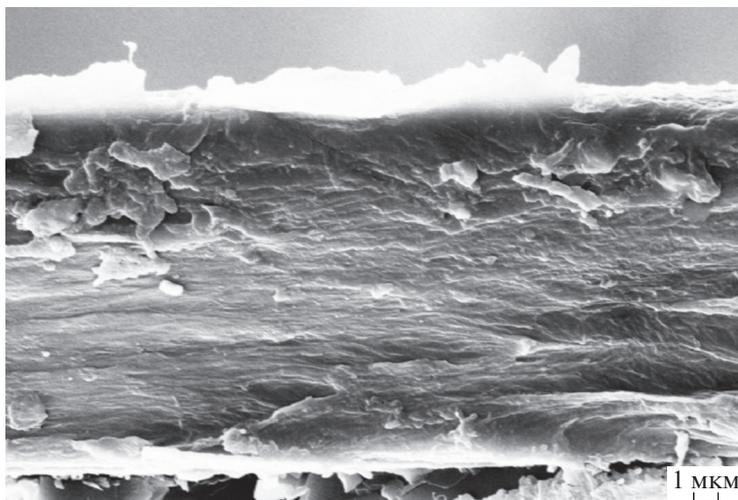


Рис. 5. СЭМ-изображение поперечного сечения (скел) пленки ПВДФ–полипиррол.

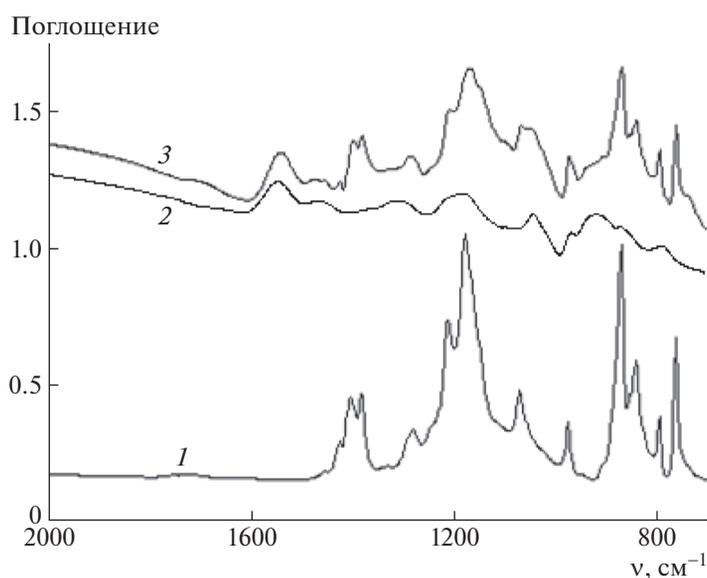


Рис. 6. ИК-спектры пористых пленок ПВДФ (1), образцов, полученных из порошка полипиррола (2) и композитов ПВДФ–полипиррол (3).

панта, а температуру α -перехода удается зафиксировать в области 118–215°C. На температурной зависимости тангенса угла механических потерь композита ПВДФ–полипиррол (рис. 7, кривая 4) не было выявлено каких-либо дополнительных переходов по сравнению с соответствующей зависимостью для подложки ПВДФ (кривая 3), что подтверждает вывод об отсутствии химического взаимодействия между подложкой и полипирролом.

Структура используемых пленок ПВДФ имеет ориентированный характер, поскольку процесс их получения включает две стадии ориентации – фильерную вытяжку и одноосное растяжение на стадии порообразования. В связи с этим, образцы

демонстрируют усадку при нагревании. Результаты исследования термдеформационного поведения пористой подложки и образцов ПВДФ–полипиррол показывают, что усадка для подложек и для композитов начинается при одинаковой температуре (~50°C), но композиционные системы показывают несколько меньшие значения величины усадки, чем исходная пористая пленка ПВДФ, вследствие фиксирующего действия жесткоцепного полимера на поверхности (рис. 8).

Электропроводность пленочных образцов ПВДФ–полипиррол

Электрические свойства образцов ПВДФ–ППР были охарактеризованы поверхностной

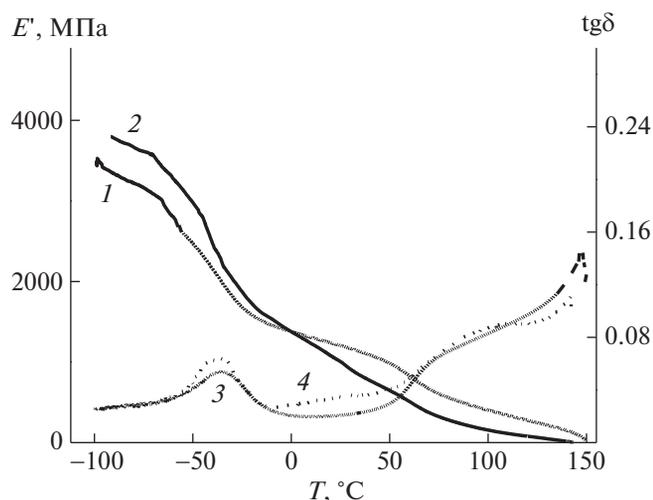


Рис. 7. Температурная зависимость динамического модуля упругости (1, 2) и тангенса угла механических потерь (3, 4) для пористой пленки ПВДФ (1, 3) и композиционной системы ПВДФ–полипиррол с содержанием последнего 6% (2, 4).

проводимостью σ_s (вдоль поверхности образца) и объемной проводимостью σ_v (между поверхностями композита). Содержание полипиррола в композите зависит от типа используемого при полимеризации растворителя (см. рис. 2). Для определения влияния способа формирования слоя полипиррола на электропроводность композиционных систем была измерена проводимость образцов ПВДФ–полипиррол, полученных полимеризацией пиррола в растворах используемых растворителей (рис. 9).

Так, проводимость композитов, полученных с использованием воды или метанола, ниже, чем при полимеризации в их смеси. Авторы ряда работ полагают, что на электропроводность и другие электрические свойства полипиррола в основном влияет нуклеофильность растворителя [30, 33]. Механизм этого влияния связан с возможностью нуклеофильной атаки молекулы растворителя на окисленные олигомеры пиррола и сам полипиррол, что приводит к нарушению цепи сопряжения, которая обеспечивает механизм переноса заряда в проводящих полимерах. Однако известно, что проводимость полипиррола можно коррелировать донорным числом или диэлектрической проницаемостью растворителя [30].

Полученные результаты показывают, что с увеличением количества полипиррола в композиционных системах их поверхностная проводимость сначала возрастает, а затем выходит на насыщение (рис. 9а). Начало насыщения зависит от растворителя и соответствует содержанию полипиррола ~4.0, 3.5 и 8% для растворов в метаноле, воде и смеси метанол–вода соответственно. Вы-

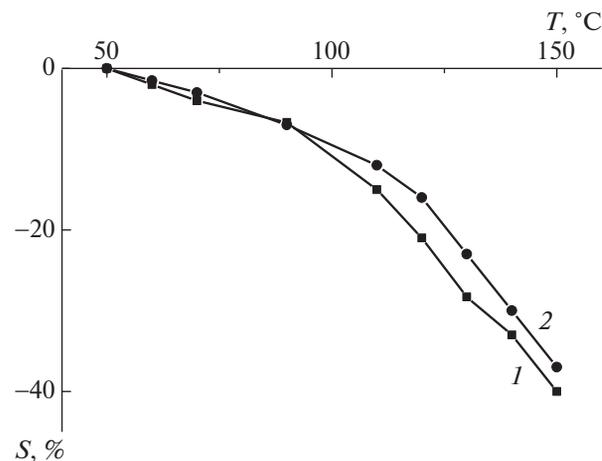


Рис. 8. Температурная зависимость величины усадки пористых пленок ПВДФ (1) и композиционных систем ПВДФ–полипиррол с содержанием последнего 6% (2).

ход зависимости на насыщение свидетельствует об образовании проводящим полимером плотного бездефектного однородного слоя на поверхности ПВДФ подложки (см. рис. 3, 4).

Объемная проводимость композиционных систем обусловлена тем, что полимеризация пиррола происходит не только на поверхности пористой пленки, но и на стенках пор, так что между слоями на поверхностях подложки образуются проводящие мостики за счет того, что мономер проникает в глубину образца в межкристаллитные области ПВДФ. Хотя поверхностная и сквозная проводимости существенно различаются по абсолютным значениям, характер их зависимостей от содержания проводящего полимера в композиционной системе одинаков (рис. 9), но объемная проводимость ограничивается количеством проводящих мостиков.

Отметим, что зависимость объемной проводимости от содержания полипиррола (рис. 9б) выходит на насыщение при длительности процесса полимеризации 30 мин, это несколько раньше, чем начало выхода на плато поверхностной проводимости (рис. 9а). Данный результат показывает, что при таком содержании полипиррола дальнейшее увеличение его количества в порах ПВДФ уже не происходит из-за того, что они полностью заблокированы проводящим полимером. Достигнутые значения проводимости композитов ПВДФ–полипиррол при использовании в качестве растворителя смеси метанол–вода и содержании полипиррола 6–9% сопоставимы с соответствующими величинами для известных полимерных электропроводящих систем [34].

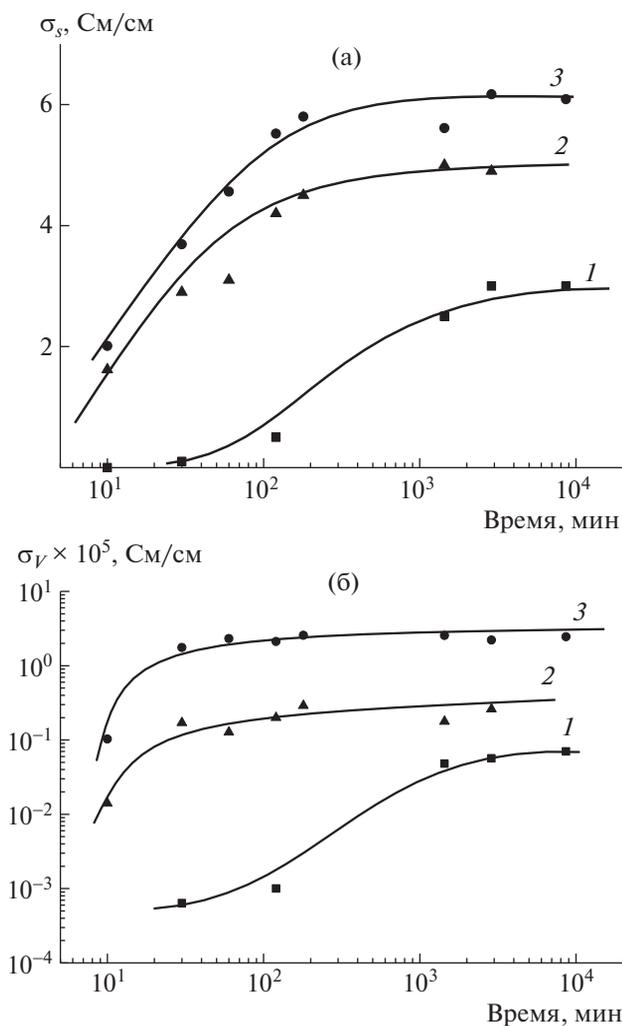


Рис. 9. Зависимости поверхностной σ_s (а) и объемной σ_v (б) проводимости систем ПВДФ–полипиррол от времени полимеризации при синтезе в растворе пиррола в метаноле (1), воде (2) и смеси метанол–вода (3).

Пьезосвойства гибридных материалов ПВДФ–полипиррол

Пьезоэлектрические свойства гибридных материалов зависят от свойств как пьезоактивного компонента, так и электродного материала. Величина пьезоотклика в ПВДФ определяется количественной долей полярной пьезоактивной модификации кристаллитов β -формы в его кристаллической структуре. В использованных пленках ПВДФ, согласно данным рентгеновских исследований [11], содержание кристаллитов β -формы достигало 60%. Результаты проведенных исследований показывают, что полученные гибридные образцы ПВДФ–полипиррол удовлетворяют требованиям, предъявляемым к электрическим свойствам пьезоматериалов [35, 36]: они имеют высокую проводимость вдоль поверхности ($\sigma_s = 6$ См/см) и существенно более низкую объем-

ную (между электродами) проводимость ($\sigma_v = 10^{-5}–10^{-7}$ См/см).

Для формирования пьезоэффекта ПВДФ пленку подвергают поляризации в постоянном электрическом поле. Поляризация образцов ПВДФ–полипиррол в настоящей работе была проведена контактным способом при повышенной температуре с использованием покрытия полипиррола в качестве электродов. Величина прикладываемого напряжения определяется толщиной пленки и необходимой величиной напряженности: $U = E \cdot \delta$ (E – напряженность поля, δ – толщина пленки).

После проведения поляризации все образцы демонстрировали пьезоэлектрические свойства, которые характеризовали величиной пьезомодуля d_{31} , измеренного при приложении растягивающего напряжения 5–10 МПа в направлении ориентации пленки. Наиболее высокое значение пьезомодуля $d_{31} = 20$ пКл/Н было достигнуто для образцов с содержанием полипиррола 9% (толщина 50 мкм, пористость подложки 20%), которое является одним из самых высоких, известных из научной и патентной литературы [37, 38].

Для сравнения эффективности применения полипиррола в качестве электродного материала были использованы также электроды в виде жидкого сплава индия и галлия, который притирался к поверхности пленок ПВДФ. Обнаружено, что значение d_{31} для пленки, поляризованной с использованием полипиррола, не уступает значениям, полученным на тех же образцах с металлизированными поверхностями.

При практическом применении пьезопленок очень важна стабильность значений пьезомодуля во времени. Проведенные исследования показали, что после хранения образцов в течение месяца, пьезомодуль композитов ПВДФ–полипиррол, поляризованных при комнатной температуре, уменьшается не более чем на 2%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dang Z.M., Yuan J.K., Yao S.H., Liao R.J.* // Adv. Mater. 2013. V. 25. P. 6334.
2. *Lebrun L., Guyomar D., Guiffard B., Cottinet P.J., Putson C.* // Sens. Actuators. A. 2009. V. 153. P. 251.
3. *Arbatti M., Shan X.B., Cheng Z.Y.* // Adv. Mater. 2007. V. 19. P. 1369.
4. *Sharma M., Madras G., Bose S.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 14792.
5. *Sousa R.E., Nunes-Pereira J., Ferreira J.C.C., Costa C.M., Machado A.V., Silva M.M., Lanceros-Mendez S.* // Polym. Testing. 2014. V. 40. P. 245.
6. *Shirinov A.V., Schomburg W.K.* // Sens. Actuators. A. 2008. V. 142. P. 48.
7. *Gebrekrstos A., Sharma M., Madras G., Bose S.* // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. P. 2937.

8. *Gebrekrstos A., Prasanna Kar G., Madras G., Misra A., Bose S.* // *Polymer*. 2019. V. 181. P. 121764.
9. *Sencadas V., Gregorio R. jr., Lanceros-Mendez S.* // *J. Macromol. Sci.* 2009. V. 48. P. 514.
10. *Кочервинский В.В.* // *Высокомолек. соед. А*. 1991. Т. 33. № 10. С. 2106.
11. *Dmitriev I.Yu., Lavrentyev V.K., Elyashevich G.K.* // *Polymer Science A*. 2006. V. 48. № 3. P. 272.
12. *Gerhard-Multhaupt R.* // *IEEE Trans. Dielectrics Electrical Insul.* 2002. V. 9. № 5. P. 850.
13. *Liu I F., Awanis N., Liu Y., Moghareh Abed M.R., Li K.* // *J. Membr. Sci.* 2011. V. 375. P. 1.
14. *Yarysheva A.I., Bagrov D.V., Rukhlya E.G., Yarysheva L.M., Volynskii A.L., Bakeev N.F.* // *Polymer Science A*. 2012. V. 54. № 10. P. 779.
15. *Kamei E., Ashitaka H., Takahashi T.* Pat. 5173235 USA. 1992.
16. *Ельяшевич Г.К., Розова Е.Ю., Карпов Е.А.* Пат. 2140936 Россия. 1997.
17. *Bliznyuk V.N., Baig A., Singamaneni S., Pud A.A., Fatyeyeva K.Yu., Shapoval G.S.* // *Polymer*. 2005. V. 46. № 25. P. 11844.
18. *Lee C.S., Joo J., Han S., Lee J.H., Koh S.K.* // *Synth. Met.* 2005. V. 152. P. 9.
19. *Sabriye P.O., Kamile Ö., Esengül K.* // *Polym. Adv. Technol.* 2012. V. 23. P. 1202.
20. *Merliniab G.M., Barra O., Medeiros A., Pegoretti A.* // *RSC Adv*. 2014. V. 4. P. 15749.
21. *Ramadan K.S., Sameoto D., Evoy S.* // *Smart Mater. Struct.* 2014. V. 23. P. 033001.
22. *Baik K., Park S., Yun C., Park C.* // *Polymers*. 2019. V. 11. P. 1071.
23. *Sahoo S., Dhibar S., Hatui G., Bhattacharya P., Kumar Das C.* // *Polymer*. 2013. V. 54. P. 1033.
24. *Дмитриев И.Ю., Курындин И.С., Сапрыкина Н.Н., Лаврентьев В.К.* // *Изв. вуз. Технология легкой промышленности*. 2012. Т. 17. № 3. С. 15.
25. *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999.
26. *Elyashevich G.K., Kuryndin I.S., Rosova E.Yu.* // *Polym. Adv. Technol.* 2002. V. 13. № 10–12. P. 725.
27. *Дмитриев И.Ю., Курындин И.С., Ельяшевич Г.К.* Пат. 2635804 Россия. 2016.
28. *Верницкая Т.В., Ефимов О.Н.* // *Успехи химии*. 1997. Т. 66. № 5. С. 489.
29. *Malinauskas A.* // *Polymer*. 2001. V. 42. P. 3957.
30. *Дехант И., Данц Р., Химер В., Шмольке Р.* Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.
31. *Dmitriev I., Bukošek V., Lavrentyev V., Elyashevich G.* // *Acta Chim. Sloven.* 2007. V. 54. P. 784.
32. *Lesueur D., Alberola N.D.* // *Synth. Met.* 1997. V. 88. P. 133.
33. *Otero T.F., Arévalo A.H.* // *Synth. Met.* 1994. V. 66. № 1. P. 25.
34. *Skotheim T.A., Reynolds J.R.* London; New York: Boca Raton, 2007. V. 1–2.
35. *Фрайден Дж.* Современные датчики. М.: Техносфера, 2005.
36. *Пономаренко А.Т., Ривкина Р.Г., Травкин В.С., Чмутин И.А., Гусев А.Л., Шневченко В.Г.* // *Альтернативная энергетика и экология*. 2002. № 3. С. 4.
37. *Mohammadi B., Yousefi A., Bellah S.* // *Polym. Testing* 2007. V. 26. P. 42.
38. *Горбунова Е.К., Тазенков Б.А., Бойцов В.Г., Бабина В.Н., Гнездилов В.И., Семьчурина Н.М., Кузнецов Н.А.* А.с. 777885 СССР // *Б.И.* 1980. № 41.

МЕДИЦИНСКИЕ
ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:539(2+3):547.458

**СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ КАК СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛЕНОК,
ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ
ПОЛИСАХАРИДОВ**

© 2021 г. Е. И. Кулиш^а, Р. Ю. Лаздин^а, А. С. Шуршина^{а,*}, С. В. Колесов^а,
Е. М. Захарова^а, В. П. Захаров^а

^а Башкирский государственный университет
450076 Уфа, Заки Валиди, 32, Россия

*e-mail: onlyalena@mail.ru

Поступила в редакцию 24.05.2020 г.

После доработки 21.07.2020 г.

Принята к публикации 05.08.2020 г.

Реологическим методом исследованы водные растворы хитозана, натриевой соли сукцинила хитозана, натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы. Повышение концентрации полимеров в растворе приводит к резкому возрастанию вязкости вследствие формирования сетки зацеплений; переходу раствора полимера в гелеобразное состояние, резкому увеличению времени релаксации, а также появлению упругости растворов. Для этих систем характерны временные аномалии, квалифицируемые гистерезисной петлей, площадь которой зависит не только от концентрации, но и от скорости возрастания/снижения скорости сдвига. Тиксотропия наблюдается в области промежуточных значений концентрации, где образуются надмолекулярные структуры, а время, требуемое для их разрушения, сопоставимо со временем эксперимента. Это дает возможность регулировать ряд свойств материалов, формируемых из растворов. Методом ДСК показано различие значений температуры стеклования и плавления пленок, полученных из растворов разной концентрации. Показатели разрывного напряжения и модуля упругости пленочных полимерных материалов проходят через максимум, соответствующий концентрации полимера, при которой реализуется максимальная степень структурирования при сохранении текучести.

DOI: 10.31857/S2308112021010053

ВВЕДЕНИЕ

Создание материалов биомедицинского назначения, в том числе для регенеративной медицины, — одно из наиболее перспективных направлений медицины, физикохимии и материаловедения [1–3]. В качестве основы для создания таких материалов привлекают внимание биodeградируемые полисахариды — хитозан и его производные, альгинаты, производные целлюлозы, хондроитинсульфаты и другие [4], поскольку они обладают биосовместимостью, биodeградируемостью, атравматичностью, высокой способностью к сорбции, минимальным иммунным ответом организма. В пользу именно этого класса полимеров свидетельствует и тот факт, что внутриклеточный матрикс состоит преимущественно из протеогликанов, гликозаминогликанов, гликопротеинов и гликолипидов [5, 6]. Еще одним достоинством полисахаридов, несущих на себе заряд, на-

пример хитозан — поликатион, водорастворимое производное хитозана сукцинил хитозана — полианион, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы — полианион, можно назвать их физиологическую активность [7].

Учитывая, что материалы биомедицинского назначения обеспечивают восстановление не только формы, но и функций различных тканей организма, они должны принципиально отличаться друг от друга по своим физико-механическим характеристикам. Следовательно, одним из основных условий создания полимерных материалов биомедицинского назначения является наличие определенных физико-механических характеристик, приближенных к свойствам внутриклеточного матрикса, что позволяет материалам восстанавливать или замещать поврежденные ткани и органы [8, 9]. Поскольку температура термического разложения полисахаридов лежит

ниже температуры их стеклования и плавления, переработка данных полимеров в биоматериалы всегда включает стадию растворения. В связи с этим, знание особенностей структурообразования полимеров в полуразбавленных и концентрированных растворах необходимо при установлении физико-химических закономерностей формирования пленок, покрытий или иных материалов [10–13]. Несмотря на то что принципиальное существование связи между структурой полимера в растворе и свойствами формируемых из раствора изделий давно установлено [14–16], продолжение этих исследований остается актуальной задачей.

Поскольку биологические ткани представляют собой совокупность клеток и межклеточного вещества, с точки зрения материаловедения они могут быть отнесены к композитным материалам, т.е. к классу гелей, фундаментальными механическими свойствами которых являются упругость и вязкость. Удобным способом контроля этих свойств остается реологический метод [17–21], позволяющий определить условия формирования полимерных гелей на основе растворов полисахаридов как прообразов биологических тканей.

Таким образом, целью данной работы стало изучение структурообразования растворов некоторых полисахаридов (хитозана, натриевой соли сукцинила хитозана, натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы) хорошо зарекомендовавших себя в качестве потенциальных материалов биомедицинского назначения для формирования комплекса физико-механических свойств пленочных материалов, полученных на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования взяли два образца хитозана с седиментационно-диффузионной молекулярной массой $M_{\text{сд}} = 113 \times 10^3$ (хитозан-1) и 334×10^3 (хитозан-2), натриевую соль сукцинила хитозана с $M_{\text{сд}} = 670 \times 10^3$ (СХТЗ-1) и 195×10^3 (СХТЗ-2) производства Закрытого акционерного общества “Биопрогресс” (Россия), а также Na-карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) с $M_w = 250 \times 10^3$ марки “BlanoseСМС 7 MFPH” производства “Ashland Inc.” (Франция). Степень замещения образцов СХТЗ по аминогруппам 75%; степень деацетилирования исходных образцов хитозана, из которых получали СХТЗ, 82%; степень замещения КМЦ 80%.

В качестве растворителя применяли уксусную кислоту 1% в случае хитозана и дистиллированную воду в случае СХТЗ и КМЦ. Растворы поли-

меров готовили путем перемешивания на магнитной мешалке в течение суток при комнатной температуре.

Реологические измерения проводили на модульном динамическом реометре “Haake Mars III” при 20°C в двух режимах: сдвигового деформирования (в интервале скорости сдвига от 0.1 до 100 с⁻¹) и в осцилляционном режиме в области линейной вязкоупругости (при частоте осцилляции от 0.1 до 10 Гц) при использовании геометрии измерительного прибора конус–плоскость. Значение характерного времени релаксации τ изучаемых полимеров определяли как величину, обратную угловой скорости, при которой величина модуля накоплений становится равной величине модуля потерь $G' = G''$. Молекулярную массу участков цепи между зацеплениями M_e , связанную с равновесным модулем упругости G_N^0 , определяли соотношением:

$$M_e = \frac{\rho RT}{G_N^0},$$

которую рассчитывали согласно подходу, изложенному в работе [22].

Пленки получали методом полива раствора полимера определенной концентрации на поверхность стекла и сушили в два этапа: сначала на открытом воздухе до формирования пленки и далее в вакуумном шкафу при 30°C до постоянной массы. Толщину пленок поддерживали равной 0.1 мм.

Физико-механические свойства исследовали на разрывной машине “ShimadzuAGS-X” (“Shimadzu”, Япония), длина базы образца составляла 20 мм, ширина 20 мм, толщина 0.1 мм, скорость растяжения 1 мм/мин. Разрывное напряжение σ определяли, относя усилие к площади поперечного сечения исходного образца. Относительное удлинение при разрыве ϵ рассчитывали с учетом первоначальной длины пленочного образца и выражали в процентах. Обсуждаемые ниже значения относительного удлинения при разрыве и разрывного напряжения брали как среднеарифметические из трех параллельных измерений.

Кривые ДСК снимали на приборе фирмы “NETZSCH-Gerätebau” (“GmbH”, Германия) со скоростью повышения температуры 10 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Об изменениях степени структурированности полимера в растворе судили по характеру концен-

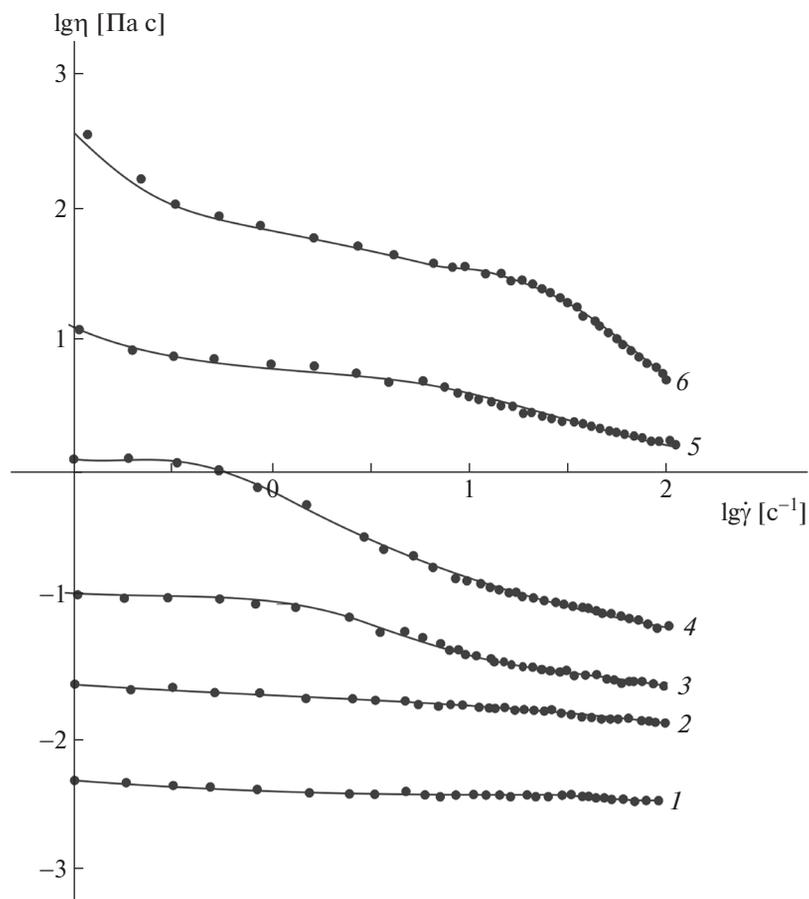


Рис. 1. Кривые течения для растворов СХТЗ-2 (1, 3, 5), хитозан-1 (2, 4) и хитозан-2 (6) с концентрацией 0.2 (1), 0.4 (2), 2.0 (3), 4.0 (4) и 5 г/дл (5, 6).

трационной зависимости вязкости. Существенными здесь являются следующие факты.

Во-первых, это изменение характера кривых течения (рис. 1). Так, экспериментальные данные, представленные графиками 1 и 2, близки к зависимостям, характерным для ньютоновской жидкости, кривые 3 и 4 – для псевдопластичной жидкости, а для кривых 5 и 6 вязкопластичных сред с пределом текучести. Наблюдаемые изменения связаны с происходящим по мере концентрирования раствора его структурированием [16–20].

Во-вторых, резкое увеличение интенсивности роста вязкости в зависимости от концентрации при некоторой концентрации C_e , которая трактуется как отвечающая формированию сетки зацеплений (рис. 2). При C_e происходит переход из разбавленной области в полуразбавленную со сменой механизма переноса с трансляционного на репационный [23, 24].

В-третьих, переход раствора полимера при текучей концентрации $C_{тек}$ в состояние, характери-

зующееся способностью полимера сохранять форму и не растекаться под действием собственного веса в течение длительного времени (рис. 3), т.е. переход к гелю [25–27]. При достижении системой полимер–растворитель этого состояния модуль накоплений (при концентрации больше, чем $C_{тек}$) становится больше модуля потерь, и система теряет текучесть во всем изучаемом диапазоне частот (соответствующая этому условию концентрация полимера в растворе на графике обозначена стрелкой).

В-четвертых, резкое увеличение времени релаксации (рис. 4).

Характеристики изучаемых полимеров, полученные из реологических данных, представлены в табл. 1.

Для оценки степени структурированности раствора и наличия в нем сетки зацеплений, образованных восстанавливающимися после разрушения флуктуационными связями, можно ис-

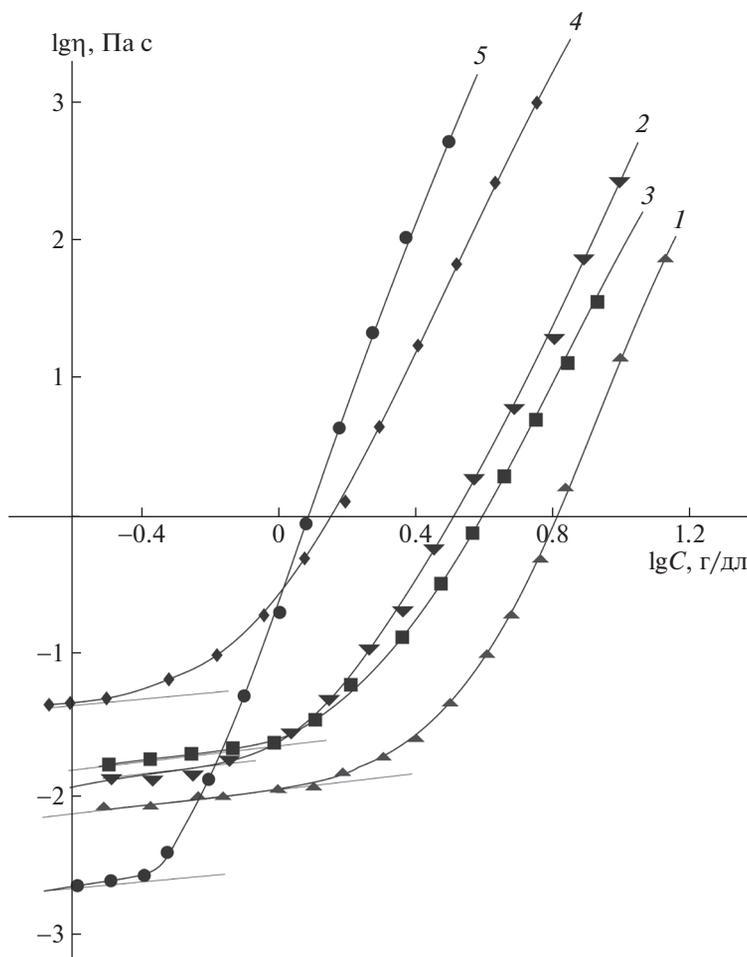


Рис. 2. Концентрационная зависимость вязкости (при скорости сдвига 0.1 c^{-1}) для растворов СХТЗ-1 (1), СХТЗ-2 (2), хитозан-1 (3), хитозан-2 (4) и КМЦ (5).

пользовать временные зависимости в виде тикостропной (гистерезисной) кривой [28, 29].

Площадь петли гистерезиса зависит от концентрации полимера в растворе и во всех случаях имеет однотипный вид: начиная с некоторой

Таблица 1. Свойства растворов полисахаридов, представленные на основе реологических данных

Система	C_e , г/дл	$C_{тек}$, г/дл
Хитозан-1	1.0	8.0
Хитозан-2	0.45	2.5
СХТЗ-1	1.10	10.0
СХТЗ-2	0.75	4.0
КМЦ	0.30	5.0

концентрации, совпадающей с C_e , происходит интенсивный рост площади петли гистерезиса, а при некотором значении концентрации, совпадающей с $C_{тек}$, площадь петли гистерезиса практически перестает изменяться (рис. 5).

Площадь петли гистерезиса является не только функцией концентрации, но также зависит от скорости возрастания/снижения скорости сдвига в процессе испытания (рис. 6).

Уровень структурообразования полимеров в растворе при повышении его содержания в растворе изменяется неравномерно. Существует область разбавленных растворов (в нашем случае до C_e). Имеется область растворов с концентрацией выше $C_{тек}$, в которой система ведет себя практически как упругое тело, не способное к течению. И только в области полуразбавленных растворов (между C_e и $C_{тек}$) происходит существенное изме-

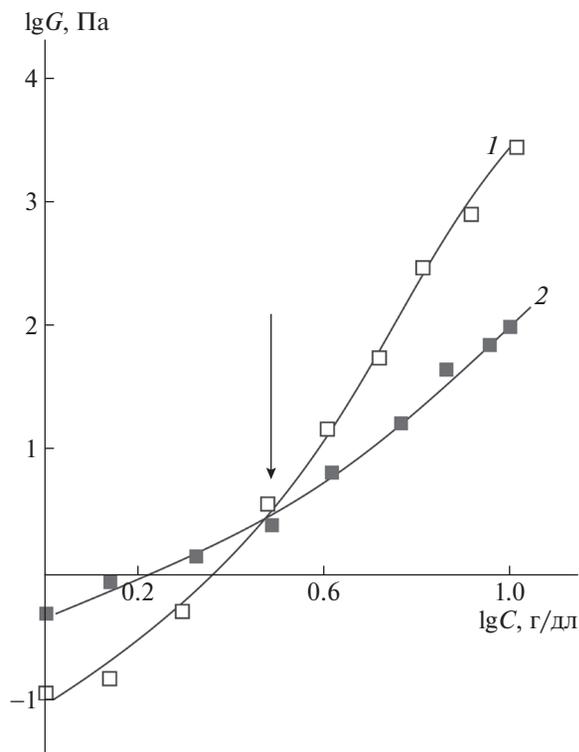


Рис. 3. Концентрационная зависимость модуля накоплений (1) и потерь (2) раствора КМЦ в воде при частоте осцилляции 1 Герц.

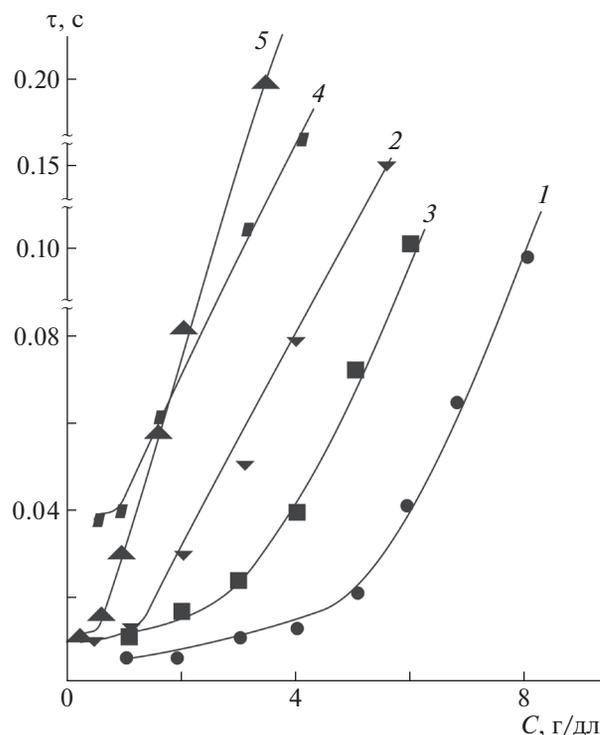


Рис. 4. Зависимость времени релаксации растворов полисахаридов СХТЗ-1 (1), СХТЗ-2 (2), хитозан-1 (3), хитозан-2 (4) и КМЦ (5) от концентрации полимеров в растворе С.

нение уровня структурообразования полимеров в растворе. Как следствие, меняется весь комплекс реологических свойств.

Таблица 2. Параметры сетки зацеплений для растворов полимеров

Полимер	Концентрация полимера, г/дл	$M_e \times 10^3$
СХТЗ-1	5	63.5
	7	26.1
	10	4.4
СХТЗ-2	5	60.1
	7	20.1
	10	3.9
Хитозан-1	1	98.4
	3	67.2
	5	35.4
Хитозан-2	1	54.3
	3	19.7
	5	6.8
КМЦ	1	32.2
	3	17.3
	5	5.7

Различный уровень структурообразования в растворах предопределяет разный уровень подвижности звеньев, и в материалах, получаемых из этих растворов. Данное обстоятельство представляется важным, поскольку широкий спектр материалов, которые в перспективе могут быть произведены из физиологически активных полисахаридов, диктует необходимость варьирования в широком диапазоне как физико-механических, так и физико-химических свойств этих полимеров.

Как следствие различной степени структурированности растворов, пленки, полученные из растворов с различной исходной концентрацией, характеризуются некоторыми различиями (только, не слишком значительными) температуры стеклования и плавления (рис. 7).

Для всех исследуемых полимеров наблюдается одинаковый характер изменения физико-механических характеристик пленочных материалов при перемене концентрации полимера в исходном растворе: повышение содержания полимера в растворе в определенном концентрационном диапазоне (между C_e и $C_{тек}$) увеличивает значения разрывного напряжения. Значения разрывного

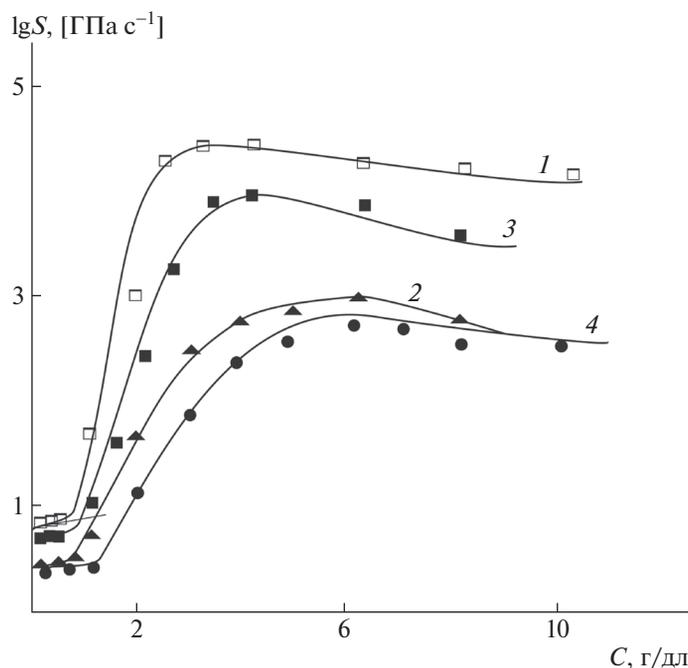


Рис. 5. Зависимость площади петли гистерезиса от концентрации КМЦ (1), хитозан-1 (2), хитозан-2 (3) и СХТЗ-1 (4) в растворе.

удлинения при этом практически не изменяются. Дальнейшее увеличение концентрации полимера приводит к существенному уменьшению значений разрывного удлинения, а также сопровождается уменьшением значений разрывного напря-

жения (рис. 8–10). Через максимум проходит и зависимость модуля упругости от концентрации полимеров в исходном растворе (рис. 11). Учитывая факт роста содержания полимера в растворе, который происходит с увеличением плотности сетки зацеплений (табл. 2), можно предположить, что наблюдаемое уменьшение разрывного напряжения определяет накопления пленкой дефектов.

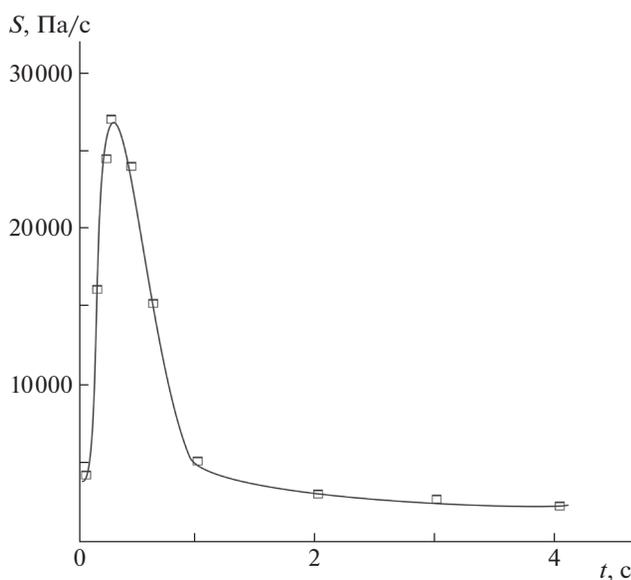


Рис. 6. Зависимость площади петли гистерезиса от времени t нахождения системы при фиксированной скорости сдвига в системе КМЦ–вода с содержанием полимера 3%.

Ранее [30] была выявлена аналогичная экстремальная зависимость коэффициентов диффузии сорбции паров воды и выхода лекарственного препарата диоксилина от концентрации изучаемых полисахаридов в исходном растворе. Как видно, пленки, сформированные из разбавленных и концентрированных растворов, характеризуются меньшей прочностью (упругостью). Очевидно, что в том случае, когда раствор представляет собой практически неструктурированную систему и подвижность составляющих ее макромолекул велика, в процессе пленкообразования реализуется плотная упаковка из индивидуальных макромолекул, предполагающая невысокую прочность. Если раствор, из которого формируется пленка, концентрированный и представляет собой фактически гель, высокая плотность существующей в растворе сетки зацеплений и малая подвижность сегментов макромолекул также приводит к формированию непрочной сетки из-за большого количества дефектов (высокая тем-

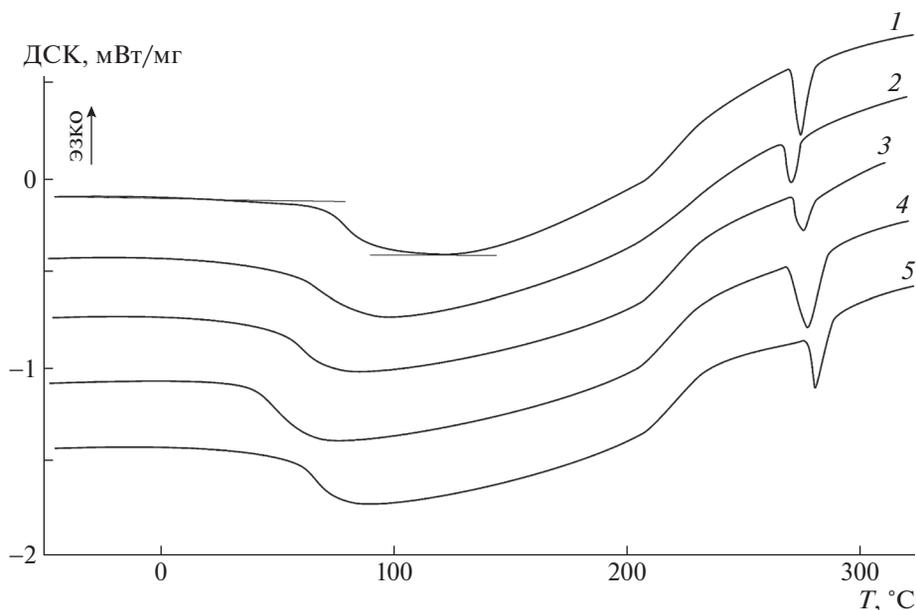


Рис. 7. ДСК-кривые пленок СХТЗ-1, полученные из растворов исходной концентрации 2 (1), 3 (2), 5 (3), 6 (4) и 7 г/дл (5).

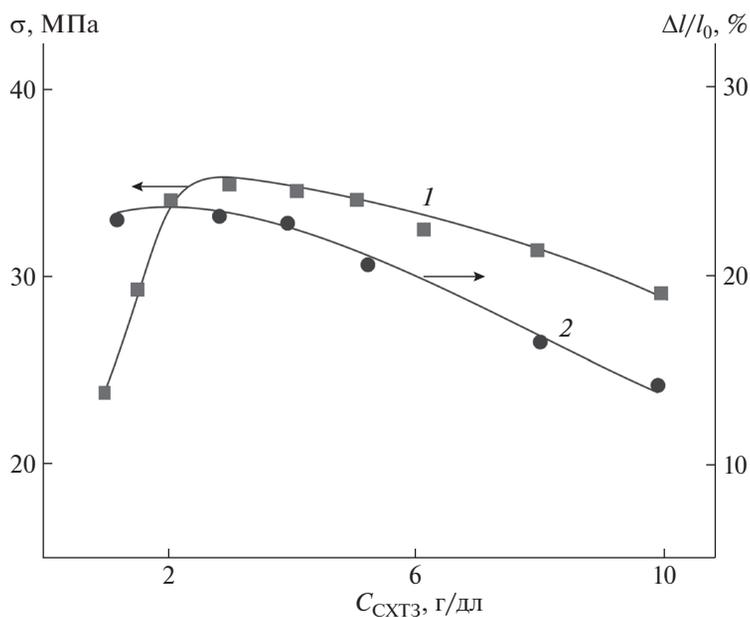


Рис. 8. Зависимость разрывного напряжения (1) и разрывного удлинения (2) для пленок СХТЗ-1, полученных из исходных растворов различной концентрации.

пература стеклования и невысокая температура плавления). Структурированный полуразбавленный раствор взаимодействующих между собой макромолекул на пороге гелеобразования, сохраняющий подвижность звеньев, позволяет формировать пленочные материалы, характеризующиеся наибольшей прочностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, пленочные полимерные системы, полученные из водных растворов полисахаридов, являются системами с памятью, для которых удается получать материалы, различающиеся по своим физико-механическим свойствам. Закономерное изменение структурообразования

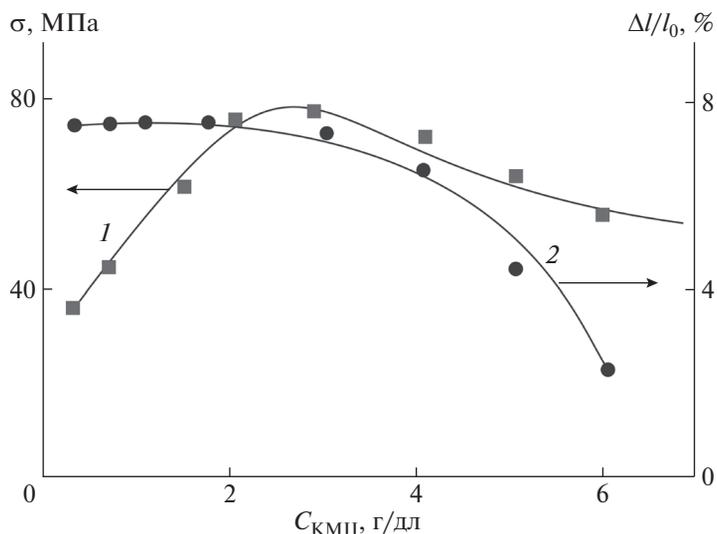


Рис. 9. Зависимость разрывного напряжения (1) и разрывного удлинения (2) для пленок КМЦ, полученных из исходных растворов различной концентрации.

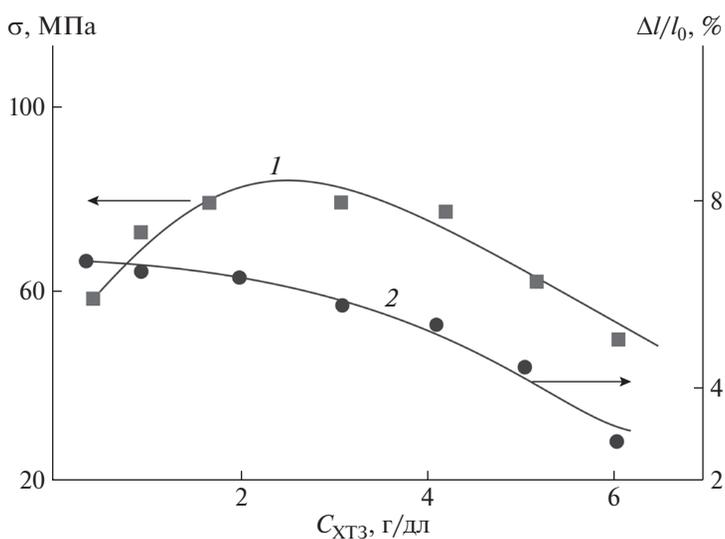


Рис. 10. Зависимость разрывного напряжения (1) и разрывного удлинения (2) для пленок ХТЗ-1, полученных из исходных растворов различной концентрации.

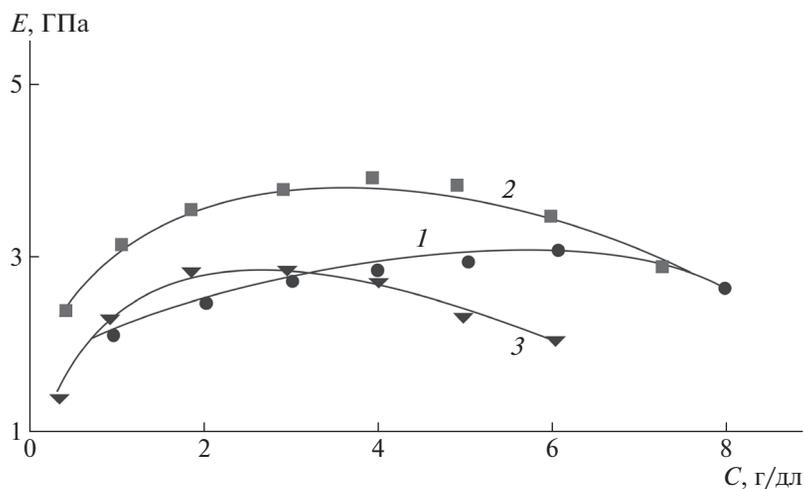


Рис. 11. Зависимость модуля упругости пленок СХТЗ-1 (1), КМЦ (2) и хитозан-1 (3) от концентрации полимера в исходном растворе.

полимеров в растворе, сопровождающееся формированием сетки зацеплений, переходом раствора полимера в гелеобразное состояние и появлением временных эффектов, позволяет регулировать ряд свойств, формируемых из растворов материалов. Разрывное напряжение и модуль упругости пленочных полимерных материалов проходят через максимум, соответствующий концентрации полимера, при которой реализуется максимальная степень структурирования при сохранении текучести.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта (код проекта 19-33-90093).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Штильман М.И. // Вестн. РГМУ. 2016. № 5. С. 4.
2. Raya-Rivera A.M., Esquiliano D., Fierro-Pastrana R., López-Bayghen E., Atala A. // Lancet. 2014. V. 384. № 9940. P. 329.
3. Nicolas J., Mura S., Brambilla D., Mackiewicz N., Couvreur P. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 3. P. 1147.
4. Dumitriu S. Polysaccharides. Structural Diversity and Functional Versatility. New York: Marcel Dekker, 2005.
5. Naba A., Clauser K.R. // Matrix Biology. 2016. V. 49. P. 10.
6. Russo L., Cipolla L. // Chemistry (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany). 2016. V. 22. P. 13380.
7. Платэ Н.А., Васильев А.Е. Физиологически активные полимеры. М.: Химия, 1986.
8. Рахматуллин Р.Р. Дис. ... д-ра биол. наук. М.: Федеральный научн. центр трансплантологии и искусственных органов им. акад. В.И. Шумакова, 2014.
9. Садовой М.А., Ларионов П.М., Самохин А.Г., Рожнова О.М. // Хирургия позвоночника. 2014. № 2. С. 79.
10. Piyin S.O., Makarova V.V., Anokhina T.S., Volkov A.V., Antonov S.V. // Polymer Science A. 2017. V. 59. № 5. P. 676.
11. Ageev E.P., Matushkina N.N., Vikhoreva G.A., Pchelko O.M., Gal'braikh L.S. // Polymer Science A. 2000. V. 42. № 2. P. 236.
12. Udra S.A., Kazarin L.A., Mashchenko V.I., Gerasimov V.I. // Polymer Science A. 2006. V. 48. № 10. P. 1105.
13. Udra S.A., Mashchenko V.I., Kazarin L.A., Gerasimov V.I. // Polymer Science A. 2008. V. 50. № 12. P. 1233.
14. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Научный мир, 2007.
15. Панков С.П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1971.
16. Панков С.П. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974.
17. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
18. Ferry J.D. Viscoelastic Properties of Polymers. New York: Wiley, 1980.
19. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. СПб.: Профессия, 2007.
20. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии. М.: КолосС, 2003.
21. Malkin A.Ya. // Polymer Science A. 2009. V. 51. № 1. P. 80.
22. Piyin S.O., Kulichikhin V.G., Malkin A.Ya. // Polymer Science A. 2013. V. 55. № 8. P. 503.
23. Дой М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров. М.: Мир, 1998.
24. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
25. te Nijenhuis K. // Adv. Polym. Sci. 1997. V. 130. P. 1436.
26. Rogovina L.Z., Vasil'ev V.G., Braudo E.E. // Polymer Science C. 2008. V. 50. № 7. P. 85.
27. Rogovina L.Z., Vasil'ev V.G. // Polymer Science A. 2010. V. 52. № 11. P. 1171.
28. Mewis J. // J. Non-Newton Fluid. Mech. 1979. № 1. P. 6.
29. Barnes H.A. // J. Non-Newton Fluid. Mech. 1997. № 1. P. 70.
30. Shurshina A.S., Bazunova M.V., Chernova V.V. // Polymer Science A. 2020. V. 62. № 4. P. 422.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КИСЛОТЫ НА СВОЙСТВА РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ХИТОЗАНОМ И КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЕНОК НА ИХ ОСНОВЕ

© 2021 г. А. М. Бочек^{а,*}, Н. М. Забивалова^а, Е. Н. Попова^а,
М. Ф. Лебедева^а, В. К. Лаврентьев^а, В. Е. Юдин^а

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

*e-mail: abochek@mail.ru

Поступила в редакцию 06.07.2020 г.

После доработки 21.07.2020 г.

Принята к публикации 15.08.2020 г.

Изучены реологические свойства разбавленных и умеренно концентрированных растворов смесей метилцеллюлозы с хитозаном в водных растворах уксусной и янтарной кислот. Методами динамического механического, термогравиметрического и рентгеноструктурного анализа изучена структурная организация композиционных пленок, определены температуры релаксационных переходов и установлены области составов, в которых полимеры совместимы и образуют смешанные структурные образования.

DOI: 10.31857/S2308112021010028

Полисахариды являются перспективным классом полимеров вследствие возобновляемых источников сырья и способности к биодеструкции в природных условиях [1–3]. Из производных целлюлозы наиболее широко используют ее водорастворимые эфиры: метилцеллюлозу (МЦ), натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы, этилцеллюлозу, что связано с их пленкообразующими свойствами и способностью образовывать термообратимые гели. МЦ применяется в нефтедобыче, бумажной, текстильной и пищевой промышленности, при производстве лаков и красок, сухих строительных смесей, клеев и т.п. В большинстве случаев используют водные растворы перечисленных эфиров целлюлозы.

Другой не менее интересный природный полисахарид – хитозан, который хорошо растворим в водных растворах минеральных и органических кислот [4–6]. Растворителем для приготовления растворов хитозана обычно служат водные растворы органических кислот разной концентрации [7, 8], но наиболее часто пленки и волокна хитозана получают из растворов в уксусной кислоте. Пленки из чистого хитозана по своим прочностным характеристикам (прочность на разрыв, эластичность и т.п.) не всегда удовлетворяют требованиям, предъявляемым к покрытиям пищевых продуктов и упаковочным материалам, а также к изделиям медицинского назначения.

Расширения функциональных свойств эфиров целлюлозы можно достичь путем их химической модификации или совмещения с другими природными и синтетическими полимерами в общем растворителе. В зависимости от природы растворителя будут изменяться реологические свойства растворов смесей полимеров, физико-механические свойства получаемых композиционных пленок и волокон, а также совместимость полимеров в твердом состоянии.

Свойства водных растворов смесей ряда эфиров целлюлозы и других полисахаридов с хитозаном, а также структура полученных композиционных пленок уже изучались [9–11]. В работе [12] показано, что в зависимости от соотношения МЦ и хитозана в композиционных пленках изменяется способность пленок поглощать воду. В другом исследовании отмечено, что при варьировании соотношения МЦ и хитозана изменяются физико-механические свойства композиционных пленок [13]. В работе [14] методами РСА, ТГА и ИК-спектроскопии изучена совместимость МЦ и гидроксипропилцеллюлозы с хитозаном в композиционных пленках и заявлено, что указанные эфиры целлюлозы не совместимы с хитозаном, но сильно взаимодействуют с ним через межмолекулярные водородные связи. В работах [9–14] хитозан растворяли в водных растворах уксусной кислоты (с концентрацией 1–2 мас. %).

В работах [15, 16] изучена совместимость МЦ с поли-*N*-винилформамидом и поли-*N*-метил-*N*-винилацетамидом в композиционных пленках, полученных из растворов смесей полимеров в воде и ДМСО или ДМАА. Область составов, в которых полимеры совместимы в твердом состоянии, расширяется при переходе от пленок, приготовленных из водных растворов, к пленкам, сформованным из растворов в ДМСО или ДМАА. В отмеченных работах показано влияние природы растворителя как на реологические свойства смесей полисахаридов с другими полимерами, так и на совместимость полимеров в твердом состоянии.

Подбирая целенаправленно органическую кислоту в качестве растворителя хитозана можно изменять прочностные характеристики получаемых мембран [18]. В работе [19] изучена растворимость хитозана в водных растворах пятнадцати органических и минеральных кислот; в числе этих кислот была и янтарная кислота, природный стимулятор роста растений. Представляет интерес проведение сравнительных исследований реологических свойств растворов смесей МЦ с хитозаном, в которых в качестве растворителя хитозана используются водные растворы уксусной и янтарной кислот, а также установление области совместимости МЦ с хитозаном в композиционных пленках.

Цель настоящей работы – исследование влияния природы растворителя хитозана на реологические свойства растворов смесей МЦ с хитозаном, совместимость полимеров в композиционных пленках, сформованных из растворов, структурную организацию полисахаридов в пленках и их термостойкость.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись промышленный образец МЦ со степенью замещения 1.62 и молекулярной массой $M = 1.5 \times 10^5$, а также хитозан из панцирей крабов (фирма “Биопрогресс”, Щелково, Россия) со степенью дезацетилирования 0.89 и $M = 9.5 \times 10^4$. Растворителями хитозана служили водные растворы уксусной и янтарной кислот с концентрацией 3 мас. %.

Предварительно готовили 3%-ные растворы хитозана в указанных растворителях и 3%-ный раствор МЦ в воде, фильтровали их под давлением через несколько слоев ткани (бязи), после чего смешивали при механическом перемешивании в требуемых пропорциях. Из исходных концентрированных растворов полисахаридов также получали разбавленные (0.1 мас. %) растворы для вискозиметрических исследований. Вязкость разбавленных растворов смесей полимеров определяли с помощью капиллярного вискозиметра.

Реологические свойства концентрированных растворов исследовали на ротационном вискозиметре “Реотест 2.1” с рабочим узлом цилиндр–цилиндр в диапазоне напряжений сдвига 3–600 Па при температуре 20–40°C.

Пленки из водных растворов смесей полимеров получали при 20°C путем нанесения растворов через лабораторную фильеру с регулируемым зазором на стеклянные пластины. Испарение растворителя при комнатной температуре происходило в течение двух суток.

Температуру релаксационных переходов определяли методом динамического механического анализа (ДМА) на установке DMA 242C фирмы “Netzsch” в диапазоне температур 25–300°C при частоте 1 Гц и скорости нагревания 5 град/мин. Термостойкость пленок исследовали методом ТГА на установке TG 209 F1 фирмы “Netzsch” в температурном интервале 30–600°C при скорости нагревания 10 град/мин в инертной среде (аргон). Образцы помещали в открытый керамический тигель (Al_2O_3). Масса образцов 2–3 мг.

Структурную организацию композиционных пленок исследовали рентгеновским методом на установке “Дрон-2.0”. Использовали излучение CuK_{α} , монохроматизацию осуществляли Ni-фильтром. Образцы готовили в виде пакета пленок; толщина пакета составляла 1–2 мм. Съемку проводили в режиме “на просвет”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе получения волокон и пленок важную роль играет стабильность растворов во времени. Поскольку хитозан растворяли в водных растворах уксусной и янтарной кислот, следует ожидать деструкции макромолекул полисахарида и изменения свойств его растворов. Чтобы изучить деструкцию макромолекул хитозана в растворах уксусной и янтарной кислот, растворы хитозана в указанных растворах кислот были выдержаны при комнатной температуре (20°C) в течение 7 суток, после чего полимер был осажден из растворов, отмыт, высушен и охарактеризован по молекулярной массе. Молекулярную массу определяли вискозиметрическим методом согласно работе [20].

Из табл. 1 следует, что деструкция макромолекул хитозана протекает в процессе его растворения и выдерживания растворов при комнатной температуре, причем в более сильной кислоте, т.е. в уксусной, она больше. Чтобы исключить влияние деструкции, при проведении сравнительных исследований свойств растворов все образцы готовили в одинаковых условиях (по времени приготовления и температуре хранения).

Для характеристики взаимного влияния макромолекул МЦ и хитозана в растворах изучено

изменение приведенной вязкости $\eta_{\text{прив}}$ 0.1%-ных водных растворов смесей полимеров, полученных при смешении водного раствора МЦ с растворами хитозана в уксусной и янтарной кислотах (рис. 1). Изменение вязкости разбавленных растворов смесей полимеров позволяет судить о возможном взаимодействии макромолекул разного типа в растворе [16, 17, 21]. Для сравнения были рассчитаны аддитивные величины приведенной вязкости:

$$\eta_{\text{прив расчет}} = \eta_{\text{прив 1}} (C_1/C) + \eta_{\text{прив 2}} (C_2/C), \quad (1)$$

где $\eta_{\text{прив 1}}$ и $\eta_{\text{прив 2}}$ – приведенная вязкость разбавленных растворов МЦ и хитозана, C_1/C и C_2/C – массовые доли полимеров в растворах смесей.

Вязкость разбавленных растворов хитозана в водных растворах уксусной и янтарной кислот существенно больше вязкости водного раствора МЦ вследствие полиэлектролитного набухания макромолекул хитозана. Отметим, что вязкость хитозана в уксусной кислоте больше вязкости хитозана в янтарной кислоте. Это свидетельствует о том, что водный раствор уксусной кислоты является более хорошим в термодинамическом смысле растворителем для данного полиэлектролита. Действительно, для уксусной кислоты константа диссоциации составляет 1.74×10^{-5} , тогда как для двухосновной янтарной кислоты она равна 1.6×10^{-5} и 2.3×10^{-6} соответственно. Следовательно, концентрация протонов в водном растворе уксусной кислоты больше.

Таблица 1. Молекулярная масса хитозана после его растворения в 3%-ных водных растворах уксусной и янтарной кислот, а также после выдерживания растворов при 20°C в течение 7 суток

Время выдерживания, сутки	$M \times 10^{-3}$	
	уксусная кислота	янтарная кислота
0	82	91
7	71	75

Примечание. ММ исходного хитозана равна 95×10^3 .

В разбавленных растворах смесей МЦ–хитозан в уксусной и янтарной кислотах наблюдается положительное отклонение приведенной вязкости $\eta_{\text{прив}}$ от расчетной аддитивной величины. Такое отклонение может указывать на образование из макромолекул разных полимеров смешанных структур, имеющих больший гидродинамический объем по сравнению с гидродинамическими объемами макромолекул МЦ и хитозана.

С целью характеристики межмолекулярных взаимодействий в концентрированных растворах были изучены реологические свойства растворов смесей полимеров (рис. 2). Кривые течения МЦ представляют собой неполные кривые течения неньютоновских жидкостей. Ветвь структурной вязкости в растворе МЦ проявляется при $\lg t > 2.7$. При температуре выше 35–37°C происходит об-

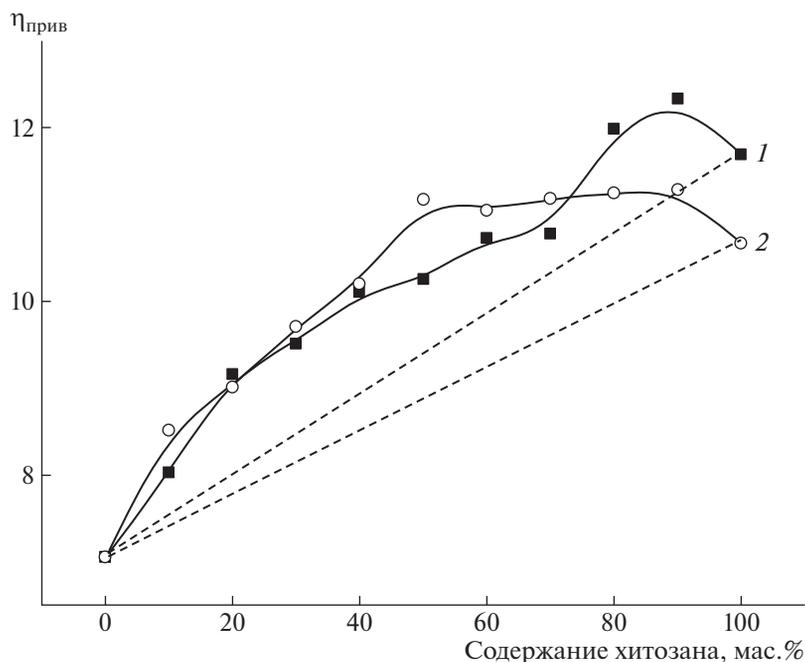


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости $\eta_{\text{прив}}$ 0.1%-ных водных растворов смесей МЦ–хитозан в уксусной (1) и в янтарной (2) кислотах от состава смесей при 20°C. Штриховые линии – расчетные аддитивные значения.

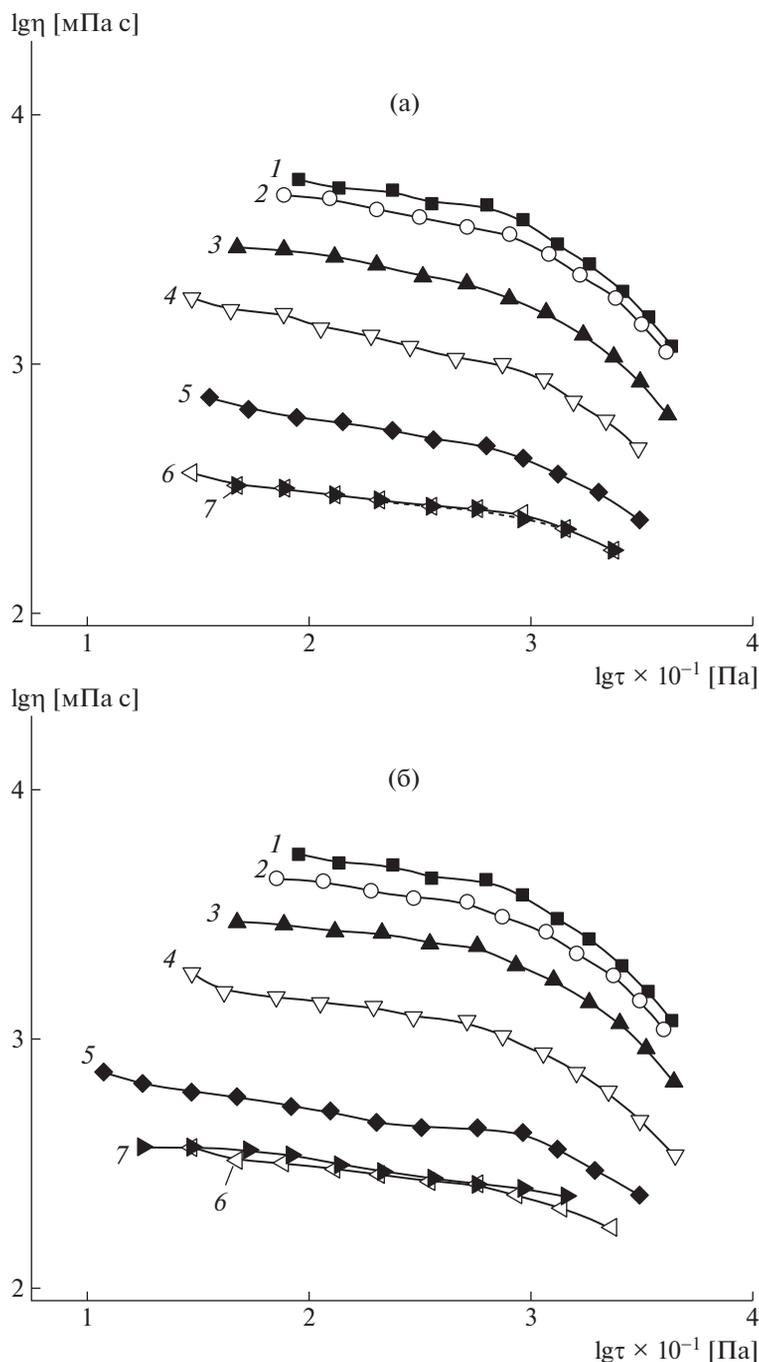


Рис. 2. Кривые течения 3%-ных растворов МЦ (1), смесей МЦ–хитозан (2–6) и хитозана (7) в уксусной (а) и янтарной (б) кислотах при 20°С. Здесь и на рис. 5, 8–11 содержание хитозана 10 (2), 25 (3), 50 (4), 75 (5) и 90% (6).

разование физического термообратимого геля [16]. В растворах хитозана ветвь структурной вязкости проявляется в меньшей степени, и гелеобразование не наблюдается. Видно, что кривые течения по форме подобны. Существует тенденция к снижению вязкости растворов смесей по мере увеличения доли хитозана.

На рис. 3 представлены зависимости вязкости концентрированных растворов смесей растворов

от состава. Значения аддитивной вязкости рассчитаны по формуле

$$\lg \eta_{\text{расчет}} = \sum W_i \lg \eta_i, \quad (2)$$

где W_i – массовая доля компонента в растворе, $\lg \eta_i$ – логарифм вязкости раствора i -го полимера.

При содержании хитозана в смесях до 60% существует незначительное положительное отклонение вязкости от расчетных величин. При боль-

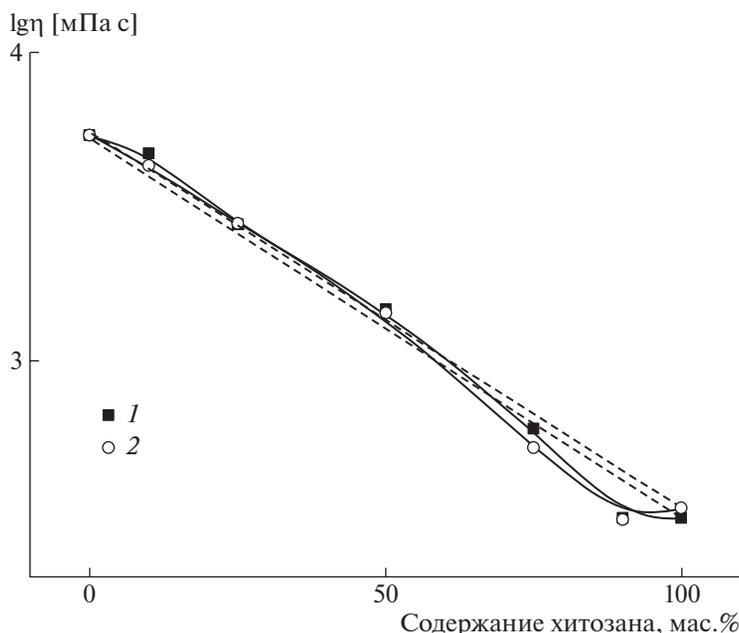


Рис. 3. Зависимость вязкости (при $lgt = 2.0$) 3%-ных растворов смесей МЦ–хитозан в уксусной (1) и в янтарной (2) кислотах от состава смесей при 20°C. Штриховые линии – расчетные аддитивные значения.

шем содержании хитозана отклонение вязкости от аддитивных значений становится отрицательным. При введении небольшого количества хитозана в раствор МЦ вязкость существенно не изменяется. И наоборот, введение в растворы хитозана небольших (до 20%) количеств МЦ приводит к значительному разрушению сетки макромолекулярных зацеплений и системы межмолекулярных водородных связей, характерных для растворов хитозана в уксусной и янтарной кислотах.

На вязкость концентрированных растворов смесей полимеров влияют многие факторы. В смешанных растворах полимеров могут образовываться новые системы водородных связей, отличающиеся от тех, которые формируются в растворах МЦ и хитозана. Следует отметить, что добавление к раствору МЦ другого полимера может вызвать изменение термодинамического качества растворителя (воды) по отношению к МЦ. В нашем случае добавляется раствор кислоты, что ухудшает растворимость МЦ в воде. Подобная закономерность будет наблюдаться и при добавлении раствора МЦ к раствору хитозана (уменьшение концентрации протонов за счет разбавления раствора кислоты). Можно полагать, что переход от положительных отклонений вязкости от расчетных величин к отрицательным отражает перестройку структуры растворов смесей, вызванную как изменением термодинамического качества растворителя по отношению к двум полимерам, так и изменением характера взаимодействий в растворах МЦ с хитозаном.

Для установления области составов, в которых МЦ совместима с хитозаном в твердом состоянии (в композиционных пленках), а также для изучения влияния природы кислоты на совместимость полимеров, был использован метод ДМА. На рис. 4а представлены температурные зависимости модуля упругости E' , модуля потерь E'' и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ для пленки МЦ. Температуры переходов определяли двумя способами – по изменению модуля потерь E'' и по изменению тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$. Полученные результаты сведены в табл. 2.

Температура стеклования T_g для МЦ составляет 198°C (по изменению E'') и 201°C (по изменению $\text{tg}\delta$). Эти значения хорошо совпадают с результатами, полученными ранее [15, 16, 22]. Температура плавления МЦ находится в области 270–305°C [23], а интенсивное термическое разложение полимера протекает при температурах выше 300°C [24].

В работах [10, 25, 26] показано, что T_g хитозана находится в интервале температур 140–160°C. Эксперименты при температуре выше 200°C в указанных работах не проводились. При исследовании методом ДСК смесей хитозана с поливинилпирролидоном было показано, что T_g хитозана равна 208°C [27]. Другие авторы на основании данных ДСК и ДМА утверждают, что $T_g \approx 220^\circ\text{C}$ [28] и даже больше (как у целлюлозы и хитина) температуры разложения полисахарида [29, 30]. В зависимости от того, в какой форме исследовались пленки хитозана (в солевой или основной),

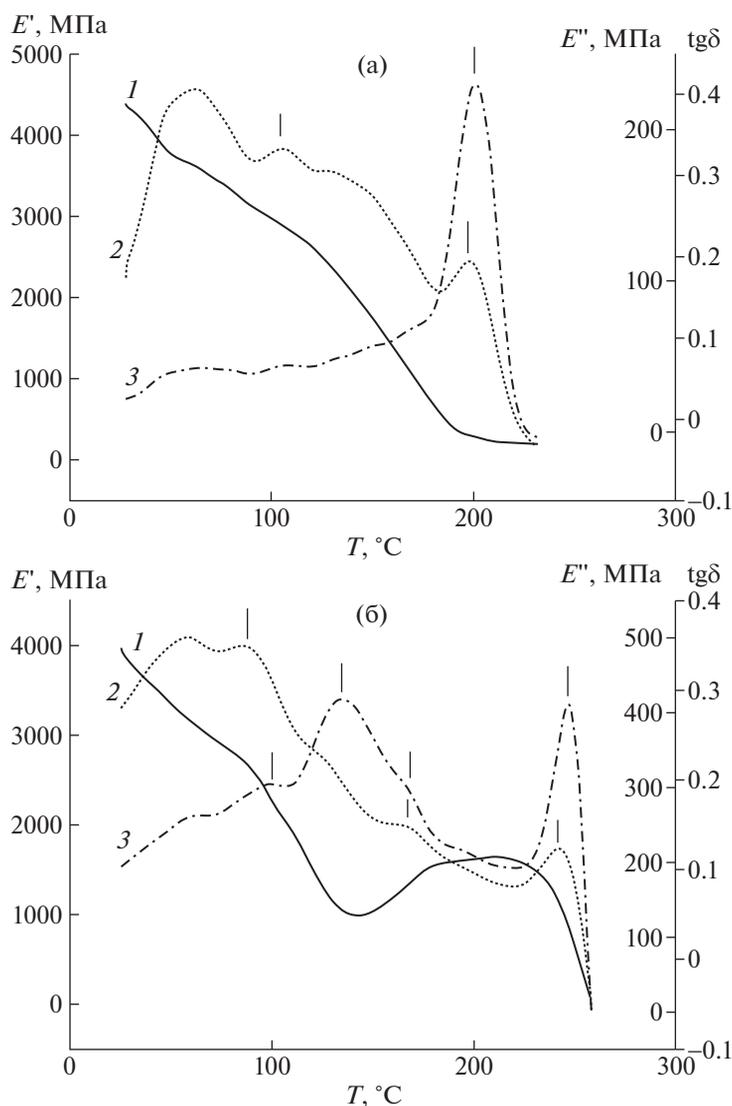


Рис. 4. Температурные зависимости модуля упругости E' (1), модуля потерь E'' (2) и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ (3) для пленки МЦ (а), полученной из водного 3%-ного раствора, и пленки хитозана (б), приготовленной из 3%-ного водного раствора уксусной кислоты. Здесь и на рис. 5, 7–10 вертикальными штрихами указаны значения температуры переходов.

степени дезацетилирования, а также от содержания связанной воды в пленках, температура стеклования хитозана может сильно изменяться. Для пленки хитозана, полученной из раствора в уксусной кислоте, температура стеклования составила 242 и 247 $^{\circ}\text{C}$ (по E'' и $\text{tg}\delta$ соответственно) (рис. 4б, табл. 2). Такие высокие значения T_g обусловлены системой внутри- и межмолекулярных водородных связей, существующей в матрице полисахарида. Подобный эффект характерен и для целлюлозы, и хитина. Установленная в настоящей работе температура стеклования хитозана лежит вблизи температуры начала его разложения, но существенно ниже температуры интенсивного разложения. Температура начала разложения хи-

тозана находится при 250–260 $^{\circ}\text{C}$, а температура максимальной скорости разложения выше (296–300 $^{\circ}\text{C}$) [31, 32]. Подробный перечень значений T_g хитозана приведен в работе [33].

Для хитозана наблюдается также температурный переход в области 100–150 $^{\circ}\text{C}$. По мнению ряда авторов он обусловлен испарением остаточной воды [34]. Молекулы воды могут быть прочно связанными в матрице хитозана через водородные связи с гидроксильными, амидными и аминокетонными группами полисахарида. Другие авторы считают, что температурный переход в указанной области связан с подвижностью объемной ацетамидной группы [35] и локальной подвижностью молекул в псевдостабильном состоянии [27].

Таблица 2. Температура переходов в композитных пленках МЦ–хитозан, определенная методом ДМА

Содержание хитозана, мас. %	Температура перехода, °С		Максимальная температура в эксперименте
	по E''	по $\text{tg } \delta$	
Пленки из растворов в уксусной кислоте			
0*	198	201	235
10	152, 199	203	227
25	157, 187	168, 198	227
50	100, 189, 261	139, 193, 267	294
75	144, 216	151, 216	248
90	134, 243	138, 251	249
100	86, 163, 242	101, 135, 165, 247	275
Пленки из растворов в янтарной кислоте			
0*	198	201	235
10	124, 187	126, 190	223
25	148, 196	154, 202	229
50	93, 189	92, 124, 187	228
75	54, 96	78, 106	129
90	48, 97	93	119
100**	94	95	133
100***	188, 231	155, 258	269

* Пленка МЦ, полученная из водного раствора.

** Пленка хитозана, полученная из 3%-ного и *** 2%-ного раствора янтарной кислоты.

Кроме того, при температурах больше 120°C в пленках хитозана в солевой форме могут протекать реакции амидирования (с уменьшением количества аминогрупп), отщепления ацетатного противоиона и сшивки цепей полисахарида (протекающей через промежуточную стадию образования основания Шиффа) [36], вследствие чего пленки хитозана теряют растворимость в воде. О сшивании цепей хитозана свидетельствует увеличение модуля упругости при температурах больше 150°C (рис. 4б, кривая 1).

Анализ данных, представленных в табл. 2 и на рис. 5, показывает, что в композиционных пленках, полученных из растворов в уксусной кислоте с содержанием хитозана до 25%, отсутствует связанный со стеклованием хитозана переход в области температур выше 210°C. При этом уже при содержании хитозана 10% наблюдается характерный для хитозана температурный переход при 155°C (по E'') и 168°C (по $\text{tg} \delta$), указывающий на присутствие хитозана в композите. Также не происходит и возрастания значений T_g для МЦ (изменение в сторону более высокой T_g хитозана). Можно полагать, что в приведенной области составов (с содержанием хитозана до 25%) существует частичная совместимость МЦ с хитозаном. В пленках с содержанием хитозана 50% определяются температуры стеклования МЦ (189 и 193°C)

и хитозана (261 и 267°C) по E'' и $\text{tg} \delta$ соответственно. Следует отметить, что и в случае добавки до 25% МЦ в матрицу хитозана не наблюдается стеклования МЦ. Таким образом, в композиционных пленках МЦ–хитозан, полученных из растворов с уксусной кислотой, существует две области, в которых полимеры совместимы: область с содержанием до хитозана 25% и область с содержанием МЦ до 25%.

Для анализа результатов ДМА пленок хитозана и композитов МЦ–хитозан, полученных из растворов в янтарной кислоте, необходимо кратко охарактеризовать саму янтарную кислоту и отличия в механизмах формирования пленок хитозана из его растворов в уксусной и янтарной кислотах. Янтарная кислота представляет собой кристаллическое вещество с температурой плавления при 183–189°C. При температуре 235°C янтарная кислота начинает разлагаться с выделением воды и образованием янтарного ангидрида [37]. На рис. 6 представлены кривые ДСК и ТГА для янтарной кислоты. Максимум на кривой ДСК наблюдается при 193.5°C. Температура максимальной скорости разложения янтарной кислоты составляет 232°C, что хорошо соответствует литературным данным.

В процессе формирования пленки хитозана из водного раствора уксусной кислоты происходит

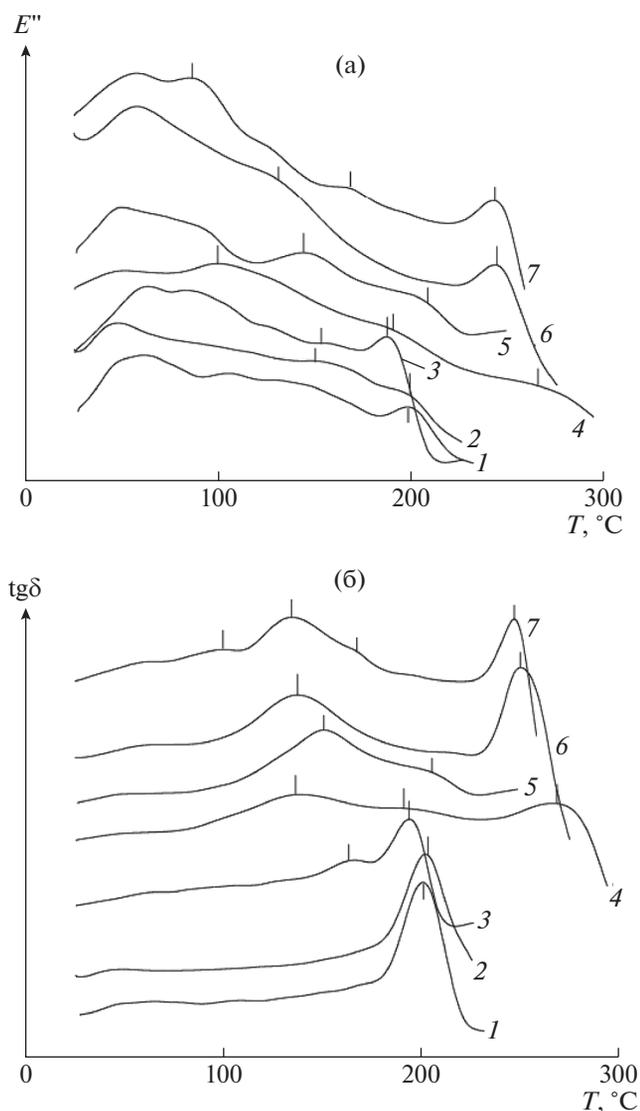


Рис. 5. Температурные зависимости модуля потерь E'' (а) и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ (б) для пленок МЦ (1), смесей МЦ–хитозан (2–6) и хитозана (7), полученных из растворов в уксусной кислоте.

испарение молекул воды и несвязанной уксусной кислоты. В пленке остаются только отрицательно заряженные ацетатные ионы, которые находятся рядом с положительно заряженными (протонированными) аминогруппами полисахарида: $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$.

При получении пленок хитозана из водного раствора янтарной кислоты испаряется только вода. В пленке остаются противоионы янтарной кислоты, находящиеся у протонированных аминогрупп, а также свободная (не прореагировавшая с аминогруппами полимера) янтарная кислота, которая может находиться в пленке в виде микрокристаллов. В связи с этим при температуре 183°C и выше кристаллы янтарной кислоты бу-

дут плавиться, что приведет к разрушению пленки. Температура плавления кристаллогидратов янтарной кислоты будет еще ниже. Сказанное подтверждает рис. 7 и данные табл. 2. В пленке хитозана, полученной из 3%-ного водного раствора янтарной кислоты, присутствуют микрокристаллы (точнее, кристаллогидраты) янтарной кислоты, которые начинают плавиться при температуре около 100°C , вследствие чего при 133°C пленка разрушается и высокотемпературный участок (от 100 до 250°C) не доступен для изучения. В пленке хитозана, сформованной из 2%-ного водного раствора янтарной кислоты, наблюдаются температурные переходы, близкие к переходам, существующим в пленке хитозана, полученной из раствора в уксусной кислоте (рис. 7б). Из табл. 2 видно, что при содержании хитозана в композиционных пленках больше 50% в ходе ДМА не удается достичь температуры выше $120\text{--}130^\circ\text{C}$.

Анализ данных, представленных на рис. 8 и в табл. 2, показывает, что при содержании хитозана до 50% существует только один температурный переход в области $180\text{--}203^\circ\text{C}$. Полагаем, что он относится к стеклованию МЦ. Отсутствие стеклования для хитозана можно объяснить рядом причин. С одной стороны, отсутствие стеклования для хитозана указывает на совместимость МЦ с хитозаном. Но T_g для МЦ не возрастает (хотя T_g у хитозана выше). С другой стороны, наличие кристаллосольватов янтарной кислоты в матрице пленки не позволяет изучить область более высоких температур. В момент их плавления пленка начинает разрушаться. Следовательно, можно предположить, что в пленках с содержанием хитозана до 50% полимеры совместимы. При большем содержании хитозана данные ДМА не позволяют делать какие-либо выводы.

В процессе эксплуатации композиционных пленок и волокон важную роль имеет термостабильность и термостойкость материала, которые часто ограничивают температурные условия использования изделий. На рис. 9 и 10 представлены кривые ТГА и их производные для композиционных пленок, полученных при смешении раствора МЦ с растворами хитозана в уксусной и янтарной кислотах, а в табл. 3 – результаты их анализа. Для удобства восприятия кривые на рис. 9б и 10б смещены относительно друг друга по оси ординат. Остаточная масса (m_0 , коксовый остаток) существенно больше у хитозана, полученного из растворов в уксусной (33.7%) и янтарной (25.9%) кислотах, по сравнению с МЦ (6.6%). Отметим, что m_0 для пленки хитозана, приготовленной из раствора в янтарной кислоте, заметно меньше по сравнению с m_0 для пленки, сформованной из раствора уксусной кислоты (разница в $\approx 7\%$). Это может быть связано с тем, что в пленке хитозана, полученной из раствора в янтарной

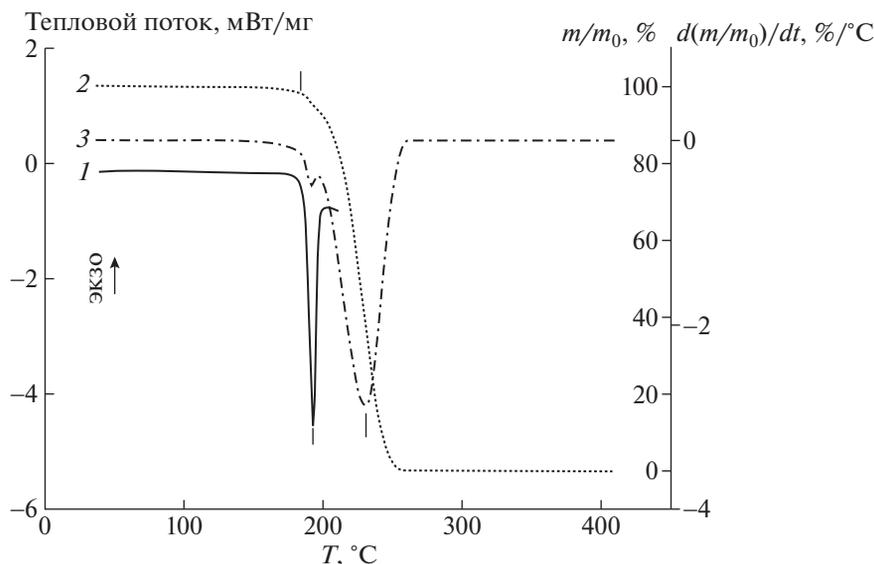


Рис. 6. Кривые ДСК (1), ТГА (2) и дифференциальная кривая ТГА (3) янтарной кислоты.

кислоте, находятся кристаллы свободной янтарной кислоты и ее кристаллогидраты, которые разлагаются и вносят свой вклад в потерю массы. По мере повышения в пленках доли хитозана наблюдается рост m_0 . За характеристику термостойкости полимера принимали температуру $T_{\text{макс}}$, при которой реализуется максимальная скорость разложения. Поскольку на дифференциальных кривых ТГА композиционных пленок присутствуют два экстремума, относящиеся к хитозану и МЦ, в табл. 3 представлены две величины — $T_{\text{макс 1}}$ и $T_{\text{макс 2}}$ соответственно.

Величина $T_{\text{макс 1}}$ для пленки хитозана, полученной из раствора в уксусной кислоте, составляет 282°C и находится в хорошем соответствии с данными других авторов [11, 31]. Минимум при 155°C относится к процессам разложения ацетамидной группы и реакции амидирования, а минимум при 244°C свидетельствует о начале термического разложения полисахарида (рис. 9б, кривая 7).

Для МЦ температура начала разложения составляет 312°C, а $T_{\text{макс 2}} = 361^\circ\text{C}$, что хорошо согласуется с литературными данными [14]. По мере увеличения доли хитозана величина $T_{\text{макс 2}}$, относящаяся к МЦ, изменяется мало. В то же время введение до 25% МЦ в матрицу хитозана (рис. 9, кривые 5–7) приводит к смещению $T_{\text{макс 1}}$ в сторону более высоких температур (от 282 до 294°C). Такое смещение температуры скорости максимального разложения хитозана может указывать на частичную совместимость полимеров.

Для композиционных пленок, полученных при смешении раствора МЦ с раствором хитозана в янтарной кислоте, характерна другая картина.

Для пленок хитозана и композиционных пленок с содержанием до МЦ 50% на кривых ТГА имеется минимум при 183°C (рис. 10б, кривые 4–7; табл. 3) относящийся к плавлению и разложению микрокристаллов свободной янтарной кислоты. Во всем изученном интервале составов вместо двух температур максимального разложения на-

Таблица 3. Характеристики композитных пленок МЦ–хитозан по данным ТГА

Содержание хитозана, мас. %	m_0 , %	$T_{\text{макс 1}}$, °C	$T_{\text{макс 2}}$, °C
Хитозан в уксусной кислоте			
0	6.6	—	361
10	9.6	—	364
25	13.7	282	363
50	18.8	289	365
75	25.4	293	364
90	27.5	294	364
100	33.7	282	—
Хитозан в янтарной кислоте			
0	6.6	—	361
10	7.6	—	364
25	13.2	—	354
50	19.3	183	343
75	24.4	183	305
90	26.9	183	294
100	25.9	183	296

Примечание. m_0 — остаточная масса по отношению к исходной массе пленки при 600°C.

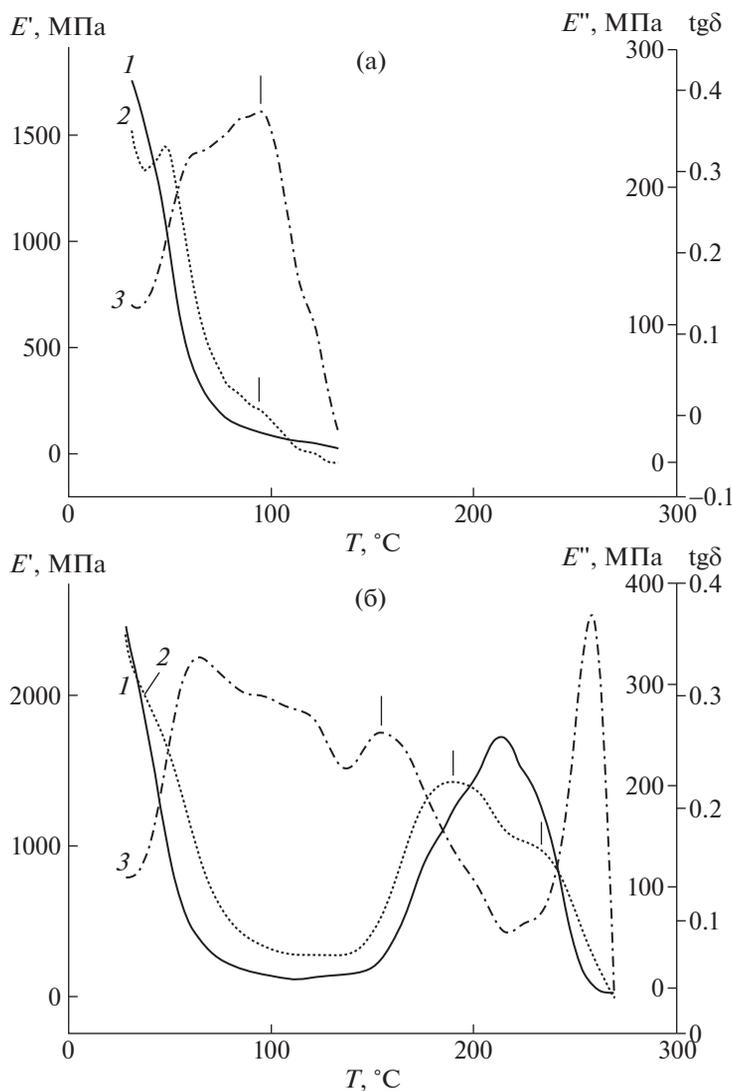


Рис. 7. Температурные зависимости модуля упругости E' (1), модуля потерь E'' (2) и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ (3) для пленки хитозана, полученной из 3% (а) и 2%-ного (б) водного раствора янтарной кислоты.

блюдается только одна. По мере увеличения в пленках доли хитозана $T_{\text{макс } 2}$, относящаяся к МЦ, постепенно смещается от 361°C в сторону более низких температур, вплоть до $T_{\text{макс } 1} = 296^\circ\text{C}$, соответствующей хитозану. Общая температура максимальной скорости разложения свидетельствует о том, что полимеры при нагревании и разложении ведут себя как одно целое. Это указывает на совместимость МЦ с хитозаном во всем интервале составов. Однако необходимо иметь в виду, что такое поведение двух полимеров может быть обусловлено не только их совместимостью, но и их сшивкой молекулами янтарной кислоты при температурах выше температур плавления и разложения кислоты.

С помощью рентгеноструктурного анализа была изучена структурная организация компози-

ционных пленок (рис. 11). Рефлексы при углах $2\theta = 8.0^\circ$ и 21.5° на дифрактограмме МЦ относятся к плоскостям [110] и [020] (рис. 11, кривая 1) и свидетельствуют о том, что гелеобразование в водных растворах МЦ сопровождается выделением в новую фазу и локальной кристаллизацией (упорядочением) участков цепей МЦ, содержащих преимущественно тризамещенные звенья, что согласуется с данными других работ [15, 16, 38]. Для пленки хитозана, полученной из раствора в уксусной кислоте, наблюдаются рефлексы при углах $2\theta = 8.3^\circ$, 11.6° , 18.1° и 22.9° , указывающие на присутствие высокоупорядоченных областей (кристаллических доменов) (рис. 11а, кривая 9). Подобная картина отмечалась и другими авторами [14]. При введении в матрицу МЦ до 25% хитозана рефлексы хитозана не появляются, что свидетельствует о присутствии кристаллитов

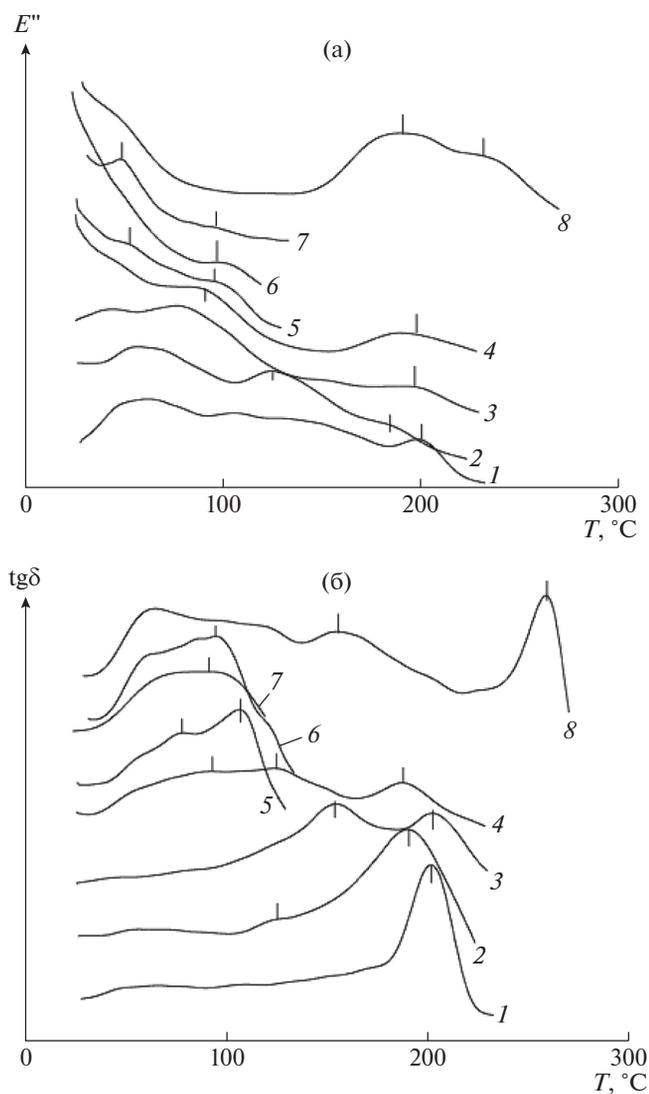


Рис. 8. Температурные зависимости модуля потерь E'' (а) и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ (б) для пленок МЦ (1), смесей МЦ–хитозан (2–6) и хитозана (7, 8), полученных из растворов в янтарной кислоте; 7, 8 – пленка хитозана получена из 3% (7), 2%-ного (8) раствора янтарной кислоты.

МЦ, аморфной структуры хитозана, а также об образовании смешанных аморфных структур, состоящих из макромолекул двух полимеров (рис. 11а, кривые 1–3). По данным ДМА, полимеры в этой области совместимы. При содержании хитозана 50% и более наблюдаются рефлексы хитозана и практически отсутствуют рефлексы МЦ. Отметим, что введение до 25% хитозана в матрицу МЦ приводит к замедлению процесса кристаллизации эфира целлюлозы (уменьшается интенсивность рефлексов МЦ). Аналогичная картина, т.е. снижение интенсивности, имеет место при введении до 50% МЦ в матрицу хитозана (рис. 11а, кривые 4–7). Таким образом, данные рентгенострук-

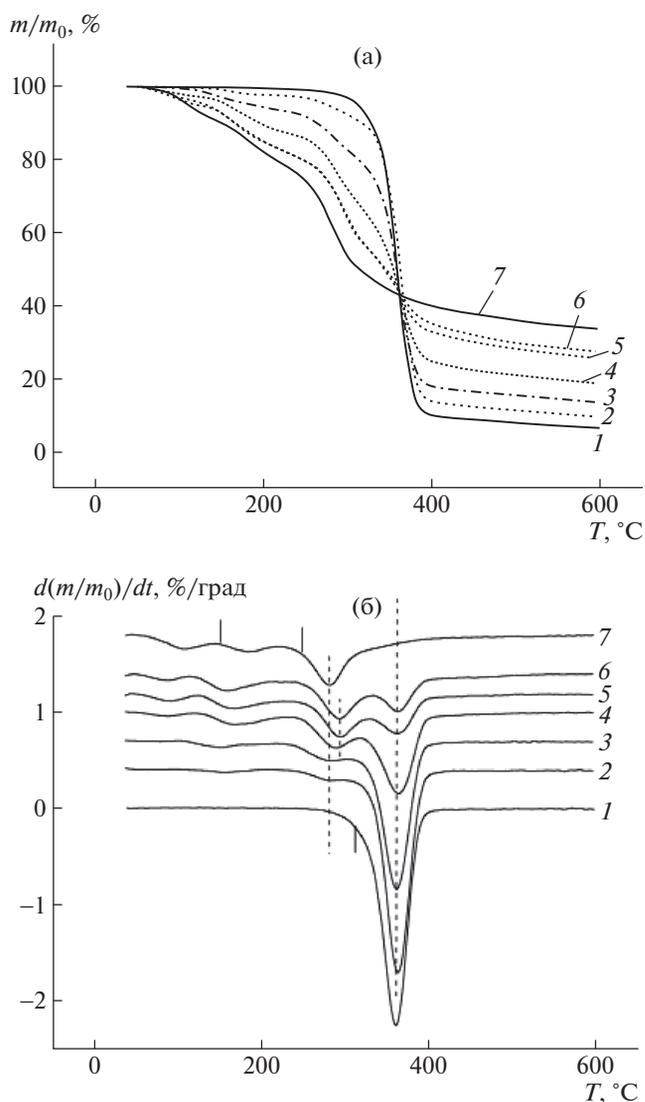


Рис. 9. Кривые ТГА (а) и их производные (б) для пленок МЦ (1), смесей МЦ–хитозан (2–6) и хитозана (7), полученных из растворов в уксусной кислоте.

турного анализа хорошо согласуются с результатами ДМА. В области составов, в которых МЦ совместима с хитозаном наряду с кристаллитами преобладающего по составу полисахарида существуют смешанные аморфные структурные образования, состоящие из макромолекул обоих полимеров. Новые смешанные высокоупорядоченные структуры не появляются.

Для анализа структурной организации композиционных пленок, полученных при смешении раствора МЦ с раствором хитозана в янтарной кислоте, необходимо предварительно рассмотреть рентгенодифрактограмму самой янтарной кислоты (рис. 12). Поскольку янтарная кислота представляет собой кристаллическое низкомоле-

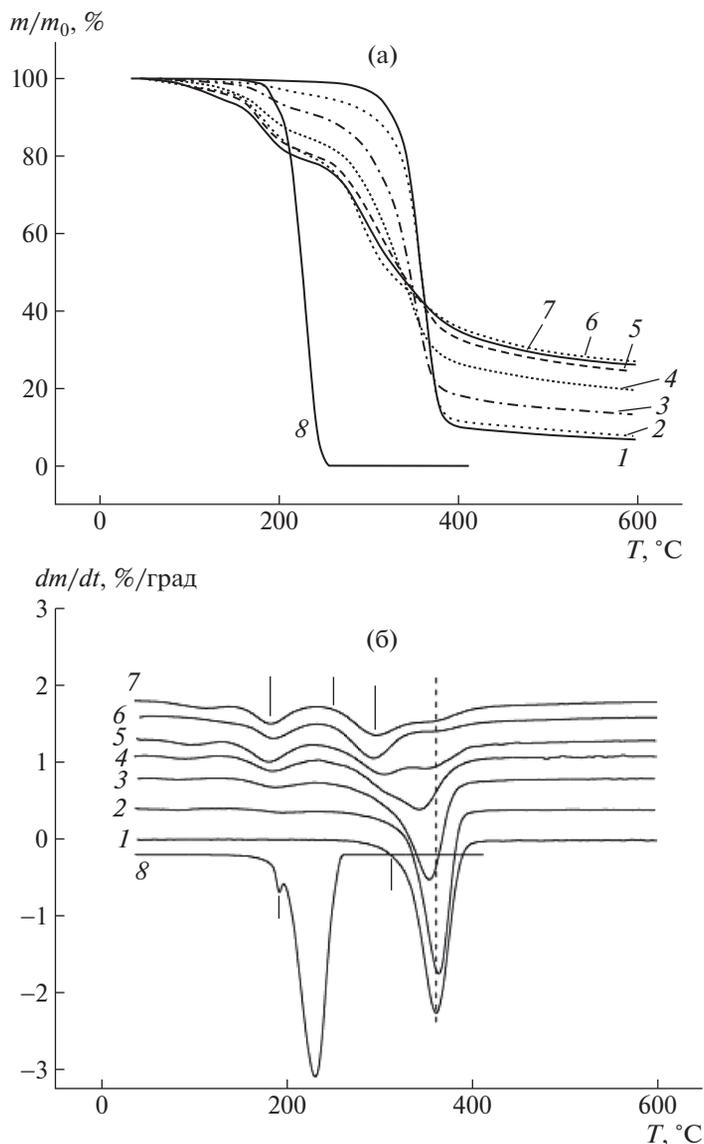


Рис. 10. Кривые ТГА (а) и их производные (б) для пленок МЦ (1), смесей МЦ–хитозан (2–6) и хитозана (7), полученных из растворов в янтарной кислоте, а также янтарной кислоты (8).

кулярное вещество, на ее рентгенодифрактограмме наблюдаются характерные сильные рефлексы при углах $2\theta = 19.5\text{--}20.5^\circ$; 23.6° ; четыре сильных рефлекса в области $24.5\text{--}26.7^\circ$; 31.5° ; 36.4° и 38.4° .

Анализ рентгенодифрактограммы пленки хитозана, полученной из раствора в 3%-ной янтарной кислоте, показывает, что полисахарид находится в аморфной форме, о чем свидетельствует отсутствие рефлексов при углах $2\theta = 8.3^\circ$, 11.6° , 18.1° и 22.9° (ср. кривые 7 на рис. 11а и 11б). Эти данные подтверждаются результатами других авторов [39]. Присутствует только слабый рефлекс (в виде плеча) при угле $2\theta 18.4^\circ$. Также наблюдаются рефлексы ЯК при углах $2\theta 20.4^\circ$; 22.1° ; 26.2° ; 31.6° и 38.4° (рис. 11б, кривая 7), указывающие на присутствие в пленке хитозана кристаллов янтар-

ной кислоты, т.е. на то, что пленка имеет гетерофазную структуру. При введении в матрицу МЦ до 25% хитозана интенсивность характерных для МЦ рефлексов (особенно рефлекса 110, см. рис. 11б, кривые 1–3) понижается. Такая закономерность свидетельствует о формировании аморфной структуры МЦ и хитозана, а также о частичной совместимости полимеров в приведенном интервале составов. При содержании хитозана 50% и более на дифрактограммах всех композиционных пленок имеются рефлексы янтарной кислоты при углах $2\theta 22.1^\circ$; 26.2° ; и 38.4° , указывающие на присутствие кристаллов свободной янтарной кислоты. По этой причине при исследовании пленок методом ДМА не удалось изучить температурные переходы при температурах выше

120°C в композитных пленках. Происходит плавление кристаллогидратов янтарной кислоты, вследствие чего пленки начинают разрушаться (см. табл. 3).

Итак, при смешении раствора МЦ с раствором хитозана в янтарной кислоте образуются композиционные пленки, в которых при содержании хитозана до 25% наряду с кристаллитами МЦ образуются смешанные аморфные структуры, состоящие из макромолекул обоих полимеров. При содержании хитозана больше 50% в полимерной матрице присутствуют кристаллы и кристаллогидраты янтарной кислоты, не связанной с макромолекулами хитозана.

Таким образом, в результате сравнительного изучения реологических свойств растворов смесей МЦ с хитозаном, растворенным в водных растворах уксусной и янтарной кислот, установлено, что в разбавленных (0.1%-ных) растворах смесей метилцеллюлозы с хитозаном в уксусной и янтарной кислотах наблюдаются положительные отклонения вязкости от аддитивных расчетных значений, которые могут быть обусловлены взаимодействием макромолекул обоих полисахаридов с образованием смешанных структур с гидродинамическим объемом, большим, чем объем индивидуальных макромолекул эфира целлюлозы и хитозана. В концентрированных (3%-ных) растворах смесей имеют место незначительные положительные и отрицательные отклонения вязкости от расчетных аддитивных величин. Показано, что в процессе растворения хитозана в растворах уксусной и янтарной кислот, а также при выдерживании растворов, протекает деструкция полисахарида, причем в большей степени в уксусной кислоте, которая является более сильной кислотой по сравнению с янтарной.

В результате исследования композиционных пленок МЦ–хитозан методом ДМА установлено влияние природы кислоты, используемой для растворения хитозана (уксусная или янтарная кислота), на совместимость полимеров в твердом состоянии. В композиционных пленках, сформированных из растворов хитозана в уксусной кислоте, существует две области, в которых полимеры совместимы: область с содержанием хитозана до 25 мас. % и область с содержанием МЦ до 25%. В пленках, сформированных из растворов с ЯК, полимеры совместимы при содержании хитозана до 50%.

Данные рентгеноструктурного анализа хорошо согласуются с результатами ДМА. В композиционных пленках, сформированных из растворов с уксусной кислотой, введение одного полимера в матрицу другого приводит к замедлению процесса кристаллизации преобладающего по массе полимера. В пленке хитозана, сформированной из раствора в янтарной кислоте, полимер находится

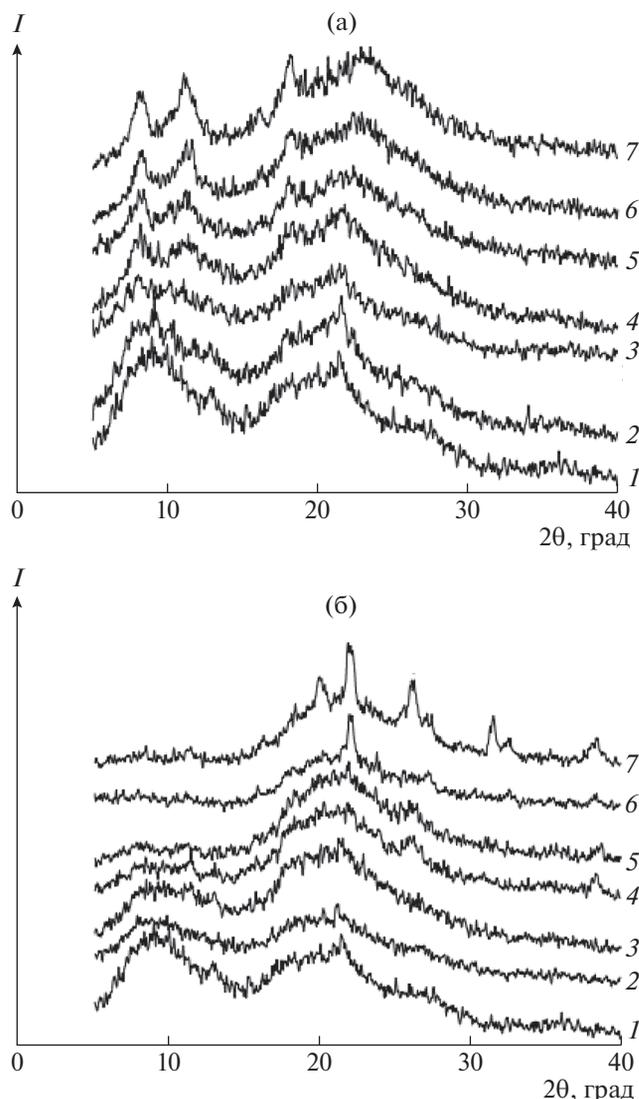


Рис. 11. Рентгенодифрактограммы пленок МЦ (1), смесей МЦ–хитозан (2–6) и хитозана (7), полученных из растворов в уксусной (а) и янтарной (б) кислотах.

в аморфной форме и в ней присутствуют кристаллы свободной (несвязанной) янтарной кислоты. В области составов, в которых МЦ совместима с хитозаном, наряду с кристаллитами преобладающего по составу полисахарида, образуются смешанные аморфные структуры, состоящие из макромолекул обоих полимеров. Новых смешанных высокоупорядоченных структур не наблюдается.

Изучена термостойкость композиционных пленок методом ТГА. Коксовый остаток у хитозана при 600°C (25.9–33.7%) значительно больше, чем у МЦ (6.6%). Пленка хитозана, полученная из раствора в янтарной кислоте, имеет меньшую остаточную массу (25.9%) вследствие наличия в ней кристаллов свободной янтарной кислоты,

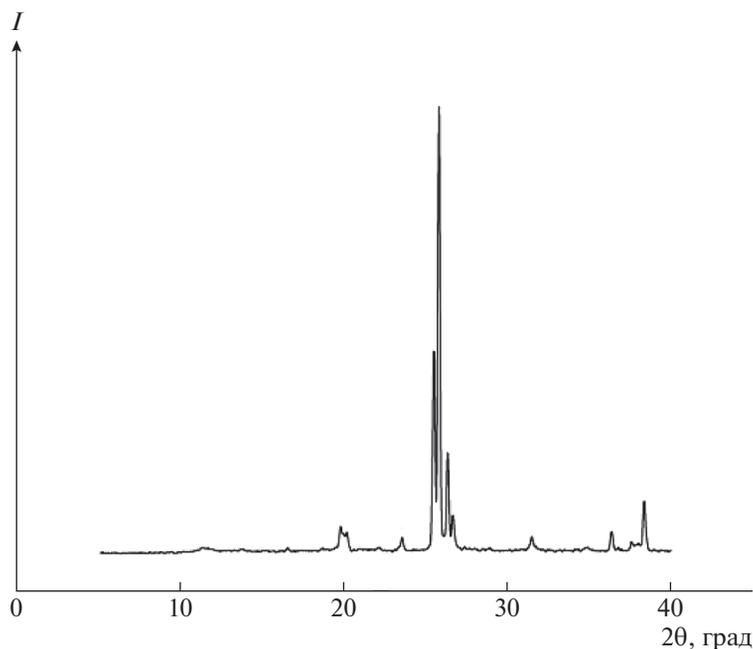


Рис. 12. Рентгенодифрактограмма янтарной кислоты.

которая разлагается при нагревании и вносит свой вклад в потерю массы. В композиционных пленках, сформированных из растворов уксусной кислоты, обнаружены две температуры максимальной скорости разложения $T_{\text{макс}}$ (282 и 361°C), относящиеся к разложению хитозана и метилцеллюлозы соответственно. В пленках, полученных из растворов янтарной кислоты, наблюдается одна $T_{\text{макс}}$. По мере увеличения в композите доли хитозана $T_{\text{макс}}$ снижается от 361°C (МЦ) до 296°C (хитозан), что может быть связано как с совместимостью полимеров, так и со сшивкой цепей метилцеллюлозы и хитозана молекулами янтарной кислоты при температурах выше температур плавления и разложения кислоты.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu J., Willfor S., Xu C. // Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre. 2015. V. 5. № 1. P. 31.
2. Shukla R.K., Tiwari A. // Carbohydr. Polymers. 2012. V. 88. № 2. P. 399.
3. Simkovic I. // Carbohydr. Polymers. 2013. V. 95. № 2. P. 697.
4. Chitin Handbook. European Chitin Society / Ed. by R.A.A. Muzzarelli, M.G. Peter. Grottammare, Italy, 1997. ISBN 88-86889-01-1, 528 p.
5. Хитозан / Под ред. К.Г. Скрябина, С.Н. Михайлова, В.П. Варламова. М.: Центр "Биоинженерия" РАН, 2013.
6. Younes I., Rinaudo M. // Mar. Drugs. 2015. V. 13. № 3. P. 1133.
7. De Vrieze S., Westbroek P., Van Camp T., Van Langenhove L. // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. P. 8029.
8. Torres-Giner S., Ocio M.J., Lagaron J.M. // Eng. Life Sci. 2008. V. 8. № 3. P. 303.
9. Mutalik V., Manjeshwar L.S., Wali A., Sairam M., Raju K.V.S.N., Aminabhavi T.M. // Carbohydr. Polymers. 2006. V. 65. № 1. P. 9.
10. Luo K., Yin J., Khutoryanskaya O.V., Khutoryanskiy V.V. // Macromol. Biosci. 2008. V. 8. № 2. P. 184.
11. Ye X., Kennedy J.F., Li B., Xie B.J. // Carbohydr. Polymers. 2006. V. 64. № 4. P. 532.
12. Vargas M., Albors A., Chiralt A., Gonzalez-Martinez C. // LWT – Food Sci. Technol. 2011. V. 44. P. 2290.
13. Pinotti A., Garcia M.A., Martino M.N., Zaritzky N.E. // Food Hydrocolloids. 2007. V. 21. № 1. P. 66.
14. Yin J., Luo K., Chen X., Khutoryanskiy V.V. // Carbohydr. Polymers. 2006. V. 63. № 2. P. 238.
15. Bocek A.M., Nishiyama Sh., Zabivalova N.M., Gavrilova I.I., Nesterova N.A., Panarin E.F., Poltoratskii G.M., Gofman I.V., Yudin V.E., Smirnova V.E., Abalov I.V., Lavrent'ev V.K., Vlasova E.N., Volchek B.Z. // Polymer Science A. 2011. V. 53. № 5. P. 409.
16. Bocek A.M., Zabivalova N.M., Gavrilova I.I., Gofman I.V., Abalov I.V., Popova E.N., Yudin V.E., Lavrent'ev V.K., Panarin E.F. // Polymer Science A. 2014. V. 56. № 2. P. 158.
17. Bocek A.M., Nishiyama Sh., Zabivalova N.M., Gavrilova I.I., Nesterova N.A., Poltoratskii G.M., Panarin E.F. // Polymer Science A. 2010. V. 52. № 8. P. 775.

18. *Chen P.-I., Hwang Y.-H., Kuo T.-Y., Liu F.-H., Lai J.-Y., Hsieh H.-J.I.* // *J. Medical Biol. Eng.* 2007. V. 27. № 1. P. 23.
19. *Romanazzi G., Gabler F.M., Margosan D., Mackey B.E., Smilanick J.L.* // *Phytopathology.* 2009. V. 99. № 9. P. 1028.
20. *Погодина Н.В., Павлов Г.М., Бушин С.В., Мельников А.Б., Лысенко Е.Б., Нудьга Л.А., Маршева В.Н., Марченко Г.Н., Марченко Г.Н., Цветков В.Н.* // *Высокомолек. соед. А.* 1986. Т. 28. № 2. С. 232.
21. *Nud'ga L.A., Petrova V.A., Sergeeva S.N., Bochek A.M.* // *Polymer Science A.* 2003. V. 45. № 6. P. 551.
22. *Rimduisit S., Jingjid S., Damrongsakkul S., Tiptipakorn S., Takeichi T.* // *Carbohydrate Polymers.* 2008. V. 72. № 3. P. 444.
23. *Kutsenko L.I., Santuryan Yu.G., Gofman I.V., Abalov I.V., Kalyuzhnaya L.M., Bochek A.M., Panarin E.F.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2010. V. 83. № 1. P. 102.
24. *Симанович И.Е., Петропавловский Г.А., Ларина Э.И., Сазанов Ю.Н., Степанов Н.Г.* // *Журн. прикл. химии.* 1991. Т. 64. № 3. С. 626.
25. *Mucha M., Pawlak A.* // *Thermochim. Acta.* 2005. V. 427. № 1–2. P. 69.
26. *Sashina E.S., Vnuchkin A.V., Novoselov N.P.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2006. V. 79. № 10. P. 1643.
27. *Sakurai K., Maegawa T., Takahashi T.* // *Polymer.* 2000. V. 41. № 19. P. 7051.
28. *Pizzoli M., Ceccorulli G., Scandola M.* // *Carbohydr. Res.* 1991. V. 222. P. 205.
29. *Jiang H., Su S., Caracci S., Bunning J., Cooper T., Adams W.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. V. 61. № 7. P. 1163.
30. *Kittur F.S., Prashanth K.V.H., Sankar K.U., Tharanathan R.N.* // *Carbohydr. Polymers.* 2002. V. 49. № 2. P. 185.
31. *Petrova V.A., Bochek A.M., Lebedeva M.F., Gofman I.V., Popova E.N., Vlasova E.N., Volchek B.Z., Nud'ga L.A.* // *Polymer Science B.* 2014. V. 56. № 3. P. 341.
32. *Corazzari I., Nistico R., Turci F., Faga M.G., Franzoso F., Tabasso S., Magnacca G.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2015. V. 112. P. 1.
33. *Щипунов Ю.А., Сарин С.А., Силантьев В.Е., Постнова И.В.* // *Коллоид. журн.* 2012. Т. 74. № 5. С. 663.
34. *Nam Y.S., Park W.H., Ihm D., Hudson S.M.* // *Carbohydr. Polymers.* 2010. V. 80. № 1. P. 291.
35. *Kim S.S., Kim S.J., Moon Y.D., Lee Y.M.* // *Polymer.* 1994. V. 35. № 5. P. 3212.
36. *Zotkin M.A., Vikhoreva G.A., Kechek'yan A.S.* // *Polymer Science, Ser. B.* 2004. V. 46. № 1–2. P. 39.
37. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* *Краткий справочник по химии / Под общ. ред. А.Т. Пилипенко.* Киев: Наукова думка, 1987.
38. *Bochek A.M., Zabivalova N.M., Gofman I.V., Lebedeva M.F., Popova E.N., Lavrent'ev V.K.* // *Polymer Science A.* 2015. V. 57. № 4. P. 430.
39. *Ritthidej G.C., Phaechamud T., Koizumi T.* // *Int. J. Pharm.* 2002. V. 232. P. 11.