

Российская Академия наук
Федеральное агентство научных организаций РФ
Отделение химии и наук о материалах РАН
Научный совет по высокомолекулярным соединениям РАН
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
Институт проблем химической физики РАН

ОЛИГОМЕРЫ - 2017

СБОРНИК ТРУДОВ
XII МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
ПО ХИМИИ И ФИЗИКОХИМИИ ОЛИГОМЕРОВ

Черноголовка, 16 – 21 октября 2017 г.

ТОМ 1

Москва – Черноголовка

2017

УДК 541.6+539.2

ББК 24.7

Б48

Редакционная коллегия:

Председатель *Э.Р. Бадамишина,*
М.П. Березин, М.А. Ваниев, В.П. Грачев, С.А. Курочкин

Конференция проводится при финансовой поддержке
Федерального агентства научных организаций
Российского фонда фундаментальных исследований
(проект № 17-03-20556)

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Института проблем химической физики РАН

Олигомеры-2017: сборник трудов XII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Пленарные лекции. Т.1. / [отв. ред. - М.П. Березин]. – Черноголовка: ИПХФ РАН, 2017. – 234 с.

ISBN 978-5-00077-636-0

В сборнике опубликованы расширенные материалы пленарных докладов, представленных на XII Международную конференцию по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2017». Приводятся результаты последних исследований и разработок в этой области.

Материалы будут полезны всем, кто занимается научной деятельностью и интересуется современными достижениями науки.

© Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, 2017

© Институт проблем химической
физики РАН, 2017

ISBN 978-5-00077-636-0 (том1)

ISBN 978-5-00077-638-4 (общий)

ОРГКОМИТЕТ

Председатели	<i>С.М. Алдошин, А.А. Берлин</i>
Заместитель председателя	<i>Э.Р. Бадамишина</i>
Ученые секретари	<i>М.П. Березин, В.Г. Иванова-Мумжиева</i>
Члены оргкомитета	<i>А. Arinshtein, И.В. Голиков, Р.Я. Дебердеев, К. Dushek, С.С. Иванчев, Е.Н. Каблов, В.В. Киреев, А.А. Кульков, Ю.Л. Морозов, А.М. Музафаров, И.А. Новаков, А.Н. Озерин, С.А. Пономаренко, А.Л.Рабинович, V.G. Rostiashvili, I.V. Rubzov, И.Д. Симонов-Емельянов, В.Г. Хозин, А.Е. Чалых, С.А. Чесноков, В.В. Шевченко, А.А. Ярославов</i>
Программная комиссия	<i>Э.Р. Бадамишина (председатель) М.П. Березин, М.А. Ваниев, В.П. Грачев, С.А. Курочкин</i>

ОТВЕТСТВЕННЫЕ ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ:

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
Институт проблем химической физики РАН

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Arinstein A.</i> Supramolecular structure of electrospun polymer nanofibers and their size-dependent behavior.....	5
<i>Джардималиева Г.И., Иржак В.И.</i> Эпоксидные нанокompозиты.....	28
<i>Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л.</i> Наноструктурированные материалы на основе силикатных олигомеров с органическим катионом.....	63
<i>Кузнецов А.А.</i> Исследования в области термоотверждаемых олигомеров.....	74
<i>Кузнецов А.А., Цегельская А.Ю., Устимов А.В., Солдатова А.Е.</i> Синтез новых реакционных олигоимидов.....	83
<i>Новаков И.А., Ваниев М.А., Медведев Г.В.</i> Функциональные полиуретановые материалы с улучшенными динамическими и низкотемпературными свойствами.....	90
<i>Пономаренко С.А.</i> Функциональные олигомеры для органической электроники и фотоники.....	112
<i>Рабинович А.Л., Талис А.Л.</i> Неклассическая симметрия углеводородных цепей липидов биомембран (теоретические подходы и компьютерное моделирование).....	135
<i>Тигер Р.П., Левина М.А., Забалов М.В., Милославский Д.Г.</i> Зеленая химия полиуретанов: механизм, катализ, проблемы использования возобновляемого сырья.....	162
<i>Чалых А.Е.</i> Термодинамика смешения диановых эпоксидных олигомеров с отвердителями различной природы.....	171
<i>Черникова Е.В.</i> Радикальная полимеризация с обратимой деактивацией цепи в контролируемом синтезе олигомеров.....	185
<i>Чесноков С.А.</i> Аддитивные технологии. Фотополимеры на основе олигоэфир(мет)акрилатов.....	198
<i>Шевченко В.В., Клименко Н.С., Грищенко В.К., Стрюцкий А.В., Королевич В.Ф., Гуменная М.А., Цукрук В.В.</i> Полифункциональные олигомеры ионного и уретанового типа.....	218

SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF ELECTROSPUN POLYMER NANOFIBERS AND THEIR SIZE-DEPENDENT BEHAVIOR

Arinstein A.

Technion-Israel Institute of Technology, Haifa 32000, Israel

E-mail: mearin@technion.ac.il

1. Introduction

Electrospun polymer nanofibers demonstrate unique properties and characteristics without any post-processing, in doing so, these properties depends on the nanofiber diameters. By other words, electrospun nanofibers demonstrate so-called size-dependent behavior. This phenomenon is supported by numerous experimental observations [1–8]. Experimental studies have demonstrated the effect of size on the mechanical, thermo-mechanical and thermodynamic properties of nano-objects. For example, the elastic modulus of polypyrrole nanotubes [2, 3], nanowires [4], and electrospun polystyrene and Nylon-6.6 nanofibers [1, 7] sharply increases when their diameter becomes sufficiently small (see Figure 1). Also, a shift in the glass transition and melting temperatures is observed in polymer nano-objects [8–11].

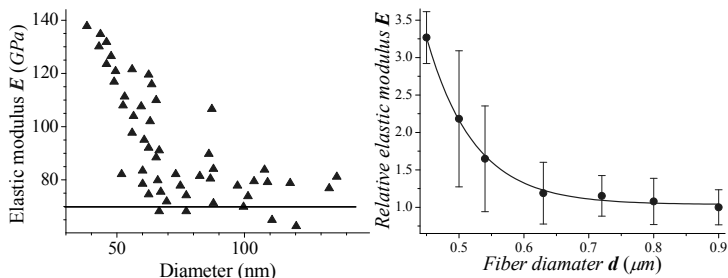


Figure 1. Elastic modulus of Ag-nanowires [3] (left), and electrospun Nylon 6.6 nanofibers [7] (right).

Unfortunately, up-to now there is no commonly held view what is the physical reason explaining all the above observations. Some researchers believe that surface effects are dominant in the above size-dependent behavior [2, 3, 12]. Nevertheless, the detailed analysis of experimental data demonstrates that the influence of the surface effects cannot quantitatively describe the observed alterations in nano-object properties [13]. It turns out that

atomistic simulations of size-dependent elastic properties of nanowires [14] as well as polymer nanofibers [15] show that surface influence is only observed in objects with diameters less than 10 nm. And this scale is up to two orders of magnitude smaller than the samples for which the experimental data were obtained.

The others possibility is to suggested that the unique, size-dependent mechanical properties of electrospun nanofibers are related to molecular orientation inside of electrospun nanofibers [16, 17], and/or the relatively dense polymer packing (especially in thin near-surface layer) induced during fabrication [18–22]. However, computer simulations which also demonstrate a noticeable increase in elastic modulus, indicate that the scale of the crossover to regime of size-dependent behavior lays in range of 8–25 nm that is in 2–3 order of magnitude smaller than the experimental observed values [23]. On the other hand, in some cases this orientational ordering demonstrates only a very mild, monotonous increase with fiber diameter decrease (practically does not depend upon fiber diameter), and hardly can explain the observed regularities [7]. Regarding dense polymer packing in the near-surface layer, one can note that the simple estimations show that in order to quantitatively describe the phenomenon in question, the thickness of such near-surface layers would have to be too thick, from physical point of view.

In contrast the above points of view, we suggest that the above size-dependent behavior is caused by confinement-induced phenomena, more exactly by confinement of supermolecular structures forming during electrospinning process.

It is clear that the size-dependent behavior of any nano-objects (in particular, electrospun polymer nanofibers) is to be related to an internal scale parameter being comparable with their size (in our case, fiber diameter). Ji et al. showed that the elastic moduli of polystyrene nanofibers of different molecular weights can be described by one universal curve as a function of fiber radius, scaled by the polymer radius of gyration, R_g [9]. It seems that this observation indicates that the radius of gyration, R_g , corresponds to the desired scale. However, the crossover to the size-dependent behavior in the above dependence occurs at $R/R_g \sim 25\text{--}30$, therefore the radius of gyration, R_g , is too small to be considered as the required internal system scale.

2. Do surface effects explain the unique properties of polymer-based nanofibers?

Until recently the unique mechanical and thermodynamic properties of nanofibers were attributed by many author to the influence of surface effects

[2, 3, 18–22, 25]. At first glance such an explanation seems reasonable. Indeed, with a decrease of the specimen size, the surface-area-to-volume-ratio is significantly increased and, in fact, is huge for nano-sized materials. Thus, it would seem obvious that surface phenomena have a dominant effect. But, the comparison of the moduli of *Nylon-6.6* polymer nanofibers obtained with the help of a three different experimental methods (3-point bending method [3], tensile [7] and resonant vibration tests [24]) allows one to quantitatively estimate the surface energy effect on the nanofiber elastic modulus [13]. The reason for such a comparison is that the surface energy affects the effective modulus only in the first method, which is based on bending deformation mode, and has no effect in the last two methods which are based on tensile deformation mode.

2.1. Theoretical background.

In order to quantitatively estimate the surface energy effect on the nanofiber elastic modulus, the moduli of *Nylon-6.6* polymer nanofibers obtained via three different experimental methods (3-point bending method [13], tensile [7] and resonant vibration tests [24]) were compared.

Indeed, the simplest energy density estimation of uniaxial stretching of a fiber results in the quadratic function of the strain, $\Delta l/l$, while the density of additional surface energy is a linear function of the strain

$$U_{tens} = \frac{E}{2} (\Delta l/l)^2 + \frac{2\gamma}{r} (\Delta l/l), \quad (1)$$

here γ is the surface energy coefficient of a polymer and r is the fiber radius.

The stress (the first derivative of energy, U_{tens} , (1)) caused by the elastic force is proportional to the fiber elongation. It turned out that the elastic modulus, E , (the slope in the stress-strain dependence) being the second derivative of tension energy (1), does not depend on the surface energy, γ .

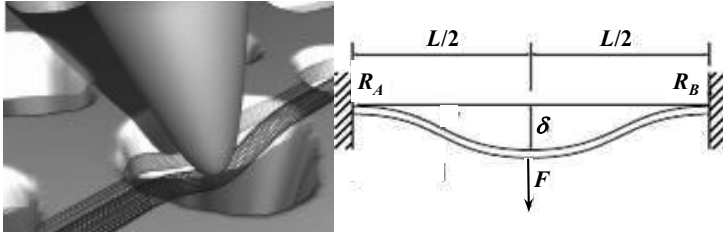


Figure 2. Schematic view of AFM three point bending test.

At the same time, in case of a bending deformation, both the elastic energy and the additional surface energy of the bent beam are quadratic

functions of the deflection, δ , (see Figure 2 where a force, F , inducing a deflection, is applied to the midpoint of a clamped beam):

$$U_{bend} = -F\delta + \frac{1}{2}k\delta^2 + \frac{12\pi D}{5L}\gamma(1-\nu)\delta^2, \quad (2)$$

here k is the beam's elastic stiffness, D is the fiber diameter, and ν is the Poisson's ratio [3].

The second derivative of bending energy (2) results in the following effective elastic modulus:

$$E_{eff} = E_{mat} + E_{sf} = \frac{FL^3}{192I\delta} + \frac{8}{5}\gamma(1-\nu)\frac{L^2}{D^3}, \quad (3)$$

here E_{mat} is the material's elastic modulus, E_{sf} depending on γ , corresponds to the increased material stiffness arising from the creation of additional surface area during bending, $I = \pi D^4/64$ is the moment of inertia of the rod's section.

Thus, the comparison of the data obtained from the bending and tensile deformation modes allows one to clarify the question as to whether the surface effect causes the abrupt increase in the elastic modulus that is experimentally observed.

2.1. Experimental results and their interpretation.

Test results of the 3-point bending method for as-spun *Nylon-6.6* nanofibers, as well as test results of identical nanofibers using tensile and resonant vibration tests, which utilize uniaxial stretching, are presented in Figure 3.

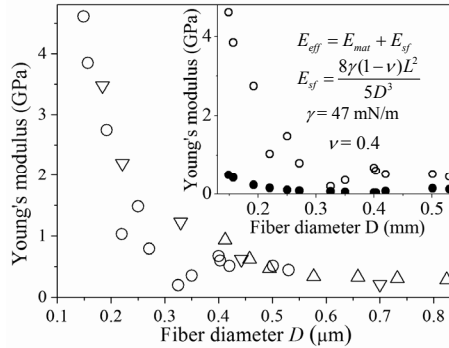


Figure 3. Dependence of elastic modulus, E_{eff} , vs. nanofiber diameter, D , obtained by different experimental methods: 3-point bending method (\circ) [13], tensile test (\triangle) [7], and resonant method (∇) [24]. The inset demonstrates separately the material elastic modulus, E_{mat} , (\circ) and the additive, E_{sf} , (\bullet) which arises due to the production of additional surface area during bending [13].

An increase of the elastic modulus below a certain nanofiber diameter is observed. Similar results were also obtained by other researchers who performed tests utilizing only bending deformation mode [3, 25]. The observed increase in the elastic modulus were attributed by authors to the surface energy effect. However, our results obtained from the 3-point bending method, as well as from the tensile [7] and resonant vibration [24] tests are almost identical, and this fact contradicts to the above explanation.

In order to clarify the surface energy effect, the experimental data obtained using the 3-point bending method should be presented as following

$$E_{eff}D^3 = E_{mat}D^3 + \frac{8}{5}\gamma(1-\nu)L^2 \quad (4)$$

Assuming D^3 as the argument x this dependence can be interpreted as a linear function, $y = ax + b$, where the slope a corresponds to the material modulus, $a = E_{mat}$, and the shift along the y -axis corresponds to the surface energy, $b = \frac{8}{5}\gamma(1-\nu)L^2$ (see Figure 4).

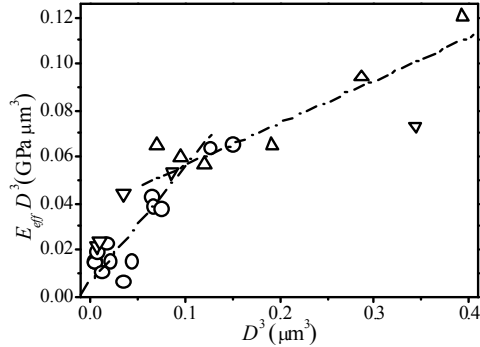


Figure 4. The dependence $E_{eff}D^3$ vs. D^3 obtained by different experimental methods: 3-point bending method (\circ) [13], tensile test (\triangle) [7], and resonant method (∇) [24] and its linear regressions in two regions (dashed lines).

One can see that the data, depicted in the Figure 4, cannot be approximated by a linear dependence. However, linear approximations can be used separately in two regions containing thin or thick fibers (see dash-dot lines in the Figure 4). The cross-over between these two regions corresponds to the cross-over diameter, D_{cr} , in the dependence of elastic modulus, E_{eff} , on fiber diameter, where the elastic modulus starts to increase (see Figure 1). Indeed, according to Figure 3, $D_{cr,1} \propto 0.5 \mu\text{m}$, and according to Figure 4, $D_{cr,2}^3 \propto 0.1 \mu\text{m}^3$, i.e. $D_{cr,2}^3 \approx D_{cr,1}^3$. Note that the slopes in both regions do not

correspond to the bulk elastic modulus due to the fact that Figure 2 includes the data obtained both from the 3-point bending method and from tensile and resonant vibration methods. Nevertheless, Figure 2 can lead one to conclude that for the tested nano-fibers demonstrating size-dependent behaviour, their elastic modulus, E_{eff} , depends on the fiber diameter slower than D^3 .

Using the last term in equation (3), one can calculate the contribution of surface energy separately, decoupling the measured modulus, E_{eff} , into two parts: the material modulus, E_{mat} , and an additive, E_{sf} , which arises due to surface effects (see the inset of the Figure 3). These calculations demonstrate that for thin fibers, when an increase in the elastic modulus is most appreciable, amounting to hundreds of percent, the relative contribution from the surface energy amounts less than 5–10% of the increase of the fiber modulus.

Thus, the above analysis of experimental data unambiguously shows that the abrupt increase in the elastic modulus of polymer nanofibers cannot be attributed to the influence of surface energy. Therefore, another physical reasons providing the above size-dependent behavior of electrospun polymer nanofibers, are to be looked for.

3. Internal structure of electrospun polymer nanofibers

The further progress in understanding of the features of electrospun polymer nanofibers is related to examination of their internal structure which forms during fiber fabrication. The high strain rate (of the order 10^3 s^{-1}) acting on polymer solution during electrospinning [26–28], causes stretching and orientation of polymer chains, as indicated by in-process measurements of jets, using birefringence [29] and Raman [30] techniques. More detailed analysis of the dynamics of a highly entangled semi-dilute polymer solution under extreme longitudinal acceleration is presented in our recent work [31]. In this paper the theoretical modelling, supported by *X*-ray phase-contrast imaging of electrospinning jets of poly(ethylene oxide) and poly(methyl methacrylate) semi-dilute solutions, has demonstrated that a substantial longitudinal stretching and transversal contraction of the polymer network caused by the jet hydrodynamic forces, transforms the network to an almost fully-stretched state within less than 1 mm from the jet start. It is clear that this almost fully-stretched state partially will relax after jet solidification, when a stretching stress acting on the fiber, sharply decreases. Nevertheless, the final state of polymer matrix of electrospun fiber is non-equilibrium one, demonstrating some level of frozen supermolecular ordering. The similar problem was discussed also in other our work [32].

There are two opportunities: either the fabrication of thinner fibers requires such modification of the spinning conditions which results in an

increase of polymer matrix ordering; or the level of polymer matrix ordering does not depend on the thickness of electrospun nanofibers. The first opportunity was observed by Nakashima et al. for liquid crystal polymer nanofibers by WAXD measurements [33]. The authors of this paper consider the observed ordering of polymer matrix as a reason of the size-dependent behaviour of these nanofibers. Note that for the system analysed in [33], the type of polymer matrix ordering of electrospun nanofibers (formation of liquid crystals) corresponds to the equilibrium of the polymer in the bulk, and stretching during the spinning process additionally stimulates such a type of the ordering.

However, the opposite situation when the ordering of polymer matrix of electrospun nanofibers does not depend on the fiber thickness, also is possible. Thus, in our previous work was shown that the electrospun Nylon-6.6 nanofibers demonstrate an abrupt increase in elastic modulus with a decrease in their diameters with no noticeable changes in the fiber microstructure [7] (see Figure 5). In this system, the amorphous portion of polymer does not demonstrate any ordering in the bulk, whereas the amorphous portion is partially orientated along the fiber axis in the electrospun Nylon-6.6 nanofibers. Nevertheless, this partial ordering of polymer matrix which does not depend upon fiber diameter, cannot provide the phenomenon in question, and an additional physical mechanism resulting in the confinement-induced size-dependent behaviour of polymer nanofibers, is to be indicated.

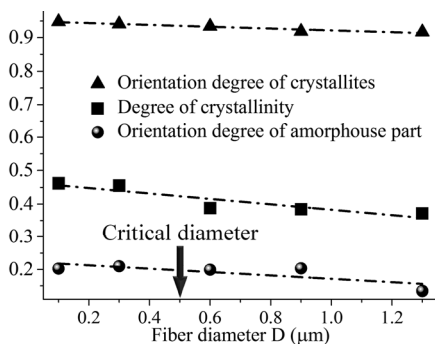


Figure 5. Orientation degree of crystallites along the fiber axis, degree of crystallinity, and order parameter of macromolecule orientation in the amorphous part of the fiber vs. fiber diameter, D , of electrospun Nylon-6.6 nanofibers [7].

Going one step further, an alternative physical mechanism for the abrupt increase in the nanofiber elastic modulus can be proposed. For this goal, a higher level of the nanofiber microstructure, namely the supermolecular structure of the amorphous phase, should be examined. Indeed, in elongation experiments, the stretching of polymer molecules (i.e., their orientational ordering) has a major effect on the Young modulus of the fibers, but crystallinity of the polymer matrix does not. Therefore, our attention should be directed to the supermolecular structures consisting of the oriented portions of the polymer chains, and not the crystals. Taking into account the fact that systems of semi-flexible polymers and, especially, polymer fibers contain regions of oriented macromolecules (or of their portions), we proceeded on the assumption that such supermolecular structures could explain the abrupt increase in the elastic modulus of nanofibers (see Figure 6). The key question of such an idea is whether the size of the oriented regions could be of the same order of the nanofiber diameter and under what conditions would this be possible.

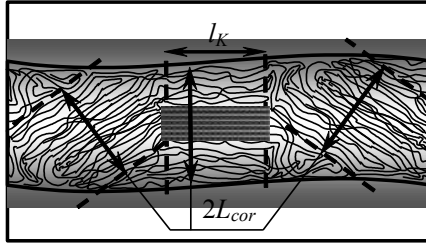


Figure 6. A sketch of the arrangement of crystallites and surrounded orientated amorphous matrix in polymer nanofiber. L_{cor} is the orientation correlation length within the amorphous polymer, and l_K is the Kuhn segment length [7].

Note that the proposed assumption regarding the internal structure of electrospun polymer nanofibers, lies in line of concept of supermolecular structure of oligomeric systems discussed in [34–37].

3.1. *Small-scale structure of a rigid-chain polymeric melt.*

Let us remember same points regarding the supermolecular structure of liquid oligomers [34–37].

First of all, it is well known that a single coiled polymer chain is a very loose structure, in doing so, the longer is the chain, the lower is its volumetric density inside of Gaussian ball. Indeed, the volume occupied by a freely-jointed chain consisting of N links of size a , is of the order of $V_{ch} \propto a^3 N^{3\nu}$ ($1/3 < \nu < 3/5$), whereas the chain volume itself is only $a^3 N$. If a chain possesses some stiffness, a persistence length (Kuhn segment) is, as a rule,

introduced. Such a chain can be considered as freely-jointed but consisting of Kuhn segments instead of elementary links. The volume occupied by such a chain, will be even larger:

$$V_{ch} \propto (l_K)^3 (N/n_K)^{3\nu} = (an_K)^3 (N/n_K)^{3\nu} = a^3 n_K^{3(1-\nu)} N^{3\nu}, \quad (5)$$

here N is the number of links in the chain; $l_K = an_K$ is the length of a Kuhn segment containing n_K links; a is the length of a single link.

The density of material in a single macromolecule ball decreases with an increase in both the Kuhn segment length, l_K , and in the chain length, N :

$$\rho_{ch} \propto \frac{a^3 N}{V_K} \propto \frac{1}{n_K^{3(1-\nu)} N^{3\nu-1}}, \quad 1 < 3\nu < 3, \quad (6)$$

here and below the density is expressed in units of the excluded volume.

Let us consider a polymer melt or liquid oligomer. It well known that usually, its volumetric density, Θ , is relatively high (it is close to 1, so the free volume in a polymer melt is very small: $1 - \Theta \ll 1$). This density, Θ , does not dependent on the lengths of a chain length, as well as on the length of Kuhn segment, and is determined by concentration of macromolecules in polymer melt. Knowing the volumetric density, Θ , one can calculate the number of polymer chains, M , situated inside of the volume, V_{ch} , occupied by trial macromolecule ball:

$$M \propto \Theta n_K^{3(1-\nu)} N^{3\nu-1}, \quad 1 < 3\nu < 3 \quad (7)$$

A portion of the volume occupied by the trial chain, which fall for one Kuhn segment, V_K , can be found as following:

$$V_K = \frac{V_{ch}}{N/n_K} \propto (an_K)^3 (N/n_K)^{3\nu-1} = a^3 n_K^{3(1-\nu)+1} N^{3\nu-1}. \quad (8)$$

This volume (ellipsoid with axes $L_1 \propto an_K$, $L_{2,3} = L_K \propto an_K(N/n_K)^{(3\nu-1)/2} = an_K^{3(1-\nu)/2} N^{(3\nu-1)/2}$) is filled by M rods of length $l_K = an_K$ and diameter a , corresponding to the Kuhn segments of other chains.

The numerical density of these rods is

$$C_n \propto M/V_K \propto \Theta/a^3 n_K. \quad (9)$$

Since the Kuhn segments of different chains are statistically independent, the system in question is equivalent to the well-known model of rigid rods. Accounting of the excluded volume (even in the framework of simplest Onsager model [38]) results in the fact that above a critical concentration of the rods, C_{cr} , an orientational ordering arises in the system. This critical concentration, C_{cr} , can be determined as following:

$$C_{cr} \propto 1/a l_K^2 \propto 1/a^3 n_K^2, \quad \Theta_{cr} \propto 1/n_K, \quad (10)$$

Note that we are studying rigid polymer chains whose Kuhn segments are enough long, so the density of our system is greater than the above critical density, C_{cr} . Therefore, the orientations of the rods (Kuhn segments of different chains) in the singled out ellipsoid are correlated. The scale (effective size) of this correlated region (often called “correlation length”) is of high importance for us, characterizing the structure features of the system in question.

Let us draw a plane perpendicular to the direction of a Kuhn segment in the trial chain. The cross-section of an ellipsoid corresponding to a Kuhn segment of the trial chain by this plane, forms a circle. In turn, the intersection with this circle of all rods (Kuhn segments of other chains) located inside of the above ellipsoid, generates a system of points separated by an average distance $\Delta \propto a/\sqrt{\Theta}$; and the concentration of these points is of the order of $C_{point} \propto \Theta/a^2$.

Let us single out in the obtained circle a sector resting on an arc of a circle of length Δ , and let us construct a chain connecting the nearest neighbor points inside of this sector (see Figure 7). The next step is to associate each point with a unit vector whose direction coincides with the direction of the rod having generated this point. As a result, an effective auxiliary chain is formed, whose properties are similar to the properties of some semi-rigid polymer macromolecule. Indeed, the orientations of two neighbor rods in the system in question, are correlated, therefore, two neighbor links in the constructed chain are also correlated.

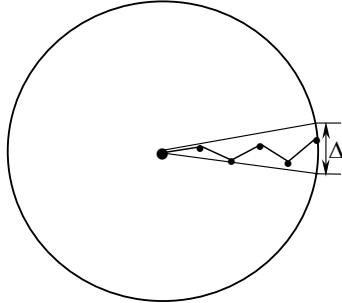


Figure 7. Section of an ellipsoid by a plane perpendicular to a Kuhn segment of the trial chain. The points show the intersection of this plane with other Kuhn segments, located in a sector resting on the arc of a circle of length Δ (Δ is the average distance between the points of intersection of the Kuhn segments and the intersecting plane).

The view of the correlation function for the link orientations along such a chain is well known (see, for example, [39, Sec. 127]):

$$g(l) \propto \exp(-l/L_{cor}) = \exp[-(l/\Delta)\Delta/L_{cor}] = \exp(-n\Delta/L_{cor}) \quad (11)$$

here n is the number of links in a chain, or the number of rods between two rods singled out in a sector of the radius L_K and the arc Δ ; and L_{cor} is the correlation length.

The meaning of the introduced correlation length, L_{cor} , is the following: if the distance between a Kuhn segment of the trial chain and the Kuhn segments of other chains exceeds this correlation length, their orientations are independent (uncorrelated). By other words, the correlation length, L_{cor} , indicate the scale (effective size) of a region inside which the orientations of Kuhn segments are correlated.

As was mentioned above, just this parameter characterizes the structure features of the system in question, so the introduced correlation length, L_{cor} , is of high importance for us. It can be calculated with the help of system parameters Θ and n_K . For two neighboring “links” (rods) we have

$$g(\Delta) = g(1) \sim \exp(-\Delta/L_{cor}) = \exp\left(-a/\sqrt{\Theta}L_{cor}\right) \approx 1 - a/\sqrt{\Theta}L_{cor} \quad (12)$$

On the other hand the same correlation function can be expressed in terms of the relative orientation angle between two neighboring links [40, Sec. 2]:

$$g(\Delta) = g(1) = \langle \cos \theta \rangle \approx 1 - \frac{1}{2} \langle \theta^2 \rangle \quad (13)$$

The correlation in the orientation of two neighboring rods is completely determined by their packing density, Θ . The required dependence $\langle \cos \theta(\Theta) \rangle$ can be found by using the Onsager model mentioned above, modified for the case of a high density of rods [41]:

$$\langle \cos \theta(\Theta) \rangle \approx 1 - [\ln(1 - \Theta)n_K]^2 \quad (14)$$

And finally, using equations (12–14), we find the desired correlation length, L_{cor} :

$$L_{cor} \sim \frac{a}{\sqrt{\Theta}} [\ln(1 - \Theta)]^2 n_K^2 \quad (15)$$

In spite of repeating, it is suitable to emphasize that the found correlation length, L_{cor} , shows the size of a region around the chosen Kuhn segment within which the orientations of all Kuhn segments are correlated, whereas

outside this region when the distances from the chosen Kuhn segment are larger than correlation length, the orientational effects are negligible.

3.2. Supermolecular structure inside of electrospun polymer nanofibers.

Obtained estimation can be applied not only to oligomeric melts, but also to the estimation of the supermolecular structure inside of electrospun polymer nanofibers. The difference is in the reasons providing the arising of local orientational self-ordering: in the oligomeric melts these orientational effects are caused by steric restrictions for Kuhn segments of short and relative rigid oligomer molecules, whereas an orientational self-ordering in electrospun polymer nanofibers is related to substantial polymer solution stretching occurring during the fabrication process.

Nevertheless, equation (15) allows one to estimate the possible size of oriented regions in electrospun polymer nanofibers. The free volume in polymer systems, $\vartheta = 1 - \theta$, can vary within a wide range. For example, in the amorphous phase, ϑ can amount to $\sim 20\%$, but can decrease up to $\sim 2\%$ in crystallites [42]. Assuming a free volume of $\vartheta \approx 0.08$ (the arithmetic mean of the highest and lowest estimated values of the free volume provided by [42]), $a \approx 0.1$ nm, and $n_K \approx 15$, then the cross-section size of the ordered region is

$$D = 2L_{cor} \propto \frac{2a}{\sqrt{\vartheta}} [n_K \ln(\vartheta)]^2 = \frac{2 \cdot 0.1 \cdot [15 \ln(0.08)]^2}{\sqrt{0.92}} \approx 300 \text{ nm}. \quad (16)$$

This size (being an upper estimation) amounts to a little more than half of the fiber crossover diameter below which the fiber modulus increases (see Figure 6); and this fact indicates the importance of accounting of supermolecular structures inside of electrospun polymer nanofibers.

4. Confinement mechanism of electrospun polymer nanofiber reinforcement

The above speculations have demonstrated that the size-dependent behavior can be considered as confinement-induced phenomenon; more specific, confinement of supermolecular structures should provide the phenomenon in question. Nevertheless, a physical mechanism controlling the above confinement of supermolecular structures inside of electrospun polymer nanofibers, is to be indicated; and such a mechanism was proposed recently in our work [43].

4.1. The structure of an amorphous nanofiber polymer matrix

Unfortunately, up to now there is no detailed information regarding the structure of polymer matrix inside of electrospun nanofibers. We know only

that the amorphous portion of polymer inside of electrospun fibers is partially orientated along the fiber axis. Let us assume that the above amorphous portion of the nanofiber polymer matrix contains anisotropic regions consisting of directional-correlated worm-like sub-chains, partially orientated along the fiber. These ordered regions having no clearly delineated boundaries and smoothly transferring one into another, can be assumed as ellipsoid-like “anisotropic particles” with one long, l_{\parallel} , and two short, d_f , axes; in doing so, the long axis of these “anisotropic particles” is tilted relative to the fiber axis. The tilt angle, θ , is a random parameter being described by a distribution function. The mean-value of the tilt angle, Θ , corresponds to the degree of orientational ordering in amorphous polymer matrix. The orientational ordering is characterized by the order parameter $\eta = (3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1)/2$, so $\cos \Theta = \sqrt{\langle \cos^2 \theta \rangle} = \sqrt{(2\eta + 1)/3}$. The typical values of the order parameter for polymer electrospun nanofibers is not too high. For example, the order parameter, η , for *Nylon-6,6* electrospun nanofibers was about of 0.2 [7] and $\Theta \approx \pi/4$, whereas for a completely disordered polymer matrix ($\eta = 0$) the mean-value of the tilt angle is $\Theta \approx \pi/3$. Note that even if two neighbour “particles” have the same tilt angle, these “particles” can be nonparallel due to possibility of free rotations in the plane perpendicular to the fiber axis.

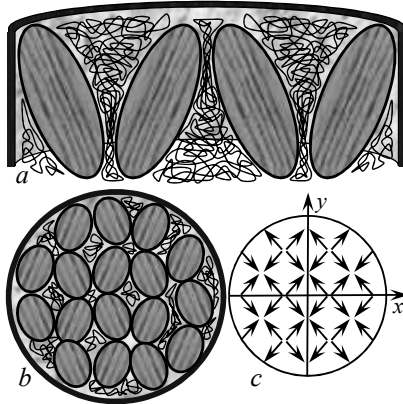


Figure 8. Schematic internal structure of as-spun polymer nanofiber. (a) A cross-section along a fiber. (b) A cross-section across a fiber. (c) The effective regular lattice of effective “anisotropic particles” across a fiber.

The above anisotropic ordered regions, separated by thin amorphous layers, play the role of structural elements reflecting the supermolecular structure of polymer matrix of electrospun nanofibers. The mechanical properties of the introduced “particles” are strongly anisotropic: in direction of the long axis the elastic modulus, E_{\parallel} , is much higher compare to the elastic modulus, E_{\perp} , in perpendicular directions, and this fact is of great importance for our concept. It is reasonable to assume that E_{\perp} is approximately equal to the Young's modulus of bulk polymer: $E_{\perp} \approx E_{bulk}$ ($E_{\parallel} \gg E_{bulk}$).

Thus, assuming the above anisotropic ordered regions as the structural elements of the polymeric matrix, one can depicture the following effective internal structure of electrospun nanofibers: the nanofiber can be considered as a “composite” consisting of effective “anisotropic particles” (the ellipsoid-like regions), surrounded by a binder (thin amorphous polymer layers) (see Figures 8a and 8b).

The above assumed detailed picture of the internal structure of electrospun polymer nanofibers is based on the following observations. Recently Malkin et al. have shown that high deformation rate of the macromolecular network results in the formation of large inhomogeneous structures – grains or bundles [44]. Note that this phenomenon is in line with the well-known phenomenon called “shear-induced concentration fluctuations and/or phase separation” which has been examined both theoretically [45, 46] and experimentally [47]. Taking into account the fact that the electrospinning process is accompanied by high strain rate, it is reasonable to assume that the similar structures can be forming also in electrospun polymer nanofibers.

One can estimate the scale of introduced above structural elements of the polymeric matrix of electrospun nanofibers, on the base of the theoretical model describing the stretching and orientation of a polymer solution which is an interconnected network arising due to macromolecule entanglement [48]. According this model the polymer sub-chains between two nearest (along the chain) topological knots are stretching due to hydrodynamic flux with an increasing velocity; and this stretching of sub-chains in the direction along the fiber axis results in their compression in perpendicular directions. The longitudinal stretching, ξ_{\parallel} , and radial contraction, ξ_{\perp} , can amount 10 – 15 and 0.5 respectively, so the ratio $\xi_{\parallel}/\xi_{\perp}$ can amount 20 – 30.

Such the aspect ratio allows one to consider the stretched sub-chains as worm-like objects and to utilize the concept of orientational self-ordering. The thickness of a bundle consisting of directional-correlated worm-like sub-chains inside of a polymer solution jet can be estimated as:

$$d_f = \frac{a}{\sqrt{c_V}} \left[\frac{\xi_{\parallel}}{\xi_{\perp}} \ln(1 - c_V) \right]^2 \approx 3 \text{ nm} \quad (17)$$

here c_V is volumetric polymer concentration in the solution ($c_V \approx 10\text{--}15\%$).

Note that the estimation of the correlation length, obtained above in Section 3.2, exceeds the above bundle thickness, d_f , by two orders of magnitude. This difference is caused by the fact that the bundle thickness (17) corresponds to a polymer solution correlations, frozen due to rapid solvent evaporation whereas the correlation length (16), obtained in Section 3.2, corresponds to condensed state of semi-flexible polymer chain. Nevertheless, assuming the stretched sub-chain as a Kuhn segment, the bundle thickness (17) in condensed state will be the same order of magnitude as the correlation length (16).

The bundle length can be estimated, assuming the random shift in the fiber direction of neighbouring worm-like sub-chains relative to each other:

$$l_{\parallel} \propto \frac{\xi_{\parallel}}{2} \sqrt{\frac{d_f}{a}} = \frac{\xi_{\parallel}^2 |\ln(1 - c_V)|}{2\xi_{\perp} c_V^{1/4}} \approx 10 \text{ nm} \quad (18)$$

4.2. The mathematical model for polymer nanofiber elongation

Let us to examine a monolayer (in a cross-section of the fiber) of the introduced “anisotropic particles”. This monolayer having thickness $l_0 = l_i \cos\Theta$, lies in the xy -plane (the z -axis is oriented along the fiber). Although these “anisotropic particles” are located randomly, a regular square lattice with nodes denoted (i, j) , can be introduced for the simplicity (see Figure 1c).

Under external stretching force the considered monolayer undergoes an elongation, Δl , accompanied by relative rotations of the “anisotropic particles”. The “particle” rotation occurs because of a torque arising due to local stress. This torque strives to decrease the angle between long “particle” axis and the fiber axis. At the same time, the relative displacement of neighbour “particles” gives rise to torques having the opposite sign, so the rotation angle corresponds to the equality of all these torques. Confinement effect is that the above rotations are suppressed in the surface layer where no rotations occur. As a result the elastic modulus depends on the diameter of the deformed fiber. In the case of small fiber diameters this restriction is dominant while the effect decreases with the fiber diameter increase, and tends to zero for thick fibers.

The elongation of the considered monolayer, Δl , is caused by both longitudinal elongation of the “anisotropic particles” and their rotations (an impact of a transversal deformation of the “particles” with low elastic

constant, E_{bulk} , into fiber elongation is negligible due to the fact that this deformation type is repressed by a counteraction of the neighbour particles). Thus, the fiber strain is

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_{\parallel} \cos \Theta} = \frac{\sigma_{i,j} \cos \Theta}{E_{\parallel}} + \delta\theta_{i,j} \tan \Theta, \quad (19)$$

here $\delta\theta_{i,j}$ is the rotation angle of the “particle” located in the point (x_i, y_j) ; and the strain, ε , does not vary in fiber cross-section.

The effective elastic modulus, E_{eff} , of the fiber is calculated as

$$E_{eff} = \frac{\bar{\sigma}}{\varepsilon}, \quad (20)$$

here $\bar{\sigma}$ is the mean-stress in the fiber cross-section. Using equation (19), the mean-stress, $\bar{\sigma}$, can be calculated as

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{S} \sum_{i,j} \sigma_{i,j} = \frac{E_{\parallel} \varepsilon}{\cos \Theta} \left[1 - \frac{\tan \Theta}{S} \sum_{i,j} \frac{\delta\theta_{i,j}}{\varepsilon} \right] \quad (21)$$

Taking into account the radial symmetry of the system in question, the effective elastic modulus is

$$E_{eff} = \frac{E_{\parallel}}{\cos \Theta} \left[1 - \frac{2 \tan \Theta}{R^2} \int_0^R \frac{\delta\theta(r)}{\varepsilon} r dr \right] \quad (22)$$

Let us estimate the local torques acting on a trial “particle”. The torque, M_+ , arises due to an external force action, and, as was mentioned above, strives to decrease the angle between long ellipse axis, l_{\parallel} , and fiber axis. It can be approximated by the following equation

$$M_+ \propto \sigma_{i,j} l_{\parallel}^2 d_f (1 - \varepsilon) \sin \Theta \cos \Theta \quad (23)$$

There are also two torques caused by an elastic deformation and a shear stress which arise as a result of a relative rotation of two neighbour ellipsoids. These two torques have the opposite direction relative to the torque M_+ . The first torque, M_{el} , can be approximated by the following equation

$$M_{el} \propto E_{am} l_{\parallel}^3 \cos^2 \Theta \cdot \delta\theta_{i,j} \quad (24)$$

The second torque, M_{sh} , being proportional to the differences in the rotation angles of the neighbour ellipsoids, $\delta\theta_{i,j}$, can be approximated as

$$M_{sh} \propto E_{\parallel} \frac{l_{\parallel} d_f^3}{a} \left[\left(\delta\theta_{i,j} - \delta\theta_{i-1,j} \right) + \left(\delta\theta_{i,j} - \delta\theta_{i+1,j} \right) + \left(\delta\theta_{i,j} - \delta\theta_{i,j-1} \right) + \left(\delta\theta_{i,j} - \delta\theta_{i,j+1} \right) \right] \quad (25)$$

In the equilibrium the torques acting in opposite directions, have to compensate each other, and this condition allows one to write the equation determining the internal state of the deformed fiber

$$\begin{aligned} \sigma_{i,j} l_{\parallel}^2 d_f \sin \Theta \cos \Theta (1 - \varepsilon) &= E_{am} l_{\parallel}^3 \delta \theta_{i,j} \cos \Theta - \\ E_{\parallel} \frac{l_{\parallel}^3 d_f^3}{a} \left[(\delta \theta_{i+1,j} + \delta \theta_{i-1,j} - 2 \delta \theta_{i,j}) + (\delta \theta_{i,j+1} + \delta \theta_{i,j-1} - 2 \delta \theta_{i,j}) \right] \end{aligned} \quad (26)$$

This difference equation (26) can be approximated by the differential one:

$$\frac{1}{\xi} \frac{d}{d\xi} \xi \frac{d}{d\xi} \Phi(\xi) = \Phi(\xi) - \Phi_0 \quad (27)$$

here the radial symmetry of the system in question was taking into account,

$$r_0 = \frac{d_f^2}{\sqrt{a l_{\parallel} [(1 - \varepsilon) \tan \Theta \sin \Theta + (E_{am} / E_{\parallel} \varepsilon \cos \Theta)]}} \approx 10 - 20 \text{ nm}, \quad \xi \equiv \xi_i = \frac{i d_f}{r_0} = \frac{r}{r_0} \quad \text{and}$$

$$\Phi_0 = \left[\tan \Theta + \left(E_{am} / E_{\parallel} \varepsilon (1 - \varepsilon) \tan \Theta \right) \right]^{-1}.$$

The boundary conditions for equation (27) are

$$\left. \frac{d}{d\xi} \Phi(\xi) \right|_{\xi=0} = 0, \quad \Phi(R/r_0) = 0 \quad (28)$$

The first boundary condition corresponds to the rotation suppression near the fiber surface, whereas the second one means that there is no singularity in the fiber centre.

The solution of equation (27) satisfying the boundary conditions (28) is

$$\Phi(\xi) = \Phi_0 \left[1 - I_0(\xi) / I_0(R/r_0) \right], \quad (29)$$

here $I_0(\xi) = J_0(i\xi)$ is the Bessel function.

Multiplying equation (27) by ξ and integrating it over ξ , we find that the effective modulus, E_{eff} , is

$$E_{eff} = E_{bulk} + \Delta E \frac{1}{\xi} \left. \frac{d \ln [I_0(\xi)]}{d\xi} \right|_{\xi=R/r_0}, \quad (30)$$

here $E_{bulk} = E_{am} \cos \Theta / [\varepsilon (1 - \varepsilon) \sin^2 \Theta]$, $\Delta E = 2 E_{\parallel} / \cos \Theta$, and the following strong inequality is taken into account: $E_{am} \cos \Theta / E_{\parallel} \varepsilon (1 - \varepsilon) \sin^2 \Theta \ll 1$.

The obtained dependence, $E_{eff}(R)/E_{bulk}$, is shown in Figure 9 (dashed line).

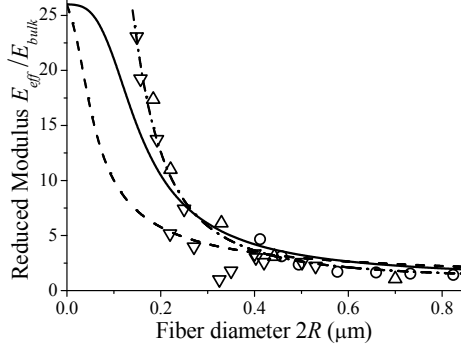


Figure 9. Dependence of reduced Young modulus, E_{eff}/E_{bulk} , vs. nanofiber diameter ($\Delta E/E_{bulk} = 25$). The dashed line corresponds to equation (30) ($r_0 = 10$ nm). The solid line demonstrates the modified dependence \tilde{E}_{eff} (36) corresponding to the renormalization of the ratio R/r_0 with $\tilde{a}N^\nu = 40$. The dashed-dot line corresponds to the asymptotic equation (37). The circles and triangles show the experimental values of reduced Young modulus, E_{eff}/E_{bulk} , for electrospun Nylon-6.6 nanofibers, measured by different experimental methods: 3-point bending method (○) [13], tensile test (△) [7], and resonant vibration method (▽) [24].

4.3. Scaling properties of the size-dependent elastic modulus of electrospun polymer nanofibers

Up to now the normalization parameter, r_0 , assumed to be independent on the fiber diameter. But both the bundle thickness, d_f , and the bundle length, $l_{||}$, which define the value of this parameter, depend on the volumetric polymer concentration in the solution, c_V . In turn, the concentration of the spinning solution, c_V , affects the radius of electrospun nanofibers. Therefore, the normalization parameter, r_0 , depends on the radius of electrospun nanofibers, R , and this dependence will be defined below with the help of well-known scaling equations.

First of all, taking into account the fact that concentrations which are usually using in electrospinning, are relatively low ($c_V \leq 0.15$), and assuming that $\ln(1-x) \approx x$, the equations (17) and (18) can be rewritten as the following scaling dependences

$$d_f \propto an^2 c_V^{3/2}, \quad l_{||} \propto an^2 c_V^{3/4}, \quad (31)$$

here $n = (\xi_0/a)^\nu = N(c_V/c_V^*)^{1/(1-3\nu)}$ is the monomer number in the sub-chains of the topological polymer network, $c_V^* = N^{1-3\nu}$ is the volumetric crossover

concentration of macromolecules overlap. Therefore, the normalization parameter, r_0 , depends on the volumetric polymer concentration, c_V , as well as on the polymerization degree, N , and this dependence also can be approximated by a scaling equation

$$r_0 \propto d_f^2 / \sqrt{al_{||}} \propto a \left(nc_V^{7/8} \right)^3 = aN^\alpha \left(c_V / c_V^* \right)^{-\alpha/(3\nu-1)} \quad (32)$$

here $\alpha = 3[1 - 7(3\nu - 1)/8]$.

It is well known that the radius of electrospun nanofibers depends on concentration of spinning solution. Thus, Gupta et al. [49] showed that the relative concentration of spinning solution, c_V/c_V^* , and the final radius of electrospun nanofibers, R , also are related by the scaling equation

$$R/R_0 \propto \left(c_V / c_V^* \right)^\beta \quad (33)$$

here R_0 is the normalization parameter $R_0 \approx 10^{-3} - 10^{-2}$ μm . The index β equals to about 3 ($\beta \approx 3.1$ [49], $\beta \approx 3.0$ [50], $\beta \approx 2.9$ [51]).

As a result, the normalization parameter, r_0 , increases with the fiber radius decrease

$$r_0 \propto aN^\alpha \left(R/R_0 \right)^{-\alpha/\beta(3\nu-1)}, \quad (34)$$

and the ratio, R/r_0 , has the following form

$$R/r_0 = \left(R/\tilde{a}N^\gamma \right)^\delta \quad (35)$$

here $\delta = 1 + \alpha/\beta(3\nu-1)$, $\gamma = \alpha\beta(3\nu-1)/[\alpha + \beta(3\nu-1)]$, $\tilde{a} = a(R_0/a)^{\gamma/\beta(3\nu-1)}$.

Substituting the ratio (35) into equation (30), we receive the modified equation for the effective module, \hat{E}_{eff} (see Figure 9, solid line):

$$\hat{E}_{eff} = E_{bulk} + \Delta E \frac{1}{\xi} \frac{d \ln [I_0(\xi)]}{d\xi} \Big|_{\xi = (R/\tilde{a}N^\gamma)^\delta} \quad (36)$$

In the case of thick fibers ($R \gg \tilde{a}N^\gamma$) the effective modulus, \hat{E}_{eff} , depends on the fiber diameter according the power law (see Figure 9, dashed-dot line)

$$\hat{E}_{eff} \approx E_{bulk} + \Delta E \left(\tilde{a}N^\gamma / R \right)^\delta, \quad (37)$$

whereas for thin fibers ($R \ll \tilde{a}N^\gamma$) the effective modulus, \hat{E}_{eff} , tends to a certain finite value also according the power law with the doubled index

$$\hat{E}_{eff} / \Delta E \approx 1 - \frac{1}{8} \left(R/\tilde{a}N^\gamma \right)^{2\delta} \quad (38)$$

Note that although the last asymptote (38) seems reasonable, it is of low accuracy due to transition to the continuous approximation (27) being for this limit too rough. Therefore, for the comparison to the experimental data we should restrict ourselves by asymptote for large fiber diameters ($R \gg \tilde{a}N^\gamma$). And indeed, the equation (37) agree well to the experimental data for electrospun *Nylon-6,6* nanofibers [7, 13, 24] (see Figure 9, dashed-dot line).

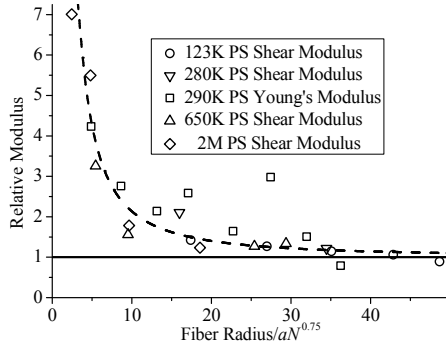


Figure 10. Relative moduli of fibers, fabricated of the PS of various molecular weights, as a function of their radius, rescaled by $\tilde{a}N^{0.75}$, (the used data are presented in [9]). The fitting of the experimental data results in the function $1 + 35x^{1.5}$, shown in dashed line.

The values of the indexes γ and δ in the above equations (35–38) cannot be considered as a free model parameters and are to be calculated. As the solvents which are usually used in electrospinning, are a good ones, the index ν can be estimated as $\nu \approx 0.55$. Assuming $\beta \approx 2.9$, we receive that $\gamma \approx 0.75$ and $\delta \approx 1.6$. These parameters can be verified by another set of experimental data presented in [9], where the elastic moduli of electrospun nanofibers fabricated of the polystyrene of various molecular weights, are presented. The corresponding fitting with fixed $\gamma = 0.75$ results in $\delta \approx 1.5$ that is in good agreement of calculated value $\delta \approx 1.6$ (see Figure 10).

5. Conclusions

The above analysis has demonstrated that the proposed model do result in the size-dependent mechanical behavior of electrospun polymer nanofibers. However, the real test for the model validity from the physical point of view is a correct estimation of the effect scale (see Figures 9 and 10).

One of the key points of proposed mechanism of confinement effect is the assumption that the polymer matrix of electrospun nanofibers consists of

densely packed anisotropic regions. As was mentioned above this assumption is in line of the concept of supermolecular structure of oligomeric systems discussed in [34–37]. Although the reasons of origination of the above anisotropic regions is different, the observed modifications in the physical properties of materials containing the above supermolecular structures, can be similar, in particular, the small scale oligomer systems also can demonstrate the size-dependent mechanical behavior.

1. *M. F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, et al.* // *Science* 2000, V. 287, P. 637.
2. *S. Cuenot, S. Demoustier-Champagne, & B. Nysten.* // *Physical Review Letters* 2000, V. 85, P. 1690.
3. *S. Cuenot, S. Demoustier-Champagne, & B. Nysten.* // *Physical Review, B* 2004, V. 69, 165410.
4. *R. A. Vaia, & H. D. Wagner.* // *Materials Today* 2004, V. 7 (11), P. 32.
5. *D. H. Reneker, & H. Fong.* // *Polymeric Nanofibers, ACS Symposium Series 918, ACS, Washington DC, 2005.*
6. *I. Kaplan-Ashiri, S. R. Cohen, K. Gartsman, et al.* // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 2006, V. 103 (3), P. 523.
7. *A. Arinstein, M. Burman, O. Gendelman, & E. Zussman.* // *Nature Nanotechnology* 2007, V. 2, P. 59.
8. *G. B. McKenna.* // *The European Physical Journal–Special Topics* 2007, V. 141, P. 291.
9. *Y. Ji, C. Li, G. Wang, J. Koo, S. Ge, B. Li, J. Jiang, B. Herzberg, T. Klein, S. Chen, J. C. Sokolov, M. H. Rafailovich.* // *Europhysics Letters* 2008, V. 84, 56002.
10. *W. Wang and A. H. Barber.* // *Nanotechnology* 2010, V. 21, 225701.
11. *W. Wang and A. H. Barber.* // *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 2012, V. 50, 546.
12. *R. Dingreville, J. M. Qu, M. Cherkaoui.* // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 2005, V. 53, P. 1827.
13. *M. Burman, A. Arinstein and E. Zussman.* // *Europhysics Letters* 2011, V. 96, 16006
14. *H. S. Park, W. Cai, H. D. Espinosa, and H. Huang.* // *MRS Bulletin* 2009, V. 34, P. 178.
15. *S. Curgul, K. J. Van Vliet, and G. C. Rutledge.* // *Macromolecules* 2007, V. 40, P. 8483.
16. *M. Naraghi, S. N. Arshad, I. Chasiotis.* // *Polymer* 2011, V. 52, P. 1612.
17. *M. Richard-Lacroix, Ch. Pellerin.* // *Macromolecules* 2013, V. 46, P. 9473.
18. *A. Mayes.* // *Macromolecules* 1994, V. 27, P. 3114.

19. *K. Tanaka, A. Taura, S.-R. Ge, A. Takahora, and T. Kajiyama.* // *Macromolecules* 1996, V. 29, P. 3040.
20. *T. Kajiyama, K. Tanaka, and A. Takahora.* // *Macromolecules* 1997, V. 30, P. 280
21. *P. G. De Gennes.* // *European Physical Journal E* 2000, V. 2, P. 201.
22. *U. Stachewicz, R. J. Bailey, W. Wang, and A. H. Barber.* // *Polymer* 2012, V. 53, P. 5132.
23. *Sh. Deng, A. Arinstein, E. Zussman.* // *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 2017, V. 55, 506.
24. *M. Burman, A. Arinstein and E. Zussman.* // *Applied Physics Letters* 2008, V. 93, 193118.
25. *J. He, and C. M. Lilley.* // *Nano Letters* 2008, V. 8, P. 1798.
26. *D. H. Reneker, A. L. Yarin, E. Zussman, and H. Xu.* // *Advances in Applied Mechanics* 2007, V. 41, P. 43.
27. *L. M. Bellan, H. G. Craighead, and J. P. Hinstroza.* // *Journal of Applied Physics* 2007, V. 102, 094308.
28. *T. Han, A.L. Yarin, and D. H. Reneker.* // *Polymer* 2008, V. 49, P. 1651.
29. *L. Larrondo, and R. S. J. Manley.* // *Journal of Polymer Science Part B- Polymer Physics* 1981, V. 19, P. 921.
30. *J. S. Stephens, S. Frisk, S. Megelski, J. F. Rabolt, and D. B. Chase.* // *Applied Spectroscopy* 2001, V. 55, P. 1287.
31. *I. Greenfeld, A. Arinstein, K. Fezzaa, M. H. Rafailovich, and E. Zussman.* // *Physical Review E* 2011, V. 84, 041806.
32. *V. G. Kulichikhin, Al. Ya. Malkin, Al. V. Semakov, I. Yu. Skvortsov and A. Arinstein.* // *European Physical Journal E* 2014, V. 37, 10.
33. *K. Nakashima, K. Tsuboi, H. Matsumoto, R. Ishige, M. Tokita, J. Watanabe, A. Tanioka.* // *Macromolecular Rapid Communications* 2010, V. 31, P. 1641.
34. *A. E. Arinstein, S. M. Mezhevikskii.* // *Polymers* 2000. The papers collection, V. 1, Polymer chemistry, P. 102, Moscow, 2000 (in Russian).
35. *A. E. Arinstein.* // *Journal of Experimental and Theoretical Physics* 2000, V. 91, No. 1, P. 206.
36. *S. M. Mezhevikskii, A. E. Arinstein, R. Ja. Deberdeev.* // “The oligomeric state of the material.” -320 p. Publishing House “Nauka”, Moscow. 2005 (in Russian).
37. *S. M. Mezhevikskii, A. E. Arinstein, and R. Ja. Deberdeev.* // “Oligomeric State of Substances.” Nova Publishers, 2009.
38. *L. Onsager.* // *Annals of the New York Academy of Sciences* 1949, V. 51, P. 627.
39. *L.D. Landau, and E.M. Lifshitz.* // “Statistical. Part 1.” Pergamon, Oxford, 1980; *L.D. Landau, and E.M. Lifshitz.* // “Theoretical Physics. V. 5 Statistical Physics, Part 1.” Moscow, Nauka, Fismatlit, 1995 (in Russian).

40. *A. Yu. Grosberg and A. R. Khokhlov.* // “Statistical Physics of Macromolecules.” AIP Press, 1994. *A. Yu. Grosberg and A. R. Khokhlov.* // “Statistical Physics of Macromolecules.” Moscow, Nauka, 1989 (in Russian).
41. *A. R. Khokhlov and A. N. Semenov.* // Journal of Statistical Physics 1985, V. 38, P. 161.
42. *B. Neway, Å. Westberg, A. Mattozzi, M. S. Hedenqvist, M. Giacinti Baschetti, V. B. F. Mathot and U. W. Gedde.* // Polymer 2004, V. 45, P. 3913.
43. *A. Arinstein.* // Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics 2013, V. 51, P. 756.
44. *Al. Ya. Malkin, A. V. Semakov, V. G. Kulichikhin.* // Rheologica Acta 2011, V. 50, P. 485.
45. *E. Helfand, G. H. Fredrickson.* // Physical Review Letters 1989, V. 62, P. 2468.
46. *Sh. Saito, K. Matsuzaka, T. Hashimoto.* // Macromolecules 1999, V. 32, P. 4879.
47. *I. Morfin, P. Lindner, and F. Boué.* // European Physical Journal E 2004, V. 15, P. 41.
48. *I. Greenfeld, A. Arinstein, K. Fezzaa, M. H. Rafailovich, and E. Zussman.* // Physical Review E 2011, V. 84, 041806.
49. *P. Gupta, C. Elkins, T. Long, G. Wilkes.* // Polymer 2005, V. 46, P. 4799.
50. *M. M. Demir, I. Yilgor, E. Yilgor, B. Erman.* // Polymer 2002, V. 43, P. 3303.
51. *A. Arinstein, Y. Liu, M. Rafailovich, E. Zussman.* // Europhysics Letters 2011, V. 4, 46001.

ЭПОКСИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

Джардималиева Г.И., Иржак В.И.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия.

E-mail: dzhardim@icp.ac.ru

I. Введение.

Эпоксидные полимеры по целому ряду свойств выделяются из прочих полимерных материалов, играя важную роль в аэрокосмической, автомобильной, судостроительной и других отраслях промышленности. Широкое их применение в технике обусловлено высокой технологичностью эпоксидных смол и уникальным сочетанием эксплуатационных характеристик продуктов их отверждения. Неудивительно, что в последние годы неуклонно возрастает интерес к нанокпозиционным материалам на их основе [1]. Так, с середины девяностых годов прошлого века полимерные нанокпозициты (НК) стали привлекать пристальное внимание, на эту тему опубликованы монографии, в том числе на русском языке, и большое число обзоров литературы: только начиная с 2010 года, вышло свыше двух десятков статей*. Применение НК обязано их уникальным свойствам, которые обусловлены огромной удельной поверхностью и высокой поверхностной энергией наночастиц (НЧ). Нанометровые частицы, в отличие от микро- и более крупных включений, не выступают в качестве концентраторов напряжений, что способствует существенному повышению механических свойств НК. Прозрачность НК по сравнению с соответствующими полимерами не снижается, так как НЧ не рассеивают света по причине их малого размера. В зависимости от типа НЧ, вводимых в полимерные материалы даже в низкой концентрации, НК приобретают замечательные химические (главным образом, каталитические), электрофизические и медикобиологические свойства, что открывает широкие возможности для их использования. Очевидно, что эпоксидные НК (ЭНК) в той же степени призваны реализовать уникальные функциональные свойства НЧ: электрические, магнитные, оптические, химические, биологические.

Определенная информация по ЭНК содержится в выше упомянутых литературных источниках. Принимая во внимание актуальность проблемы и наличие свежих работ, не нашедших еще отражения в литературе, мы рискнули обратиться к теме ЭНК, содержащих

* См. библиографию в [1].

металлические и минеральные НЧ, графен и УНТ, к обсуждению процессов их формирования и свойств.

II. Синтез ЭНК

С точки зрения формирования ЭНК следует различать два типа наполнителей: одни химически неизменны и надо только тем или иным способом довести их до соответствующего размера. Примером могут служить УНТ, разнообразные минералы, графен. К другому типу следует отнести те соединения, которые в ходе формирования композита меняют свою химическую природу. Таковыми являются, в частности, соли металлов, катионы, которых требуется восстановить до нуль-валентного состояния.

В отличие от линейных полимеров, из которых можно готовить НК прямым смешением с применением разнообразных приемов, ЭНК получают только путем отверждения эпоксидных олигомеров в присутствии наполнителя или соответствующего прекурсора. Очевидно, что эти добавки могут повлиять на кинетику процесса и свойства образовавшейся матрицы. Механизм процесса отверждения эпоксидных смол достаточно сложный, так как многие реакции протекают одновременно и зависят от таких явлений, как гелеобразование и стеклование [2, 3]. Включение наночастиц в эпоксидную смолу делает его еще сложнее. Значительное число исследований было посвящено изучению кинетики отверждения эпоксидных систем с НЧ различного типа.

Часто кинетику анализируют, пользуясь эмпирическим уравнением (1).

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n \quad (1)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha)(1-\alpha)^n \quad (1a)$$

где α – глубина превращения эпоксидных групп, сумма показателей $m + n$ определяет общий порядок реакции, обычно равный двум. Иногда принимают $m = 1$ – уравнение (1a). Константы k_1 и k_2 отражают автокаталитический характер процесса.

1. Углеродные наполнители: УНТ, графен, графит, угольное волокно

Принимая во внимание молекулярную структуру углеродных НЧ, в частности, графена и УНТ [4], можно заключить, что их влияние на кинетику процесса отверждения эпоксидных олигомеров будет сходным. Действительно, графен, УНТ и другие вещества с sp^2 -

гибридизированным углеродом способны катализировать разнообразные органические реакции [5]. Их поверхностная энергия достаточно высока, так что для них типична адсорбция различных молекул [6, 7]. Компоненты эпоксидных связующих в этом плане не являются исключением. Адсорбированные молекулы могут так или иначе принимать участие в процессе формирования матрицы.

Xie и др. [8] изучали высокотемпературный процесс изотермического отверждения тетраглицидил-4,4'-диаминодифенилметана 4,4'-диаминодифенилсульфоном (ДДС) в присутствии многослойных УНТ (МУНТ). Типичная методика приготовления реакционной смеси для исследования кинетики процесса изложена ниже, и в других работах может отличаться только в деталях.

Смесь эпоксидной смолы с предварительно очищенными МУНТ обрабатывали ультразвуком в течение 2-х часов. Затем ее помещали в масляную баню при температуре 120°C и медленно добавляли стехиометрическое количество отвердителя с непрерывным механическим перемешиванием до получения однородной смеси, что занимало около 10 минут. Кинетику анализировали, пользуясь уравнением (1). Оказалось, что с концентрацией УНТ константа k_1 , определяющая начальную скорость реакции, растет, а соответствующая энергия активации падает. На автокаталитической константе k_2 наличие трубок практически не сказывается. Авторы считают, что эти эффекты обусловлены каталитическим влиянием поверхностных гидроксильных групп, которые возникают в результате окисления в процессе очистки УНТ.

В работе [9] также констатировали наличие начального ускорения реакции под действием однослойных УНТ (ОУНТ), но величина эффекта незначительная. Вместе с тем, температура стеклования T_g снижается, свидетельствуя об уменьшении степени сшивки матрицы [2].

Esmizadeh и др. [10] изучали влияние концентрации и типа УНТ (одно-, дву- и многослойных) на кинетику реакции низковязкой смеси эпоксидных олигомеров с аминными отвердителями. Анализ проводили в терминах уравнения (2).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)\alpha^m(1-\alpha)^n \quad (2)$$

Показано, что тип УНТ практически не сказывается на кинетических параметрах, возможно, из-за низкой концентрации (0.01%). Константа скорости с концентрацией (0.1, 0.2 и 0.5%) меняется немонотонно, но в целом, она меньше, чем в отсутствие УНТ. Энергия активации растет почти в полтора раза (с ~ 6 до ~ 9 кДж·моль⁻¹). Теплота реакции снижается, свидетельствуя о незавершенности процесса. Об

этом же говорит падение высокоэластического модуля, то есть густоты сетки матрицы. Наблюдаемые эффекты авторы связывают с ростом вязкости и теплопроводности системы в присутствии УНТ, хотя эти свойства не замерялись.

Susin и др. [11] рассматривают реакцию отверждения эпоксидной смолы как гетерогенный процесс фазообразования. С этих позиций в работе обсуждается роль МУНТ. Авторы считают, что трубки ограничивают локальный свободный объем и способствуют формированию гетерогенной морфологии в смоле, особенно при высоких содержаниях МУНТ. Вместе с тем, с ростом их концентрации (до 1%) наблюдается повышение предельной теплоты реакции и снижение энергии активации.

Основное число кинетических работ нацелено на изучение влияния функционализированных УНТ с использованием метода ДСК. При этом анализ данных проводили, как правило, в рамках обобщенной формулы (3):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (3)$$

Величину энергии активации E_a получали, варьируя скорость сканирования. Естественно, в этом случае величина E_a зависела от конверсии α .

Заметим, что методы, использующие зависимость изменения пика экзотермического эффекта от скорости нагрева, не могут давать разумные изотермические предсказания для кинетики отверждения эпоксидных соединений из-за автокаталитического характера процесса [2, 3]. Необходимо учитывать наличие, по крайней мере, двух кинетических констант, как в уравнении (1). Поэтому заслуживают внимание другие методы, которые могут быть использованы с большим успехом в зависимости от типа исследования или природы эпоксидной смолы. Среди них, например, метод люминесцентной спектроскопии позволяет с высокой точностью определить степень превращения на заключительной стадии реакции, что трудно сделать с использованием других методик. Анализ с применением реометра дает информацию о времени гелеобразования, которую не получить другим методом.

Zhou и др. [12], используя ДСК, установили, что МУНТ действуют как катализаторы, причем СООН-функционализация оказывает стимулирующее воздействие на начальную стадию процесса отверждения диглицидилового эфира бисфенола А (ДГЭБА). Этот ускоряющий эффект заметен уже при 1% содержания МУНТ. Нефункционализированные МУНТ уменьшают степень сшивки, о чем свидетельствуют более низкое значение общей теплоты реакции и более

низкие температуры стеклования НК по сравнению с чистой эпоксидной смолой. В то же время функционализация МУНТ повышает степень отверждения.

В работе Abdalla и др. [13] было показано, что по сравнению с чистой эпоксидной смолой 1% карбоксилированных МУНТ снижает величину теплоты реакции и повышает энергию активации. Фторированные трубки не оказывают существенного влияния на E_a , но уменьшают предельную глубину превращения.

Как показали Valentini и др. [14], прививка бутиламина к обработанным плазмой и CF_4 ОУНТ существенно повышает предельную конверсию, тогда как чистые трубки при проведении реакции в неизотермическом режиме не влияют, а в изотермическом (30°C) – ее снижают. Qiu и Wang [15] пришли к иному результату: чистые и аминированные ОУНТ уменьшают предельную теплоту реакции. Трубки с привитыми эпоксидными группами дают практически ту же величину теплоты, которую получили при отверждении смолы без наполнителя: 355 vs 362 Дж·г⁻¹. Возможно, причина различий в результатах обусловлена разницей в концентрации ОУНТ. В работе [14] использовали 0.1%, а в [15] концентрация не указана, по-видимому, много больше. Анализ кинетики процесса отверждения на основе уравнения (1) не выявил заметных различий в значениях констант и показателей степени для изученных систем. Однако Choi и др. [16] показали, что введение 3% чистых МУНТ не сказывается на кинетике реакции, но трубки с привитыми аминогруппами почти в 2.5 раза понижают константу k_1 , втрое увеличивают k_2 и изменяют показатель m с 0.53 до 0.27.

В работе Yang и др. [17] показано, что МУНТ с аминогруппами тормозят реакцию отверждения ДГЭБА 2-этил-4-метилимидазолом при концентрации 0.5 и 1% вес., но эффект торможения пропадает при 3%. Однако и в этом случае величина предельной теплоты уменьшается. Заметим, что в работе [18] нашли, что чистые МУНТ ускоряли реакцию той же реакционной системы.

Кондрашов и др. [19] проводили анализ кинетики аминного отверждения ДГЭБА в присутствии МУНТ, функционализированных кислородсодержащими группами, с использованием наряду с калориметрией вискозиметрии и просвечивающей электронной микроскопии. Образцы МУНТ различались по удельной поверхности S . Как показал эксперимент, этот фактор оказался решающим в определении кинетики реакции: если в начале скорости были одинаковые, то к моменту достижения максимальной скорости W_{\max} процесс тормозился тем сильнее, чем выше S , так что время достижения

W_{\max} росло. Затем наступал обратный эффект – ускорение, так что конечное тепловыделение было тем больше, чем выше S . Реокинетическое исследование показало, что момент резкого возрастания вязкости системы (гель-точка) с ростом S также смещается в сторону бтльших времен. Вместе с тем, варьирование по концентрации МУНТ (до 5%) заметно не проявило себя в кинетике реакции.

Кинетические особенности процесса могут быть поняты, если рассмотреть микрофотографию начальной стадии отверждения эпоксидной композиции в присутствии МУНТ (рис. 1).

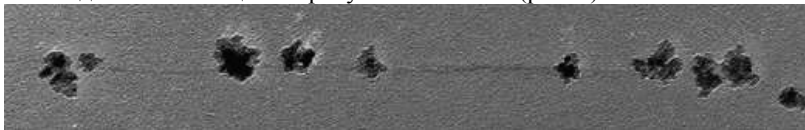


Рис. 1. Начальная стадия отверждения эпоксидной матрицы в присутствии COOH-функционализированных УНТ. Данные [19].

Как видно, вдоль трубки (серая тонкая линия) растут компактные образования полимера. По-видимому, гидроксильные группы, привитые к поверхности, катализируют реакцию эпоксидных групп [3]. В результате реакции эпоксидных групп с амином образуются новые гидроксильные группы, ускоряющие эту реакцию. Тем самым процесс формирования полимера локализуется, и реакция приобретает фронтальный характер. Естественным следствием локализации процесса является образование неэффективных швов. Поэтому растет величина критической конверсии и наблюдается корреляция между временем резкого возрастания вязкости и величиной удельной поверхности МУНТ.

Qi и др. [20] показали, что окисленный графен (GO) ускоряет процесс отверждения тетраглицидил-4,4'-диаминодифенилметана ДДС, как считают авторы, благодаря наличию на поверхности GO гидроксильных и карбоксильных групп. Ру и др. [21] изучали кинетику неизотермического отверждения ДГЭБА жидким полиамидамином в присутствии GO, функционализированного амином, базирясь на уравнении (2). Показано, что параметры уравнения близки для систем без наполнителя и в присутствии GO-NH₂. В то же время GO слегка тормозит процесс.

Park и Kim [22] отверждали смесь ДГЭБА и тетраглицидилового эфира 1,1,2,2-тетра-(*n*-гидрокси-фенил)этана диэтилтолуолдиамином в присутствии графена и нашли, что последний несколько ускоряет реакцию и повышает T_g на 15 – 25°. Ранее [23] они показали, руководствуясь уравнением (1), что этот эффект связан с увеличением

константы k_1 , причем функционализация графена амином усиливает влияние наполнителя.

ИК спектральный анализ процесса отверждения ДГЭБА 4,4'-диаминодифенилметаном в присутствии ГО позволил Galraua и др. [24] получить кинетические кривые как для эпоксидных групп, так и для первичных, вторичных и третичных аминогрупп. Тем самым сделан важный шаг в понимании механизма реакции. Было показано, что исходный ГО не оказывает влияния на брутто кинетику процесса и даже тормозит расход первичных аминогрупп. Но после автоклавной очистки ГО более чем в 2 раза увеличивает скорость реакции эпоксидных групп и в 1.8 раза – первичных аминогрупп. Как показал анализ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, очистка привела к существенному снижению количества кислородсодержащих групп на поверхности ГО. Температура стеклования нанокомпозита на основе неочищенного ГО значительно ниже, чем у эпоксидной матрицы, тогда как очистка ГО ведет к ее повышению, хотя и в этом случае T_g матричного значения не достигает.

В работе Asocella и др. [25] исследовано влияние различных графитовых наполнителей (графита с высокой площадью поверхности, оксида графита и расслоенного оксида графита) на реакции раскрытия эпоксидного цикла (ДГЭБА) аминами – первичными (бензиламин и циклогексиламин) и вторичным (добензиламин), а также с участием гидроксильной группы (бензиловый спирт). Представленные результаты указывают на сильное каталитическое влияние наполнителей на реакцию с аминами, в наибольшей степени, расслоенного оксида графита. В случае бензинового спирта взаимодействие с эпоксидными группами наблюдали только при наличии оксида графита. Аналогичное влияние оказывали наполнители на процесс формирования матрицы: в присутствии графитовых наполнителей скорость и тепловой эффект реакции растут, гель-точка сдвигается в сторону меньшего времени.

Seyhan и др. [26] изучали влияние углеродных нановолокон (диаметр 100-200 нм и длина 30-100 мкм), окисленных в растворе азотной кислоты и затем обработанных 3-глицидоксипропил-триметоксисиланом, на кинетику отверждения эпоксидной смолы Суsom 977, описываемой уравнением (1). Оказалось, что все типы волокон оказывают каталитическое действие, которое выражается в увеличении предельной конверсии, росте кинетических констант k_1 и k_2 , причем E_{a1} уменьшается, а E_{a2} увеличивается. По каталитической эффективности волокна образуют ряд: необработанное, окисленное (на

поверхности группы COOH), обработанное силаном (на поверхности эпоксидные группы).

Вышеприведенные результаты достаточно противоречивы, что связано, по всей вероятности, с неоднозначностью по концентрации наполнителя, неопределенности в степени диспергирования, величине и структуре его поверхности.

2. Неуглеродные наполнители: оксиды металлов и кремния

Sanctuary и др. [27] изучали влияние НЧ Al_2O_3 на кинетику поликонденсации ДГЭБА под действием диэтилентриамина методом модулированной ДСК, что позволило не только регистрировать скорость, но также измерять по ходу процесса теплоемкость системы. Было показано, что наполнитель убыстряет реакцию, но при этом снижается предельная теплота. Измерения вязкости подтвердили ускорение формирования полимерной сетки в присутствии НЧ, причем наблюдался сдвиг гель-точки не только по времени, но и по конверсии. Это означает прямое участие НЧ в образовании межмолекулярных связей. Вместе с тем, опыты с добавками воды [28] показали, что последние влияют на кинетику реакции отверждения качественно так же, как НЧ Al_2O_3 . Откуда было заключено, что каталитический эффект обязан адсорбированной НЧ воде.

Karaszinski и др. [29] методом ДСК изучали влияние добавок НЧ Al_2O_3 и ZnO на кинетику процесса отверждения ДГЭБА *o*-толилбигуанидином. Было показано, что оба оксида замедляют реакцию, но увеличивают предельную глубину превращения. Показатели степени уравнения (2) *m* и *n* практически не изменяются, тогда как энергия активации снижается, причем в случае ZnO существенно. Согласно Zabihі и др. [30] при относительно низкой концентрации (1 и 5%) НЧ ZnO ускоряют реакцию ДГЭБА с 2,2'-диамино-1,1'-бинафтилом, при 10% их каталитическая эффективность снижается, а при 15% наблюдается торможение. По сравнению с чистой матрицей наноккомпозитам присущи более высокие величины предельной теплоты и температуры стеклования, причем максимальные значения относятся к 5%-ному составу. Возможно, падение каталитической активности НЧ с ростом концентрации обусловлено их агрегацией, в результате чего уменьшается эффективная поверхность.

Изучению влияния размера частиц ZnO на кинетику отверждения ДГЭБА полиаминомидом посвящена работа Ghaffari и др. [31]. НЧ представляли собой пластины толщиной около 20-40 нм, а микрочастицы – стержни длиной ~1 мкм. Анализ проводили, положив в основу уравнение (2). Оказалось, что автокатализ реакции отсутствует,

то есть $m = 0$, n несколько больше единицы. В обоих композитах по сравнению с чистой матрицей энергия активации снижается, но константа скорости слегка растет в случае микрокомпозита и падает в НК.

Zabihi и др. [32] отверждали ДГЭБА пропилениминовым дендримером, несущим 8 концевых групп $-NH_2$, в присутствии НЧ Fe_2O_3 . НЧ проявляли каталитический эффект, повышая предельную конверсию и температуру стеклования тем значительнее, чем выше их концентрация. Показано, что кинетика формирования НК с 10%-ным содержанием Fe_2O_3 адекватно описывается уравнением (1a). Относительно других систем, включая чистую матрицу, данные отсутствуют.

НЧ оксидов металлов способны в той или иной степени адсорбировать компоненты реакционной системы [33]. Возможно, их кинетическая роль связана с этим свойством.

3. Минералы

Наиболее популярными наполнителями из класса минералов для полимерных НК являются слоистые силикаты [34], иногда называемые наноглинами (nanoclay), в частности, монтмориллонит (ММТ). Строение его кристаллической решётки таково, что он способен адсорбировать различные ионы (в основном, катионы), а также набухать в полярных жидкостях за счет их проникновения в межпакетное пространство [35, 36].

Структура ММТ в нанометровом масштабе представляет собой трехслойные пакеты ~ 0.7 нм толщиной и несколько сотен нм в длину и ширину. На микронном уровне эти пакеты собраны в первичные частицы с межпакетным расстоянием около 1.35 нм. Они образуют агрегаты на более высоком уровне. В ходе формирования нанокомпозита пакеты должны быть расслоены, чтобы получить большую площадь контакта с матрицей. Для облегчения расслоения (exfoliation) необходима обработка поверхности пакетов с целью изменения их гидрофильной природы на гидрофобную, поскольку гидрофильный характер силикатной поверхности препятствует диспергированию ММТ. Нейтральные органические соединения могут образовывать комплексы с межслойными катионами, например, алкиламмины превращаются в алкиламмонийные катионы.

Эти свойства ММТ определяют кинетические особенности формирования ЭНК.

В отсутствие отвердителя (1,3-фенилендиамин) модифицированный и даже немодифицированный ММТ при высокой температуре ведет к

гомополимеризации ДГЭБА [37]. В зависимости от природы интеркалированного модификатора (октадецил-, триметилстеарил-, метилдигидроксиэтиламмоний) ММТ может либо катализировать реакцию эпоксидного олигомера, либо реагировать с форполимером или отвердителем. Вместе с тем отмечено, что ММТ, модифицированные алкиламинами, слабо ускоряют [38], затормаживают [39] или вообще не влияют [40] на кинетику отверждения эпоксидного олигомера аминами. Слабое ускорение зафиксировано также в работе [41] для ММТ, немодифицированного и с интеркалированным 3-аминопропилэтоксисилоном.

Таким образом, приходится констатировать, что скорость реакции отверждения эпоксидных олигомеров практически не чувствительна к наличию ММТ. Однако кинетика образования полимеров не сводится только к изменению концентрации реагирующих веществ: необходимо учитывать формирование структуры. Еще в большей степени это должно относиться к НК, где свойства определяются не только структурными уровнями полимерной матрицы, но также структурой НЧ и характером их распределения в объеме материала.

Как выше сказано, ММТ нуждается в расслоении. Именно этот процесс протекает в ходе химической реакции, и его эффективность зависит от режима проведения последней. Так, например, показано [42], что внутри межпакетного пространства (gallery) протекает катионная полимеризация триглицидил-*n*-аминофенола (ТГАФ), которая приводит к расслоению ММТ, тогда как с ДДС эпоксидный олигомер реагирует вне межпакетной полости. Повышение температуры способствует первой реакции: при 120°C предельные конверсии внутри и вне полости равны, соответственно, 0.19 и 0.74, а при 180° 0.76 и 0.77.

Оптимальную структуру ЭНК получали [43], проводя отверждение ДГЭБА полиэфирдиамином в неизотермическом режиме при медленном (2.5 и 5 К·мин⁻¹) подъеме температуры. В этом случае методом малоуглового рентгеновского рассеяния показано расслоение ММТ в матрице.

Как представлено в работе Shiravand и др. [44], неизотермический процесс отверждения эпоксидных олигомеров аминами в присутствии ММТ составляют четыре различных реакции: формирование матрицы в результате реагирования эпоксидных групп с диаминным отвердителем; одновременно происходит внутрислоистая гомополимеризация; кроме того вне ММТ протекают две реакции гомополимеризации, катализируемые ониевыми ионами органически модифицированной глины и третичными аминами.

Kong и Park [45] методом рентгеновской дифракции проследили за процессом расслоения ММТ, интеркалированного октадециламмонием, в ходе изотермического отверждения ДГЭБА с ДДС и нашли, что его можно разбить на три различных этапа. 1-й этап связан с проникновением ДГЭБА в межпакетное пространство ММТ. На 2-м этапе происходит катионная полимеризация эпоксидной смолы, катализируемая аммонием. На 3-м этапе – отверждение амином ДГЭБА, сорбированного ММТ.

4. Металлсодержащие НЧ, синтезируемые *in situ*

Синтез металлсодержащих НЧ (МНЧ) с целью получения НК можно осуществить, воздействуя на сформированную матрицу, содержащую молекулы соответствующих прекурсоров, различными физическими способами [46]. Физические методы получения МНЧ (фотолиз, радиолиз, термолиз), как правило, сопровождаются химическими реакциями, собственно, и ведущими к их образованию. Важным фактором является диффузия образовавшихся первичных веществ (атомов металла, или мономеров). Поэтому стеклообразное состояние матрицы служит серьезным препятствием на пути реализации этого варианта.

Принципиально иным способом является совмещение процессов образования матрицы и МНЧ, то есть формирование НК *in situ*. Основным химическим методом, используемым при умеренных температурах, служит восстановление в неполярных средах химически связанных атомов металлов. Именно методам химического восстановления посвящено наибольшее количество публикаций [1].

Преобразование возникающих одиночных нуль-валентных атомов, или мономеров, в МНЧ включает стадии зарождения (нуклеации) с образованием первичных кластеров или стабильных частиц, их роста путем присоединения мономеров, возможного последующего укрупнения путем коагуляции и/или Оствальдовского созревания. Кинетика всех этих стадий определяет функцию распределения по размерам, от которой в значительной мере зависят способы и возможности применения МНЧ [46] и соответствующих НК. Немаловажную роль при этом играет полимерная среда, в которой протекают химические реакции, в том числе способность ее компонентов или фрагментов макромолекул адсорбироваться на МНЧ, а также возможность образования структур типа мицелл [47, 48].

При быстром распаде прекурсора возникнет перенасыщение системы мономером. В этом случае нуклеацию будет в первом приближении описывать термодинамическая теория Гиббса-Фольмера-

Френкеля [49, 50], согласно которой величину радиуса критического зародыша определяет соотношение (4):

$$r_c = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln S}, \quad (4)$$

где r_c , σ и V_m – радиус, поверхностное натяжение и молярный объем критического зародыша, R – газовая постоянная, T – температура, S – величина пересыщения. При этом зародыш будет нестабильным, если $r < r_c$, и стабилизируется, когда $r \geq r_c$.

По-видимому, LaMer и Dinegar [51] были одними из первых, кто предложил качественную картину кинетики нуклеации, основанную на классических термодинамических представлениях. Суть их концепции состоит в следующем. Быстрый рост концентрации мономера приведет к достижению (стадия пренуклеации), а затем и преодолению критического значения C_{\min} . Превышение этой величины дает старт собственно нуклеации. Из-за баланса между скоростями образования мономера и его расхода на зарождение и рост генерируемых зародышей концентрация достигнет пика, C_{\max} , а затем начнет снижаться в связи с увеличением потребления для роста и снова дойдет до критического уровня C_{\min} , знаменуя окончание стадии нуклеации. После этого концентрация мономера продолжит снижаться до равновесного значения C_0 , расходуясь на рост зародышей без ренуклеации вследствие того, что пересыщение находится ниже критического уровня. Казалось бы, такое разделение между стадиями зарождения и роста должно привести к формированию монодисперсных НЧ, поскольку окончательное их число определяется только стадией зарождения и поддерживается постоянным в процессе дальнейшего роста. На практике, на последней стадии происходит также агрегация НЧ, что приводит к уширению распределения НЧ по размерам.

Однако в условиях формирования ЭНК вряд ли возможна реализация такого механизма. Альтернативный вариант был получен в работе Turkevich и др. [52]. При исследовании синтеза НЧ золота путем восстановления HAuCl_4 цитратом натрия было показано, что быстрой нуклеации не наблюдается, наоборот, кинетическая кривая накопления критических зародышей имеет S-образный вид с более или менее протяженным периодом индукции. Авторы предположили, что такое течение процесса обусловлено предваряющими нуклеацию окислительно-восстановительными реакциями, приводящими к превращению катионов золота в нуль-валентный атом, а цитрат-ион в ацетондикарбоновую кислоту. При этом перенасыщение системы

мономером, Au(0), отсутствует. Очевидно, что в этом случае представление о критическом зародыше теряет смысл.

Позднее было установлено, что S-образная кинетика присуща многим металлам с переменной валентностью (см., например, обзор Finney и Finke [53]). Для описания таких процессов была предложена достаточно простая двухступенчатая схема (5):



Первая ступень – медленный процесс зарождения «кинетически эффективных» кластеров B из прекурсора A , вторая – быстрая реакция роста частицы. В первоначальных исследованиях A представлял собой комплекс иридия $[(n-C_4H_9)_4N]_5Na_3[(1,5\text{-циклооктадиен})\cdot Ir \cdot P_2W_{15}Nb_3O_{62}]$, B – каталитическая поверхность нанокластера $Ir_n(0)$.

Исследования широкого круга систем [46] показали, что величина констант влияет на число каталитически активных зародышей, а именно, их концентрация уменьшается с увеличением отношения k_2A_0/k_1 при практически неизменном диаметре порядка 2 нм. Среда, активные добавки, температура – эти факторы позволяют добиваться формирования почти монодисперсного распределения (ширина не более 15%) МНЧ с размером, определяемым, как правило, "магическим числом" (число атомов при заполненной оболочке: 13, 55, 147, 309 и т.д.).

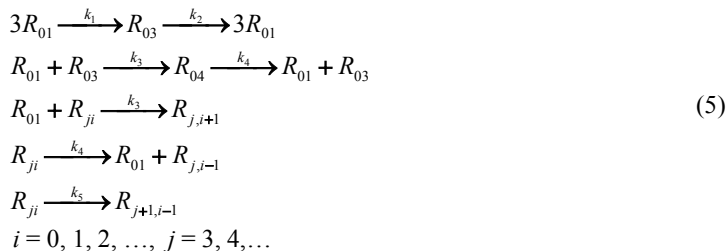
Итак, медленные процессы образования нуль-валентных атомов или других мономеров неминуемо ведут к их кластеризации. Для стабилизации кластеров в неполярном растворе необходимо наличие амфифильных молекул, способных образовывать адсорбционные слои и тем самым образовывать из МНЧ обратные мицеллы.

Обычные прекурсоры, используемые для синтеза МНЧ в водных растворах, в неполярной среде нерастворимы, так что их использование по стандартным методикам невозможно. Поэтому нашли применение соли органических кислот с достаточно большим (даже высокомолекулярным [54]) радикалом: миристат серебра $C_{13}H_{27}COOAg$, олеат меди $(C_{18}H_{33}COO)_2Cu$ и серебра, октаоат $C_7H_{15}COOAg$, стеарат $C_{17}H_{35}COOAg$, 2-гексилдеcanoат $n-C_8H_{17}CH(n-C_6H_{13})COOAg$, *cis*-9-октадеcanoат $n-C_8H_{17}CH=CH(CH_2)_7COOAg$ и неodecanoат серебра $CH_3(CH_2)_3C(CH_3)_2COOAg$ [46].

Как видно, предложен широкий ассортимент соединений, могущих служить прекурсорами. Однако следует иметь в виду неидеальность этих растворов. Известно [55], что серебряные соли органических кислот имеют ограниченную растворимость в неполярных

растворителях: например, предельная растворимость лаурата и стеарата серебра в бензоле при 30°C равны, соответственно, 0.93×10^{-5} и 1.53×10^{-5} М, а критическая концентрация мицеллообразования лаурата – 1.9×10^{-5} М. Это означает, что при превышении этой величины карбоксилаты в растворе собираются в ассоциаты, т.е. кластеризуются. Очевидно, что это обстоятельство нельзя не учитывать, рассматривая возможные механизмы нуклеации.

Эта идея положена в основу теории формирования МНЧ из прекурсоров типа карбоксилатов серебра путем их восстановления, изложенной в работе Соловьева и др. [56]. Модель формирования МНЧ представляется следующим образом. Карбоксилаты обратимо формируют кластеры треугольной и тетраэдрической структуры. Возможность образования более крупных не допускается по стериическим соображениям. В них происходит восстановление катиона. В результате открывается возможность адсорбции новых молекул соли. Действительно, если для карбоксилатов предельной структурой является тетраэдрическая, то атом металла в пределе может быть окружен 12-ю молекулами (структура икосаэдра). Предполагается, что концентрация агента восстановления велика, так что соответствующая реакция имеет псевдопервый порядок. Таким образом, кинетическая схема запишется:



Здесь R_{ji} – кластеры, состоящие из i молекул карбоксилата и j атомов нуль-валентного металла. Соответственно, R_{01} – исходный карбоксилат, R_{03} – кластер карбоксилата с треугольной структурой, R_{04} – кластер карбоксилата с тетраэдрической структурой. Реакции с константами k_1 и k_2 отвечают образованию и распаду ассоциата из трех молекул карбоксилата, реакции с константами k_3 и k_4 отвечают присоединению одной молекулы к кластеру R_{ji} и ее отщеплению. Реакция с константой k_5 – восстановление связанного металла в составе кластера.

Анализ системы уравнений, соответствующей схеме (5), проводили при широком варьировании кинетических констант. Оказалось, что

величина k_2 , k_4 и k_5 слабо влияет на кинетику процесса. Решающее значение имеют константы k_1 и k_3 , то есть те, что определяют реакции, формирующие кластеры, в том числе смешанные. Кинетику процесса характеризует наличие периода индукции в расходе карбоксилата и почти линейный рост с конверсией средних размеров МНЧ. С увеличением константы k_1 растет максимальная скорость, сокращается индукционный период, при этом падают размеры образующихся частиц. Вместе с тем, их характеризует узкое распределение по размерам.

Работ, в которых изложены методы получения *in situ* ЭНК с металлическими НЧ, не так много. Ниже рассмотрены те, что опубликованы за последние 10 лет.

Под действием УФ излучения 2,2'-диметокси-2-фенилацетофенон распадается на радикалы. Диметоксифенилкарбониевый радикал, реагируя с AgSbF_6 , восстанавливает катион серебра за счет переноса электрона до $\text{Ag}(0)$, а сам превращается в карбониевый катион, способный инициировать полимеризацию диэпоксида. Таким образом, одновременно формируются AgНЧ и сетчатая матрица [57]. Увеличение концентрации соли серебра понижает скорость полимеризации и предельную конверсию, но повышает температуру стеклования.

В работах Yagci и др. AgНЧ был получен так же с тем же прекурсором, AgSbF_6 , но с разлагаемым при облучении видимым светом 3,5-бис(4-метоксифенил)дитиено[3,2-b;2,3-d]тиофеном [58]. По аналогичной методике синтезировали ЭНК с НЧ серебра и золота, только в качестве источника радикалов был 2,3-борнандион (камфорхинон). Прекурсор для золота – HAuCl_4 .

Lu и др. [59] синтезировали AgНЧ *in situ* путем восстановления AgNO_3 в эпоксидной смоле Тритоном-100, который одновременно служил стабилизатором НЧ. Циклоалифатическую эпоксидную смолу, гексагидро-4-метилфталевый ангидрид как отвердитель, восстанавливающий агент и прекурсор растворяли в ацетонитриле, затем подвергали УФ-облучению. По окончании процесса растворитель удаляли в ротационном испарителе при пониженном давлении.

Gao и др. [60] синтезировали комплекс ацетата серебра и 2-этил-4-метилимидазола в эпоксидной смоле, во время отверждения которой в результате термического разложения комплекса Ag^+ восстанавливался до $\text{Ag}(0)$. Так генерировались *in situ* AgНЧ . Агентом отверждения служил имидазольный продукт распада комплекса.

Богданова и др. [61, 62] отверждали эпоксидную смолу ЭД-20 триэтиламино в присутствии мирилата серебра. В процессе полимеризации одновременно *in situ* происходило восстановление последнего и образование AgНЧ . Агентами восстановления служили

как амин, так и эпоксидная группа. Вместе с тем, совместимые со средой карбоксилатные группы служили стабилизаторами частиц.

Особенность формирования НЧ в отверждающейся эпоксидной матрице заключается в том, что этот процесс протекает в условиях нарастающей вязкости и, в конечном счете, стеклования системы. В принципе, это может перевести из кинетической в диффузионную область любую стадию процесса: зародышеобразование, рост НЧ за счет присоединения нуль-валентных атомов, вторичные реакции типа коалесценции или Оствальдовского созревания. Действительно, как показано в [62], в изотермическом режиме при 70°C процесс тормозится из-за стеклования. Повышение температуры до 130°C ведет к его реанимации. В этом случае при 3%-ном содержании триэтанолamina объемная концентрация НЧ растет, причем по сравнению с изотермическим отверждением число их остается на прежнем уровне, но увеличивается размер. Однако, при 5%-ном содержании объемная концентрация НЧ не увеличивается, хотя размер их становится больше, а число проявляет тенденцию к снижению, то есть налицо процесс агрегации.

III. Структура и свойства эпоксидных нанокomпозитов

Свойства полимерных НК определяются структурой матрицы, видом и характером распределения НЧ по объему и, наконец, величиной и природой межфазного слоя. В случае ЭНК эти факторы в значительной степени закладываются на стадии синтеза. Многочисленные примеры приведены выше как относительно матрицы (рис. 1, влияние наполнителя на температуру стеклования), так и относительно распределения, скажем, ММТ по объему. Однако проблема формирования межфазного слоя осталась за кадром.

1. Межфазный слой

Как показано в многочисленных работах, в основном, методом наноиндентирования (см., например, [63]) в полимерных волокнистых композитах межфазный слой независимо от природы волокна и матрицы простирается на микрометры. Очевидно, что в случае НК следует ожидать того же. Действительно, поверхностная энергия НЧ достаточно высока, так что для них типична адсорбция различных молекул. При этом надо иметь в виду мерность наполнителя: структуры адсорбционных слоев различны для одномерных УНТ, двумерного графена, трехмерных МНЧ. В последнем случае возможна их агломерация с образованием фрактальных структур, обладающих особыми адсорбционными свойствами [64].

УНТ и графен способны нековалентно функционализироваться без нарушения морфологической структуры при помощи образования π - π -связей с ароматическими соединениями и соответствующими полимерами, поверхностно-активными веществами за счет ионного взаимодействия [65]. Силикатную поверхность ММТ и НТ галлузита модифицируют органическими соединениями, включая амины и силаны [66]. При этом возможно формирование ионных связей. Вещества типа алкиламинов реагируют с НЧ металлов и их окислов, образуя связи Me-N [67]. Так же ведут себя алкилтиолы. Но при наличии связи S-Me потенциал притяжения между алкильной цепью и поверхностью НЧ таков, что адсорбированные молекулы предпочитают образовать связи с таким количеством поверхностных атомов металла, насколько это возможно. Вместе с тем, расчет методом молекулярной динамики величины посадочной площади σ_r алкантиолов, адсорбированных сферической НЧ золота [68], показал, что σ_r падает с уменьшением радиуса r согласно формуле (6):

$$\frac{\sigma_r}{\sigma_f} = \left(1 + \frac{0.8}{r}\right)^{-1} \quad (6)$$

где σ_f – посадочная площадь молекулы алкантиокола на плоской поверхности; r в нм.

Было показано, что, начиная с гексантиола, величина σ_r не зависит от длины лиганда. Расчет согласуется с данными эксперимента [69].

Итак, одной из причин формирования межфазного слоя является адсорбция.

Другим фактором, обеспечивающим устойчивое межфазное взаимодействие НЧ с матрицей является их ковалентная функционализация [70, 71]. В то же время следует иметь в виду, что в отличие от нековалентной ковалентная модификация может вносить в структуру НЧ дефекты. Так, например, введение путем окисления УНТ поверхностных групп -COOH приводит к искривлению трубки и тем самым снижает ее механические и электропроводящие свойства [72].

Наконец, необходимо учитывать ту особенность ЭНК, что синтез эпоксидной матрицы протекает, как правило, при повышенных температурах, а эксплуатация полученного материала – преимущественно, при стандартных условиях. Из-за разницы в коэффициентах термического расширения наполнителя и матрицы межфазный слой может быть деформирован в той или иной степени.

Свидетельством формирования межфазных слоев как в отсутствие ковалентной функционализации, так и при ее наличии служит работа Quad и др. [73]. Одно- и многослойные УНТ обрабатывали смесь

азотной и серной кислот, в результате чего на поверхности появлялись карбоксильные группы. Последние были превращены в сложноэфирные по реакции с фенолглицидиловым эфиром. Матрицу получали отверждением ДГЭБА полиэфиртриамином. Различие в обработке отражается на структуре межфазного слоя, что проявилось в релаксационных спектрах.

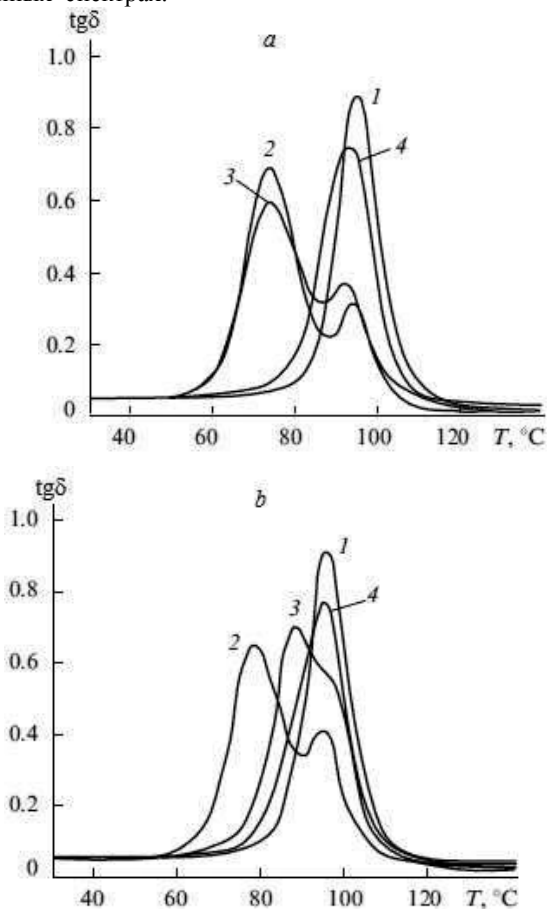


Рис. 2. Температурная зависимость $\text{tg}\delta$ эпоксидных матриц (1) и ЭНК, содержащих 1 вес. % ОУНТ (а) и МУНТ (б) немодифицированных (2), COOH -модифицированных (3) и с привитыми сложноэфирными фрагментами (4). Данные [73].

Как свидетельствует характер кривых $\text{tg}\delta(T)$, полученных при частоте 0.1 Гц (рис. 2), в композитах на основе как ОУНТ (а), так и МУНТ (б) имеется высокотемпературный переход, присущий матрице (кривые 1). Но в случае немодифицированных (кривые 2) и СООН-модифицированных (кривые 3) УНТ обнаруживается дополнительный переход при более низкой температуре. Это указывает на наличие более дефектной, чем матрица, структуры, по-видимому, локализованной в межфазном слое. Авторы полагают, что наблюдаемый эффект обусловлен избирательной адсорбцией на трубках эпоксидного олигомера, которая исключена при наличии на поверхности сложноэфирных фрагментов (кривые 4). Возможно и другое толкование этого эффекта: эфирные 'хвосты' способствуют релаксации напряжения межфазного слоя.

Отметим, что случае 'а' эффект выражен сильнее, чем в случае 'б' – очевидное следствие того, что ОУНТ были модифицированы в большей степени (8.6 против 4.9 % по карбоксильным группам и 21.1 против 13.7 % по эфирным фрагментам).

Wang и др. [74] оценили сдвиговую прочность межфазной границы ОУНТ–эпоксидная матрица как 306 МПа в предположении, что трубки не кластеризованы и что прививка диэтилтолулендиамин привела к образованию в среднем одной связи на 25 атомов С. По тем же расчетам прочность межфазного слоя в случае немодифицированных ОУНТ ~ 50 МПа. Но надо иметь в виду, что прочность межфазного слоя τ зависит от радиуса УНТ. Так, по данным работы [75], полученным методом выдергивания (pull-out) из полиэтиленбутиленовой матрицы, $\tau \approx 85$ МПа для МУНТ с радиусом 10-20 нм и падает до ~15 МПа при 60-70 нм.

Ряд примеров по способам ковалентной модификации УНТ и проявлением их функционализации в свойствах ЭНК приведен в обзорах [71, 76]. В работах [65, 77] изложены методы функционализации графена, в принципе, не отличающиеся от применяемых в предыдущих случаях. Как и в случае УНТ, важным обстоятельством является дезагрегирование (exfoliation) пластин графена [78], учитывая, что последний имеет тенденцию к агрегации в эпоксидной матрице.

В качестве исходного реагента в целях ковалентной функционализации часто используют оксид графена, который получают, в частности, путем окисления графита.

Koppola и др. [79], воспользовавшись соотношением (7), оценили объемную долю интерфейсы v_{int} в ЭНК, где в качестве наполнителя были

чистый ГО и он же с пришитым сополимером акрилонитрила с бугадиеном.

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\operatorname{tg}\delta_m}{1 + B\varphi} \quad (7)$$

Здесь $\operatorname{tg}\delta$ и $\operatorname{tg}\delta_m$ – величина тангенса механических потерь НК и матрицы с объемной долей наполнителя φ , B – параметр, по существу, характеризующий объем интерфазного слоя: $B = 1 + (\Delta R/R_0)^3$, где R_0 – радиус НЧ, ΔR – толщина интерфазного слоя.

Соответствующие величины v_{int} равны 0.0040 и 0.0114 для концентрации наполнителя 0.6% вес.

Как выше показано, в ММТ возможна интеркаляция различных веществ, которые после расслоения фактически образуют межфазный слой. Yang и др. [80] с этой целью применили 2-(3,4-дигидроксифенил)-этиламин, который подвергли окислительной полимеризации, покрывая поверхность ММТ. В процессе полимеризации растет межпакетное расстояние.

Что касается металлических НЧ, то, как выше сказано, адсорбция часто приводит к возникновению химических связей, то есть, по существу, происходит хемосорбция. Сорбированные таким образом молекулы могут образовывать слои, структура которых зависит от концентрации и природы сорбата, температуры и сорбента. Так, Kaushik и Clancy [81] методом молекулярной механики показали, что малые частицы (3 нм) и более крупные (6 нм и выше) ведут себя по-разному из-за конформации лигандов на их поверхности.

2. Механические свойства

Использование НЧ в качестве усилителей эпоксидных полимеров предполагает решение общих для полимерных композиционных материалов задач, а именно, диспергирование агломератов и обеспечение передачи напряжения от матрицы к наполнителю за счет создания соответствующего межфазного взаимодействия. Это требует учета особенностей химизма процессов отверждения эпоксидного связующего, химической и физической структуры сформировавшейся матрицы.

С другой стороны, необходимо учитывать мерность НЧ, несмотря на нано размеры. Поэтому рассмотрим последовательно одномерные, двумерные и трехмерные наполнители.

2.1. Одномерные наполнители: углеродные и галлузитные нанотрубки

УНТ и ГНТ можно рассматривать как волокна конечной длины. С этих позиций рассмотрим механические свойства НК.

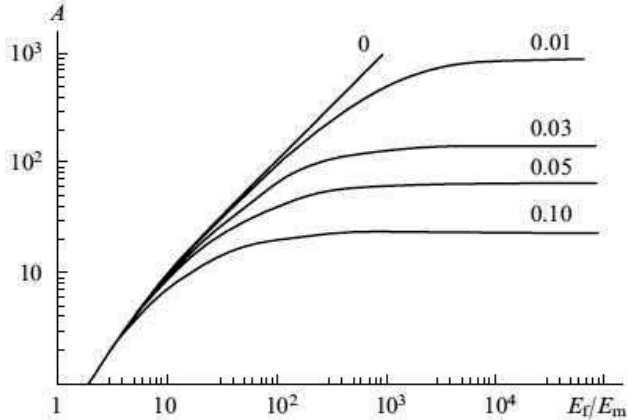


Рис. 3. Зависимость модуля Юнга однонаправленного композита (параметра A) от характеристик волокна. На графике цифрами обозначены величины χ^{-1} . Данные [82].

Эти, и не только эти свойства зависят как от степени наполнения, так и от аспектного отношения (аспект) χ – отношения длины к диаметру. Так, в случае однонаправленно ориентированных волокон при малом объемном наполнении модуль Юнга композита в направлении ориентации E_{11} выражается соотношением (8) [82].

$$\frac{E_{11}}{E_m} = \varphi_f A \quad (8)$$

где E_m – модуль матрицы, φ_f – объемная доля волокна. Параметр A является функцией величин продольного модуля E_f и аспекта волокна χ , как показано на рис. 3. При высоких значениях модуля волокна (область плато на кривых) величину параметра A , в основном, определяет именно аспект. В случае хаотической ориентации волокон модуль композита E_c может быть представлен следующим образом [82]:

$$E_c = \frac{3}{8} E_{11} + \frac{5}{8} E_{22} \quad (9)$$

Для вычисления трансверсального модуля E_{22} при малом наполнении можно воспользоваться формулой смешения (10).

$$E_{22} = \frac{E_{tr} E_m}{E_{tr} \varphi + E_m (1 - \varphi)} \quad (10)$$

Здесь E_{tr} – трансверсальный модуль волокна, E_m – модуль матрицы, причем $E_{tr} \ll E_m$.

Формулы (8) – (10) дают (11):

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1}{8} \left(5 + \varphi_f \left(3A + 5 \frac{E_{tr}}{E_m} - 5 \right) \right) \approx \frac{5}{8} (1 - \varphi_f) + \frac{3}{8} \varphi_f A \quad (11)$$

то есть основной вклад в величину модуля дает параметр A . Как следует из формулы (11) и рис. 3, при низком наполнении ($\varphi_f < 0.01$) эффективность волокна может быть проявлена только при $\chi \gg 10$.

В идеальном случае (модель Келли) прочность композита σ_c подчиняется правилу смешения [82]:

$$\sigma_c = \eta \xi \left(1 - \frac{\sigma_f}{2\chi\tau} \right) \sigma_f \varphi_f + \sigma_m (1 - \varphi_f)$$

Здесь y_f и y_m – прочность волокна и матрицы, z – фактор ориентации, равный 0.2 для случайного распределения волокон по направлениям, σ – коэффициент, учитывающий степень реализации свойств волокна, ϕ – сдвиговая прочность межфазного слоя.

Формулы (11) и (12) описывают идеальную ситуацию. В большинстве работ экспериментальные данные сравнивают с уравнением Tsai-Halpin (13) [83].

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1}{8} \left(3 \frac{1 + 2\chi\eta_l\varphi_f}{1 - \eta_l\varphi_f} + 5 \frac{1 + 2\eta_t\varphi_f}{1 - \eta_t\varphi_f} \right), \quad (13)$$

$$\text{где } \eta_l = \frac{E_f - E_m}{E_f + 2\chi E_m}, \quad \eta_t = \frac{E_f - E_m}{E_f + 2E_m}$$

Ayatollahi и др. [83] использовали формулу (13) для истолкования полученной зависимости модуля ЭНК от концентрации (0.1, 0.5 и 1% вес.) и аспекта (от 455 до 1000) МУНТ, причем величину χ варьировали за счет диаметра, а не длины. Авторы нашли, что удовлетворительного совпадения эксперимента и расчета можно достичь, положив $\chi \rightarrow a\chi^b$, $a = 0.0488$, $b = 1.141$. Предполагается, что так учитывается несовершенство межфазного взаимодействия, агломерация и другие возможные недостатки модели (13).

С увеличением аспектного отношения росла прочность и трещиностойкость ЭНК. Но, как было сказано, рост χ обусловлен уменьшением диаметра. Как было показано [84], частицы с меньшим диаметром создают более сильное межфазное взаимодействие с матрицей, что приводит к лучшей передаче нагрузки и, соответственно, к улучшенным механическим свойствам.

Предложен ряд моделей, учитывающих эффект кривизны УНТ. Так, Omid и др. [85] предложили новую форму правила смесей:

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{(k_1 k E_f - E_m) \phi_f}{E_f - (E_f - E_m) \phi_f}, \quad (14)$$

где

$$k_1 = 1 - \frac{\tanh(2\chi\tau)}{2\chi\tau}, \quad \tau = \sqrt{\frac{-2E_m}{E_f(1-\mu) \ln \phi_m}}$$

Здесь μ – коэффициент Пуассона матрицы, k – эмпирическая константа, учитывающая ориентацию и кривизну УНТ. В работе удалось подобрать значения $k < 1$, описывающие эксперимент по модулям ЭНК уравнением (14). С тех же позиций подходят к данным по прочности.

Но, в основном, пользуются модифицированным уравнением (13) – (13а):

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + 2\chi\eta\phi_f}{1 - \eta\phi_f}, \quad (13a)$$

$$\text{где } \eta = \frac{E_f - E_m}{E_f + 2\chi E_m}$$

Наиболее сильное влияние на механические свойства НК оказывает функционализация УНТ. Так, например, в работе [16] показано, что модуль ЭНК, содержащих 3% необработанных и функционализированных путем обработки смесью аминобензойной и полифосфорной кислот МУНТ, возрос на 32 и 53%, соответственно. Причем температура стеклования также несколько увеличилась: 189 (матрица), 190 и 199°C.

Chen и др. [86] показали, что предел прочности при растяжении ЭНК (1.5% масс. наполнителя) увеличивается от 39 МПа (матрица) до 46 в случае необработанных и до 59 МПа для функционализированных аминогруппами МУНТ. Температура стеклования также растет от 98 до 109 и 112°C.

Свойства ЭНК зависят не только от типа функциональных групп, но и от структуры молекул, пришитых к поверхности УНТ. Так, в работе [87] ДУНТ (с примесью одно-, три- и многослойных), первоначально обработанные кислотой, вступали в реакцию с диаминами: 1,12-диаминододеканом (1), 7,10-триокса-1,13-тридеканди-амином (2) и 4,4'-(4,4'-метилена-бис(4,1-фенилен)-бис(метилена))-дианилином (3). ЭНК, содержащие 0.1% вес. ДУНТ, имели следующие значения модуля сдвига $G'(T < T_g)$: 989 (1), 993 (2) и 1393 МПа (3), тогда как для матрицы $G' = 731$ МПа.

Обычные представления сводятся к тому, что функционализация способствует диспергированию нанотрубок в матрице. Так, в работе [88] показано, что амино-функционализированные УНТ проявляют более высокую поверхностную энергию, чем немодифицированные, и намного улучшают их смачиваемость эпоксидной смолой, а пришитые к ним аминные молекулы, возникающие в результате функционализации, эффективно ингибирует повторную агломерацию УНТ в процессе отверждения смолы. Но функционализация также усиливает адгезию на границе раздела фаз между НТ и эпоксидной смолой, тем самым улучшая термические и механические свойства матрицы. По существу, проблема сводится к формированию межфазного слоя (см. предыдущий раздел) и его роли в определении свойств композиционного материала.

Lachman и Wagner [89] с помощью сканирующей электронной микроскопии исследовали поверхности сколов образцов ЭНК после выдергивания (pull-out) МУНТ. Диаметр следа от удаленной трубки рассматривали как маркер эпоксидной адгезии. Оказалось, что немодифицированные МУНТ показывают незначительное превышение величины диаметра нанотрубок, тогда как в случае карбоксил- и амино-функционализированных МУНТ диаметр следа в несколько раз больше. Эти данные коррелируют с результатами измерений механических свойств полученных нанокомпозитов.

Таким образом, причиной упрочнения НК является формирование межфазного слоя.

С другой стороны, при анализе эффекта низких концентраций наполнителя нельзя не учитывать вклад в механические свойства композитов матрицы, структура которой изменяется из-за влияния НЧ на процесс ее формирования. Каталитический эффект поверхностных групп приводит к фронтальной автокаталитической реакции (см. рис. 1), следствием чего является неоднородная микрофазовая структура полимера (рис. 4) [19]. Наличие в полимере областей с разной плотностью упаковки, что препятствует распространению трещин при приложении нагрузок, приводит к росту энергии вязкого разрушения,

увеличению удлинения при разрыве и соответственно прочности образцов. В связи с этим очевидно, что классические аддитивные формулы для расчета физико-механических параметров нанокompозитов имеют ограниченное применение.

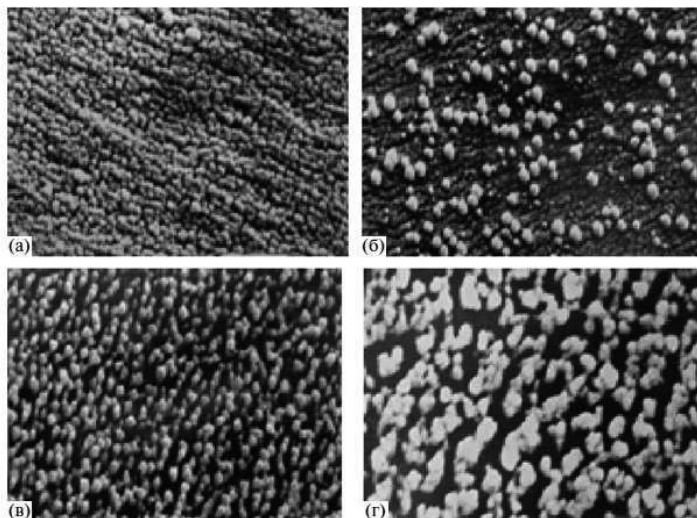


Рис. 4. СЭМ_микрофотографии образцов эпоксидных композиций с содержанием карбоксилированных МУНТ, равным 0 (а), 0.01 (б), 0.10 (в) и 0.5 мас. % (г). Увеличение 20000. Данные [19].

2.2. Двумерные наполнители: графен и ММТ.

Для двумерных пластин также следует учитывать аспект χ как отношение диаметра к толщине.

В работе [90] предложен способ оценки величины χ по вязкости разбавленных суспензий на основании уравнения Эйнштейна: $\eta_r = 1 + k_1\phi$, где η_r – относительная вязкость, ϕ – объемная доля суспензии ($\phi < 0.02$), $k_1 = \frac{\chi}{2\ln(2\chi) - 3} + 2$. Были исследованы два

типа графена, полученных по разным технологиям. Расчет модуля упругости композиционного материала проводили, пользуясь уравнением (13а) с той разницей, что вместо формулы (9) применяли (9а):

$$E_c = \frac{1}{5}E_{11} + \frac{4}{5}E_{33}, \quad (9a)$$

а $E_{11} = E_{22}$ и E_{33} получали по (13а). При этом принимали $\chi = 2$ для E_{33} , а для E_{11} χ служил подгоночным параметром. E_f вычисляли по формуле (9а), где E_{f11} в интервале 250 – 1000 ГПа, $E_{f33} = 50$ ГПа. Показано, что результаты механических испытаний ЭНК на основе графена удовлетворительно описываются уравнением (13а). Подгоночное значение $\chi = 1000$ близко к рассчитанному из реологических измерений: ~ 1250 .

Как известно, в случае УНТ эффект тем сильнее, чем меньше диаметр (см., например, [76]). В первую очередь, это обусловлено тем, что величина удельной поверхности обратно пропорциональна радиусу. Но для двумерных пластин графена такая закономерность отсутствует. Действительно, модуль упругости композита практически нечувствителен к размеру наполнителя. Другое дело трещиностойкость: величина коэффициента концентрации напряжений K_{1C} растет с уменьшением размера. K_{1C} , связанный с размером НЧ графена, имеет решающее значение для увеличения ударной вязкости. Графеновые пластины в эпоксидной матрице нарушают развитие роста трещин и предотвращают их распространение. Авторы полагают, что они выступают в качестве мостиковых частиц, которые действуют как тяги, связывающие берега трещины. Поэтому существенным становится их численная концентрация, которая тем больше, чем меньше размер.

Как показали Рафеев и др. [91], в плане повышения механических свойств ЭНК графен более эффективен, чем УНТ. Так, например, при концентрации 0.1% вес. величина K_{1C} растет по сравнению матрицей в случае ОУНТ на 14%, в случае МУНТ на 20%, а в случае графена на 53%.

Вообще в случае полимерных НК графен превышает УНТ с точки зрения реологических, термических и механических свойств. Это различие может объясняться двумерностью и большей величиной удельной поверхности графена, что увеличивает межфазную зону и межфазное взаимодействие наполнителя с полимерной матрицей. Тогда как УНТ могут взаимодействовать с полимерами только через одномерные линейные контакты.

Оксид графена обладает химически активной поверхностью благодаря наличию гидроксильных, карбоксильных, карбонильных, эпоксидных групп [92]. Это обстоятельство позволяет рассчитывать на его армирующую способность. Кроме этого ГО можно функционализировать за счет реакций этих групп. Полученные данные

показывают, что эпоксидный полимер становится жестким после добавления ГО, причем функционализация последнего усиливает эффект.

Согласно Jia и др. [93] добавка 3 вес.% НЧ ММТ, SiO₂ или их смеси (1 : 1 (вес.)) воздействует на механические свойства ЭНК. Добавка SiO₂ значительно увеличивает трещиностойкость K_{1C} и прочность при растяжении σ , но предельное удлинение ε увеличивается не намного, что указывает на ужесточение матрицы. Включение ММТ, напротив, способствует росту ε и σ , но незначительно увеличивает K_{1C} . Все эти величины существенно возрастают в случае добавки смесевых НЧ ММТ+SiO₂. По-видимому, эффективность наполнителей различна из-за различия их формы. Действительно, SiO₂ – сферические частицы, ММТ – пластины с аспектным отношением ~ 1000 , смесевые же НЧ имеют сложную форму пластин с присоединенными к ним шарами. Если основным механизмом разрушения НК является распространение трещин путем отслоения матрицы от НЧ, то становится понятны синергетический эффект смесового наполнителя, в котором весьма сложный профиль поверхности предопределяет удлинение пути развития трещины и увеличение энергии разрушения композита.

2.3. Трехмерные наполнители: фуллерен и металлсодержащие соединения.

Фуллерен как нанонаполнитель ЭНК интересен тем, что в отличие других углеродных ингредиентов, УНТ и графена, он трехмерен и его аспектное отношение равно единице.

Работ, трактующих вопросы свойств ЭНК с фуллереновым наполнителем, немного. Но во всех отмечается такая особенность [94]: модуль слабо чувствует наполнение, но даже при низких концентрациях фуллерена заметно растут прочностные свойства композита.

В случае ЭНК основными путями противодействия разрушению являются введение в матрицу частиц, которые могли бы действовать как тяги, связывающие берега трещины, и удлинение пути развития трещины за счет ветвления, вызванного встречей с НЧ, и/или при ее распространении путем отслоения матрицы. Частицы фуллерена отвечают требованиям этих механизмов благодаря высокой энергии взаимодействия с фрагментами цепей эпоксидной матрицы и большой численной концентрации. При взаимодействии трещины с препятствиями её развитие происходит устойчиво, без разрушения тела в значительном диапазоне изменения нагрузки.

Как было сказано выше, металлсодержащие НЧ (МНЧ) следует разделить по способу их формирования: приготовлены ли они

предварительно, смешаны со связующим и затем в их присутствии происходит отверждение, или они образуются *in situ* в ходе процесса формирования ЭНК. Оксиды металлов относятся к первому типу, металлы, в основном, ко второму.

В зависимости от условий получения частицы оксидов металлов характеризуются различными морфологией и размерами. Так, например, синтезированные в присутствии поверхностно-активных веществ триэтанолamina или мочевины НЧ оксиды железа F_3O_4 имели полигональную или продолговатую форму и средние размеры ~18 или ~39 нм [95]. Соответственно, свойства ЭНК, наполненных этими частицами, различались. Данные показывают, что наполнители заметно не изменяют структуру полимера, поскольку величина модуля практически одна и та же у матрицы и у композитов. Вместе с тем, существенно растет прочность, причем обработка аminosиланом способствует этому. НЧ с продолговатой формой более эффективно упрочняют композит, чем полигональные. Прочность у композитов по сравнению с матрицей растет. Однако увеличение трещиностойкости обеспечивают только функционализированные НЧ.

Примером ЭНК с наполнителями, формирующимися *in situ*, может служить работа Богдановой и др. [61], в которой показано, что модуль Юнга E , разрывные прочность σ и удлинение ϵ в зависимости от концентрации прекурсора, миристата серебра, описываются экстремальными кривыми, причем максимум приходится на 0.09 вес. %. Этот результат резко контрастирует с данными предыдущей статьи, где максимальные показатели соответствовали 4 объемн. %, то есть больше чем на два порядка. Возможно, это обусловлено размерами НЧ: в случае Ag средний радиус наночастиц составляет 8.7 нм, тогда как TiO_2 – 25 нм.

IV. Заключение

Как было показано, вне зависимости от того, вносят наполнитель в реакционную систему, или он образуется *in situ* в процессе формирования матрицы, ее структура изменяется в большей или меньшей степени по сравнению с ненаполненным отвержденным эпоксидным связующим. С другой стороны, матрица влияет на характер распределения НЧ по объему, что особенно важно в случаях графена и ММТ, когда речь идет о расслоении. Матрица определяет размер и форму образующихся НЧ. Взаимодействие их с эпоксидной смолой формирует межфазные слои. Несомненно, все эти факторы сказываются на механических свойствах ЭНК.

Области применения композитов определяются как физико-механическими характеристиками эпоксидной матрицы, ее прочностью, термомеханической стабильностью, адгезионной способностью, так и уникальными свойствами НЧ. В этом смысле важными представляются электрические, магнитные и теплофизические свойства ЭНК, определяющим фактором для которых, помимо физики наполнителей, является порог перколяции (протекания), который зависит от объемной концентрации, пространственного распределения и аспектного отношения НЧ [96]. Диэлектрические и магнитные полимерные нанокompозиты широко применяются в таких областях, как Фурье-спектроскопия, ЯМР, хранение информации, поглощение электромагнитного излучения и др. ЭНК не являются исключением. Роль проявляется в увеличении электрической прочности и выносливости напряжения, подавлении пространственного заряда и повышении устойчивости разряда диэлектрика. Так, при использовании встроенных плоских конденсаторов включение диэлектрической пленки между медными листами позволяет эффективно уменьшить количество монтажных устройств, что приводит не только к миниатюризации печатных плат и электропроводки, но и улучшает свойства устройств (например, способствует уменьшению электромагнитных помех и шумов переключения) [97-99].

Наночастицы золота, серебра, меди, TiO_2 , ZnO , фуллерена, УНТ обладают эффективными антибактериальными свойствами. Поэтому содержащие их композиты могут быть использованы для микробиологического контроля и очистки воды, обеззараживания поверхностей, создания бактерицидных покрытий, защитных пленок и т.п. Серебро проявляет противовоспалительные свойства, имеет противовирусную и противогрибковую способность. Его использование в виде НЧ (по сравнению с ионной формой), снижает клеточную токсичность, но не антибактериальную эффективность [100, 101].

Эпоксидные смолы часто применяются в противоизносных целях. Использование таких наполнителей, как оксид графена [102] или комплексы ММТ + SiO_2 [93] и клуазит + TiO_2 [103], даже при очень низком содержании снижает скорость износа почти на порядок.

Предлагаемый обзор осветил далеко не все стороны процессов формирования, свойств и практического использования ЭНК, которые того заслуживают. Мы не вдавались в детали кинетики и механизмов химических реакций эпоксидных олигомеров, полагая, что эти вопросы достаточно освещены в литературе [104-106], и ограничились эмпирической формулой (1).

По-видимому, мало внимания уделено релаксационным свойствам. Проблемы термо- и теплостойкости вообще остались без рассмотрения. Одна из причин этого – неоднозначность результатов.

В заключение следует заметить, что хотя в последние годы было опубликовано много работ, в которых рассмотрены различные проблемы ЭНК, эти области науки и технологии так быстро развиваются, что через пару-тройку лет возникнет нужда в новом обобщении.

Работа выполнена по теме государственного задания, номер государственной регистрации 01201055328.

Список литературы

1. *Иржак Т.Ф., Иржак В.И.* // Высокомолекулярные соединения. А. 2017. Т. 59. № 5 (в печати).
2. *Хозин В.Г.* Усиление эпоксидных полимеров. Казань: Дом печати, 2004.
3. *Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С.* Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979.
4. *Kuilla T., Bhadra S., Yao D., Kim N.H., Bose S., Lee J.H.* // Prog. Polymer Sci. 2010. V. 35. № 11. P. 1350.
5. *Grayfer E.D., Makotchenko V.G., Nazarov A.S., Kim S.J., Fedorov V.E.* // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. № 8. P. 751.
6. *Chua C.K., Pumera M.* // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. № 36. P. 12550.
7. *Xue B., Zhu J., Liu N., Li Y.* // Catal. Commun. 2015. V. 64. P. 105.
8. *Liang Z., Gou J., Zhang C., Wang B., Kramer L.* // Mater. Sci. Eng. A. 2004. V. 365. № 1-2. P. 228.
9. *Xie H., Liu B., Yuan Z., Shen J., Cheng R.* // J. Polym. Sci. Part B. 2004. V. 42. № 20. P. 3701.
10. *Esmizadeh E., Yousefi A.A., Naderi G.* // Iran Polym. J. 2015. V. 24. № 1. P. 1.
11. *Susin S.B., Pistor V., Amico S.C., Coelho L.A.F., Pezzin S.H., Zattera A.J.* // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. № 3. P. 39857.
12. *Zhou T., Wang X., Wang T.* // Polym. Int. 2009. V. 58. № 4. P. 445.
13. *Abdalla M., Dean D., Robinson P., Nyairo E.* // Polymer. 2008. V. 49. № 16. P. 3310.
14. *Valentini L., Puglia D., Carniato F., Boccaleri E., Marchese L., Kenny J.M.* // Compos. Sci. Technol. 2008. V. 68. № 3-4. P. 1008.
15. *Qiu J., Wang S.* // Mater. Chem. Phys. 2010. V. 121. № 1-2. P. 295.
16. *Choi W.J., Powell R.L., Kim D.S.* // Polym. Compos. 2009. V. 30. № 4. P. 415.

17. *Yang K., Gu M., Jin Y., Mu G., Pan X.* // *Compos. A.* 2008. V. 39. № 10. P. 1670.
18. *Cividanes L.S., Simonetti E.A.N., Moraes M.B., Fernandes F.W., Thim G.P.* // *Polym. Eng. Sci.* 2014. V. 54. № 11. P. 2461.
19. *Grachev V.P., Irzhak V.I., Kondrashov S.V., Akatenkov R.V., Aleksashin V.N., Deev I.S., Rakov E.G., Anoshkin I.V.* // *Polym. Sci. Ser. A.* 2014. V. 56. № 3. P. 330.
20. *Qiu S.L., Wang C.S., Wang Y.T., Liu C.G., Chen X.Y., Xie H.F., Huang Y.A., Cheng R.S.* // *eXPRESS Polym. Lett.* 2011. V. 5. № 9. P. 809.
21. *Ryu S.H., Sin J.H., Shanmugaraj A.M.* // *Eur. Polym. J.* 2014. V. 52. P. 88.
22. *Park J.K., Kim D.S.* // *Polym. Eng. Sci.*, 2014. V. 54. № 5. P. 985.
23. *Park J.K., Kim D.S.* // *Polym. Eng. Sci.* 2014. V. 54. № 4. P. 969.
24. *Galpaya D.G.D., Fernando J.F.S., Rintoul L., Motta N., Waclawik E.R., Yan C., George G.A.* // *Polymer.* 2015. V. 71. P. 122.
25. *Acocella M.R., Corcione C.E., Giuri A., Maggio M., Maffezzoli A., Guerra G.* // *RSC Adv.* 2016. V. 6. № 28. P. 23858.
26. *Seyhan A.T., Sun Z., Deitzel J., Tanoglu M., Heider D.* // *Mater. Chem. Phys.* 2009. V. 118. № 1. P. 234.
27. *Sanctuary R., Baller J., Zielinski B., Becker N., Krüger J.K., Philipp, U. Müller M., Ziehmer M.* // *J. Phys. Condens. Matter.* 2009. V. 21. № 3. P. 035118.
28. *Baller J., Thomassey M., Ziehmer, Sanctuary R.* // *Thermochim. Acta.* 2011. V. 517. № 1-2. P. 34.
29. *Karasinski E.N., Luz M.G.D., Lepienski C.M., Coelho L.A.F.* // *Thermochim. Acta.* 2013. V. 569. P. 167.
30. *Zabihi O., Mostafavi S.M., Ravari F., Khodabandeh A., Hooshafza A., Zare K., Shahizadeh M.* // *Thermochim. Acta.* 2011. V. 521. № 1-2. P. 49.
31. *Ghaffari M., Ehsani M., Vandalvand M., Avazverdi E., Askari A., Goudarzi A.* // *Prog. Org. Coat.* 2015. V. 89. P. 277.
32. *Zabihi O., Hooshafza A., Moztaizadeh F., Payravand H., Afshar A., Alizadeh R.* // *Thermochim. Acta.* 2012. V. 527. P. 190.
33. *Hong S.G., Tsai J.S.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2001. V. 63. № 1. P. 31.
34. *Pavlidou S., Papaspyrides C.D.* // *Prog. Polymer Sci.* 2008. V. 33. № 12. P. 1119.
35. *Becker O., Simon G. P.* // *Adv. Polymer Sci.* 2005. V. 179. P. 29.
36. *Paiva L.B., de Morales A.R., Valenzuela Diaz F.R.* // *Appl. Clay Sci.* 2008. V. 42. № 1-2. P. 8.

37. *Alzina C., Mija A., Vincent L., Sbirrazzuoli N.* // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. № 19. P. 5786.
38. *Ivankovic M., Brnardic I., Ivankovic H., Mencer H.J.* // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 99. № 2. P. 550.
39. *Li L., Zou H., Liang M., Chen Y.* // Thermochim. Acta. 2014. V. 597. P. 93.
40. *Ferdosian F., Ebrahimi M., Jannesari A.* // Thermochim. Acta. 2013. V. 568. P. 67.
41. *Shanmugaraj A.M., Ryu S.H.* // Thermochim. Acta. 2012. V. 546. P. 16.
42. *Shiravand F., Hutchinson J.M., Calventus Y.* // Polym. Eng. Sci. 2014. V. 54. № 1. P. 51.
43. *Montserrat S., Rom6n F., Hutchinson J.M., Campos L.* // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 108. № 2. P. 923.
44. *Shiravand F., Hutchinson J.M., Calventus Y.* // eXPRESS Polym. Lett. 2015. V. 9. № 8. P. 695.
45. *Kong D., Park C.E.* // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 2. P. 419.
46. *Irzhak V.I.* // Rev. J. Chem. 2016. V. 6. № 4. P. 370.
47. *Rusanov A.I.* // Colloid. J. 2014. V. 76. № 2. P. 121.
48. *Hickey R.J., Meng X., Zhang P., Park S.-J.* // ACS Nano. 2013. V. 7. № 7. P. 5824.
49. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986.
50. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей, гл. 7. Л.: Наука, 1975.
51. *LaMer V.K., Dinegar R.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72. № 11. P. 4847.
52. *Turkevich J., Stevenson P.C., Hillier J.* // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1951. V. 11. P. 55.
53. *Finney E.E., Finke R.G.* // J. Colloid Interface Sci. 2008. V. 317. № 2. P. 351.
54. *Kuzub L.I., Gur'eva L.L., Grishchuk A.A., Estrina G.A., Estrin Y.I., Badamshina E.R.* // Polym. Sci. Ser. B. 2015. V. 57. № 6. P. 608.
55. *Malik W.U., Jain A.K., Jhamb O.P.* // J. Chem. Soc. A. 1971. P. 1514.
56. *Solov'ev M.E., Irzhak T.F., Irzhak V.I.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 3. P. 1642.
57. *Sangermano M., Yagci Y., Rizza G.* // Macromolecules. 2007. V. 40. № 25. P. 8827.
58. *Y. Yagci, O. Sahin, T. Ozturk, S. Marchi, S. Grassini, M. Sangermano.* // React. Funct. Polym. 2011. V. 71. № 7. P. 857.
59. *Lu J., Moon K.S., Wong C.P.* // J. Mater. Chem. 2008. V. 18. № 40. P. 4821.

60. *Gao H., Liu L., Luo Y., Jia D.* // *Mater. Lett.* 2011. V. 65. № 23–24. P. 3529.
61. *Bogdanova L.M., Kuzub L.I., Dzhavadyan E.A., Torbov V.I., Dremova N.N., Potogailo A.D.* // *Polym. Sci. Ser. A.* 2014. V. 56. № 3. P. 304.
62. *Богданова Л.М., Кузуб Л.И., Спирун М.Г., Джардималиева Г.И., Иржак В.И.* // *Вест. КГТУ.* 2015. Т. 18. № 16. С. 10.
63. *Dñez-Pascual A.M., Gómez-Fatou M.A., Ania F., Flores A.* // *Progr. Mater. Sci.* 2015. V. 67. P. 1.
64. *Kozlov G.V.* // *Physics-Uspekhi.* 2015. V. 58. № 1. P. 33.
65. *Georgakilas V., Otyepka M., Bourlinos A.B., Chandra V., Kim N., Kemp K.C., Hobza P., Zboril R., Kim K.S.* // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. № 11. P. 6156.
66. *Lvov Y.*
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670013000506> -
 cor0005mailto:ylvov@coes.latech.edu, *Abdullayev E.* // *Prog. Polymer Sci.* 2013. V. 38, № 10–11, P. 1690.
67. *Mercier D., Rouchaud J. C., Barthus-Labrousse M. G.* // *Appl. Surf. Sci.* 2008. V. 254. № 20. P. 6495.
68. *Jiménez A., Sarsa A., Blázquez M., Pineda T.* // *J. Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. № 49. P. 21309.
69. *Hostetler M.J., Wingate J.E., Zhong C.-J., Harris J.E., Vachet R.W., Clark M.R., Londono J.D., Green S.J., Stokes J.J., Wignall G.D., Glish G.L., Porter M. D., Evans N.D., Murray R.W.* // *Langmuir.* 1998. V. 14. № 1. P. 17.
70. *Sun P.,*
<http://onlinelibrary.wiley.com/advanced/search/results?searchRowCriteria%5B0%5D.fieldName=author&start=1&resultsPerPage=20&searchRowCriteria%5B0%5D.queryString=%22Pan%20Sun%22> *Liu G.,* <mailto:gmliu@iccas.ac.cn><http://onlinelibrary.wiley.com/advanced/search/results?searchRowCriteria%5B0%5D.fieldName=author&start=1&resultsPerPage=20&searchRowCriteria%5B0%5D.queryString=%22Guoming%20Liu%22> *Lv D.,*
<http://onlinelibrary.wiley.com/advanced/search/results?searchRowCriteria%5B0%5D.fieldName=author&start=1&resultsPerPage=20&searchRowCriteria%5B0%5D.queryString=%22Dong%20Lv%22> *Dong X.,* <http://onlinelibrary.wiley.com/advanced/search/results?searchRowCriteria%5B0%5D.fieldName=author&start=1&resultsPerPage=20&searchRowCriteria%5B0%5D.queryString=%22Xia%20Dong%22> *Wu J.,*
<http://onlinelibrary.wiley.com/advanced/search/results?searchRowCriteria%5B0%5D.fieldName=author&start=1&resultsPerPage=20&search>

- RowCriteria%5B0%5D.queryString=%22Jingshen%20Wu%22Wang D. // J. Appl. Polym. Sci. 2016. V. 133. № 13. P. 43249.
71. *Badamshina E.R., Gafurova M.P., Estrin Ya.I.* // Russ. Chem. Rev. 2010. V. 79. № 11. P. 945.
 72. *Sahoo N.G., Cheng H.K.F., Li L., Chan S.H., Judeh Z., Zhao J.* // Adv. Funct. Mater. 2009. V. 19. № 24. P. 3962.
 73. *Auad M.L., Mosiewicki M.A., Uzunpinar C., Williams R.J.J.* // Polym. Eng. Sci., 2010. V. 50. № 1. P. 183.
 74. *Wang S., Liang R., Wang B., Zhang C.* // Polym. Compos. 2009. V. 30. № 8. P. 1050.
 75. *Barber A.H., Cohen S.R., Kenig S., Wagner H.D.* // Compos. Sci. Technol. 2004. V. 64. № 15. P. 2283.
 76. *Irzhak V.I.* // Russ. Chem. Rev. 2013. V. 80. № 8. P. 787.
 77. *Wan Y.-J., Gong L.-X., Tang L.-C., Wu L.-B., Jiang J.-X.* // Compos. A. 2014. V. 64. P. 79.
 78. *Deng H., Wu F., Chen L., Xu Z., Liu L., Yang C., Mai W., Cheng B.* // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. № 23. P. 41164.
 79. *Konnola R., Joji J., Parameswaranpillai J., Joseph K.* // RSC Advanc. 2015. V. 5. № 76. P. 61775.
 80. *Yang L., Phua S.L., Teo J. K. H., Toh C. L., Lau S. K., Ma J., Lu X.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2011. V. 3. № 8. P. 3026.
 81. *Kaushik A.P., Clancy P.* // J. Chem. Phys. 2012. V. 136. № 11. P. 114702.
 82. *Кристенсен П.* Введение в механику композитов М.: Мир, 1982.
 83. *Ayatollahi M., Shadlou S., Shokrieh M., Chitsazzadeh M.* // Polym. Test. 2011. V. 30. № 5. P. 548.
 84. *Barber A.H., Cohen S.R., Kenig S., Wagner H.D.* // Compos. Sci. Technol. 2004. V. 64. № 15. P. 2283.
 85. *Omidi M., Rokni H.D.T., Milani A.S., Seethaler R.J., Arasteh R.* // Carbon. 2010. V. 48. № 11. P. 3218.
 86. *Chen X., Wang J., Lin M., Zhong W., Feng T., Chen X., Chen J., Xue F.* // Mater. Sci. Eng. A. 2008. V. 492. № 1-2. P. 236.
 87. *Yoonessi M., Lebrón-Colón M., Scheiman D., Meador M.A.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. № 19. P. 16621.
 88. *Ma P.C., Mo S.Y., Tang B.Z., Kim J.K.* // Carbon. 2010. V. 48. № 6. P. 1824.
 89. *Lachman N., Wagner H.D.* // Compos. A. 2010. V. 41. № 9. P. 1093.
 90. *Corcione C.E., Freuli F., Maffezzoli A.* // Polym. Eng. Sci. 2013. V. 53. № 3. P. 531.
 91. *Rafiee M.A., Rafiee J., Wang Z., Song H., Yu Z.-Z., Koratkar N.* // ASC Nano. 2009. V. 3. № 12. P. 3884.

92. *Krishnamoorthy K., Veerapandian M., Yun K., Kim S.-J.* // Carbon. 2013. V. 53. P. 38.
93. *Jia Q.M., Zheng M., Xu C.Z., Chen H.X.* // Polym. Adv. Technol. 2006. V. 17. № 3. P. 168.
94. *Zuev V.V.* // Polym. Eng. Sci. 2012. V. 52. № 12. P. 2518.
95. *Javidparvar A.A., Ramezanzadeh B., Ghasemi E.* // Progr. Org. Coat. 2016. V. 90. P. 10.
96. *Тарасевич Ю.Ю.* Перколяция: теория, приложения, алгоритмы: Учебное пособие. М.: Едиториал УРСС 2002.
97. *Huang X., Xie L., Yang K., Wu C., Jiang P., Li S., Wu S., Tatsumi K., Tanaka T.* // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 2014. V. 21. № 2. P. 467.
98. *Huang J., Cao Y., Zhang X., Li Y., Guo J., Wei S., Peng X., Shen T.D., Guo Z.* // AIP Advanc. 2015. V. 5. № 9. P. 097183.
99. *Kanapitsas A., Tsonos C., Psarras G.C., Kriptou S.* // eXPRESS Polym. Lett. 2016. V. 10. № 3. P. 227.
100. *Sambhy V., MacBride M.M., Peterson B.R., Sen A.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 30. P. 9798.
101. *Santhosh S.M., Kandasamy N.* // Coatings. 2015. V. 5. № 2. P. 95.
102. *Shen X.J., Pei X.Q., Fu S.Y., Friedrich K.* // Polymer. 2013. V. 54. № 3. P. 1234.
103. *Thind K.S., Singh J., Saini J.S., Bhunia, H.* // Ind. J. Eng. Mater. Sci. 2015. V. 22. № 4. P. 421.
104. *Rozenberg B.A.* // Adv. Polymer Sci. 1986. V. 75. P. 113.
105. *Okabe T., Takehara T., Inose K., Hirano N., Nishikawa M., Uehara T.* // Polymer. 2013. V. 54. № 17. P. 4660.
106. *Fu Y., Michopoulos J., Song J.-H.* // Comput. Mater. Sci. 2015. V. 107. P. 24.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНЫХ ОЛИГОМЕРОВ С ОРГАНИЧЕСКИМ КАТИОНОМ

Кудрявцев П.Г.¹, Фиговский О.Л.²

Polymate Ltd - Israel Research Center, Migdal HaEmek, Israel,

¹ E-mail: pgkudr89@gmail.com

² E-mail: figovsky@gmail.com

Аннотация. В настоящей работе были исследованы свойства водорастворимых высокомолекулярных органических силикатных олигомерных систем и предложена технология их получения. Олигомерные системы формируются из мономерных соединений, путем их трансформации, от низших олигомеров к высшим, с последующим образованием высокомолекулярных коллоидных дисперсий диоксида кремния и реализацией золь-гель-процесса. Синтезированные продукты показали возможность их применения для производства различных огнестойких материалов. Они позволили разработать технологию производства новых наноконпозиционных термостойких композитов и кислотостойких покрытий для защиты агрессивных сред.

Ключевые слова: олигомеры, водорастворимые силикаты, силикаты органических оснований, композиционные материалы.

ВВЕДЕНИЕ

Водорастворимые силикаты щелочных металлов являются уникальными компонентами в следующих практических приложениях [1,2]:

- (1) тугоплавкие и быстро твердеющие цементы;
- (2) неорганические огнеупорные покрытия и покрытия, устойчивые к природным воздействиям;
- (3) разнообразные клеи и клеевые композиции;
- (4) термостойкие краски;
- (5) связующие при изготовлении форм для точного литья;
- (6) прекурсоры для кремнезелей и силикагелей;
- (7) получение мезопористых сорбентов и носителей для катализаторов;
- (8) прекурсоры при получении гибридных композитов;
- (9) компоненты моющих средств и чистящих композиций.

Однако, для различных прикладных областей применения они имеют существенные недостатки, которые связаны с наличием щелочных металлов в качестве одного из компонентов [3].

Попытки преодолеть эту проблему были сделаны за счет увеличения силикатного модуля растворимого силиката или за счет замены натрия или калия в системе на литий. Такая замена дает только незначительное повышение температуры плавления композиции. Кроме того, у растворов силикатов щелочных металлов быстро увеличивается вязкость, с увеличением их концентрации и силикатного модуля [4]. Последние годы получили развитие исследования по получению растворимых силикатов, не содержащих щелочных металлы.

Одним из таких направлений является замена гидроксидов щелочных металлов, на сильные органические основания, например. Катионы некоторых подобных соединений образуют с силикатными анионами растворимые соединения. Высокие концентрации силикатов можно получить прямым растворением кремнезема в водных растворах NR_4OH , где R — радикалы алкильного или арильного ряда, или их производные.

Существует три основных отличия свойств растворов органических силикатов от минеральных жидких стекол [1,2,5]:

- низкая вязкость растворов, при одинаковой концентрации SiO_2 ;
- большая устойчивость растворов к гелеобразованию;
- высокая совместимость с органическими веществами.

Эти отличия особенно важны при использовании таких связующих в неорганических композитах. Например, продуктами твердения силикатов четвертичного аммония являются гидросиликат тетраэтиламмония $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 17.2\text{H}_2\text{O}$; гидросиликат тетрабутиламмония $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 14.3\text{H}_2\text{O}$; гидросиликат тетраэтаноламмония $[(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_4\text{N}]_2\text{O} \cdot 0.5 \div 20\text{SiO}_2 \cdot 1 \div 99\text{H}_2\text{O}$ и др. [1]

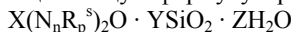
Применение органических силикатов основано на использовании кремнеземной составляющей. Органическое основание обеспечивает технологических свойств используемой системы. Она легко удаляется при термической обработке получаемых материалов и органические силикаты превращаются в чистый оксид кремния.

Области применения щелочных органических силикатных связующих аналогичны применению жидких стекол. Однако они имеют существенное преимущество перед жидкими стеклами, особенно когда существуют ограничения по содержанию в материале щелочных оксидов. При сравнительно низких температурах ($200 \div 300^\circ\text{C}$) происходит термическая диссоциация органического основания, однако большая часть вяжущих свойств материала при этом сохраняется. При температурах выше 300°C кремнезем образует прочную пленку. Интерес представляет применение таких связующих для приготовления

силикатных покрытий. Такие покрытия могут быть как защитно-декоративными, так и высокотемпературными [5].

Одной из областей использования органических силикатов является производство антикоррозионных силикатных лакокрасочных материалов с использованием цинкового порошка в качестве наполнителя. Такие покрытия реализуют протекторный механизм коррозионной защиты. Перспективно применение силикатов четвертичного аммония в качестве связующего для литейных, формовочных и стержневых смесей, для жаростойких и огнеупорных композиционных материалов, а также в ряде других областей техники, связанных с использованием водорастворимых силикатов. Примером высокотемпературных покрытий могут служить противопопригарные краски для литья черных и цветных металлов [3, 6].

В работе [7] было описано получение аморфных композиций, имеющих общую формулу с регулируемыми соотношениями:



В этой формуле: n - число менее 10 и предпочтительно менее чем пять; X, Y и Z - относительные количества каждой из составных частей соединения.

Материалы данного состава могут быть получены несколькими способами. Эти способы включают в себя:

- а) Удаление иона щелочного металла из полученных четвертичных аммониевых силикатов, с использованием подходящей ионообменной обменной смолы;
- (б) Растворение кремнезема в органических четвертичных аммониевых основаниях;
- (с) Растворение кремнезема в растворе силиката тетраэтаноламмония;
- (д) Взаимодействием аммиака или амина и этиленоксида с тонко измельченным гидратированным оксидом кремния или силикагелем, или коллоидным золем кремнезема.

Все эти процессы сложны в исполнении, и требуют использования опасных веществ. Так при использовании этиленоксида возможно получение силикатов только этаноламиновых производных. Некоторые из этих методов также требуют дополнительной очистки получаемых продуктов от солей щелочных металлов.

Известны способы получения силикатов четвертичных аммониевых оснований, путем растворения тонкомолотого кварца или силикагеля в растворах четвертичных аммониевых оснований [6, 8]. Однако такие процессы синтеза силикатов четвертичных аммониевых оснований длятся долго, более нескольких десятков часов и протекают не

полностью, и требуют удаления из реакционной среды непрореагировавшие частица оксида кремния.

Существует значительное различие между частицами кремнезема, приготовленными в водной среде, и полученными при высокой температуре, т.е. пироженным способом. Какая-то часть негидроксилированной поверхности пироженного кремнезема в течение некоторого времени может сохраняться в неизменном виде, поэтому только часть поверхности будет покрыта группами SiOH, которые способны подвергаться диссоциации и ионизоваться. Этот фактор также замедляет растворение соединений кремния в щелочных растворах.

Известно, что малые частицы кремнезема способны растворяться в водных растворах слабых оснований, с константами диссоциации $pK_b = 4 \div 5$, однако эти процессы идут очень медленно. Так в [9] сообщалось о приготовлении водорастворимых силикатов четвертичных аммониевых оснований путем добавления силикагеля к основному раствору.

При другом способе приготовления такого типа органического силиката $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_4\text{N}^+\text{OH}^-$ добавляется к раствору силиката натрия, имеющему отношение $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}=3.75$, с последующим удалением натрия ионным обменом с ионами $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_4\text{N}^+$ на катионообменной смоле.

Смесь вначале образует гель, но затем переходит в вязкий раствор. Еще одним вариантом способа оказывается приготовление разбавленного раствора этаноламина и кремнезема аналогичным путем с последующим образованием четвертичной аммониевой соли в результате реакции с оксидом этилена [10]. Также готовились силикаты диэтаноламмония, морфолина и соответствующие родственные соли [11]. Из смеси органических катионов и ионов щелочных металлов достаточно сложно избирательно удалить ионы щелочных металлов на катионообменной смоле. При этом возможна забивка ионообменной колонны, образующимся гелем и, соответственно увеличение ее гидродинамического сопротивления. Также при этом возможны большие потери соединений кремния и значительное снижение выхода готовых продуктов.

2. Экспериментальная часть

Авторами была разработана методика получения органических силикатов [12]. Данная методика заключалась в использовании кремнезелей для получения органических силикатов.

Кремнезоли получали из растворов жидкого стекла с содержанием 3÷6% SiO_2 . Раствор пропускали через слой катионита. В процессе обмена из колонки вытекает раствор кремневых кислот, при

поликонденсации которых образуется золь с pH 2.3÷3.0. Максимально достигаемая концентрация кремнезоля составляет 6÷7 мас.% SiO₂.

Дальнейшее увеличение концентрации золя проводится выпариванием или ультрафильтрацией. В общем случае содержание воды в щелочных органических силикатах может изменяться от нуля до 100% без потери их гомогенности. Однако, более или менее приемлемые по устойчивости системы получаются до 30÷35 мас.% SiO₂, в зависимости от величины силикатного модуля и типа органического основания. Дальнейшее концентрирование можно вести только методом упаривания, и только для случаев получения сухих продуктов. При этом, содержание SiO₂, в получаемых продуктах, может иметь значение в диапазоне 55÷65 мас.%, в зависимости от типа органического основания и величины силикатного модуля SiO₂:M₂O.

Так методом удается получить частицы размером 2.2÷6.5 нм. Более крупные размеры частиц кремнезелей удается получить методами выращивания частиц с питателем, описанными в работе [13]. Таким образом, можно получить частиц размером до 200 нм.

При растворении твердых частиц золя оксида кремния в щелочной среде, важно контролировать содержание мономерных форм гидратированных оксидов кремния, по методике, разработанной Айлером [14].

Синтез органических силикатов осуществляли следующим образом. К кремнезолу добавляют раствор сильного органического основания, например, гидроксида тетраэтиламмония. Процесс ведут при заданном молярном соотношении SiO₂:M₂O (M - органический щелочной катион). Возможно получение продуктов с высоким силикатным модулем, но для этого необходимо использовать золи с более крупными частицами, для предотвращения их преждевременной коагуляции [15]. На рисунке 1 представлена зависимость количества раствора органического основания гидроксида тетраэтиламмония N(C₂H₅)₄OH с концентрацией 1 моль/л, необходимого для достижения требуемого силикатного.

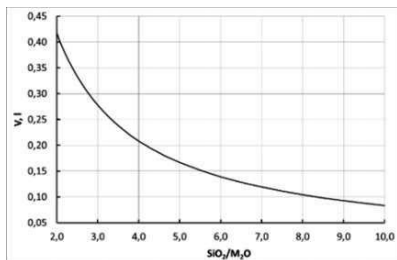


Рис. 1. Объем раствора сильного органического основания с концентрацией 1 моль/л, необходимый для взаимодействия 1 л раствора кремнезоля с концентрацией 5 мас.%, для получения заданного силикатного модуля, отношения SiO₂:M₂O.

3. Результаты и обсуждение

Суть предлагаемого метода заключается в использовании готовой водной суспензии тонкодисперсного кремнезема. Такая водная дисперсия может быть получена из золя оксида кремния, который, в свою очередь, получают путем удаления ионов щелочного металла из раствора силиката щелочного металла методом ионного обмена ионов щелочного металла на ионы водорода в сильноокислотном катионообменнике. Полученную суспензию подвергают взаимодействию с водным раствором сильного органического основания, при необходимости, с испарением полученных растворов или распылением их, для получения продукта в виде сухого порошка.

Наиболее тонкодисперсный кремнезем находится в виде коллоидных частиц в растворах кремнезелей. В этих системах кремнезем находится в гидратированной форме, в активном виде, а в щелочных средах, вообще находится в равновесии с некоторым количеством мономерных форм в растворе. Скорость его растворения в щелочной среде зависит от размера первичных частиц и достаточно высока.

На рисунке 2 представлены кинетические кривые растворения частиц кремнезелей в растворе гидроксида тетраэтиламмония в зависимости от размеров первичных частиц. Из этого рисунка видно для частиц кремнезоля в диапазоне от 1.9 до 7 *nm* достигается практически их полное растворение с переходом в мономерные формы в диапазон от 5 минут до 3 часов.

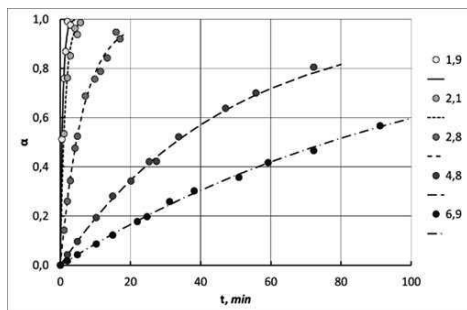


Рис. 2. Изменение во времени степени перехода кремнезема в мономерные формы при взаимодействии кремнезелей с растворами гидроксида тетраэтил-аммония при pH 9.5.

Для понимания общего характера протекания процесса, который представляет собой растворение коллоидных частиц кремнезоля в растворах сильных органических оснований, продемонстрирован рисунок 3. На этом рисунке показано время, необходимое для завершения процесса растворения коллоидных частиц кремнезема, в

зависимости от размера частиц кремнезоля. За время превращения принято время, при котором достигается степень превращения $\alpha=90\%$.

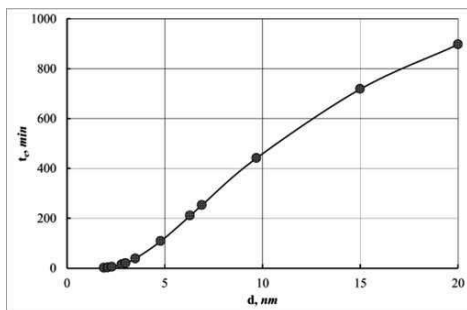


Рис. 3. Время, необходимое для завершения процесса растворения коллоидных частиц кремнезема, в зависимости от размера частиц кремнезоля. За время превращения принято время, при котором достигается степень превращения $\alpha=90\%$.

Из данных представленных на рисунках 2 и 3 видно, что технологически удобное время протекания процесса не должно превышать 300 минут. Поэтому, для проведения данного процесса желательно использовать кремнезоли с размером частиц не более 7÷8 нм. Нижняя граница размеров частиц, используемых кремнезолей составляет 1÷1.2 нм, поскольку простым ионообменным синтезом частицы меньшего размера, практически не существует, так как они уже после синтеза довольно быстро набирают размер, и даже при непродолжительном хранении достигают размеров более 1.5 нм.

На рисунке 4 представлены кинетические кривые растворения частиц кремнезолей в растворе гидроксида тетраэтиламмония в зависимости от pH раствора, для первичных частиц с размерами 6.9 нм.

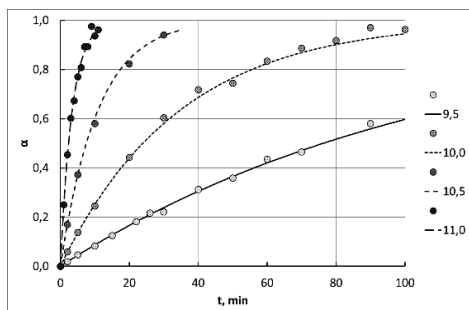


Рис. 4. Изменение во времени степени перехода кремнезема в мономерные формы при взаимодействии кремнезолей с размером частиц 6.9 нм с растворами гидроксида тетраэтиламмония при различном значении pH.

Из этого рисунка видно для частиц кремнезоля с размерами 6.9 нм достигается практически их полное растворение с переходом в мономерные формы при pH более 10, в диапазон от 5 минут до 3 часов,

в зависимости от размеров первичных частиц. Таким образом, приемлемый диапазон значений pH составляет от 9 до 11. При pH < 9 процесс растворения резко замедляется, и время его технологического осуществления начинает превышать разумные пределы. Повышение pH > 11 приводит к значительному перерасходу реагентов, в частности достаточно дорогих соединений, таких как четвертичные аммониевые основания и другие сильные органические основания.

При взаимодействии кремнезелей с сильными органическими основаниями можно достигнуть стабилизации золя только за счет перезарядки его поверхности, для этого достаточно довести pH раствора до 9. В этих условиях можно получить стабильные силикатные системы с высокими значениями силикатного модуля $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$. При этом величина получаемого силикатного модуля определяет только диаметр частиц золя. Эта зависимость представлена на рисунке 5.

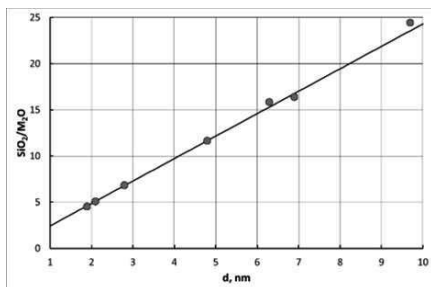


Рис. 5. Предельные значения силикатного модуля $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$, которые могут быть получены при использовании кремнезелей при их нейтрализации органическим основанием до pH = 9.

Этот рисунок, по сути, является диаграммой состояния силикатных систем с сильными органическими основаниями. Поле этой диаграммы, лежащее между нанесенной прямой и осью d (nm), соответствует области существования стабильных коллоидных полимерных и мономерных силикатных систем. Выше этой прямой наблюдается достаточно быстрая коагуляция и гелеобразование соответствующих силикатных систем. Таким образом, для кремнезелей с рекомендуемым предельным размером частиц $d=7\div 8$ нм, предельный теоретически возможный силикатный модуль будет составлять величину $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O} < 17\div 19$.

По аналогии со щелочными силикатами, органические силикатные системы представляют собой олигомерные системы и классифицируют по следующим признакам [4]. По степени полимеризации (I) кремнезема – среднему числу атомов кремния, образующих непрерывную систему силоксановых связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$. При полимеризации кремнезема происходит возрастание его молекулярной массы (M), а при высоких

степенях полимеризации образуются коллоидных частицы кремнезема размера (d):

Мономеры	Т	Низшие олигомеры	Т	Высшие олигомеры	Т	Коллоидный кремнезем, золи
($l = 1$)		($l = 1 \div 25$)		(поликремневые кислоты, $M < 10^5$)		($M > 10^5$ или, $d > 2$ нм)

По химическому составу, характеризующейся мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (силикатным модулем системы n). Органические силикатные системы также образуют ряд, соответствующий четырем формам кремнезема:

Высокощелочные системы	Т	Жидкие стекла	Т	Полисиликаты	Т	Золи
($n < 2$)		($n = 2 \div 4$)		($n = 4 \div 25$)		($n > 25$)

Таким образом, по аналогии с силикатными жидкими стеклами, для силикатов сильных органических оснований, оптимальные значения силикатного модуля составляют $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O} = 2 \div 4$. При этом для некоторых специальных случаев его можно довести до $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O} = 17 \div 19$ и даже больших значений. Однако такие системы сложно получать, и они могут оказаться недостаточно устойчивыми. Если величина силикатного модуля $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ меньше 2, то образуются обычные мономерные силикаты, которые не обладают связующими свойствами.

В этом процессе можно использовать любые типы сильных органических оснований. Поскольку кремнезем полностью растворяется в области pH 10.7 ÷ 11.0 и выше, то могут быть приготовлены силикаты органических оснований, имеющих константы диссоциации, $pK_b < 3$. Полученные по этому методу соединения, также будут иметь заданную величину силикатного модуля, выраженную по аналогии с силикатным модулем для щелочных металлов, в виде $\text{SiO}_2:(\text{NR}_4)_2\text{O}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Растворы органических силикатов имеют ряд преимуществ по сравнению с минеральными жидкими стеклами. К ним относятся:

- низкая вязкость растворов, при одинаковом содержании SiO_2 ;
- высокая устойчивость растворов к гелеобразованию;
- хорошая совместимость органическими веществами.
- превращение в чистый оксид кремния при термообработке.

Последнее свойство важно, при использовании этих веществ при получении неорганических композитов.

Нами были исследованы свойства водорастворимых высокомолекулярных силикатных олигомерных систем и предложена технология получения. Показано, как эти олигомерные системы трансформируются, от низших олигомеров к высшим, с последующим образованием коллоидных дисперсий диоксида кремния и реализацией золь-гель-процесса. Исследованы различные аспекты использования этих материалов в качестве связующих при получении композитов. Синтезированные продукты показали возможность их применения для производства различных огнестойких материалов. Они позволили разработать технологию производства новых наноконпозиционных материалов и кислотостойких покрытий для защиты агрессивных сред.

Литература

1. Kudryavtsev P., Figovsky O. Advanced Nanomaterials Based on Soluble Silicates. Journal "Scientific Israel - Technological Advantages", Vol.16, no.3, 2014, pp.38-76.
2. Figovsky O., Beilin D. Advanced Polymer Concretes and Compounds. Taylor & Francis Group, CRC Press, 2013. – 272 pages.
3. Karchevsky V., Figovsky O., Romm F., et al. Conductive composition having self- extinguishing properties, US 6,337,036 (2001).
4. Kudryavtsev P., Figovsky O. Nanomaterials based on soluble silicates, LAP, 2014, ISBN 978-3-659-63556-4, 241p.
5. Karchevsky V., Figovsky O., Romm F., Shapovalov L. Polymeric Composition Having Self-Extinguishing Properties, US 6,329,059 (2001), WO 0,134,392 (2001); AU 1,173,801 (2001).
6. Бейлин Д.А., Борисов Ю.М., Фиговский О.Л., Суровцев И.С. Наноструктурирующее связующее для композиционных строительных материалов, Патент РФ 2408552 (2011).
7. Weldes H.H.W. Amorphous quaternary ammonium silicates, US Patent 3,239,521, Mar. 8, 1966.
8. Crosfield J. Improvements in Organic Silicon Compounds and their Preparation, GB Patent 709,634, June 2, 1954.
9. Merrill R.C. Organic nitrogen base silicates and method of producing same, US Patent 2,689,245, Sept. 14, 1954.
10. Weldes H.H.W. Amorphous amine silicates substantially free of alkali metal oxide and process for their preparation, US Patent 3,326,910, June 20, 1967.
11. Weldes H.H.W. Preparation of alkali metal and quaternary nitrogen double salts of silicic acid, US Patent 3,959,274, May 25, 1976.

12. Kudryavtsev P.G., Figovsky O.L. Method of Producing Soluble Silicates with Organic Cations. Invention, EFS ID:23560614, Application US Patent Number: 14860708, Receipt Date: 22-SEP-2015.
13. Шабанова Н. А., Саркисов П. Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 208 с.
14. Per R.K. The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica. John Wiley & Sons, Inc., 1979, 896 p., ISBN: 978-0-471-02404-0
15. Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л. Золь-гель технология пористых композитов, LAP, 2015, ISBN 978-3-659-78529-0, 466 с.

РАСЧЕТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНВЕРСИИ ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ ЭПОКСИАМИННЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Кузнецов А.А.

Институт синтетических полимерных материалов

им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

E-mail: kuznets24@yandex.ru

При отверждении эпоксидных композиций из-за значительного экзотермического эффекта химической реакции (200–400 кДж/кг) возможно возникновение зон перегрева, что приводит к неравномерной усадке материала, возникновению дефектов и остаточных напряжений, и в итоге, к снижению его прочностных и эксплуатационных характеристик. При изготовлении изделий большого объема это явление может приобрести критический характер. Тогда температура внутри материала может превысить температуру начала деструкции и процесс отверждения переходит в режим «теплого взрыва», что недопустимо. С другой стороны, температурно-временной режим отверждения должен обеспечить полную отверждения во всем объеме материала за приемлемое время. В связи с этим возникает задача прогнозирования поведения материала в ходе отверждения при разных начальных условиях. На практике для того, чтобы характеризовать скорость отверждения и склонность композиции к саморазогреву, используют значение времени достижения геле-точки и значение максимальной температуры в центре отверждаемого блока цилиндрической формы массой 500 г. По такому критерию, в частности, характеризует свою продукцию разных марок фирма Dow [1].

Работы по математическому моделированию процесса отверждения реакционных олигомеров известны начиная с 1980-х годов [2, 3]. Фокус академических работ, в основном, был сосредоточен на изучении взаимосвязи кинетики отверждения и структурно-морфологической эволюции отверждающихся систем [3]. В практическом аспекте, при изготовлении объемных конструкций из полимерных композитов, наиболее актуальным вопросом остается прогнозирование поведения материала при отверждении (температуры, хемореологии). Теоретический расчет максимальной температуры, развивающейся в отверждающемся образце, может быть выполнен путем численного интегрирования дифференциального уравнения теплопроводности с учетом тепловыделения внутри образца за счет протекания химической реакции [2].

Появление в настоящее время доступных программных средств, например, ANSYS/FLUENT, MAPLE, COMSOL - дает возможность проведения расчета температурных и конверсионных полей в ходе процесса отверждения [4-9] с большой экономией времени, причем освоение методик расчета не требует специальной математической подготовки.

Как правило, в публикациях на эту тему по понятным причинам демонстрируются лишь отдельные результаты расчетов, например, в виде наложенных одна на другую расчетной и экспериментальной кривых изменения температуры в центральной точке изделия для выбранных граничных условий, или распределение температур в какой-либо конкретный момент времени. Однако, повторяя расчет для разных граничных условий, можно получить необходимый массив данных и проведя его анализ, выбрать оптимальный режим отверждения.

В настоящей работе приводится общая методика и некоторые конечные результаты расчета температурных и конверсионных полей, проведенного нами с использованием программного пакета MAPLE, для процесса отверждения эпоксиаминной композиции в полубесконечной пластине толщиной l . Исходными данными являются следующие характеристики композиции: теплопроводность, теплоемкость, общий тепловой эффект, вид кинетического уравнения (зависимость скорости реакции от конверсии) и входящие в него кинетические параметры.

Процедура расчета включает решение дифференциального уравнения теплопроводности (уравнение 1) с учетом теплового баланса путем его численного интегрирования с использованием программного пакета MAPLE. Согласно уравнению 1, температура в любой выбранной точке материала в любой выбранный момент времени определяется граничными условиями (температурой на внешней границе образца), удаленностью точки от внешней поверхности, временем от начала эксперимента, физическими свойствами материала (эти факторы входят в первое слагаемое) и скоростью выделения тепла внутри материала за счет химической реакции (2-е слагаемое).

$$\partial T(z,t)/\partial t = a \{ \partial^2 T(z,t) / \partial z^2 + 1/C_p \cdot \{ Q \cdot k [1-x(z,t)]^n \cdot [1+k_{cat} \cdot x(z,t)]^m \} \}, \quad (1)$$

где $a = \rho \cdot C_p \cdot h^2$ - коэффициент температуропроводности;

T - температура, °C;

z - расстояние точки внутри пластины до ее внешней поверхности;

t - время, мин;

Q - экзотермический эффект отверждения, кДж•кг⁻¹;

k - эффективная константа скорости первого порядка, мин⁻¹;

k_{cat} - константа автокатализа;

x - текущая конверсия, долей единицы;
 C_p – теплоемкость, Дж·г⁻¹·°C⁻¹;
 n, m – эффективные экспоненты (подгоночные коэффициенты);
 h – размерный фактор, м (для пластины толщиной 0.1 м равен 0.05).

Значения исходных параметров, использованных для расчета, приведены в таблице. На рис.1а,б приведены типичные расчетные кривые распределения температуры и конверсии отверждения по глубине образца в разные моменты времени при фиксированной температуре на поверхности (температура в печи). Из рис. 1а,б видно, что сначала идет прогревание образца, затем температура и конверсия быстро растут и из-за низкой теплопроводности реакция переходит в режим, близкий к «тепловому взрыву». При температуре 250°C уже может начаться процесс деструкции.

Таблица. Параметры эпоксиаминной композиции, использованные для расчета распределения температур.

Свойство	Единицы измерения	Значение
Плотность (20°C)	г/см ³	1.16-1.25
Теплопроводность	Вт/(м·К)	0.17-0.19
Удельная теплоемкость	кДж/(кг·К)	0.8-1.2.
Тепловой эффект реакции	кДж/кг	230
Толщина пластины	М	0.1

Избежать этого позволяет выбор более низкой температуры на внешней поверхности образца, то есть в печи. Таким образом, методика может быть использована для выбора режима отверждения реакционных олигомеров.

Приведенному выше расчету температурных и конверсионных полей предшествует очень важный предварительный этап, целью которого является нахождение адекватного кинетического уравнения химической реакции и кинетических констант расчета.

В настоящее время для получения необходимых кинетических данных широко используется метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). История развития этого подхода изложена, например, в работах [10, 11]. Его суть заключается в анализе термограмм ДСК образца термоотверждаемой композиции, записанных при разной скорости нагрева, и определении соответствующего смещения температуры максимума кривой ДСК (рис. 2). Обработка этих данных позволяет рассчитать эффективную энергию активации процесса отверждения.

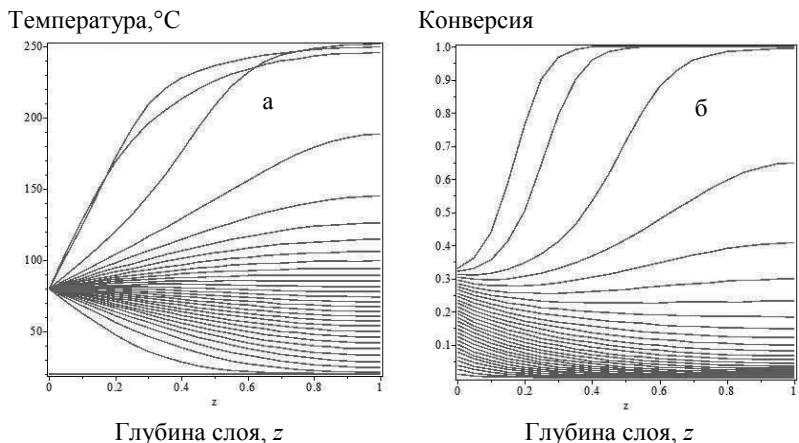


Рис 1. Расчетное распределение температуры (а) и конверсии (б) по расстоянию слоя от поверхности в отверждающемся эпоксидном связующем. Значение $z=0$ по оси абсцисс соответствует поверхностному слою; $z=1$ – слою, расположенному на расстоянии 5 см от поверхности. Общая толщина пластины 10 см. Тепловой эффект 230 кДж/кг. Начальная температура образца 20°C. Температура в печи 80°C. Кривые проведены через каждые 10 мин. Общее время эксперимента 300 мин.

Для обработки данных ДСК предложено несколько вариантов (т.н. «изоконверсионные» методы обработки), основанных на различных приближениях при решении уравнения зависимости скорости процесса от температуры в дифференциальной или интегральной форме; их подробный обзор и сопоставление можно найти в публикации [10]. В настоящей работе использовали вариант обработки – т.н. «метод Озавы-Флинна-Уолла». В рамках указанного подхода эффективная энергия активации рассчитывается из тангенса угла наклона прямой (рис. 3) в координатах уравнения (2)

$$\ln\beta = (-E_a/RT) \cdot (1/T_f) + C \quad (2),$$

где β – скорость нагрева, E_a – энергия активации, T – абсолютная температура, R – универсальная газовая постоянная, T_f – температура в точке максимума скорости теплового потока, C – константа.

Расчет по данному методу по сравнению с другими отличается простотой обработки данных. При этом основное допущение, использованное при выводе уравнения (3), заключается в равенстве значений конверсии отверждения при температуре максимума для

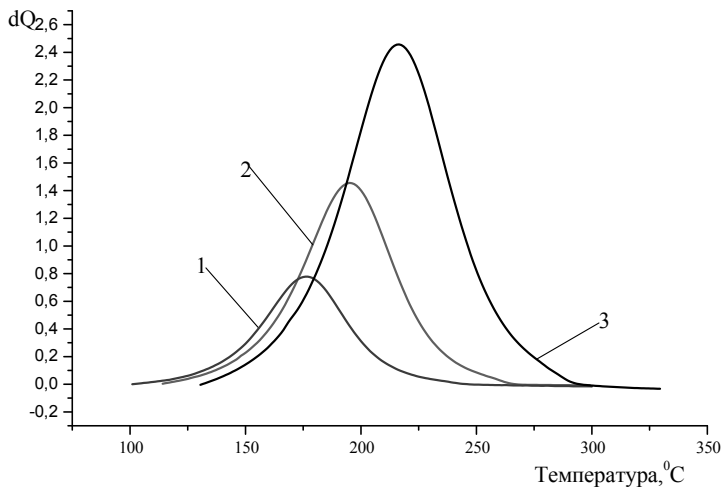


Рис. 2. Типичные кривые ДСК отверждающейся эпоксидной композиции горячего отверждения, записанные при температуре нагрева 5°C/мин (1), 10°C/мин (2), 20°C/мин (3).

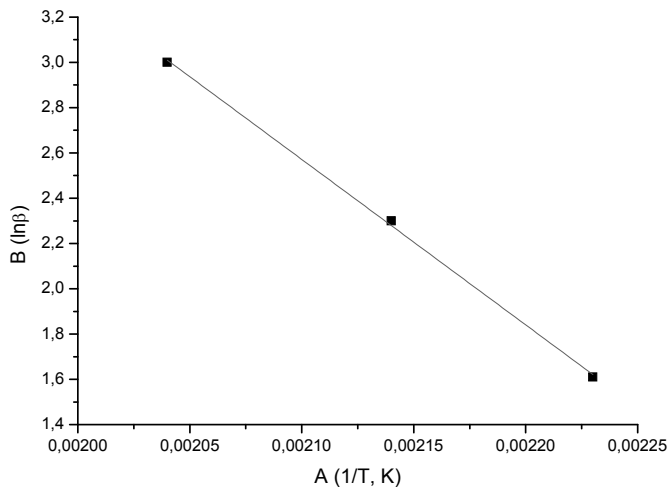


Рис. 3. Зависимость обратной температуры в точке максимума кривой ДСК от логарифма скорости нагрева β для процесса отверждения образца эпоксидной композиции. Масса образца 4 мг.

разных скоростей нагрева. Приемлемость такого приближения для решения большинства практических задач подтверждена более точными расчетами.

Весьма важным моментом для получения корректных кинетических данных является понимание того, только эффективная энергия активации, определяемая с применением т.н. «безмодельных изоконверсионных методов» -является собственно «безмодельным» параметром, то есть не зависит от вида кинетического уравнения. Все остальные параметры, включая предэкспонент, рассчитываются для конкретного вида выбранного кинетического уравнения.

Следует отметить, что во многих публикациях механизм отверждения эпоксиаминных композиций представлен как простая бимолекулярная реакция, которая формально должна описываться уравнением реакции второго порядка. Однако анализ термограмм ДСК эпоксиаминных композиций, отверждаемых в динамическом режиме, показывает, что форма экзотермических пиков не соответствует уравнению реакции второго порядка: при средних конверсиях наблюдается существенно более высокая скорость тепловыделения, чем должно быть по уравнению реакции второго порядка. Ранее это было отмечено и для эпоксиангидридных композиций [11].

Наибольшее распространение получило использование эмпирического уравнения общего вида (уравнение 3), предполагающего наличие условно «автокаталического» вклада в общую скорость процесса:

$$W = A e^{-E/RT} (1-x)^n \cdot (1+k_{cat}x)^m \quad (3)$$

где A -предэкспонент, E -эффективная энергия активации, T -абсолютная температура, R -универсальная газовая постоянная, x -конверсия, k_{cat} – константа автокатализа, n и m – подгоночные коэффициенты.

В настоящее время современные приборы ДСК некоторых фирм снабжены специализированным программным обеспечением. Например, приборы Netzsch могут комплектоваться программой Netzsch Thermokinetics 3, которая позволяет проводить определение кинетических констант уравнения (3) методом множественной нелинейной регрессии в автоматическом режиме. В качестве примера приведем работу [11], в которой с использованием такой программы получено полное совпадение расчетных и модельных кривых ДСК для процесса отверждения системы ЭД-22- метилэтилтетрагидрофталеый ангидрид (изо-МТГФА) (рис. 4).

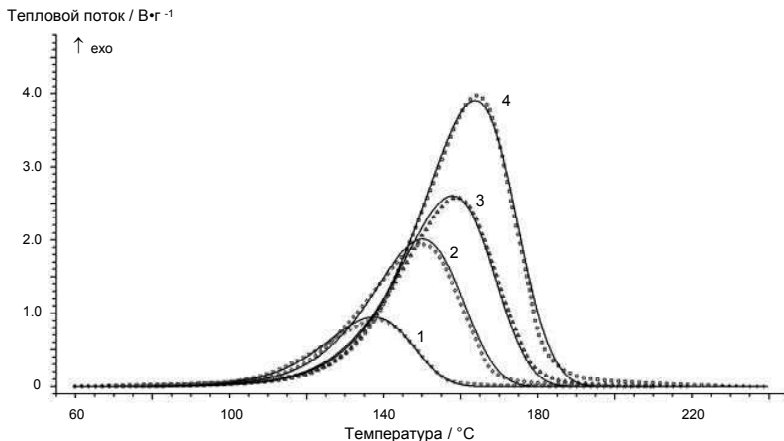


Рис. 4. Сопоставление расчетных данных (—) с экспериментальными данными (o, ∇, ◊, Δ), полученными с помощью программы Netzsch Thermokinetics 3 для системы (ЭД-22 – изо-МТГФА – фосфорсодержащий ускоритель) при различных скоростях нагрева: 5 (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4) °C/мин [11].

Поскольку данная расчетная программа является весьма дорогим коммерческим продуктом, тем более привязанным к определенной модели прибора, нами предложена собственная оригинальная методика определения коэффициентов уравнения (3) с использованием пакета стандартных математических программ MAPLE, которая пригодна для анализа данных, полученных на любых приборах ДСК.

На первой стадии проводится типовая обработка экспериментальных данных ДСК отверждающейся композиции, записанных для нескольких скоростей нагрева образца и определение эффективной энергии активации процесса – по сдвигу температуры в точке максимума скорости теплового потока, как описано выше, либо по другому варианту расчета E_a в рамках «изоconversionного» подхода.

Далее рассчитывается зависимость скорости изменения конверсии от времени и проводится «освобождение» этой зависимости от влияния температуры делением на экспоненциальный множитель, зависящий от температуры. Для полученного таким образом графика «экспериментальной» кинетической функции подбирается модельная функция вида, совпадающего с уравнением (3). Путем варьирования значений A , k_{cat} , m , n , подбирается эффективный предэкспоненциальный множитель и коэффициенты уравнения (3), обеспечивающие наилучшее

совпадение расчетной и «экспериментальной» кривых кинетической функции.

Кинетическое уравнение (3) с определенным из рис. 2 значением эффективным значением энергии активации и подобранными параметрами A , k_{cat} , m , n вставляется в уравнение 1 и используется для расчета распределения температурных и конверсионных полей.

Таким образом, сочетание двух расчетных методов – кинетического анализа данных ДСК для нахождения модельного кинетического уравнения, адекватно описывающего процесс отверждения, и решения уравнения теплопроводности, осложненного тепловыделением, с использованием стандартных программных средств - дает возможность рассчитать распределение температуры и конверсии в термоотверждаемом образце в виде полубесконечной пластины. Подход может быть применен для широкого круга термоотверждаемых олигомеров.

Литература.

1. D.E.R.TM331 Liquid epoxy resin. Dow technical bulletin.
2. Межиковский С.М., Иржак В.И., Химическая физика отверждения олигомеров, М.: Наука, 2008, 269 с.
3. Loos A.C., Springer G.S., Curing of epoxy matrix composites, *Journal of composite materials*, 1983, Vol. 17, pp.135-169.
4. Ivankovic M., Incarnato L., Kenny J. M., Nicolais L., Curing kinetics and chemorheology of epoxy/anhydride system. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, Vol. 90, pp 3012 – 3019.
5. Lahlali D., Naffakh M., Dumon M., Cure kinetics and modeling of an epoxy resin cross-linked in the presence of two different diamine hardeners. *Proceedings of Polymer Engineering and Science*, 2005, pp. 1581 - 1589.
6. Sekula R., Kaczmarek K., et.al., 3-D Modelling Reactive Moulding Process: From Tool Development to Industrial Application, *Proceedings of Advances in Polymer Technology*, 2003, Vol. 22, No. 1.
7. Kim K.B., Kim S.L., Seo H.S., Heat transfer and temperature distribution of laminated fiber composite block constructed by using autoclave molding and hot pressing process., *Proceedings of 10th international conference. on heat transfer, fluid mechanics and thermodynamics*, Orlando, 14-16 July, 2014.
8. Raschka D., Michlíček P., Numerical simulation of reactive casting process– advanced industrial CFD application, *Proceedings of ANSYS Conference*, 2003.

9. Abdul Razak A.A., Salah N.J., Majdi H.Sh., Mathematical model of autoclave epoxy resin based composite materials, *Eng. and Technology*, 2007, Vol. 25.
10. Starink M.J., The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods, *Thermochim. Acta*, 2003, Vol.404, pp.163-176.
11. Амирова Л.Р., Хамидуллин О.Л., Залялова Г.М., Амирова Л.М. Оценка кинетических параметров процесса отверждения эпоксиангидридных систем, *Известия академии наук, сер. хим.*, 1917, № 3, сс. 483-487.

СИНТЕЗ НОВЫХ РЕАКЦИОННЫХ ОЛИГОИМИДОВ

Кузнецов А.А., Цегельская А.Ю., Устимов А.В., Солдатова А.Е.

Институт синтетических полимерных материалов

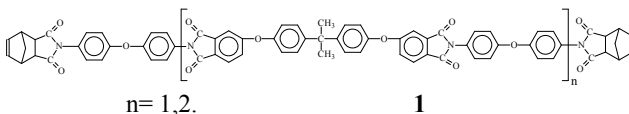
им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

E-mail: kuznets24@yandex.ru

Среди термоотверждаемых олигомерных связующих для полимерных композиционных материалов особое место занимают реакционные олигоимиды (РОИ) и мономерные композиции, образующие при термоотверждении термо- и теплостойкие стойкие трехмерно сшитые полиимиды, которые могут использоваться при температурах 250°C и выше [1-3]. В эту группу входят выпускаемые в России имидообразующие композиции поликонденсационного (СП-97TM) и полимеризационного типа (ПРИСTM – аналог ПМР-15) в виде пропиточных растворов. Переработка в изделия осуществляется по многочасовому ступенчатому режиму с выдерживанием при промежуточных температурах в течение нескольких часов. Помимо большой длительности процесса, недостатком такой технологии является трудность подбора режима переработки, обеспечивающего полноту удаления летучих, и низкая деформируемость матрицы на промежуточной стадии. При переходе к новому изделию такой режим практически приходится подбирать заново. Перспективным подходом, потенциально свободным от указанных недостатков, является использование реакционных термопластичных олигоимидов (РОИ), содержащих имидные фрагменты, перерабатываемых через расплав и способных к образованию сшитой 3D структуры при повышенных температурах. Термопластичность обеспечивается использованием при синтезе «шарнирных» диангидридов, содержащих в молекуле два атома кислорода. В настоящей работе приводится обзор ряда проведенных в ИСПМ РАН работ по синтезу новых линейных и звездообразных ароматических олигоимидов, содержащих термосшиваемые группы в концевых фрагментах или в боковых цепях.

1. Синтез термопластичных реакционных олигоимидов в присутствии новой циклизующей системы.

Синтез термопластичных РОИ структуры 1 осуществляли в 2 стадии. На первой стадии проводили поликонденсацию 4,4'-оксидианилина (ОДА), 2,2-пропилиденбис(1,4-фениленокси) дифталевого ангидрида (ДА) и эндикового ангидрида (ЭА), взятых отношении 2:1:2 или 3:2:2 в амидном растворителе при комнатной температуре в течение 20 мин.



Вторую стадию проводили методом термохимической имидизации в присутствии предложенной нами новой циклизующей системы «метилтриэтоксисилан/триэтиламин (МТЭОС/ТЭА) при 140°C – температуре кипения МТЭОС. Контроль конверсии осуществляли по интенсивности характерных полос поглощения имидных циклов в ИК-спектре в области 1720 и 1790 см⁻¹. Имидизация промежуточно образующихся амидокислотных фрагментов заканчивается за 30 мин при 140°C. После охлаждения смеси РОИ выпадает в виде осадка и может быть легко выделен фильтрованием. Выход целевого продукта близок к количественному.

В отличие от традиционно используемой для подобных синтезов циклизующей системы «пиридин- уксусный ангидрид» предложенный подход не содержит токсичных компонентов и реактивов, входящих в список прекурсоров наркотических веществ. Процесс опробован на нескольких мономерных системах. Он позволяет получить термопластичные РОИ, способные к переработке термопрессованием. Процесс раскрытия двойных связей наблюдается в области 300-350°C и приводит к образованию трехмерно сшитых полиимидов без выделения летучих. Механизм действия циклизующей системы предположительно заключается в силилировании карбоксильной группы амидокислотного звена с образованием силилового эфира, циклизация которого, как и циклизация алкиловых эфиров полиамидокислот, ускоряется в присутствии третичных аминов (ТЭА).

2. Синтез термопластичных реакционных олигоимидов (РОИ) в расплаве бензойной кислоты

2.1. РОИ с концевыми эндиковыми группами

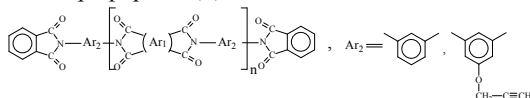
Полностью циклизованные термопластичные РОИ структуры **1** получены нами также одностадийной высокотемпературной поликонденсации (ВТПК) ОДА, ДА и ЭА в среде расплавленной бензойной кислоты (БК) при 140°C. Длительность процесса 1 час; выход олигомерного продукта количественный. Подход с использованием БК в качестве каталитического растворителя был разработан нами для синтеза высокомолекулярных полиимидов и сополиимидов [4-6]. В работе синтезировано несколько олигоимидов указанного типа с разной степенью полимеризации; они

охарактеризованы методами ЯМР, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Олигоимиды на основе диангтрида ДА имеют температуру стеклования и перехода в вязкотекучее состояние соответственно в области 180-200°C и 220-250°C. Сшивание происходит по радикальному механизму при температуре 330-350°C с образованием трехмерно сшитого полиимида.

2.2. Реакционные олигоимиды с пропаргиловыми группами

Как известно, тройные С-С связи при температуре выше 300°C способны вступать в реакцию циклотримеризации с образованием ароматических фрагментов. Эта реакция успешно используется для получения сшитых полиимидов [2, 3]. Однако известные из литературы РОИ, содержащие концевые ацетиленовые и фенилацетиленовые фрагменты, весьма труднодоступны (пример - 4-фенилэтинилфталевый ангтрид). В связи с этим нами опробована идея получения РОИ, содержащих пропаргиловые фрагменты, источником которых может быть весьма доступный пропаргиловый спирт.

Новые термопластичные РОИ линейного строения с пропаргиловыми заместителями в боковых цепях (структура 2) синтезированы методом ВТПК в расплаве БК при 140°C. Исходная мономерная система содержала в разных соотношениях (ДА), м-фенилен-диамин (м-ФДА), 5-пропаргилокси-мета-фенилендиамин (ПФДА) и фталевый ангтрид. Соотношение м-ФДА/ПФДА составляло 9:1. Синтезированные РОИ охарактеризованы методами ¹H ЯМР-, ИК-спектроскопии и ГПХ. Они представляют собой аморфные вещества, растворимые в хлороформе и ДМАА.

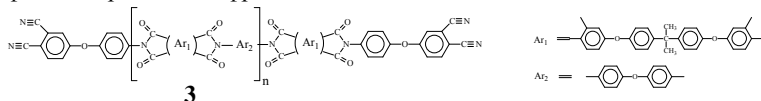


2

Процесс образования трехмерной сетки сопровождается экзотермическим эффектом в области 300-350°C, что существенно выше температуры стеклования $T_g=200-220^\circ\text{C}$ и температуры начала вязкого течения 250-270°C. Таким образом, имеется широкое технологическое окно для переработки олигомеров термопрессованием. Пропаргиловые группы ОИП вступают в реакцию сшивки по радикальному механизму.

2.3. Реакционные олигоимиды с фталонитрильными фрагментами.

Фталонитрильные смолы относятся к наиболее термостойким реактопластам. Концевые нитрильные группы при температурах выше 350°C способны к циклотри- с образованием термически стабильных триазиновых [3,7,8] и более сложных циклических структур. Эта реакция также может быть использована для получения трехмерных полиимидных сеток [9]. Мы синтезировали термопластичные РОИ с концевыми фталонитрильными фрагментами (структура 3). Синтез проводили по двухстадийной схеме. На первой стадии методом ВТПК в расплаве БК из пары мономеров ДА/м-ФДА, взятых в соотношении 2:1 или 3:2, получены олигоимида с концевыми ангидридными фрагментами. На второй стадии в систему вводили 4-(4-аминофенокси)фталонитрил и получали олигоимида с концевыми фталонитрильными фрагментами.

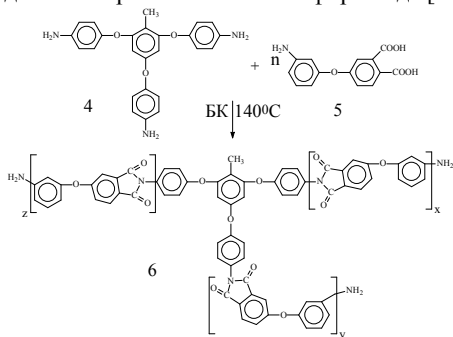


Синтезированные РОИ охарактеризованы методами ¹H ЯМР-, ИК-спектроскопии и ГПХ. Они представляют собой аморфные вещества, растворимые в хлороформе и ДМАА T_g=200-220°C. Согласно данным ДСК, процесс образования трехмерной сетки сопровождается экзотермическим эффектом и наблюдается в области 300-350°C, Процесс отверждения ускоряется в присутствии небольшого количества ароматических диаминов.

2.4. Новые звездообразные РОИ с концевыми эндиковыми группами.

Новым направлением работ в области реакционных олигомеров является изучение влияния топологии полимерных цепей на их свойства, и, в частности, сравнение свойств линейных и звездообразных олигомеров. Из литературы известно, что, например, в ряду эпоксидных смол увеличение функциональности олигомера приводит к уменьшению конверсии гелеобразования и повышению температуры стеклования конечных полиэпоксидов. Нами синтезированы трех-, и тетралучевые звездообразные олигоимида (структуры 6 и 8 на схемах 1 и 2, соответственно) с контролируемой длиной линейного фрагмента по схеме ВЗ(4)+А'В' с концевыми аминогруппами, и продукты их модификации эндиковым ангидридом. В качестве центральных разветвляющих мономеров ВЗ, В4 использовали 2,4,6-три(4-аминофенокси)голуол (ТАФТ) (структура 4) [10] и 1,4-бис-(1,3-диаминофенокси)бензол (ТАФБ) (структура 7). Синтез проводили методом ВТПК в расплаве бензойной кислоты при 140°C (Схемы 1, 2).

Соединение А'В'- 3-аминофенксифталевая кислота (АФФК, **5**) представляет собой гетеромономер в латентной (цвиттерионной форме) способный к переходу в открытую форму (АВ) и автополиконденсации в среде БК с образованием полиэфиримида [11].



$$n = x + y + z$$

Схема 1

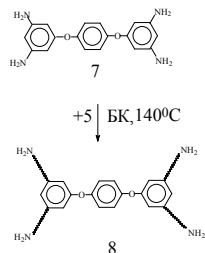


Схема 2

Синтез проводили, медленно добавляя АФФК к раствору ТАФТ или ТАФБ в расплаве БК при 140°C. При этом получены трех- и тетралучевые олигоимидные звезды с концевыми аминогруппами. Использование мономера типа А'В' предотвращает сшивание звезд; единственной реакцией является наращивание длины лучей. Синтезированные олигоимиды охарактеризованы методами ¹Н ЯМР-ИК-спектроскопии и ГПХ. На рис. 1 приведены хроматограммы ГПХ трехлучевых олигоимидов с концевыми аминогруппами, полученных при разном соотношении мольных концентраций мономера АВ и разветвляющего агента. Максимумы на кривых ГПХ мономодальны и закономерно смещаются в сторону более высоких молекулярных масс по мере увеличения отношения АВ/ВЗ(В4) в исходной мономерной смеси. Эти данные подтверждают возможность получения этим методом олигоимидных звезд с контролируемой длиной лучей. Сохранение концевых аминогрупп в процессе синтеза доказано методом неводного титрования.

Интересной особенностью процесса является получение продуктов с узким ММР (для звезд **6** значение $M_w/M_n=1.15$) и подавление циклообразования, характерного для гомополиконденсации мономера АВ. Полученные звездообразные олигомеры с концевыми аминогруппами переведены в форму соответствующих РОИ с концевыми эндиковыми фрагментами по реакции с ЭА в расплаве БК.

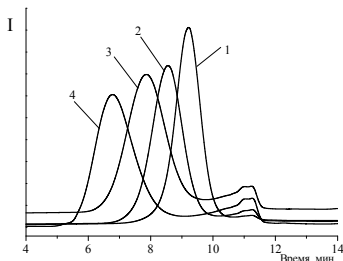


Рис.1. Хроматограммы ГХ трех-лучевых олигомеров с концевыми аминогруппами, полученные в различных соотношениях АВ/В3(В4): 1:10 (1); 1:20 (2); 1:40 (3); 1:100 (4).

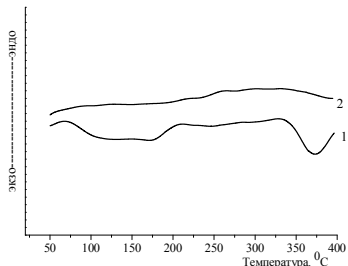


Рис.2. Термограмма ДСК тетралучевого РОИ с концевыми эндиковыми группами 1 - первый проход; 2 - второй проход.

Полноту конверсии реакции образования концевых эндиковых групп контролировали методом ЯМР- ^1H -спектроскопии по исчезновению сигналов протонов аминогрупп и появлению сигналов протонов, соответствующих эндиковому фрагменту, области 1.57, 3.3, 3.46 и 6.2 м.д. Согласно данным ДСК (рис. 2) звездообразные РОИ имеют температуру стеклования $T_g = 190 - 200^\circ\text{C}$ (рис. 5, кривая 1). В области $330 - 390^\circ\text{C}$ на термограмме ДСК наблюдается экзотермический эффект соответствующий процессу сшивки олигомера по двойным связям. При втором сканировании он не наблюдается. Синтезированные образцы РОИ термопластичны и пригодны к переработке через расплав. При обработке РОИ в обогреваемом прессе при 350°C в течение 30 секунд получена гибкая прочная пленка, не растворимая в хлороформе, амидных растворителях и ДМСО.

Таким образом, в настоящей работе синтезировано несколько серий новых термопластичных олигоимидов с реакционными группами, способных перерабатываться через расплав в диапазоне $200 - 250^\circ\text{C}$ и образовывать сшитую 3D сополиимидную структуру при $350 - 370^\circ\text{C}$. Исследование термических свойств находится в стадии изучения.

Литература

1. Бессонов М.И., Котон М.М., Лайус Л.А., Кудрявцев В.В., Полиимиды- класс термостойких полимеров, Л.: Наука, 1983, 328с.
2. Михайлин Ю.А., Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с..
3. Кузнецов А.А., Семенова Г.К., *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2009, LIII, № 4. 87-96.
4. Kuznetsov A.A. *High Performance Polymers*, 2000, 12, 445-460.

5. Batuashvili M.R., Tsegelskaya A.Yu., Perov N.S., Semenova G.K., Abramov I.G., Kuznetsov A.A. *High Performance Polymers*, 2014, 26, 470-476.
7. Силинг С.А., Виноградова С.В., *Успехи химии*, 1994, 63 (9), 810-824.
8. Babkin A.V., Zodbinov E.B., Bulgakov B.A., Kerman A.V., Avdeev V.V., *European Polymer Journal*, 2015, 66, 452-457.
9. Selvakumar P, Sarojadevi M., *J, Macromol. Sci.* 2009, 74, 76-88.
10. Кузнецов А.А., Акименко С.Н., Цегельская А.Ю., Перов Н.С., Семенова Г.К., Шахнес А.Х., Шевелев С.А., 2014, *Высокомолекулярная химия*, 56, 45-53.
11. Buzin P.V., Yablokova M.Yu., Kuznetsov A.A., Smirnov A.V., Abramov I.G., *High Performance Polymers*, 2004, 16, 505-514.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-01119.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ С УЛУЧШЕННЫМИ ДИНАМИЧЕСКИМИ И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Новаков И.А., Ваниев М.А., Медведев Г.В.

Волгоградский государственный технический университет,

Волгоград, Россия,

E-mail: vaniev@vstu.ru

Специфика климата северных регионов предопределяет повышенные требования к работоспособности полимерных материалов. Прежде всего, это относится к нижнему температурному пределу их эксплуатации. В связи с этим, создание нехрупких при низких температурах полиуретановых материалов, перерабатываемых по энергосберегающей свободно-литьевой технологии, относится к числу приоритетных направлений современной химии и технологии высокомолекулярных соединений [1]. Помимо сохранения эластичности при низких температурах (до минус 60°C), получаемые пространственно-структурированные полиуретаны должны обладать достаточно высоким модулем упругости до температуры плюс 60 °С. Совокупность обозначенных качеств является важным фактором с точки зрения эксплуатационных показателей при практическом применении таких материалов, например, в качестве синтетических спортивных покрытий.

На основании анализа научно-технических источников информации для получения морозостойких эластичных полидиенуретанов (ЭПДУ) нами за базовые были взяты олигодиендиолы (ОДД), у которых температура стеклования лежит в диапазоне ниже минус 40°C. Данный выбор обусловлен спецификой химического строения молекул ОДД, линейностью их цепей и углеводородной природой, а также наличием двойных связей. Последние, соседствуя с простыми углерод-углеродными связями, понижают барьер вращения и уменьшают размер статистического сегмента (см. рис. 1). Как следствие, гибкость молекулярных цепей повышается, что отражается на снижении температуры стеклования.

Исходя из сказанного выше и с учетом объема производства в качестве одного из основных объектов исследований был использован российский ОДД марки ПДИ-1К. Данный продукт представляет собой сополимер бутадиена и изопрена (соотношение мономеров 0.8:0.2) с молекулярной массой 3000 – 3500 и содержанием гидроксильных групп

0.8 – 1.1 масс. %. Именно такие величины ММ, содержание ОН-групп и бифункциональность молекул по гидроксильным группам предпочтительны для получения полиуретанов эластичного типа.

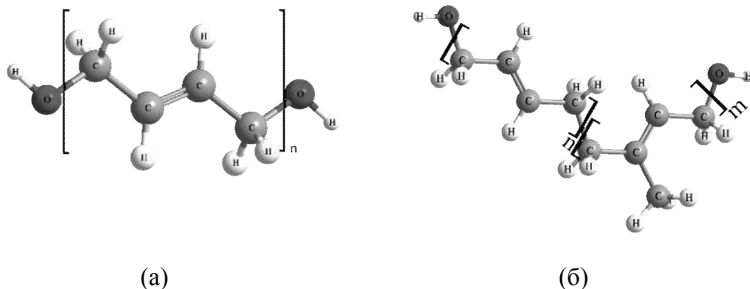


Рис. 1. Трехмерные модели звеньев гидроксилсодержащих олигомеров: гомоолигомер бутадиена (а); сополимер бутадиена и изопрена (б).

Ранее, с использованием олигодиеنديолов было изучено влияние отверждающей и катализирующей системы, температурно-концентрационных факторов в зависимости от ингредиентного состава на реологические характеристики, кинетику отверждения, закономерности сеткообразования и комплекс свойств материалов, в основе которых авторы использовали уретанообразующие композиции в различных вариантах модификации рецептуры. Полученные экспериментальные данные, в частности, представлены в статьях [2–11], а также в диссертационных работах, выполненных под научным руководством академика РАН И.А. Новакова [12–15]. Вместе с тем, особенности вязкоупругих свойств таких материалов (прежде всего, в низкотемпературной области) во взаимосвязи со структурой и их спортивно-техническими характеристиками практически не исследованы. Отсутствие данных, демонстрирующих специфику динамического и термомеханического поведения ЭПДУ в расширенном температурном интервале, предопределило необходимость проведения исследований, направленных на выявление наиболее информативных показателей механических свойств полимеров – тангенс угла механических потерь ($\tan d$) и динамический модуль упругости (E'). Поскольку измерения посредством ДМА, а также ТМА выполняются при малых напряжениях и деформациях (то есть в области линейной вязкоупругости), то это не приводит к разрушению образцов или изменению структуры исследуемых материалов. При этом, возможно получение не только абсолютных значений динамических механических модулей, но и выявление совокупности имеющих место

релаксационных процессов исследуемого материала в широком интервале температур. Это представляет наибольший интерес в связи с необходимостью пополнения банка данных о динамических характеристиках полиуретановых покрытий.

Все вышесказанное требовало детализированного исследования структуры в широком интервале температур с выявлением фазовых переходов, температуры стеклования и других процессов, связанных с качественными преобразованиями ЭПДУ, как в «чистом» виде, так и в высоконаполненных и пластифицированных вариантах таких материалов, предназначенных для практического использования.

Первичными объектами изучения явились «чистые» образцы ЭПДУ на основе ПДИ-1К, не содержащие пластификатора, наполнителя, пигмента, противостарителя и других добавок. Иначе говоря, олигомер с определенным количеством реакционноспособных гидроксильных групп отверждали расчетным количеством полиизоцианата (ПИЦ) в присутствии глицерина в качестве агента разветвления цепи (АРЦ) в условиях эквимольного соотношения изоцианатных и гидроксильных групп под действием оловоорганического катализатора уретанообразования. В соответствии с имеющимися представлениями о блочной (сегментированной) структуре полиуретанов они содержат эластичные (гибкие) блоки, определяемые природой и ММ полиола, а также жесткие сегменты, природа которых зависит от типа удлинителя и/или агента разветвления цепи и использованного изоцианатсодержащего компонента. В получаемых в нашем случае при вышеобозначенных условиях ЭПДУ должны преобладать уретановые группы. Схематично структура таких материалов представлена на рис. 2.

Другими словами, в таком варианте синтеза ЭПДУ (т.е. при эквимольном соотношении изоцианатных и гидроксильных групп и использовании триола в качестве АРЦ) его структура характеризуется микрофазовым разделением из-за наличия жестких и эластичных блоков. Особенностью материалов этого типа является также образование физических (водородных) связей. Следует отметить, что нами учитывалось, что от соотношения таких блоков и уровня межмолекулярного взаимодействия, обусловленного количеством физических связей, будет зависеть свойства ЭПДУ. Применительно к настоящей работе, акцент делается, главным образом, на выявление особенностей динамических и низкотемпературных свойств.

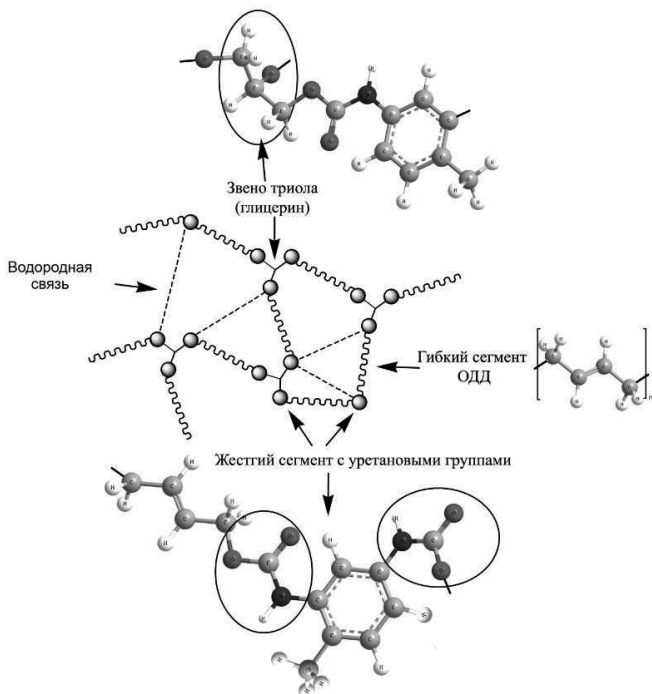


Рис. 2. Схематическое изображение пространственной сетки полиуретанового материала, полученного взаимодействием олигодиендиола, полиизоцианата и агента разветвления цепи (глицерина).

Исходя из сказанного выше, методом динамического механического анализа на приборе Netzsch DMA 242E были определены температуры стеклования, фактор потерь (тангенс угла) и динамический модуль упругости полиуретанов. В качестве базовой измерительной геометрии использован режим пенетрации при различных температурах и частотах. Скорость нагрева образца составляла 1 К/мин. Результаты испытания таких («чистых») ЭПДУ методом ДМА представлены на рис. 3.

Из температурных зависимостей динамического модуля упругости и тангенса угла механических потерь, снятых при различных частотах нагружения в условиях линейного температурного сканирования образца в режиме нагревания, следует, что температура стеклования ненаполненного и непластифицированного («чистого») ЭПДУ на основе олигомера ПДИ-1К, полученного отверждением в присутствии

полиизоцианата и глицерина при соотношении NCO / OH = 1, находится в интервале от -54.6 до -60.5°C . Как видно, данный интервал определенным образом зависит от частоты приложенной осциллирующей нагрузки (см. рис. 3).

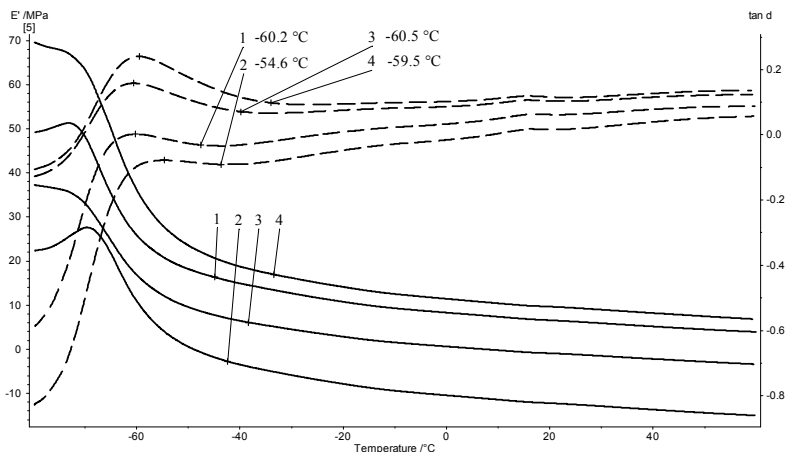


Рис. 3. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь ($\tan \delta$) и динамического модуля упругости (E') ненаполненного и непластифицированного образца на основе олигомера ПДИ-1К, полученного отверждением под действием полиизоцианата в присутствии агента разветвления цепи глицерина при соотношении NCO:OH = 1. Условия испытания: пенетрация индентером 0.5 мм при частоте: 1 – 0.333 Гц, 2 – 0.25 Гц, 3 – 0.2 Гц, 4 – 0.167 Гц.

На рис. 4 представлены результаты испытания идентичного образца полиуретана, но проведенные другим методом – с помощью термомеханического анализа.

Испытания образцов проводили на анализаторе TMA 402 F1 Нурегіон (фирма NETZSCH) в режиме пенетрации толкателем из кварцевого стекла с диаметром 1 мм. Приложенная сила составляла 0.5 Н, скорость подъема температуры 5 К/мин. Измерительный блок в течение эксперимента продувался гелием с расходом газа 20 мл/мин. Охлаждение измерительной геометрии и образцов осуществляли жидким азотом.

Согласно данным TMA, проведенного в указанных условиях, область стеклования протестированного образца ЭПДУ на основе олигомера ПДИ-1К находится в пределах от -81°C (начало перехода) до -70°C (конец перехода) с перегибом при температуре -76.5°C . При этом,

обратить внимание на то, что температурное значение конца перехода из стеклообразного состояния в некоторой степени зависит от того, как определять абсциссу точки пересечения касательных на термомеханической кривой (см. рис. 3). Так или иначе, эти данные, в целом, коррелируют с представленными выше результатами ДМА.

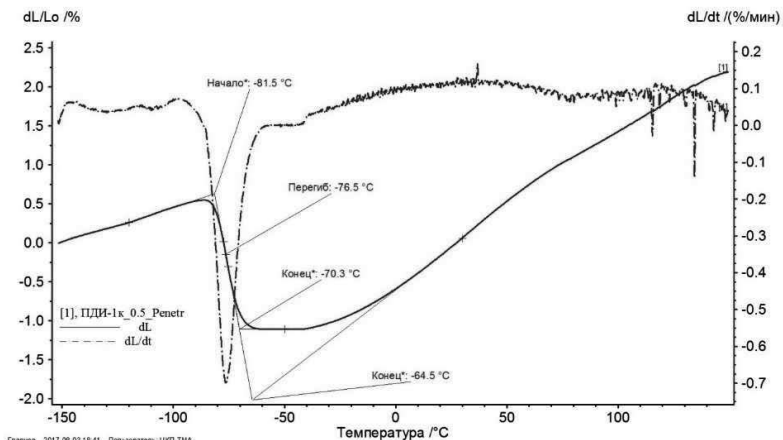


Рис. 4. Данные термомеханического анализа ненаполненного и непластифицированного образца на основе олигомера ПДИ-1К, полученного отверждением под действием полиизоцианата в присутствии агента разветвления цепи глицерина при соотношении $\text{NCO:OH} = 1$.

Некоторые отличия, заключающиеся в более высоких значениях $T_{ст}$ по данным ДМА по сравнению с ТМА, по всей видимости, связаны с частотным воздействием при использовании динамического метода, в то время как ТМА проводится в условиях постоянного статического нагружения.

Таким образом, двумя независимыми методами термического анализа нами была установлена целесообразность и эффективность использования олигодиедиола типа ПДИ-1К для создания морозостойких ЭПДУ, поскольку получаемый на его основе материал в отвержденном виде характеризуется достаточно низкой температурой стеклования. Вместе с тем, следует сделать акцент на том, что широкое практическое внедрение ЭПДУ на основе индивидуального олигомера (имея в виду ненаполненные системы) проблематично ввиду малой рентабельности и относительно высокой стоимости такого материала. Поэтому на рынке преобладают высоконаполненные

уретанообразующие композиции. В свою очередь, высокое наполнение достигается благодаря сравнительно большому содержанию в рецептуре пластификатора. Именно эти факторы в совокупности обеспечивают достижение необходимого баланса между стоимостью и требуемыми технологическими (свободно-литьевыми) свойствами композиций. Помимо олигомера, наполнителя и пластификатора в состав обычно входят и другие ингредиенты: влагопоглотители, реологические добавки в виде ПАВ, стабилизаторы, пигменты и т.п. Учитывая это, все дальнейшие исследования нами проводились с использованием востребованных на практике наполненных и пластифицированных уретанообразующих композиций, способных отверждаться при плюсовой температуре окружающей среды.

Один из примеров, иллюстрирующий полученные результаты испытаний методом ДМА образцов, наполненных карбонатом кальция и пластифицированных маслом типа «Нетоксол», взятых в количестве 150 и 45 масс.ч, соответственно, представлен на рис. 5.

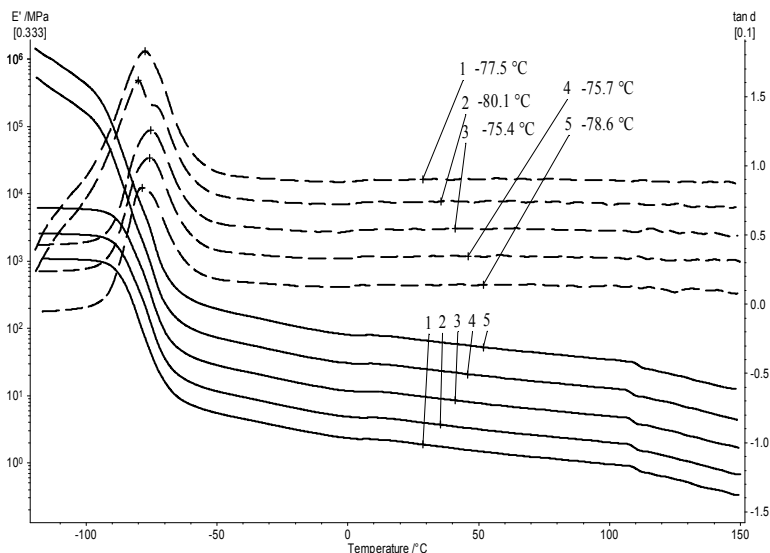


Рис. 5. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь ($\tan d$) и динамического модуля упругости (E') наполненного и пластифицированного образца на основе олигомера ПДИ-1К(соотношение NCO:OH = 1). Условия испытания: пенетрация индентором 0.5 мм при частоте: 1 – 0.1 Гц, 2 – 0.167 Гц, 3 – 0.2 Гц, 4 – 0.25 Гц, 5 – 0.5 Гц

Эксперименты, проведенные при различных частотах, показали, что характер температурных зависимостей динамического модуля и тангенса угла механических потерь, в целом, идентичен материалу на основе «чистого» олигомера (см. рис. 3). Однако, при прочих равных условиях, максимум на кривых $\tan d$, отождествляемый с температурой стеклования, фиксируется в более низкотемпературной области (сравнение кривых на рисунках 3 и 5). Разница, составляющая около 10 градусов, детерминирована, очевидно, наличием в испытуемом образце достаточно большого количества пластификатора. По этой причине значение $T_{ст}$ смещается в более низкотемпературную область. Как следствие, это позитивно сказывается и на морозостойкости таких полиуретанов.

Общий сопоставительный анализ зависимостей $\tan d$ и E' от температуры показывает наличие трех областей. Первая область от -150°C до, примерно, -90°C . В данном диапазоне E' незначительно убывает, а $\tan d$ остается практически неизменным, что объясняется низкими интенсивностью молекулярного движения и диффузией сегментов макромолекул. Материал находится в стеклообразном состоянии, при котором с точки зрения физической кинетики, сегментальная подвижность «заморожена». Незначительные изменения динамического модуля обусловлены, вероятно, тем, что при постепенном повышении температуры в пространственно-сшитом полиуретане начинается последовательное «размораживание» определенных видов молекулярного движения. Если в ходе экспериментов при каждой установленной температуре дожидаться постоянства измеряемых величин (E' и $\tan d$), то в соответствии с теорией стеклования каждой температуре должно соответствовать свое равновесное состояние, которое характеризуется некоторой структурой и молекулярной подвижностью. В нашем случае, времена релаксации довольно велики, что связано с очень низкими температурами, а также с тем, что ЭПДУ является пространственно-сшитым. Подвижность сегментов и макромолекул в каждом конкретном случае во многом определяется гибкими (эластичными) блоками, характерными для структуры полиуретана (см. рис. 2).

Особенностью второй области, которая наблюдается на кривых рисунка 5 в интервале примерно от -80 до -60°C , является резкое уменьшение E' и возрастание $\tan d$. Столь существенные изменения температурной зависимости динамических свойств связаны с главным температурным переходом из стеклообразного состояния в высокоэластическое (или наоборот). Как известно [16], данная релаксационная область трактуется и терминологически определяется

как область α -релаксации. В результате повышения температуры происходит «размораживание» сегментальной подвижности микроброуновского типа, что и приводит к резкому изменению динамического модуля. Можно видеть, что в данной области α -релаксации имеет место уменьшение значений E' практически на два порядка.

Из температурных зависимостей тангенса угла механических потерь следует, что, по сути, регистрируется один температурный переход, соответствующий α -релаксации, что может говорить о достаточно равномерной пространственной сетке исследованного ЭПДУ.

Третья область (от -50 до $+150^\circ\text{C}$, включительно) независимо от частоты воздействия на образец характеризуется постоянством значений $\tan \delta$ и постепенным незначительным снижением динамического модуля упругости. При более высоких температурах эксперименты не проводились из-за резко развивающихся термодеструктивных процессов.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют в пользу соответствия эластичных полидиенуретанов на основе олигодиендиола марки ПДИ-1К, синтезированных при эквимольном соотношении NCO к OH, требованиям по морозостойкости. В пластифицированном варианте материал сохраняет эластичность включительно до минус 70°C . При повышенных температурах порядка $50-60^\circ\text{C}$ модуль упругости образцов ЭПДУ находится в приемлемых пределах от 5 до 12 МПа. Вместе с тем, поскольку структура и свойства ЭПДУ во многом определяются исходным ингредиентным составом и помимо типа и содержания ОДД в уретанообразующей композиции зависят от соотношения реагирующих групп, природы и количества использованного агента разветвления и/или удлинения цепи и других факторов, было необходимо отдельно изучить эти аспекты. При этом экспериментальная верификация вопроса проводилась в сочетании с определением таких важных динамических показателей для спортивных синтетических покрытий как «гашение силы» и «вертикальная деформация».

Данные рис. 6 иллюстрируют влияние соотношения NCO к OH, варьируемое за счет дозировки ПИЦ по отношению к суммарному количеству гидроксильных групп ПДИ-1К и глицерина, на характер температурных зависимостей $\tan \delta$ отвержденных образцов ЭПДУ. Содержание остальных ингредиентов указано в подрисуночной подписи к этому рисунку. Согласно представленным графикам температура стеклования (максимумы на кривых $\tan \delta = f(T)$) находится в

диапазоне $-85^{\circ}\text{C} \dots -90^{\circ}\text{C}$, причем изменение соотношения NCO / OH в варьируемых пределах значимого влияния на $T_{\text{ст}}$ исследованных ЭПДУ не оказывает. Однако нами установлено, что численные значения $\tan d$ весьма существенно разнятся и напрямую зависят от соотношения реагирующих групп. По мере увеличения в рецептуре изоцианатного компонента для исследованных образцов фиксируется примерно четырех-пяти кратное снижение значений $\tan d$ от 1.1 до 0.25. Мы объясняем это возрастанием доли жесткоцепных уретановых фрагментов в структуре ЭПДУ (см. схему на рис. 2).

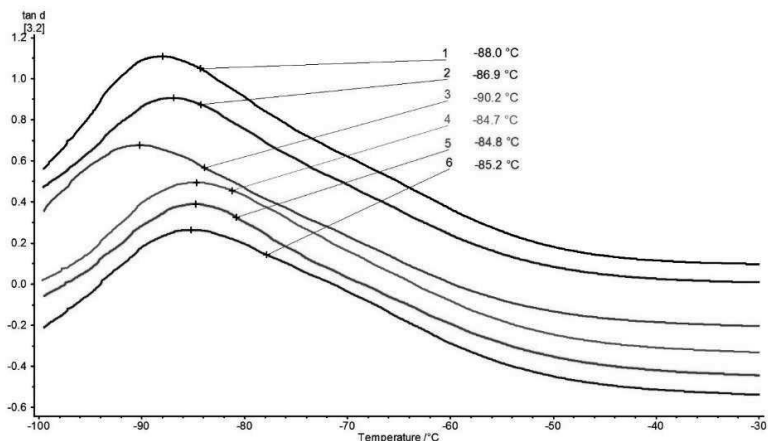


Рис. 6. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь ЭПДУ, полученных при различном соотношении NCO / OH: 1 – 0.8/1.0; 2 – 1.0/1.0; 3 – 1.2/1.0; 4 – 1.4/1.0; 5 – 1.6/1.0; 6 – 1.8/1.0. Режим испытаний: растяжение, амплитуда 30 мкм, частота 1 Гц, скорость нагрева 1 К/мин. Массовая доля олигомера ПДИ-1К, пластификатора и наполнителя в образцах составляет 50, 15 и 20%, соответственно. Влагопоглотитель, агент разветвления цепей, пигмент, противостаритель и технологические добавки – остальное (в сумме 15 масс.ч.).

Если структуру регулировать путем изменения количества узлов сетки (разветвлений) за счет содержания глицерина в качестве АРЦ, то профиль температурных зависимостей тангенса угла механических потерь таких полиуретановых материалов (полученных при эквивалентном соотношении NCO/OH) на основе ПДИ-1К кардинально не меняется (рис. 7).

Из кривых рис. 7 видно, что если округлить численные значения $T_{\text{ст}}$, определенные с помощью программного обеспечения прибора, то они также находятся в пределах $-84^{\circ}\text{C} \dots -90^{\circ}\text{C}$. Вместе с тем, в этом случае

обращает на себя внимание существенно меньшая разница между максимальным (1.1) и минимальным (0.8) значением $\tan \delta$ для образцов ЭПДУ, при получении которых количество АРЦ отличалось, в итоге, в 6 раз. Это означает, что упругие свойства материала в области низких температур в превалирующей степени определяются концентрацией жестких уретановых сегментов и водородных связей, доля которых возрастает по мере увеличения соотношения NCO/ОН. Вклад узлов сетки, как фактор присутствия в рецептуре трехфункционального низкомолекулярного спирта (глицерина) в качестве АРЦ, не столь значим. Следовательно, с точки зрения диссипативных свойств полиуретановых материалов, предназначенных для

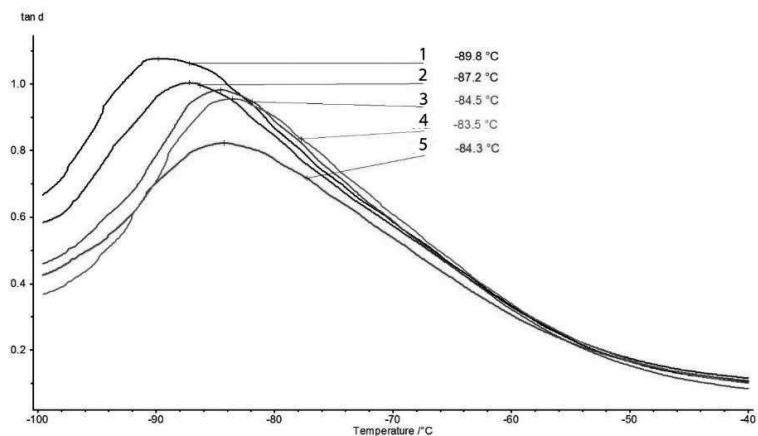


Рис. 7. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь полиуретановых материалов, полученных при эквимольном соотношении NCO/ОН и различном содержании агента разветвления цепи (масс. ч. глицерина в расчете на 100 масс. ч. уретанообразующей композиции): 1 – 0.5; 2 – 1.0; 3 – 1.5; 4 – 2.0; 5 – 3.0. Режим проведения динамического механического анализа и состав образцов аналогичны указанным на рис. 6.

эксплуатации в условиях отрицательных температур, при практическом рецептуростроении с целью создания морозостойких ЭПДУ нежелательно применение композиций с избытком NCO-групп по отношению к ОН-группам. В пользу этого дополнительно свидетельствуют данные ТМА, представленные на рис. 8.

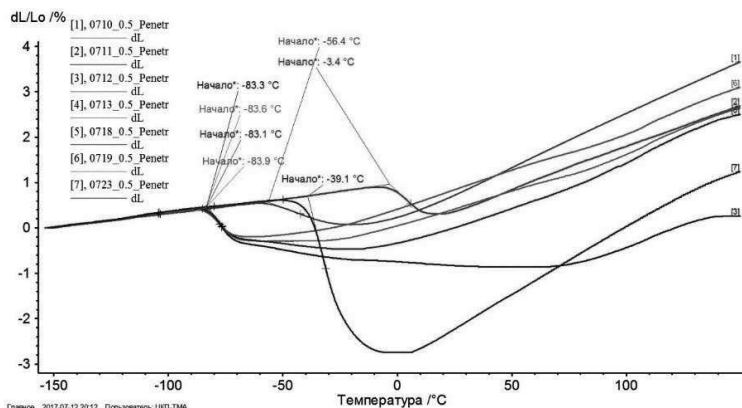


Рис. 8. Сравнительные данные термомеханического анализа эластичных полиуретанов в зависимости от природы использованного полиола и соотношения реагирующих групп: 1 – промышленный образец на основе простого олигоэфира марки Лапрол 5003 с добавкой диэтиленгликоля; 2 – промышленный образец на основе смеси простых олигоэфиров марок Лапрол 5003 и Лапрол 373(продукт АДВ-61); 3 – 6 образцы на основе ПДИ-1К с соотношением NCO:ОН, равным 0.8; 1.0; 1.2 и 1.4, соответственно; 7 – промышленный образец на основе простого олигофира марки Alsatan. Условия испытания: пенетрация, приложенная сила – 0,5 Н, скорость подъема температуры – 5 К/мин

Из данных ТМА рис. 8 можно достаточно четко проследить влияние природы полиольного компонента на температуру стеклования, регистрируемую по точке начала перегиба температурной зависимости деформации при указанных условиях испытаний. Наиболее низкие значения $T_{ст}$ характерны для образцов на основе олигодиедиола ПДИ-1К (кривые 3, 4, 5 и 6), полученных при различном соотношении реагирующих групп, что подтверждает результаты ДМА, обсужденные применительно к рис. 6. Несколько выше значение $T_{ст}$ для образца под номером 1, синтезированного на основе трехфункционального олигофира и диольного удлинителя цепи (ДЭГ). По всей видимости, это связано со сравнительно высокой (5000) молекулярной массой этой марки Лапрола, что, в свою очередь, сказывается на особенностях формирующейся структуры полиуретанов в части специфики образования гибких сегментов, ответственных за низкотемпературные свойства. И наоборот, наиболее высокой $T_{ст}$ (начало процесса стеклования регистрируется уже при температуре около -3.5°C) отличается материал, в основе которого использован

низкомолекулярный трехфункциональный простой олигоэфир Лапрол 373 с молекулярной массой 370.

Таким образом, полученные нами данные по выявлению характерных величин $T_{ст}$ достаточно убедительно демонстрируют преимущества полидиенуретановых материалов по сравнению с полиэфируретановыми по уровню их морозостойкости. При этом представлялось важным понимание – влияет ли содержание олигодиендиола в рецептуре уретанообразующей композиции на температурную область стеклования? Результаты экспериментальной проверки, осуществленной с целью ответа на этот вопрос, приведены на рис. 9.

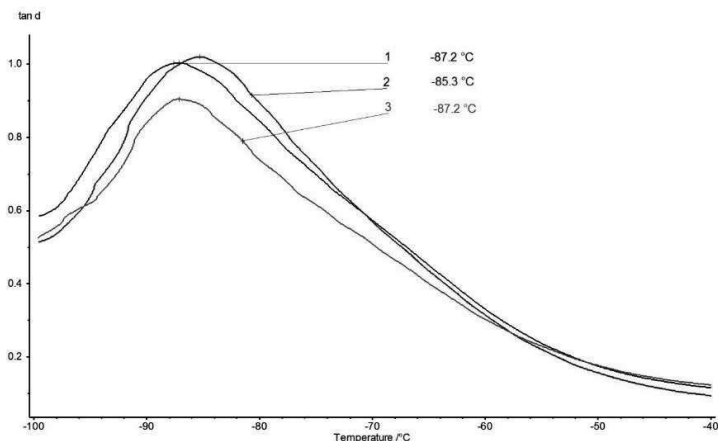


Рис. 9. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь полиуретановых материалов, полученных при эквимольном соотношении NCO/OH и различном содержании олигодиендиола ПДИ-1К в рецептуре, масс. %: 50 (1), 40 (2) и 30 (3), соответственно.

Из характера температурных зависимостей рис. 9 следует, что содержание в рецептуре олигодиендиола ПДИ-1К в количестве 30 – 50 масс.% (что соответствует традиционным дозировкам связующего при получении, например, материалов для покрытий спортивного назначения) практически не влияет на температуру стеклования таких ЭПДУ. Это обстоятельство является очень важным, поскольку требования международной федерации легкой атлетики (IAAF) и других видов спорта строго регламентируют ряд параметров синтетических покрытий на соответствие стандартам [17]. В частности, к основным динамическим характеристикам относятся такие показатели как forcereduction (FR, гашение силы) и вертикальная деформация [18].

В этой нормативно-технической документации так же отражены методические аспекты и приборная база по определению показателей «гашение силы» (ГС) и «вертикальная деформация» (ВД). Допустимый интервал для ГС составляет 35 – 50%, а для показателя ВД должен находиться в пределах от 0.6 до 2.5 мм.

В связи с вышеизложенным, нами была проведена серия специальных экспериментов, направленных на изучение динамических характеристик полиуретановых материалов в зависимости от доли олигомерного связующего в рецептуре, соотношения NCO / OH и количества АРЦ, а также влияние низких температур на эти характеристики [19].

Показатели «гашение силы» и «вертикальная деформация» определяли в соответствии с требованиями IAAF с помощью прибора «Искусственный атлет» производства DeltecEquipment в комплектациях 2А и 3А, соответственно. Данная методика имитирует особенности взаимодействия синтетического покрытия со стопой спортсмена. Модельное изображение такого взаимодействия на разных стадиях контакта приведено на рис. 10.

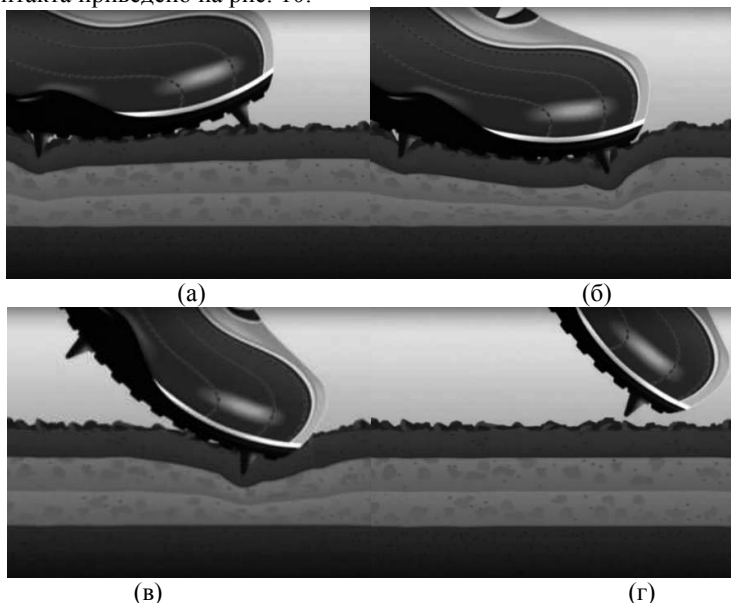


Рис. 10. Модельное изображение, характеризующее различные этапы (а – г) взаимодействия стопы спортсмена с поверхностью полиуретанового покрытия.

Исходя из феноменологической картины изображений а – г на рис. 10, очевидно, понятна важная роль упруго-деформационных качеств полиуретанового материала с точки зрения эксплуатационных свойств. Уместно и предположение, что эти качества могут существенно отличаться в зависимости от рецептуры, а также от температуры окружающей среды.

В таблице 1 представлены данные по определению показателей «гашение силы» и «вертикальная деформация», полученные нами для образцов с различным содержанием олигомерного связующего и при эквивольном соотношении изоцианатных и гидроксильных групп. Тесты проведены при комнатной температуре.

Таблица 1. Влияние содержания олигодиендиола ПДИ-1К в рецептуре уретанообразующей композиции на показатели «гашение силы» и «вертикальная деформация» отвержденного материала

Наименование показателя в соответствии с нормативом IAAF	Доля олигодиендиола ПДИ-1К в отвержденном полиуретане, %						
	28	30	32	34	40	50	100
Гашение силы, %	28	28.5	29	33	38.4	42.4	45
Вертикальная деформация, мм	1.8	1.8	1.9	1.9	1.9	2.1	2.4

Анализ данных таблицы 1 показывает, что имеет место определенная зависимость между долей олигомерного связующего в уретанообразующей композиции и искомыми показателями для отвержденного материала покрытий. Наименьшие значения ГС (28 и 29%) характерны для образцов, в основе которых использовали соответственно 28 и 32% олигомера ПДИ-1К. Другими словами, разница в амортизирующем эффекте при варьировании доли олигомера в обозначенных пределах практически отсутствует. Вместе с тем, при увеличении в рецептуре содержания олигомера до 34% показатель ГС изменяется уже более значительно и достигает 33%, приближаясь к нижнему нормативному пределу 35%. В процессе исследований нами установлено, что дозировка олигомера, гарантирующая достижение необходимого уровня данного показателя при соответствующих степени наполнения, содержании пластификатора и количестве АРЦ (глицерина) при условии эквивольного соотношения NCO к ОН, должна составлять 37 и более процентов (см. рис. 11).

Обращает на себя внимание, что для ненаполненного и непластифицированного («чистого») образца со 100% содержанием олигомера, отвержденного полиизоцианатом при эквимольном соотношении NCO и OH групп, достигаемое значение ГС составляет 45%. Напомним, что согласно данным ТМА и ДМА, температура стеклования таких ЭПДУ находится в пределах от -81°C (начало перехода) до -70°C (конец перехода) с перегибом при температуре -76.5°C (рис. 4) и в пределах от -60 до -70°C (рис. 3), соответственно.

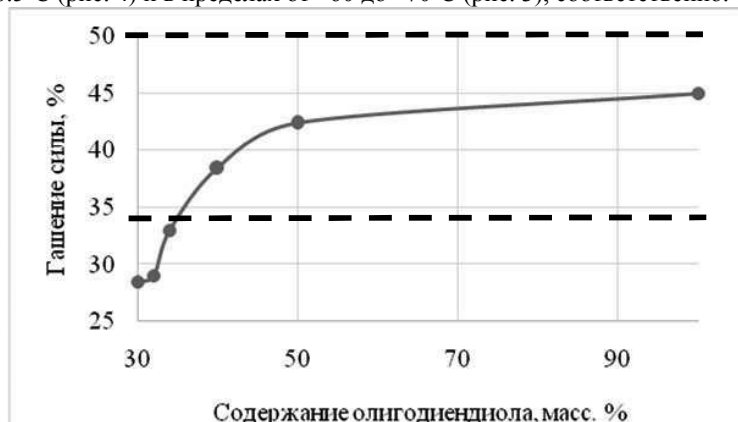


Рис. 11. Изменение показателя «гашение силы» отверженных образцов полиуретана в зависимости от доли олигодиедиола ПДИ-1К в рецептуре (область, ограниченная пунктирными линиями от 35 до 50 %, соответствует требованиям международного стандарта EN 14808:2005)

Отдельно отметим, что все исследованные материалы соответствуют требованиям международной федерации легкой атлетики по показателю вертикальная деформация. Численные значения ВД изменяются в пределах от 1.8 до 2.4 мм, что входит в необходимый и допустимый интервал 0.6 – 2.5 мм.

Влияние соотношения реагирующих групп NCO/OH на численные значения ГС дополнительно иллюстрируют зависимости рис. 12.

Как следует из характера всех зависимостей рис. 12 в условиях избыточного содержания изоцианатных групп (от 1.4 и больше) имеет место тенденция к уменьшению значений ГС. Это связано с увеличением плотности сшивания и повышением твердости образцов из-за увеличения содержания жестких сегментов в структуре ЭПДУ. В целом же, полученные результаты свидетельствуют о том, что показатель «гашение силы» более чувствителен непосредственно к

содержанию ОДД в рецептуре, а также агента разветвления цепи (см. рис. 13). Видно, что при прочих равных условиях более высокий уровень значений ГС характерен для образцов с малым содержанием

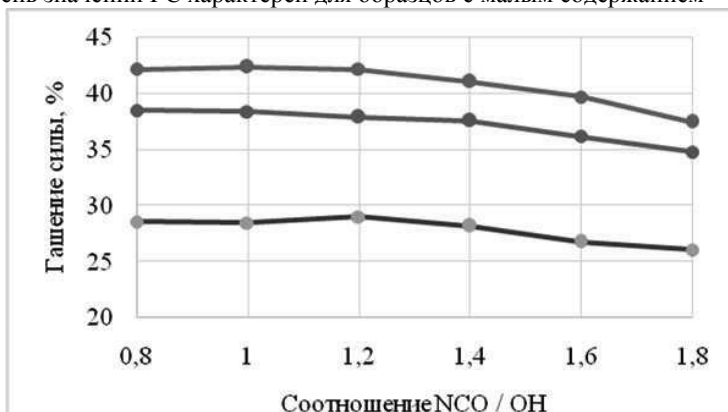


Рис. 12. Влияние соотношения NCO / OH на показатель «гашение силы» образцов в зависимости от доли олигодиендиола ПДИ-1К в рецептуре, масс. %: 50 (1), 40 (2) и 30 (3), соответственно.

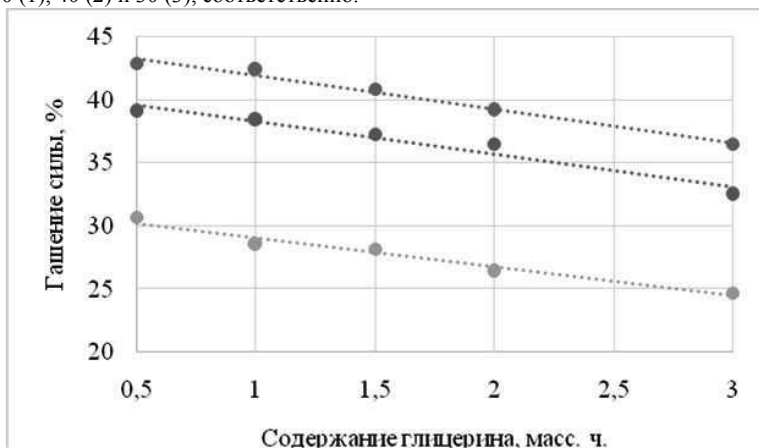


Рис. 13. Влияние содержания агента разветвления цепи (глицерина) на показатель «гашение силы» в зависимости от доли олигодиендиола ПДИ-1К в рецептуре, масс. %: 50 (1), 40 (2) и 30 (3), соответственно.

глицерина. Вероятно, это связано с особенностями формирующейся при этих условиях структуры, заключающейся в наличии меньшего

количества узлов сетки. По этой причине материал обладает сравнительно лучшими демпфирующими и амортизационными свойствами.

Таким образом, на основании общего сопоставительного анализа полученных данных можно сделать вывод, что для соответствия полиуретановых материалов требованиям IAAF по показателю «гашение силы» доля олигомерного связующего типа ПДИ-1К должна быть не ниже 36–38%. Материалы обладают хорошими низкотемпературными свойствами и способны эксплуатироваться в условиях холодного климата. Результаты измерений и полученная информация были использованы для обоснования количественного содержания олигомерного связующего и соотношения NCO/OH при изготовлении образцов полиуретановых спортивных покрытий, предназначенных для тестирования в аккредитованной лаборатории IAAF с целью получения соответствующего сертификата. Сравнительные данные приведены в таблицах 2 и 3, а также на рис. 14.

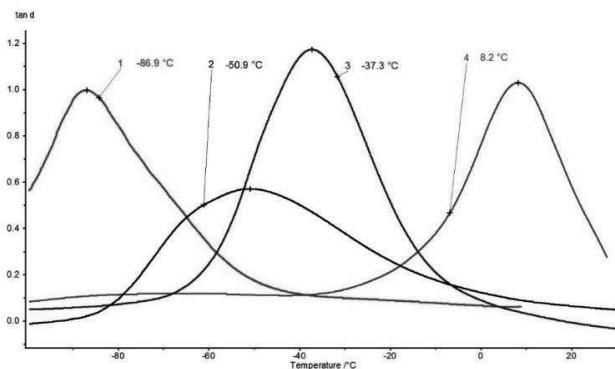


Рис. 14. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь в зависимости от природы полиольных компонентов, использованных при получении эластичных полиуретанов: 1 – разработанный материал на основе ПДИ-1К; 2 – промышленный образец марки ЭластПУ на основе простого олигоэфира марки лапрол 5003 и диэтиленгликоля; 3 – промышленный образец марки Stobielast – S154, изготовленный на основе простого олигоэфира; 4 – промышленный образец марки АДВ-61, изготовленный на основе смеси простых олигоэфиров марок лапрол 5003 и лапрол 373.

Таблица 2. Сравнительные данные по температурам стеклования, физико-механическим и динамическим свойствам эластичных полиуретанов.

Показатель	Разработанные ПУ материалы на основе олигодиендиола ПДИ-1К*			Образцы сравнения ПУ материалов на основе коммерческих олигоэфирполиолов разных производителей**		
	1	2	3	Stobielast S154	ЭластПУ	АДВ 61
Условная прочность при растяжении, МПа	2.3	2.1	1.8	1.5	2.1	4.9
Относительное удлинение при разрыве, %	71	76	81	193	61	111
Твердость, усл. ед. Шор А	71	67	60	45	85	86
Гашение силы, %	28	38	42	43	25	17
Вертикальная деформация, мм	1.8	1.9	2.1	2.2	1.4	0.5
Температура стеклования, °С	-87	-85	-87	-37	-51	8

Примечание:

* содержание олигодиендиола ПДИ-1К в образцах 1, 2 и 3 составляет 30, 40 и 50 масс. %, соответственно;

** StobielastS154 – промышленный образец, изготовленный на основе простого олигоэфира;

ЭластПУ – промышленный образец, изготовленный на основе простого олигоэфира марки лапрол 5003 и диэтиленгликоля;

АДВ 61 – промышленный образец, изготовленный на основе смеси простых олигоэфиров марок лапрол 5003 и лапрол 373.

Таблица 3. Сравнительные данные по показателю «гашение силы» (%) эластичных полиуретанов* в зависимости от температуры, количества и типа ОДД иолигоэфирполиола(ОЭП).

Количество и тип ОДД и ОЭП	Температура испытаний, °С							
	-20	-10	0	10	20	23	30	40
30% ПДИ-1К	25	26	27	28	28	28.5	29	29
40% ПДИ-1К	34	35	36	37	38	38.4	38	39
50% ПДИ-1К	38	39	40	41	42	42.4	43	43
Stobielast S154	34	37	40	42	43	43.5	44	44
ЭластПУ	14	17	20	22	25	25.4	25	26
АДВ 61	8	10	13	15	17	17.5	17	18

*Примечание: StobielastS154 – промышленный образец, изготовленный на основе простого олигоэфира; ЭластПУ – промышленный образец, изготовленный на основе простого олигоэфира марки лапрол 5003 и диэтиленгликоля; АДВ 61 – промышленный образец, изготовленный на основе смеси простых олигоэфиров марок лапрол 5003 и лапрол 373.

Таким образом, информация, приведенная выше позволяет сделать главный вывод о том, что разработанные функциональные полиуретаны на основе олигодиендиола марки ПДИ-1К обладают улучшенными динамическими свойствами, в том числе в условиях воздействия отрицательных температур.

Литература

1. Волкова Е.Р., Астафьева С.А., Макарова М.А., Терешатов В.В.// Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук, номер 6-1 2015 с. 21-24
2. Полиуретаны «холодного» отверждения на основе реакционноспособных олигомеров: обзор / И.А. Новаков, Ю.Л. Морозов, А.В. Нистратов, С.В. Резниченко // Каучук и резина. - 2010. - № 3. - С. 39-45.
3. Современные спортивные покрытия на основе полидиенуретанов / В.П. Медведев, Д.В. Медведев, А.В. Нистратов, В.А. Лукасик // Пластические массы. - 2010. - № 3. - С. 3-5.
4. Особенности влияния некоторых рецептурных факторов на физико-механические и динамические свойства полиуретанов на основе олигомерных композиций / И.А. Новаков, А.В. Нистратов, В.П. Медведев, Д.В. Пыльнов, В.А. Лукасик, П.Н. Лымарева, Е.Н. Титова, С.Ю. Гугина // Известия ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных

- материалов». Вып. 7 : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2010. - № 2. - С. 102-111.
5. Реологическое поведение литевой олигомерной диенуретановой композиции / В.П. Медведев, В.В. Чапуркин, С.И. Украинская, А.В. Нистратов, С.С. Словицкая, Д.В. Пыльнов // Каучук и резина. - 2011. - № 3. - С. 17-19.
 6. The Study of Elastic Polyurethane Thermal Stability by Differential Scanning Calorimetry / И.А. Новаков, М.А. Ваниев, Д.В. Медведев, Н.В. Сидоренко, Г.В. Медведев, Д.О. Гусев // Chemistry and Chemical Biology. Methodologies and Applications / ed. by Roman Joswik and Andrei A. Dalinkevich. – [Б/м] : Apple Academic Press, 2014. – Chapter 22. – P. 263-274. – (Series «AAP Research Notes on Chemistry»).
 7. Полиуретановые эластомеры на основе олигобутадиендиола KrasolLBH-3000 и олигодиендиизоцианата / В.П. Медведев, М.А. Ваниев, С.А. Сакибаева, А.Е. Белобородова // Каучук и резина. - 2016. - № 2. - С. 50-53.
 8. Структурирование олигодиендиола метакрилатсодержащими соединениями в присутствии полиизоцианата / В.П. Медведев, В.В. Чапуркин, А.В. Мурзин, А.Ю. Баркаускайте // Каучук и резина. - 2016. - № 5. - С. 24-28.
 9. Oligomers Solidification Depending on the Nature, Molecular Mass, Type and Reactional Group Containing / В.П. Медведев, М.А. Ваниев, S.A. Sakibayeva, A.Y. Kovaleva // Oriental Journal of Chemistry. - 2017. - Vol. 33, No. 1. - С. 269-273.
 10. Operating Characteristics of Diene-Urethane Elastomers on the base of NISSOG 3000 Oligodienediol / В.П. Медведев, М.А. Ваниев, S.A. Sakibayeva, A.Y. Kovaleva // Oriental Journal of Chemistry. - 2016. - Vol. 32, No. 5. - С. 2363-2370.
 11. Solidification Features of Butadiene and Piperylene Copolymers and Assessment of Thermal-oxidative Stability of Elastic Polyurethane on its Basis / В.П. Медведев, М.А. Ваниев, S.A. Sakibayeva, A.Y. Kovaleva // Oriental Journal of Chemistry. - 2017. - Vol. 33, No. 1. - С. 207-211.
 12. Титова, Е.Н. Разработка наполненных полиуретановых композиций, модифицированных фторорганическими поверхностно-активными соединениями: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.06 / Титова Екатерина Николаевна. – Волгоград, 2012. – 111 с.
 13. Пыльнов, Д.В. Полиуретановые эластомеры на основе полифункциональных олигоизопренов и телехелатных олигомеров с фторированными производными дифенилметана: дис. канд. техн.

- наук: 02.00.06 / Пыльнов Дмитрий Валерьевич. – Волгоград, 2013. – 155 с.
14. Гугина, С.Ю. Разработка полиуретановых композиций, модифицированных фторсодержащими глицериновыми эфирами 1,1,7-тригидроперфторгептанола: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.06 / Гугина Светлана Юрьевна. – Волгоград, 2014. – 114 с.
 15. Медведев, Д.В. Разработка полиуретановых материалов с повышенной атмосферостойкостью и пониженной горючестью: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.06 / Медведев Даниил Викторович. – Волгоград, 2015. – 172 с.
 16. Спецпрактикум по физико-химическим и физико-механическим методам исследования полимеров. Ч. 1 (Теория): учеб. пособие / Е.В. Черникова[и др.]; под ред. В.П. Шibaева; МГУ им. М.В. Ломоносова. – М., 2013 – 112 с.
 17. IAAF Track and Field Facilities Manual. – Monte Carlo: IAAF, 2004. – Charter 1–3. – P. 91 - 101.
 18. EN 12230:2003 Surfaces for sports areas. Determination of tensile properties of synthetic sports surfaces.
 19. Динамические и низкотемпературные свойства полиуретановых спортивных покрытий / Г.В. Медведев, М.А. Ваниев, Н.В. Сидоренко, Ю.В. Соловьева, Д.О. Гусев, И.А. Новаков // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, 2016. - № 12 (191). - С. 156-160.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ И ФОТОНИКИ

Пономаренко С.А.^{1,2}

¹*Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*

²*Химический факультет, МГУ им М.В. Ломоносова, Москва, Россия,
E-mail: ponomarenko@ispm.ru*

Органическая электроника – это одна из быстроразвивающихся междисциплинарных областей науки и техники, основанной на уникальных свойствах сопряженных молекул, олигомеров и полимеров проводить электрический ток, поглощать или испускать свет определенной длины волны, преобразовывать его в электрическую энергию и обратно [1, 2]. Ее базовыми элементами являются органические тонкопленочные транзисторы (ОТПТ), органические светоизлучающие диоды (ОСИД) и транзисторы (ОСИТ), органические фотоэлементы (ОФЭ). Они же являются и основными драйверами развития органической электроники, поскольку из них можно сделать легкие и гибкие микросхемы, полноцветные дисплеи и плоские источники освещения, различные фото-, хемо- и биосенсоры, а также полупрозрачные солнечные батареи. Поэтому во всем мире разрабатываются и уже появляются на рынке образцы новых электронных и оптоэлектронных устройств, отличающихся легкостью, необычным форм-фактором, гибкостью и изредка полупрозрачностью.

К органической электронике тесно примыкает органическая фотоника, основанная на взаимодействии фотонов видимого или ближнего к нему спектрального диапазона, с теми же сопряженными органическими молекулами. Многие устройства органической электроники (ОСИД, ОСИТ, ОФЭ) фактически являются оптоэлектронными, поскольку они не только основаны на органических полупроводниках, но и испускают или поглощают свет в определенном спектральном диапазоне. К чисто фотонным устройствам можно отнести различные светофильтры, люминесцентные концентраторы, сместители спектра и другие преобразователи фотонов, используемыми зачастую с теми или иными электронными устройствами. Сместители спектра на основе органических молекул часто используются в скинтилляторах – детекторах элементарных частиц и ионизирующего излучения, таких как пластмассовые и жидкие скинтилляторы, скинтилляционные и спектросмещающие волокна. Последние, в свою очередь, широко используются в различных экспериментах и

установках меганауки, таких как Большой адронный коллайдер, для изучения свойств известных и поиска новых элементарных частиц, да и вообще новой физики [3, 4].

Олигомеры, которые обычно используют в органической электронике и фотонике, отличаются от привычных нам олигомеров не только наличием сопряжения, т.е. делокализацией электронной плотности на нескольких мономерных звеньях, но и тем, что необходимыми электрическими и оптическими свойствами, как правило, обладает не смесь олигомеров различной длины, а только индивидуальные молекулы олигомеров с заданным на этапе синтеза числом мономерных звеньев [5]. В то же время, наличие в них даже небольших количеств олигомеров с большей длиной сопряжения (и, следовательно, с меньшей запрещенной зоной) в виде примесей, либо специально введенных в состав функционального материала, может существенно влиять, а иногда и определять оптоэлектронные свойства всей системы в целом.

Получают сопряженные олигомеры, как правило, постадийным увеличением числа сопряженных мономерных звеньев в молекуле путем образования новых С-С связей между ароматическими или гетероароматическими кольцами. Для этого применяют различные реакции металлоорганического синтеза: в условиях Сузуки (с использованием борорганических соединений) [6, 7], Стилле (с использованием оловоорганических соединений) [8, 9], Нигиши (с использованием цинкорганических соединений) [10], Кумады (с использованием магнийорганических соединений) [11], окислительное сдвигание в присутствии хлорида железа(III) [12], и в последнее время все больше – реакцию прямого С-Н арилирования [13, 14]. В целом, современные методы органического синтеза позволяют получить практически любую молекулу заданного строения, в том числе сопряженную, с атомарной точностью [15].

Для использования олигомеров в органической электронике и фотонике важны не только селективные методы их синтеза, позволяющие получить сопряженные молекулы с определенным числом мономерных звеньев, но и тщательная их очистка от различных примесей, присутствующих даже в небольшом количестве после любых органических и металлоорганических реакций: исходных реагентов, побочных продуктов, катализатора, и т.д. В отличие от полимеров, полученные таким образом олигомеры являются индивидуальными соединениями, что позволяет использовать для их очистки весь арсенал доступных методов органической химии: перекристаллизацию, хроматографию, сублимацию и т.д. Ограничения могут быть связаны

только с растворимостью полученных сопряженных линейных олигомеров, для улучшения которой к ним присоединяют линейные или разветвленные алкильные группы, либо сразу получают олигомеры разветвленной или дендритной структуры, повышающей их растворимость.

Рассмотрим так называемые «кремнийорганические наноструктурированные люминофоры» (КНЛ), обладающие свойствами высокоэффективной «молекулярной антенны» и представляющие собой разветвленные или дендритные молекулы, состоящие из нескольких сопряженных линейных фрагментов двух типов, отличающихся длиной сопряжения, соединенных друг с другом через атомы кремния (рис. 1) [16, 17]. Поскольку атом кремния разрывает сопряжение между такими фрагментами, в КНЛ возможен эффективный безызлучательный внутримолекулярный перенос энергии электронного возбуждения по механизму Фёрстера при выполнении следующего условия: спектр люминесценции одного типа сопряженных фрагментов, называемого донором, должен перекрываться со спектром поглощения другого, называемого акцептором. Остальные условия Фёрстера – близкое расположение люминофоров, а также их определенная взаимная ориентация – выполняются в КНЛ благодаря их специфическому молекулярному строению.

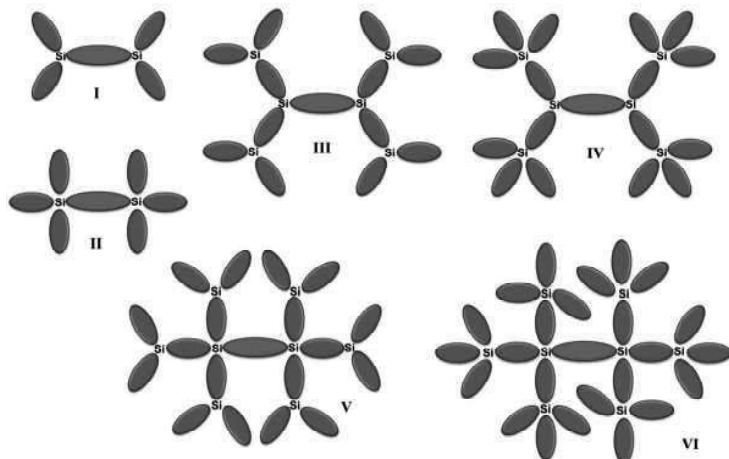


Рис. 1. Схемы различных типов КНЛ, где синим показан сопряженный фрагмент с меньшей длиной сопряжения (донор), а красным – сопряженный фрагмент с большей длиной сопряжения (акцептор) [17].

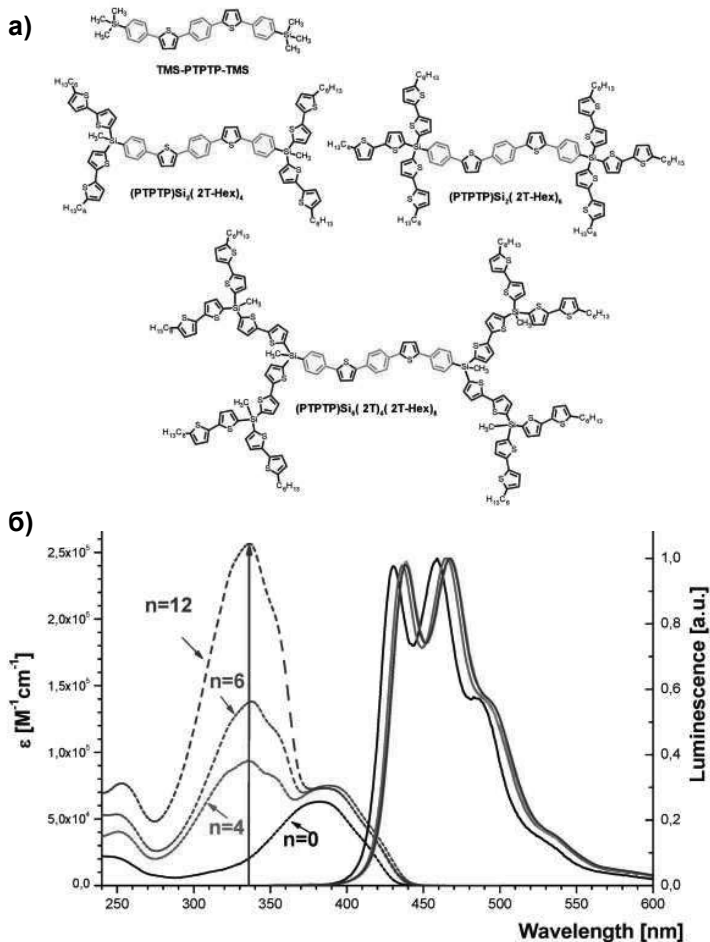


Рис. 2. (а) Структурные формулы сопряженного олигомера TMS-PTPTP-TMS и КНЛ различной топологии на его основе. (б) Спектры поглощения и люминесценции этих соединений [18].

Примеры КНЛ различной топологии с одинаковыми 2,2'-битиофеновыми (2Т) донорными фрагментами и акцепторным 1,4-бис(5-фенилтиенил-2-ил)бензолным (РТРТР) фрагментом, а также их оптические спектры показаны на рис. 2 [18]. Как видно из приведенных

данных, в первом приближении спектр поглощения и коэффициент молярной экстинкции КНЛ представляет собой сумму соответствующих характеристик донорных и акцепторных фрагментов, а спектр и квантовый выход люминесценции КНЛ определяется свойствами акцептора. Однако подробное изучение показывает, что наличие донорных фрагментов вблизи акцепторного в структуре КНЛ приводит к достаточно необычному эффекту – время жизни возбужденного состояния акцепторного фрагмента в КНЛ уменьшается, при том что его квантовый выход растет [17, 19]. В итоге КНЛ представляют собой уникальные высокоэффективные люминофоры, отличающиеся большим молярным коэффициентом экстинкции, высоким квантовым выходом люминесценции и коротким временем высвечивания. В сочетании с большим псевдостоксовским сдвигом (разницей между максимумами спектров поглощения донора и люминесценции акцептора), возможностью настраивать спектры поглощения и люминесценции на заданный спектральный диапазон в широком спектральном интервале, хорошей растворимостью и совместимостью с различными оптическими полимерными матрицами [20], они могут найти и уже находят применение в современных технологиях фотоники и органической оптоэлектроники в качестве высокоэффективных спектросместителей в детекторах элементарных частиц на благородных газах [21], сцинтилляторах на монокристаллах чистого иодида цезия [22], кремниевых фотоумножителях SiPM [23], органических светодиодах [24], фотovoltaике [25], пластмассовых сцинтилляторах с настраиваемым спектром испускания [16] и сверхбыстрых сцинтилляционных волокнах [26].

Кроме разветвленных и дендритных кремнийорганических молекул, проявляющих эффект молекулярной антенны, были синтезированы и соответствующие полимерные структуры – дендронизованные полимеры с 2Т донорными и 2,2':5',2''-тертиофеновыми (3Т) акцепторными фрагментами [27]. Однако эффективность люминесценции таких макромолекул оказалась невысокой (13-14%) ввиду низкого квантового выхода акцепторных фрагментов. Более интересные оптические свойства показал кремнийорганический гребнеобразный полимер **(РОРОP-Si(РРО-ЕН)₂)_n** на основе фенилоксазольных фрагментов с различной длиной сопряжения – 2,5-дифенилоксазола **(РРО)** и 1,4-*бис*(5-фенилоксазол-2-ил)бензола **(РОРОP)**, полученный атом-экономичным методом прямого С-Н арилирования (рис. 3а) [28]. Интересно отметить, что молекулярно-массовое распределение такого полимера оказалось бимодальным (рис. 3б), что можно объяснить образованием высокомолекулярной фракции

P1 со средневесовой молекулярной массой $M_w = 128400$ (118 мономерных звеньев) и низкомолекулярной фракции **P2** с $M_w = 15500$ (14 мономерных звеньев), предположительно циклического строения. При этом квантовый выход люминесценции в разбавленном растворе достигал 65% для фракции **P1** и 70% для фракции **P2**, а спектры поглощения и люминесценции как в растворе, так и в тонкой пленке были близки для обеих фракций (рис. 3в,г).

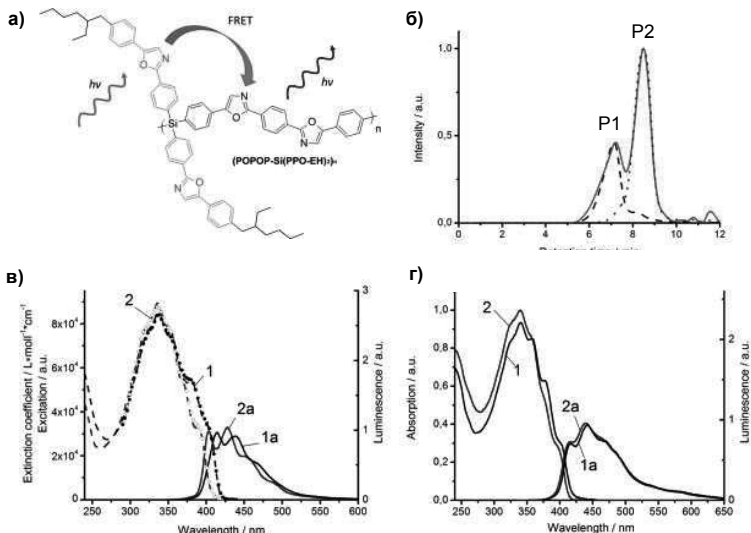


Рис. 3. (а) Структурная формула кремнийорганического полимера $(POPOP-Si(PPO-EH))_n$ и схема внутримолекулярного переноса энергии в нем. (б) Кривые ГПХ полученного полимера (красная кривая) и фракций **P1** (штрих) и **P2** (пунктир). (в,г) Спектры поглощения фракций **P1** и **P2** полимера в растворе (в) и тонких пленках (г) [28].

Изначально метод прямого С-Н арилирования был отработан на синтезе изомерных линейных фенилоксазолов, **POPOP** и 1,4-бис(2-фенилоксазол-5-ил)бензола (**isoPOPOP**), а также их триметилсилильных производных **TMS-POPOP-TMS** и **TMS-isoPOPOP-TMS**, которые имеют квантовый люминесценции выход порядка 90% (рис. 4) [29]. При этом исследования показали, что фотоокислительная стабильность как **POPOP**, так и **TMS-POPOP-TMS**,

в 2 раза выше фотостабильности их структурных изомеров, **isoPOPOP** и **TMS-isoPOPOP-TMS**.

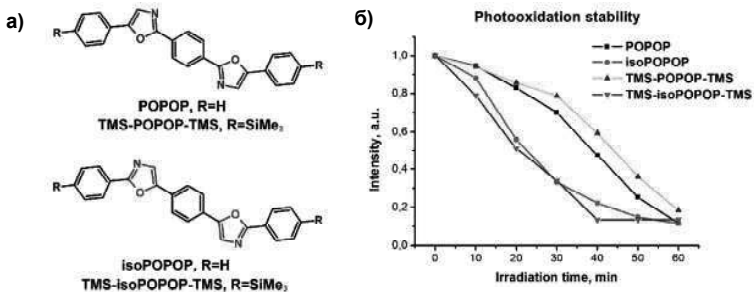


Рис. 4. (а) Формулы структурных изомеров **POPOP** и их триметилсилильных производных. (б) Фотостабильность этих соединений [29].

Если олиго- и полифенилоксазолы интересны прежде всего своими люминесцентными свойствами, а олиготиофены известны как хорошие органические полупроводники [5], то олиготиофенфенилены сочетают в себе свойства органических полупроводников с интенсивной люминесценцией кристаллов. Такое сочетание является довольно редким и важно для функциональных материалов, применяющихся в органических светоизлучающих транзисторах и разрабатываемых на их основе органических лазерах с электрической накачкой. Примером таких соединений являются различные производные 5,5'-дифенил-2,2'-битиофена (**PTTP**), способные образовывать молекулярно-гладкие монокристаллы на поверхности раствора при кристаллизации в парах осадителя (рис. 5) [30]. Механизм роста таких кристаллов включает: 1) молекулярную адсорбцию на поверхности раствор-воздух за счет наличия концевых триметилсилильных, трифторметильных или фторидных групп с низкой поверхностной энергией; 2) образование монослоя за счет проникновения в раствор паров осадителя (в данном случае – изопропанола) и 3) рост кристалла. Кроме молекулярной гладкости, с шероховатостью поверхности менее 0.3 нм, выращенные подобным образом кристаллы **TMS-PTTP-TMS** обладают хорошей дырочной подвижностью, достигающей 0,1 см²/Вс, и высоким квантовым выходом люминесценции – до 60% (с учетом коррекции на реабсорбцию), существенно превышающем квантовый выход в растворе (20%) [31]. Дальнейшие исследования показали, что такие свойства

обусловлены наличием, казалось бы, незначительного количества (0.01% – 1%) примеси более длинного олигомера – **TMS-P4TP-TMS**, образующегося из-за побочной реакции обмена активных бромидной и борорганической групп при получении целевого олигомера методом металлоорганического синтеза в условиях Сузуки (рис. 6). В результате процессов диффузии экситонов и безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в монокристалле с основного олигомера **TMS-PTTP-TMS** на примесь **TMS-P4TP-TMS** с меньшей длиной сопряжения, спектр люминесценции такого монокристалла определяется спектром примеси, которая выступает в роли допанта [32]. При этом изменение концентрации допанта на 2 порядка, от 0.01% до 1%, снижает дырочную подвижность всего в 4 раза, что можно объяснить близкими уровнями энергии высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) матрицы и допанта, по которой происходит перемещение дырок по прыжковому механизму от молекулы к молекуле в органическом полупроводнике.

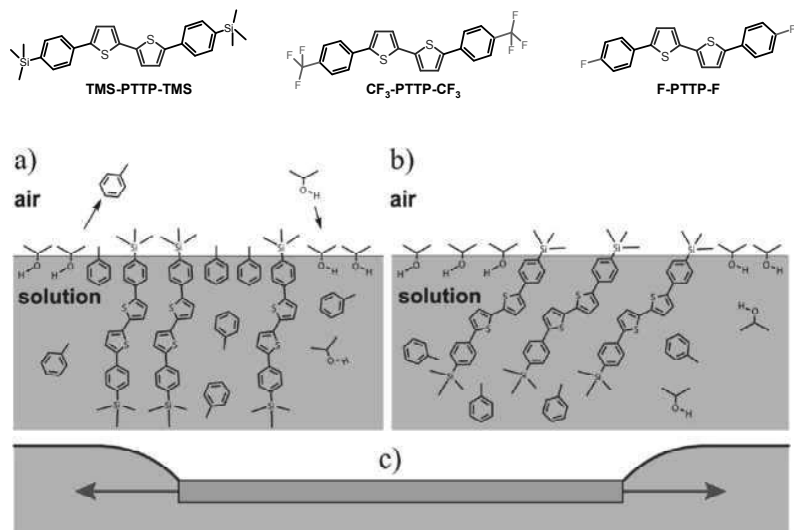


Рис. 5. Структурные формулы олиготиофенфениленов **PTTP** с различными концевыми группами и схема роста молекулярно-гладких монокристаллов **TMS-PTTP-TMS** на поверхности раствора при кристаллизации в парах осадителя: а) молекулярная адсорбция, (b) образование монослоя (c) рост кристалла [31].

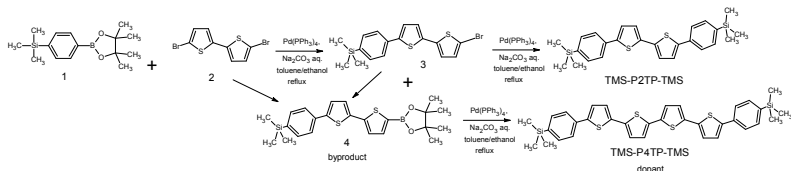


Рис. 6. Схема синтеза олигомера **TMS-PTTP-TMS** с учетом образования побочного продукта **TMS-P4TP-TMS** с большей длиной сопряжения.

Известно, что основной ток в ОТПТ протекает на границе полупроводника и диэлектрика, при этом более 90% носителей заряда сосредоточено в тонком слое органического полупроводника толщиной всего несколько нанометров [33]. Данный факт позволяет получать ОТПТ на основе монослойных органических полупроводников методами самоорганизации функциональных олиготиофенов (СМПТ) [34, 35], адсорбции функциональных [36] или некоторых нефункциональных олиготиофенов [37] за счет оптимизации условий нанесения методом вращающейся подложки (концентрации, выбора растворителя, скорости вращения подложки и т.п.), а также методом Лэнгмюра-Блоджетт (ЛБ) [38, 39], Лэнгмюра-Шэффера (ЛШ) или ножевым методом (doctor Blade) (рис. 7) [40].

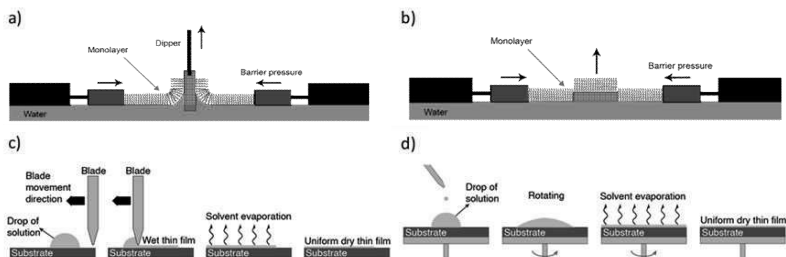


Рис. 7. Схема быстрых методов получения монослоев: (а) Лэнгмюра-Блоджетт, (б) Лэнгмюра-Шэффера, (с) ножевым методом (doctor Blade), (д) вращающейся подложки (spin-coating) [44].

Следует отметить, что все быстрые, в т.ч. Лэнгмюровские, методы отличаются от метода самоорганизации из раствора не только своей скоростью, но и отсутствием химических связей между монослоем органического полупроводника и подложкой (слоем диэлектрика в

случае ОПТ). В качестве функциональных молекул для них можно использовать как химически активные хлорсилильные, так и химически инертные тетраметилдислоксановые производные органических полупроводников, например, димеров кватротиофена **4Т** [41], олиготиофенфенилена **РТТР** [42] или [1]бензотиено[3,2-*b*][1]-бензотиофена **ВТВТ** [43, 44] (рис. 8). При этом дырочная подвижность в монослойных органических транзисторах на основе производных ВТВТ с гексилными концевыми группами достигает $0.02 \text{ см}^2/\text{Вс}$, что практически совпадает со значением подвижности в аналогичных устройствах, полученных методом самоорганизации из раствора хлорсилильного производного квинкетиофена [34].

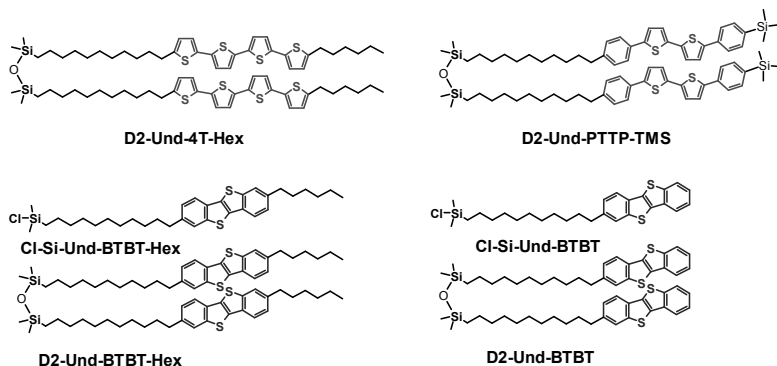


Рис. 8. Кремнийорганические производные органических полупроводников, использованные для получения монослойных органических транзисторов Лэнгмюровскими методами [41-44].

Следует отметить, что морфология монослойных пленок органических полупроводников существенно зависит от способа их получения и предварительной подготовки поверхности субстрата (рис. 9). Так, наиболее близкой к монослою является морфология пленки **D2-Und-BTBT-Hex**, полученной методом ЛБ (рис. 9а,г). Попытка получить монослой из того же органического полупроводника на немодифицированной гидрофильной поверхности диоксида кремния методом вращающейся подложки привела к получению неоднородного покрытия (рис. 9б). Однако модификация диоксида кремния октилдиметилхлорсиланом (ODMS) и тщательный подбор условий позволили получить методом вращающейся подложки ультратонкую пленку **D2-Und-BTBT-Hex**, которая представляла собой полностью

заполненный монослой, частично покрытый вторым и третьим слоем (рис. 9в,д). Дырочная подвижность такого ультратонкого слоя была сопоставима с монослоем, полученным методом ЛБ [44].

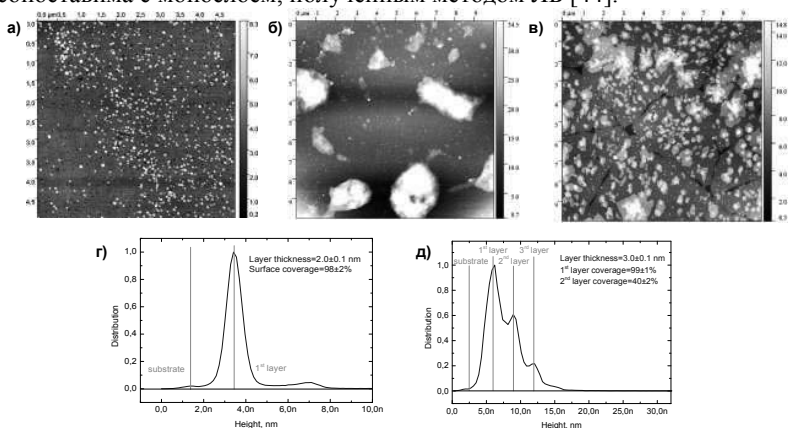


Рис. 9. АСМ-изображения профиля поверхности монослоев **D2-Und-VTVT-Hex**, полученных методами ЛБ (а) и вращающейся подложки без модификации (б) и с модификацией ODMS (в) поверхности диоксида кремния. Сечения профиля поверхности изображений (а) и (в) представлены на рисунках (г) и (д), соответственно [44].

Монослойные транзисторы, полученные методом ЛШ на основе олиготиофенилена **D2-Und-PTTP-TMS**, обладали как полупроводниковыми, так и люминесцентными свойствами [42]. Это впервые продемонстрировало, что упорядоченная двумерная упаковка сопряженных органических молекул в полупроводниковом Лэнгмюровском монослое совместима с их эффективной люминесценцией.

Известно, что наибольшей подвижностью носителей заряда обладают монокристаллы органических полупроводников [45]. Получение монокристаллических монослоев светоизлучающих органических полупроводников может помочь избежать потерь света в ОСИТ на их основе, связанных с волновым эффектом в обычных «толстых» монокристаллах. Недавно на основе диалкильных производных олиготиофениленов с пятью сопряженными ароматическими кольцами **DN-TTPTT** и **DD-TTPTT** удалось получить такие ультратонкие монокристаллы и изготовить из них ОТП (рис. 10) [46]. Оказалось, что дырочная подвижность олигомеров с более длинными децильными концевыми группами **DD-TTPTT** на порядок

превышает подвижность олигомеров с более короткими гексилными концевыми группами **DH-TTPPT** и достигает $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Наблюдаемое явление можно объяснить как большей удаленностью ловушек зарядов, встречающихся на поверхности диэлектрика, от канала проводимости за счет большей длины непроводящих алкильных групп, так и большей упорядоченностью олигомеров с длинными децильными группами в кристалле [47].

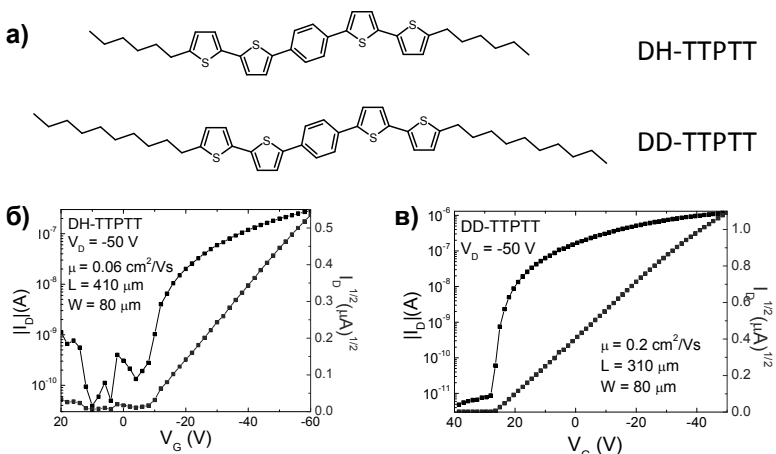


Рис. 10. Формулы диалкильных производных олиготиофенфениленов с пятью сопряженными ароматическими кольцами (а) и их передаточные характеристики в ультратонких монокристаллических ОТПТ (б,в) [45].

Все рассмотренные выше олигомеры имели достаточно широкую запрещенную зону, что определяло их использование только в ОТП, ОСИД или ОСИТ. Для применения сопряженных олигомеров в органических солнечных батареях необходимо сузить их запрещенную зону, чтобы материал мог поглощать фотоны максимально широкой части спектра солнечного излучения. В настоящее время для получения органических полупроводников с узкой запрещенной зоной используют донорно-акцепторные (D-A) олигомеры и полимеры, в которых за счет внутримолекулярного переноса заряда от донорной части к акцепторной спектр поглощения смещается в красную область. Пример таких олигомеров показан на рис. 11. Они представляют собой молекулы с шестью сопряженными тиофеновыми кольцами, состоящими из донорной дитиеноносильной (DTS) группы, π -сопряженными мостиковыми битиофеновыми фрагментами и акцепторными алкил-

дициановинильными (DCV) группами различной длины – гексильной (Hex) и метильной (Me) [48]. Из приведенных на рисунке вольтамперных-характеристик можно заметить, что эффективность преобразования энергии (Power conversion efficiency – PCE) для солнечных фотоэлементов на основе олигомера с короткими метильными концевыми группами $\text{DTS}(\text{Oct})_2(2\text{T-DCV-Me})_2$ в качестве донора и PC_{70}BM в качестве акцептора почти в 5 раз выше эффективности аналогичных устройств на основе олигомера с длинными гексильными концевыми группами $\text{DTS}(\text{Oct})_2(2\text{T-DCV-Hex})_2$. Такое существенное различие в фотовольтаических свойствах помогают понять приведенные на рисунке справа рентгенограммы активного слоя данных устройств. Рентгеновское рассеяние с устройства на основе первого олигомера показывает слабоупорядоченную структуру (рис 11b), в то время как для активного слоя на основе второго олигомера наблюдается не только кристаллическая структура, но и ее определенное упорядочение относительно субстрата (рис. 11c).

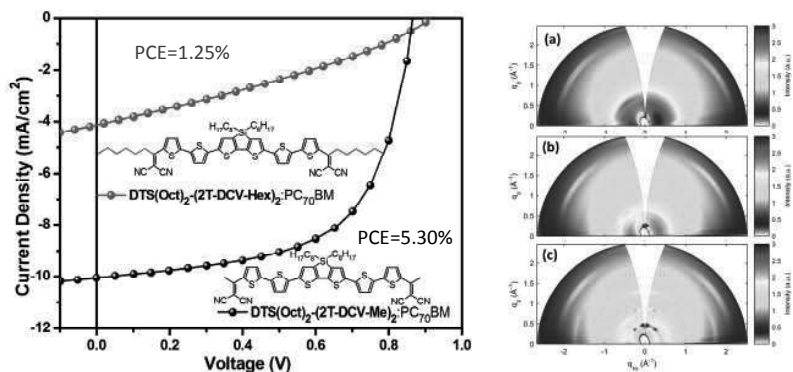


Рис. 1. Вольтамперные характеристики солнечных фотоэлементов на основе донорно-акцепторных олигомеров $\text{DTS}(\text{Oct})_2(2\text{T-DCV-Hex})_2$ и $\text{DTS}(\text{Oct})_2(2\text{T-DCV-Me})_2$ в качестве донора и PC_{70}BM в качестве акцептора (слева). Рентгенограммы с поверхности (справа): слоя PEDOT:PSS (a), активного слоя первого (b) и второго олигомера (c) [48].

Другой класс перспективных функциональных материалов для органической фотовольтаики представляют звездообразные донорно-акцепторные олигомеры на основе трифениламина (рис. 12) [49]. Современные химические подходы позволяют варьировать как донорные, так и акцепторные группы в таких молекулах, а также длину

π -сопряженных спейсеров между ними и концевые солибилизирующие группы [50]. Недавно был получен ряд звездообразных олигомеров с центральными трифениламинными или *трис*(метокси)трифениламинными донорными и концевыми алкилдициановинильными (**DCV-Alkyl**) [51, 52], фенилдициановинильными (**DCV-Ph**) [53] или этилроданиновыми (**Rh-Et**) акцепторными группами [54]. Эффективность преобразования света в солнечных фотоэлементах с объемным гетеропереходом на основе таких олигомеров и качестве донора и **PC₇₀BM** в качестве акцептора составила от 3% до 5.4% в зависимости от типа олигомера и конфигурации ячейки. При этом оптимальная длина π -сопряженного спейсера составила 2-3 тиюфеновых звена, а в качестве концевых групп наибольшую фотовольтаическую эффективность показали олигомеры с метильными, этильными или фенильными группами.

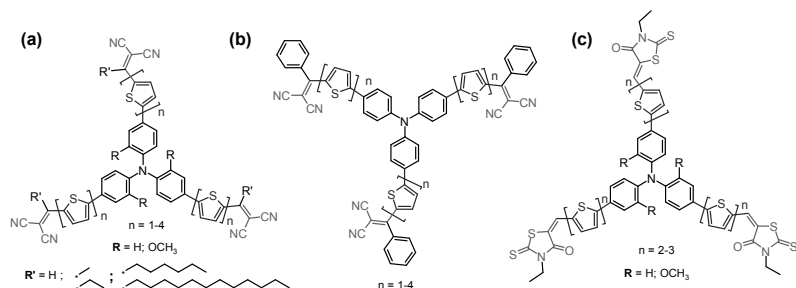


Рис. 12. Структурные формулы звездообразных донорно-акцепторных олигомеров на основе донорного трифениламинного центра с концевыми алкилдициановинильными (**DCV-Alkyl**) группами (а), с концевыми фенилдициановинильными (**DCV-Ph**) группами (б), и с концевыми этилроданиновыми (**Rh-Et**) группами (с).

Звездообразные донорно-акцепторные олигомеры интересны прежде всего тем, что образуют различные колончатые фазы (рис. 13), с помощью которых в перспективе можно создать упорядоченный объёмный гетеропереход между донором и акцептором с высокой эффективностью преобразования солнечной энергии в электричество. Так, для звездообразного олигомера с битиюфеновым спейсером и длинными додецильными концевыми группами **N(Ph-2T-DCV-Dodec)₃**, рентгеноструктурные данные говорят об образовании неупорядоченной колончатой фазы (рис. 13б), в то время как для олигомера с тертиофеновым спейсером и гексилными концевыми группами **N(Ph-**

$3T\text{-DCV-Hex}$]₃ наблюдается образование гексагональной колончатой мезофазы. При этом даже кристаллические фазы подобных олигомеров представляют собой закристаллизованные колонки. Однако в смеси со стандартным акцептором – $PC_{70}BM$ такое упорядочение исчезает, что приводит к образованию стандартного неупорядоченного гетероперехода. Молекулярный дизайн новых акцепторов, также способных к образованию колончатых фаз, продолжается.

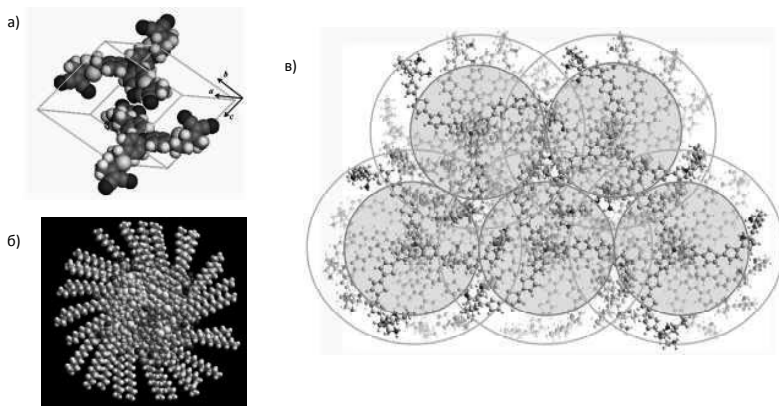


Рис. 13. Кристаллические и колончатые фазы звездообразных донорно-акцепторных олигомеров: (а) упаковка молекул $N(\text{Ph-1T-DCV-Me})_3$ в триклинной кристаллической решетке, (б) молекулярное моделирование колонки, образованной $N(\text{Ph-2T-DCV-Dodec})_3$, (в) молекулярное моделирование упаковки $N(\text{Ph-3T-DCV-Hex})_3$ в гексагональной колончатой мезофазе [50].

В прототипах большинства современных устройств органический электроники зачастую органическим является только полупроводящий (свето-излучающий, светопреобразующий) слой, а остальные элементы, такие как диэлектрики и проводники, а также дополнительные промежуточные слои, являются неорганическими. Однако существуют и находят все большее применение также органические проводники, диэлектрики и различные промежуточные слои.

Среди органических проводников, пожалуй, наиболее распространенным является PEDOT:PSS – комплекс полистирол-сульфокислоты с поли(3,4-этилендиокситиофеном). Его получают методом матричной полимеризации 3,4-(этилендиокси)тиофена (EDOT)

на полистиролсульфокислоте в присутствии окислителя и представляет собой олигомеры EDOT с длиной сопряжения от 5 до 15 мономерных звеньев, допированные сульфогруппами PSS на матрице PSS (рис. 14). Интересным представляется тот факт, что проводимостью комплекса PEDOT:PSS можно управлять в широких пределах, меняя соотношение между PEDOT и PSS, условия синтеза, растворитель, а также применяя постобработку. Способность изменять проводимость на 8 порядков от 10^{-5} См/см до 1000 См/см позволяет, с одной стороны, использовать его в качестве дырочно-инжекционного слоя в ОСИД, а с другой стороны – в качестве электродов сенсорных панелей [55]. Недавние работы показывают, что постобработкой слоя PEDOT:PSS муравьиной кислотой удается повысить его проводимость до 2000 См/см [56]. Рекордная проводимость пленки PEDOT, достигающая 5400 См/см, получена путем полимеризации EDOT в присутствии трифторметансульфоната железа (III) в качестве окислителя, N-метилпирролидона как регулятора полимеризации и серной кислоты в качестве допанта [57].

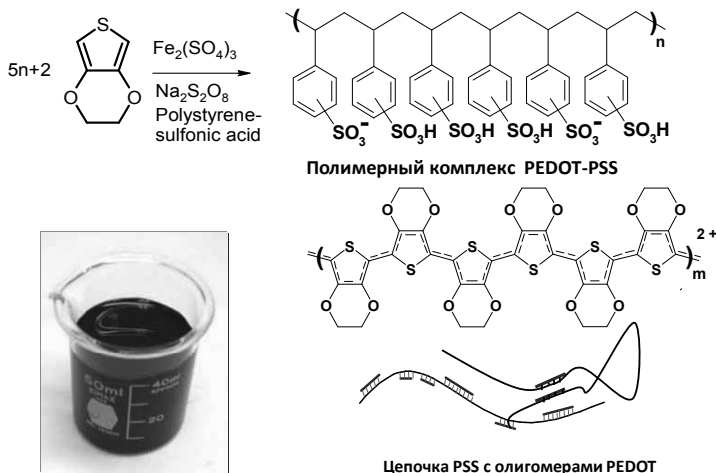


Рис. 14. Схема синтеза комплекса PEDOT-PSS, схема его строения и фотография раствора.

Среди различных вариантов промежуточных слоев можно отметить слой, полученный из олигомеризованного меркаптотриметоксисилана (ОМТПС), улучшающий печатаемость и адгезию серебряных чернил на полимерной подложке (рис. 15) [58]. Олигомеризация МТПС в активной

среде, состоящей из смеси уксусной кислоты и метилового или этилового спирта, происходит достаточно быстро – в течение 45 минут при 80°C образуется олигомер с молекулярной массой порядка 1000.

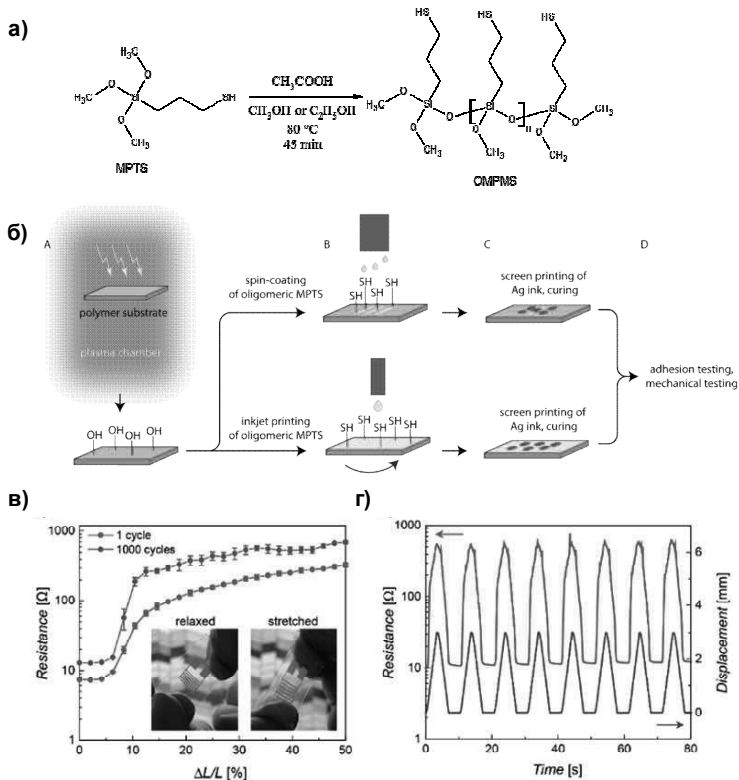


Рис. 15. Схема олигомеризации МТРС в условиях активной среды (а). Схема разработанного процесса (б): А) обработка полимерных подложек плазмой, В) нанесение МТРС методом вращающейся подложки или струйной печати, С) нанесение серебряных чернил методом трафаретной печати и D) тестирование адгезии и механических свойств напечатанных серебряных структур. Измерения сопротивления контактов, напечатанных органическими серебряными чернилами на ПДМС, модифицированный ОМРТМС, при растяжении до и после 1000 циклов удлинения на 30% (г) и циклической механической деформации

на 30% напряжения (в). Во ставке – фотографии напечатанных серебряных структур на ПДМС в исходном и растянутом состоянии [21].

Полученный олигомер методом спин-коутинга или струйной печати наносили на предварительно обработанную плазмой полимерную подложку, в качестве которой использовали гибкий полиэтиленнафталат (ПЭН) или растяжимый полидиметилсилоксан (ПДМС). Трафаретная печать как органических, так и водных серебряных чернил на модифицированные таким образом полимерные подложки с последующим отжигом при 120 – 150°C в течение 10-30 мин приводила к образованию прочных серебряных контактов на этих гибких и растяжимых полимерных подложках.

Тестирование адгезии методом стандартного скотч-теста показало увеличение с 50 до 100% и с 0 до 100% для печати органических серебряных чернил на ПЭН и ПДМС, соответственно. Прочная адгезия серебра к модифицированным полимерным подложкам обусловлена сильным химическим взаимодействием силоксановых фрагментов OMTPS с полимерной подложкой, с одной стороны, и тиольных фрагментов OMPTS с со слоем серебра, с другой стороны. Тестирование механических свойств показало, что напечатанные таким образом серебряные структуры имеют достаточно низкое поверхностное сопротивление порядка $80 \pm 5 \text{ м}\Omega/\square$ для обоих типов чернил на ПЭН и $100 \pm 20 \text{ м}\Omega/\square$ для органических чернил на ПДМС, что сопоставимо с $100 \pm 20 \text{ м}\Omega/\square$ для водных чернил на исходном ПЭН. Полученные серебряные структуры могут обратимо сгибаться до радиуса кривизны 10 мм, что соответствует относительной деформации примерно 0.6–0.7% с изменением сопротивления менее чем на 1.5%. В соответствии с экспериментами на растяжение, серебряные структуры на ПДМС, модифицированном OMPTS, не показывают увеличение сопротивления до 6% удлинения, и даже при удлинении 50% сохраняют неплохую способность проводить электричество. Более того, они сохраняют прекрасную адгезию и способны выдержать не менее 1000 циклов сжатие-растяжение без видимого отслоения.

Таким образом, продуманный дизайн разнообразных сопряженных олигомеров на основе тиофена и других ароматических и гетероароматических колец позволяет не только выявить взаимосвязь между молекулярным строением и физико-химическими свойствами таких соединений, но и дает возможность управлять ключевыми характеристиками, необходимыми для их практического использования в различных устройствах органической электроники.

В заключение хотелось бы поблагодарить сотрудников и аспирантов, принимавших участие в синтетической части работы и физико-химических исследованиях, в частности, Борщева О.В., Лупоносова Ю.Н., Агину Е.В., Скоротецкого М.С, Сизова А.С., Труля А.А., Чвалуна С.Н., Щербину М.А. и Бакирова А.В. (ИСПМ РАН); Парашука Д.Ю., Бруевича В.В., Труханова В.В. и Маннанова А.Л. (Физический факультет МГУ) за изготовление и измерения полупроводниковых характеристик органических полевых транзисторов и фотозащитных элементов, проф. Кристофа Брабека (С.Ж. Vrabec) и его группу из Университета Эрлангена-Нюрнберга (Германия) за изготовление органических фотовольтаических ячеек и измерение их фотовольтаических свойств; проф. Д.А. Иванова и его группу из Института Материалов г. Мюльхауз (Франция) за измерения структуры олигомеров дифракционными методами, а также академик Музафарова А.М. за помощь в проведении исследований и обсуждении результатов.

Работа по звездообразным донорно-акцепторным олигомерам выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14-13-01380), по разветвленным и дендритным олигоарилсиланам – РФФИ (проект 16 03-01118), по двумерным органическим полупроводникам – РФФИ (проект 16-29-05321), по олигоотиофенфениленам – РФФИ (проект 15-12-30031).

Список Литературы

1. Organic electronics: materials, manufacturing and applications / Ed. by H. Klauk. Weinheim: Wiley, 2006.
2. Organic electronics II: more materials and applications / Ed. by H. Klauk. Weinheim: Wiley, 2012.
3. Joram C., Haefeliand G., Leverington B. // J. Instrum. 2015. V. 10. P. C08005.
4. Moss Z., Bugel L., Collin G., Conrad J. M., Jones B. J. P., Moon J., Toups M., Wongjirad T. // J. Instrum. 2015. V. 10. P. P08017.
5. Пономаренко С.А. / Сборник трудов XI Международной конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров, Ярославль, 9 – 14 сентября 2013 г., ИПХФ РАН, 2013, Т. 1, с. 66-85.
6. Miyaura N., Yanagi T., Suzuki A. // Synth. Commun. 1981. V.11. № 7. P. 513-519.
7. Ponomarenko S.A., Kirchmeyer S., Elschner A., Alpatova N.M. Halik M., Klauk H., Zschieschang U., Schmid G. // Chem. Mater. 2006. V. 18. № 2. P. 579-586.

8. Stille J.K. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986. V. 25. № 6. P. 508-524.
9. Kreyes A., Amirkhani M., Lieberwirth I., Mauer R., Laquai F., Landfester K., Ziener U. // *Chem. Mater.* 2010. V. 22. № 23. P. 6453-6458.
10. Miyasaka M., Rajca // *Syn. Lett.* 2004. № 1. P.177-181
11. Koehler K., Wussow K., Wirth A.S. / In *Palladium-Catalyzed Coupling Reactions: Practical Aspects and Future Developments.* (Ed. A.Molnar). Wiley-VCH, Weinheim, 2013. P. 1
12. Noma N., Tsuzuki T., Shirota Y. // *Adv. Mater.* 1995. V.7. № 7. P.647.
13. Murphy A.R., Liu J.S., Luscombe C., Kavulak D., Frechet J.M.J., Kline R.J., McGehee M.D. // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. P. 4892
14. Berrouard P., Najari A., Pron A., Gendron D., Morin P.-O., Pouliot J.-R., Veilleux J., Leclerc M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. P. 2068
15. Анаников В.П., Хемчян Л.Л., Иванова Ю.В., Бухтияров В.И., Сорокин А.М., Просвирин И.П., Вацадзе С.З., Медведько А.В., Нуриев В.Н., Дильман А.Д., Левин В.В., Коптюг И.В., Ковтунов К.В., Живонитко В.В., Лихолобов В.А., Романенко А.В., Симонов П.А., Ненайденко В.Г., Шматова О.И., Музалевский В.М., Нечаев М.С., Асаченко А.Ф., Морозов О.С., Джеваков П.Б., Осипов С.Н., Воробьева Д.В., Топчий М.А., Зотова М.А., Пономаренко С.А., Боршев О.В., Лупоносов Ю.Н., Ремпель А.А., Валеева А.А., Стахеев А.Ю., Турова О.В., Машковский И.С., Сысолятин С.В., Малыхин В.В., Бухтиярова Г.А., Терентьев А.О., Крылов И.Б. // *Успехи химии.* 2014. Т. 83. № 10. С. 885-985.
16. Ponomarenko S.A., Surin N.M., Borshchev O.V., Luponosov Y.N., Akimov D.Y., Alexandrov I.S., Burenkov A.A., Kovalenko A.G., Stekhanov V.N., Kleymyuk E.A., Gritsenko O.T., Cherkaev G.V., Kechek'yan A.S., Serenko O.A., Muzafarov A.M. // *Sci. Rep.* 2014. V. 4. P. 6549.
17. Ponomarenko S.A., Surin N.M., Borshchev O.V., Skorotetcky M.S., Muzafarov A.M. // *Proc. SPIE.* 2015. V. 9545. P. 954509. DOI: 10.1117/12.2187281.
18. Borshchev O.V., Kleymyuk E.A., Surin N.M., Svidchenko E.A., Fedorov Y.V., Dmitriyakov P.V., Chvalun S.N., Ponomarenko S.A. // *Org. Photon. Photovolt.* 2017. V. 5. P. 1-8.
19. Starikova T.Yu., Surin N.M., Borshchev O.V., Pisarev S.A., Svidchenko E.A., Fedorov Yu.V., Ponomarenko S.A., // *J. Mater. Chem. C.* 2016. V. 4. P. 4699-4708.
20. Skorotetcky M.S., Borshchev O.V., Surin N.M., Meshkov I.B., Muzafarov A.M., Ponomarenko S.A. // *Silicon* 2015. V. 7. № 2. P. 191-200.

21. Akimov D.Yu., Akindinov A.V., Alexandrov I.S., Belov V.A., Borshchev O.V., Burenkov A.A., Danilov M.V., Kovalenko A.G., Luponosov Y.N., Ponomarenko S.A., Stekhanov V.N., Surin N.M., Zav'yalov S.A., Yablokov M.Yu. // Nucl. Instrum. Meth. A. 2012. V. 695. P. 403-406.
22. Jin Y., Aihara H., Borshchev O.V., Epifanov D.A., Ponomarenko S.A., Surin N.M. // Nucl. Instrum. Meth. A. 2016. V. 824. P. 691-692.
23. Akimov D.Yu., Belov V.A., Borshchev O.V., Burenkov A.A., Grishkin Yu.L., Karelin A.K., Kuchenkov A.V., Martemiyarov A.N., Ponomarenko S.A., Simakov G.E., Stekhanov V.N., Surin N.M., Timoshin V.S., Zeldovich O.Ya. // J. Instrum. 2017. V. 12. P. P05014.
24. Luponosov Y.N., Surin N.M., Susarova D.K., Buzin M.I., Anokhin D.V., Ivanov D.A., Troshin P.A., Ponomarenko S.A. // Org. Photon. Photovolt. 2015. V. 3. P. 148-155.
25. Uekert T., Solodovnyk A., Ponomarenko S., Osvet A., Levchuk I., Gast J., Batentschuk M., Forberich K., Stern E., Egelhaaf H.-J., Brabec C.J. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2016. V. 155. P. 1-8.
26. Borshchev O., Cavalcante A.B.R., Gavardi L., Gruber L., Joram C., Ponomarenko S., Shinji O., Surin N. // J. Instrum. 2017. V. 12. P. P05013.
27. Ponomarenko S.A., Rasulova N.N., Luponosov Y.N., Surin N.M., Buzin M.I., Leshchiner I., Peregodova S.M., Muzafarov A.M. // Macromolecules. 2012. V. 45. № 4. P. 2014-2024.
28. Skorotetcky M.S., Surin N.M., Borshchev O.V., Ponomarenko S.A. // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. № 4. P. 377-379.
29. Skorotetcky M.S., Borshchev O.V., Surin N.M., Odarchenko Y., Pisarev S.A., Peregodova S.M., Törnroos K.W., Chernyshov D., Ivanov D.A., Ponomarenko S.A. // Dyes and Pigments. 2017. V. 141. P. 128-136.
30. Postnikov V.A., Odarchenko Y.I., Iovlev A.V., Bruevich V.V., Pereverzev A.Yu., Kudryashova L.G., Sobornov V.V., Vidal L., Chernyshov D., Luponosov Y.N., Borshchev O.V., Surin N.M., Ponomarenko S.A., Ivanov D.A., Paraschuk D.Yu. // Cryst. Growth Des., 2014. V. 14. № 4. P. 1726-1737.
31. Kudryashova L.G., Kazantsev M.S., Postnikov V.A., Bruevich V.V., Luponosov Y.N., Surin N.M., Borshchev O.V., Ponomarenko S.A., Pshenichnikov M.S., Paraschuk D.Y. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 16. P. 10088-10092.
32. Parashchuk O.D., Konstantinov V.G., Kudryashova L.G., Mannanov A.A., Borshchev O.V., Surin N.M., Ponomarenko S.A., Pshenichnikov M.S., Paraschuk D.Yu // Book of Abstracts of 3rd International Fall

- School on Organic Electronics 2016 (IFSOE-2016, Moscow region, Russia, September 18-23, 2016). P. 48.
33. Dinelli F., Murgia M., Levy P., Cavallini M., Biscarini F., de Leeuw D.M. // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 92. № 11. P. 116802.
 34. Ponomarenko S.A., Borshchev O.V., Setayesh S., Smits E.C.P., Mathijssen S.G.J., Pleshkova A.P., Meyer-Friedrichsen T., Kirchmeyer S., Muzafarov A.M., de Leeuw D.M. // *Organometallics* 2010. V. 29. № 19. P. 4213-4226.
 35. Novak M., Ebel A., Meyer-Friedrichsen T., Jedaa A., Vieweg B. F., Yang G., Voitchovsky K., Stellacci F., Spiecker E., Hirsch A., Halik M. // *Nano Lett.* 2011. V. 11. № 1. P. 156-159.
 36. Hutchins D. O., Acton O., Weidner T., Cernetic N., Baio J.E., Ting G., Castner D.G., Ma H., Jen A.K.-Y. // *Organic Electronics* 2012. V. 13. № 3. P. 464-468.
 37. Defaux M., Gholamrezaie F., Wang J., Kreyes A., Ziener U., Anokhin D.V., Ivanov D.A., Moser A., Neuhold A., Salzmann I., Resel R., de Leeuw D.M., Meskers S.C.J., Moeller M., Mourran A. // *Adv. Mater.* 2012. V. 24. № 7. 973-978.
 38. Agina E.V., Usov I., Borshchev O.V., Wang J., Mourran A., Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Grigorian S., Müller M., Chvalun S.N., Ponomarenko S.A. // *Langmuir.* 2012. V. 28. № 46. P. 16186-16195.
 39. Sizov A.S., Agina E.V., Gholamrezaie F., Bruevich V.V., Borshchev O.V., Paraschuk D.Yu., de Leeuw D.M., Ponomarenko S.A. // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 103. № 4. P. 043310.
 40. Agina E.V., Sizov A.S., Anisimov D.S., Trul A.A., Borshchev O.V., Paraschuk D.Y., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Ponomarenko S.A. // *Proc. SPIE.* 2015. V. 9568. P. 95680Z. DOI: 10.1117/12.2188338.
 41. Sizov A.S., Anisimov D.S., Agina E.V., Borshchev O.V., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Grigorian S., Bruevich V.V., Chvalun S.N., Paraschuk D.Yu., Ponomarenko S.A. // *Langmuir.* 2014. V. 30. № 50. P. 15327-15334.
 42. Agina E.V., Mannanov A.A., Sizov A.S., Vechter O., Borshchev O.V., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Konstantinov V.G., Bruevich V.V., Kozlov O.V., Pshenichnikov M.S., Paraschuk D.Yu., Ponomarenko S.A. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9 № 21. P. 18078-18086.
 43. Borshchev O.V., Sizov A.S., Agina E.V., Bessonov A.A., Ponomarenko S.A. // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. P. 885-888.
 44. Agina E.V., Polinskaya M.S., Trul A.A., Chekusova V.P., Sizov A.S., Borshchev O.V., Ponomarenko S.A. // *Proc. SPIE.* 2017. V. 10365, P. 103650O. DOI: 10.1117/12.2273600.

45. Yassar A. // *Polym. Sci. Ser. C*. 2014. V. 56. P. 4-19.
46. Glushkova A.V., Poimanova E.Yu., Bruevich V.V., Luponosov Y.N., Ponomarenko S.A., Paraschuk D.Yu. // *Proc. SPIE*. 2017. V. 10365. P. 1036504.
47. Ponomarenko S.A., Kirchmeyer S., Halik M., Klauk H., Zschieschang U., Schmid G., Karbach A., Drechsler D., Alpatova N.M. // *Synth. Met.* 2005. V. 149. № 2-3. P. 231-235.
48. Min J., Luponosov Y.N., Gasparini N., Richter M., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Grodd L., Grigorian S., Ameri T., Ponomarenko S.A., Brabec C.J. // *Adv. Energy Mater.* 2015. V. 5. № 17. P. 1500386.
49. Лупоносов Ю.Н., Солодухин А.Н., Пономаренко С.А. // *Высокомогл. Соед. Сер. С*. 2014. Т. 56. С. 111–143.
50. Ponomarenko S.A., Luponosov Y.N., Min J., Solodukhin A.N., Surin N.M., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Ameri T., Brabec C. // *Faraday Discuss.* 2014. V. 174. P. 313-339.
51. Min J., Luponosov Y.N., Gerl A., Polinskaya M.S., Peregudova S.M., Dmitryakov P.V., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Grigorian S., Kausch-Busies N., Ponomarenko S.A., Ameri T., Brabec C.J. // *Adv. Energy Mater.* 2014. V. 4. № 5. P. 1301234
52. Luponosov Y.N., Min J., Solodukhin A.N., Bakirov A.V., Dmitryakov P.V., Shcherbina M.A., Peregudova S.M., Cherkaev G.V., Chvalun S.N., Brabec C.J., Ponomarenko S.A. // *J. Mater. Chem. C*. 2016. V. 4. P. 7061-7076.
53. Luponosov Yu.N., Solodukhin A.N., Mannanov A.L., Trukhanov V.A., Peregudova S.M., Pisarev C.A., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Paraschuka D.Yu., Ponomarenko S.A. // *Org. Electron.* 2017. DOI: 10.1016/j.orgel.2017.09.014.
54. Luponosov Y.N., Min J., Solodukhin A.N., Kozlov O.V., Obrezkova M.A., Peregudova S.M., Tayebeh A., Chvalun S.N., Pshenichnikov M.S., Brabec C.J., Ponomarenko S.A. // *Org. Electron.* 2016. V. 32. P. 157-168.
55. W. Lövenich // *Polymer Sci. Ser. C*. 2014. V. 56. P. 135-143.
56. Mengistie D.A., Ibrahim M.A., Wang P.-C., Chu C.-W. // *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014. V. 6. P. 2292-2299.
57. Gueye M.N., Carella A., Massonnet N., Yvenou E., Brenet S., Faure-Vincent J., Pouget S., Rieutord F., Okuno H., Benayad A., Demadrille R., Simonato J.-P. // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. № 10. P. 3462-3468.
58. Kirikova M.N., Agina E.V., Bessonov A.A., Sizov A.S., Borshchev O.V., Trul A.A., Muzafarov A.M., Ponomarenko S.A. // *J. Mater. Chem. C* 2016. V. 4. № 11. P. 2211-2218.

НЕКЛАССИЧЕСКАЯ СИММЕТРИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЦЕПЕЙ ЛИПИДОВ БИОМЕМБРАН (ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ)

Рабинович А.Л.¹, Талис А.Л.²

¹Институт биологии КарНЦ РАН, Петрозаводск, Россия

²Институт элементоорганических соединений

им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

E-mail: rabinov@krc.karelia.ru; talishome@mail.ru

Введение

Биомембраны – сложные молекулярные образования, отделяющие содержимое клеток от внешнего окружения; при этом биомембраны обеспечивают возможность избирательного транспорта различных молекулярных компонентов, а также функционирования большого количества мембрановстроенных макромолекул (биополимеров). Способность биомембраны выступать одновременно в роли этих (на первый взгляд, противоречащих друг другу по задачам) систем, - “барьера”, “контролера”, “интерфейса”, свидетельствует о том, что строение и свойства молекул, из которых биомембрана образована, не являются случайными. Основу биомембран составляют молекулы фосфолипидов, они содержат головную группу и две углеводородные цепи. Цепи могут быть линейными (насыщенными и ненасыщенными), моно- и поли-разветвленными, содержать циклическую группу (например, циклопропановую, циклопропеную или циклопентеновую) в боковой цепи, локализованной в разных местах. Комбинации количества атомов углерода в цепи (N), количества (d) двойных связей, их местоположений (Δ) и конфигурации (*cis*, *trans*), наличия или отсутствия разветвлений, вида последних и их локализации, образуют огромное количество теоретически возможных вариантов строения цепи. Более того, любой из таких вариантов может быть реально синтезирован, и вне мембраны существовать в любых концентрациях. Однако, цепи фосфолипидов различного строения далеко не равнозначны как “биомембрано-образующие” компоненты, они резко различаются по встречаемости, распространенности. Наиболее часто встречаются цепи, имеющие определенные особенности строения [1-4] (хотя и среди них одни цепи присутствуют в больших, а другие – в существенно меньших количествах), они и образуют “матрикс” мембраны. Особенности этих цепей состоят в следующем:

- (а) строение линейное, присутствуют или отсутствуют двойные связи (цепи - ненасыщенные или насыщенные);
- (б) количество N атомов углерода в цепи обычно является четным и ограничено диапазоном $N \sim 12 - 24$;
- (в) двойные связи C=C обычно имеют конфигурацию *cis*;
- (г) первая двойная связь в цепи расположена преимущественно у 3-го, 6-го или 9-го атома углерода, считая от концевой группы CH₃;
- (д) полиеновые цепи содержат обычно не более 6 двойных связей;
- (е) двойные связи в полиеновых цепях имеют преимущественные расположения также и относительно друг друга в цепи: они обычно являются метиленпрерывающимися (между каждой парой двойных связей расположена группа CH₂).

Объемные модели ряда липидных компонентов биомембран – молекул фосфатидилхолинов (ФХ) представлены на рис. 1, а углеводородных цепей – компонентов молекул липидов, - на рис. 2.

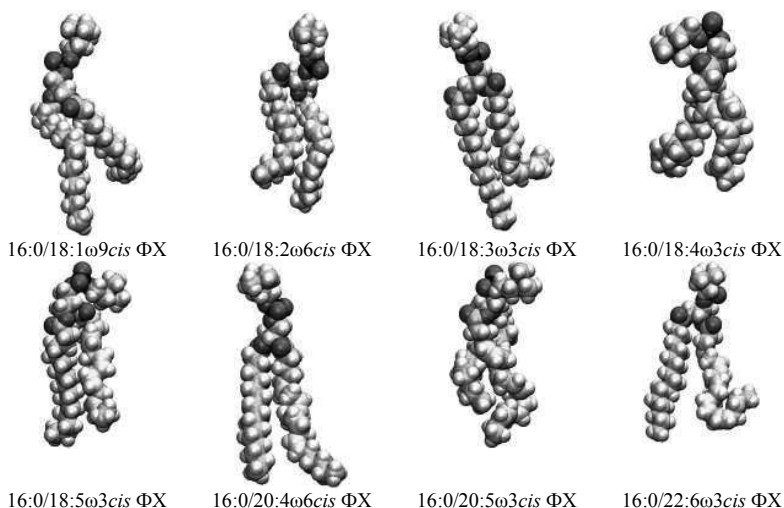


Рис. 1. Объемные модели молекул фосфатидилхолинов (ФХ). В символьном обозначении молекулы первую и вторую цепи разделяет косая черта (слэш). В обозначении N:d ω k*cis* цепи число N – это количество атомов углерода; число d после двоеточия – количество двойных связей; *cis* – их конфигурация; число k – это местоположение первой двойной связи в цепи, которое отсчитывается от концевой группы CH₃ цепи (на что указывает символ ω , не принимающий числовых значений); двойные связи являются метиленпрерывающимися).

Вследствие того, что молекулы липидов имеют столь фундаментальную значимость для всех живых объектов в природе, *причины* существования закономерностей в их структуре, которые являются общими и характерными для цепей липидов биомембран (и которые приводят к свойствам, обеспечивающим возможность выполнения липидами упомянутых выше функций), тоже должны быть фундаментальными. Однако эти причины ранее в литературе даже не обсуждались.

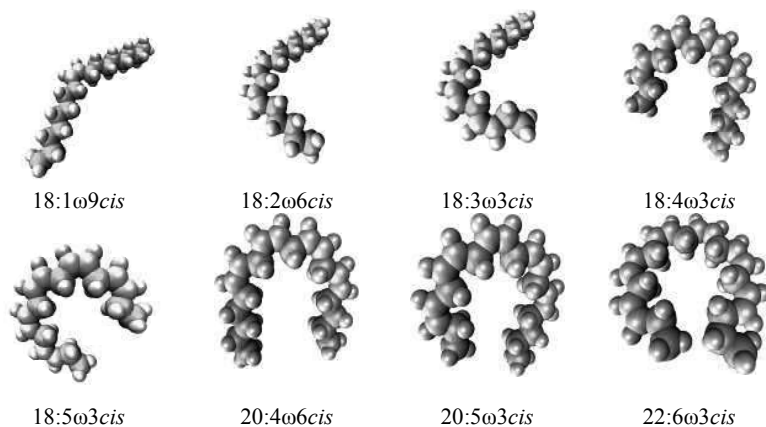


Рис. 2. Объемные модели углеводородных цепей – компонентов молекул липидов биомембран. Обозначение N: ω kcis цепи – как на рис. 1.

В данной работе показано, что обсуждаемая общность в строении “мембранных” углеводородных цепей определяется соответствием этого строения определенной системе “некристаллографических” симметричных конструкций (в отличие от 230 традиционных, классических кристаллографических пространственных групп симметрии [5]). Эти вопросы рассмотрены здесь в математическом формализме определенных разделов алгебраической геометрии и топологии, при этом развивается алгоритм, разработанный ранее [6].

Использование “некристаллографических” симметричных конструкций вместо традиционных представляется естественным, т.к. последние представляют собой частный случай системы конструкций алгебраической геометрии. Возможность реализации этой системы на структурном уровне обусловлено тем фактом, что оказывается возможным установить взаимно-однозначное соответствие между

некоторыми высокосимметричными подструктурами на 3-мерной сфере (имеющей постоянную кривизну), являющимися не евклидовыми, но локально-евклидовыми, и упорядоченной некристаллической структурой в 3-мерном евклидовом пространстве. Отметим, что топологическое пространство называется локально-евклидовым, если всякая его точка обладает окрестностью, которая может быть взаимно однозначно и взаимно непрерывно отображена в евклидово пространство. Система конструкций алгебраической геометрии позволяет определить структурные представления, оптимальные по “некристаллографической” симметрии для строения таких цепей, которые являются компонентами липидов природных мембран. Отметим, что обсуждаемые ниже конструкции алгебраической геометрии могут быть положены в основу структурных реализаций **не всех возможных** цепей липидов, а лишь **основных** мембранообразующих и наиболее распространенных по строению линейных цепей. При этом конструкции алгебраической геометрии указывают лишь на “идеальные образцы”, которые могут претерпевать **модификации** в реальных структурах.

Проблема отображения “некристаллографической” симметрии цепей липидных молекул, как таковая, и возможность применения данного математического аппарата к этой проблеме в литературе ранее также не затрагивались.

Важно отметить, что наличие фундаментальной системы математических конструкций, определяющей углеводородные цепи липидов биомембран в качестве своих структурных представлений, дает обоснование физической (химической, биологической) значимости этих цепей в структурной организации, свойствах и функционировании биомембран. Отметим также, что все эти цепи являются типичными олигомерами. Таким образом, в настоящей работе впервые сформулирована проблема отображения “некристаллографической” симметрии углеводородных *олигомерных цепей определенного класса* и предложен путь ее решения.

С другой стороны, с помощью компьютерного моделирования липидных бислоев (рис. 3) методом молекулярной динамики и отдельных цепей (рис. 2) методом Монте-Карло были рассчитаны геометрические и термодинамические характеристики цепей, изучены свойства упорядочения всех связей цепей в бислоях, и другие характеристики. В итоге были установлены взаимосвязи между строением и свойствами большого количества цепей [7-9]. Сопоставление полученных данных с “некристаллографической” симметрией различных цепей позволяет в общей картине взаимосвязей

между строением и свойствами цепей провести разделение свойств на 2 совокупности: для цепей, строение которых отвечает и не отвечает “некристаллографическим” симметричным требованиям.

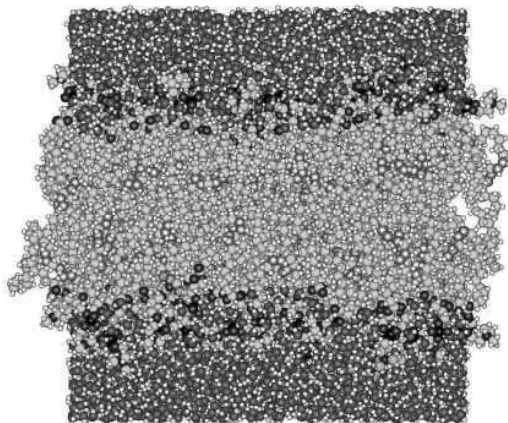


Рис. 3. Модель одной из конфигураций фрагмента гидратированного гомогенного липидного бислоя, образованного молекулами 18:0/18:2ωcis ФХ. Слои сверху и снизу образованы молекулами воды.

Барьерная функция мембраны

Для того чтобы молекулы липидов стали основой мембраны или того или иного ее кластера, они должны обладать, как упоминалось, определенной совокупностью свойств. В частности, мембрана осуществляет важнейшую “барьерную” функцию – является преградой для инородных молекул. Очевидно, что “барьер”, “стенка” (т.е. область пространства, достаточно плотно, или наиболее выгодным образом, согласно определенным критериям, заполненная атомами) не может быть собрана из молекул произвольного строения. В реализации этих барьерных функций молекулами фосфолипидов важнейшую роль, безусловно, должны играть наиболее протяженные их компоненты, - углеводородные цепи; последние в своей значительной части представляют собой тетракоординированные структуры. Тот факт, что круг теоретически возможных углеводородных цепей липидов в биомембранах в реальности сужен до сравнительно ограниченной их совокупности, обладающей особенностями строения, указанными выше, безусловно, является следствием необходимости выполнения биомембранами ряда своих функций, в том числе и “барьерной”. Следовательно, среди этой совокупности цепей должны быть и такие

цепи, искомое объединение которых при определенных условиях “барьерной” способностью обладает. Другими словами, при определенных взаимных расположениях атомов цепей (в определенных конформациях цепей) искомое их объединение способно создать для каждого атома в данной области пространства *оптимально плотное окружение* соседними атомами, а в итоге – (в должной степени) непроницаемую “стенку”. Отметим, что образование “стенки” – упорядоченной некристаллической структуры - должно достигаться выше температуры кристаллизации системы.

В настоящей работе мы рассмотрим только эту “барьерную” функцию мембраны и только углеводородные цепи липидов. Более того, только насыщенные (тетракоординированные) цепи, поскольку наличие двойной связи в ненасыщенных цепях (т.е. фрагмента $\text{CH}=\text{CH}$ вместо CH_2-CH_2) сокращает количество атомов в данном участке цепи и *априори* уменьшает плотность заполнения пространства в данной локальной области. Исследуем возможность построения такого устойчивого объединения цепей данного типа, в котором все атомы были бы расположены *наиболее* близко друг к другу, т.е. обеспечивали в итоге *максимально* достижимую непроницаемость системы в целом. При этом поставим и задачу выявления круга цепей, которые способны осуществлять данную функцию (т.е. выявления требований или ограничений, которые накладываются данной функцией на эти цепи). Иными словами, проведем поиск не только специального способа “упаковки”, но и структуры таких цепей, которые поддаются этой упаковке. Систему, выполняющую лишь исключительно функцию “барьера” для других атомов (молекул), можно было бы рассматривать в определенном смысле в качестве “прафазы” биологической мембраны.

Простые оценки показывают, что объединение насыщенных цепей (n-алканов) с искомыми свойствами не может быть достигнуто, если состояние цепей является разупорядоченным (аморфным) или кристаллическим, - упаковка должна быть упорядочена особым образом, обеспечивающим специальное расположение атомов друг относительно друга. Действительно, сравним данные по (массовой) плотности углеводородных цепей с количеством атомов углерода, типичным для липидов биомембран, с другими структурами, из которых затем оценим степень плотности окружения атомов в разных системах. Согласно экспериментальным данным для n-алканов [10], плотность, например, тетрадекана ($\text{C}_{14}\text{H}_{30}$) равна 0.763 г/см^3 , гексадекана ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$) 0.774 г/см^3 , октадекана ($\text{C}_{18}\text{H}_{38}$) 0.776 г/см^3 , эйкозана ($\text{C}_{20}\text{H}_{42}$) 0.777 г/см^3 , докозана ($\text{C}_{22}\text{H}_{46}$) 0.778 г/см^3 . В предельном случае удлинения цепи (т.е. для цепей полиэтилена) в

разных условиях получены [11] значения плотности 0.854, 0.978, 0.998, 1.018 г/см³. Можно сопоставить эти данные с плотностью алмаза: 3.434 - 3.515 г/см³ [12]. Предположим, что все атомы водорода в полиэтилене (и в n-алканах) заменены на атомы углерода, т.е. плотность повторяющейся единицы в полиэтилене (и в n-алканах) равна не 14 а.е.м. (это CH₂-группа), а 36 а.е.м. (это CCC в алмазе). Тогда плотность такого “полиэтилена”, если исходить даже из максимального значения плотности 1.018 г/см³ для реального полиэтилена, была бы равна

$$1.018 \cdot 36/14 \approx 2.618 \text{ г/см}^3$$

Это значение существенно ниже, чем даже минимальное значение массовой плотности алмаза (3.434 г/см³). Очевидно, что плотность любого из “n-алканов” при замене CH₂ → CCC была бы еще ниже. Иначе говоря, атомы в алмазе расположены друг к другу более близко, чем в полиэтилене и тем более в n-алканах в аморфном или кристаллическом состоянии, для которых проведены измерения, и в этом смысле упаковка атомов в алмазе является в большей степени непроницаемой, нежели в n-алканах или в полиэтилене.

Отметим, что в литературе имеются данные, свидетельствующие о том, что искомые цепи и упаковки должны существовать, поскольку определенные длины N насыщенных цепей, являющиеся **выделенными** в гомологическом ряду по некоторым свойствам, - в частности, по способности создавать **специальные** протяженные спиралевидные структуры, существуют. Например, в работе [13] были изучены линейные структуры, содержащие от 2 до 20 правильных тетраэдров, совмещенных друг с другом по граням, и осуществлен поиск таких углов поворота соседних тетраэдров друг относительно друга, при которых в этих последовательностях возникает трансляционная периодичность (которая в противном случае отсутствует). Оказалось, что угол поворота будет минимальным, если в периоде 8 тетраэдров; этот минимум равен 4.08°, что в 2-10 раз меньше, чем требуемые углы поворота в других вариантах. Известно, что тетракоординированная структура, которую представляет собой насыщенная углеводородная цепь, получается из вершин, образующих две линейные последовательности тетраэдров и смещенных друг относительно друга, с последующим соединением (должным образом) валентными связями разных ближайших вершин этих последовательностей тетраэдров и удалением при этом всех ребер тетраэдров. Тогда очевидно, что при **минимальности** искажений тетраэдров этого можно добиться именно для 8 тетраэдров в периоде; можно показать, что при этом соответствующие углеводородные цепи будут содержать N=16, 32, 48,... атомов углерода в основной цепи. Идея о внесении некоторых

атома соседними атомами, чем в n-алканах в иных упаковках или в аморфном состоянии, и в полиэтилене.

Структура алмаза и 27-вершинный кластер. Описанная выше упаковка углеродородных цепей (“встроенных” в структуру алмаза), тем не менее, *по плотности окружения* атомов другими атомами все-таки не является *максимально достижимой* в тетракоординированной системе. Для доказательства можно использовать количественный *критерий* оценки “ближнего порядка” разных тетракоординированных структур, предложенный в работе [15], по смыслу являющийся критерием плотности окружения атомов: количество шестерок последовательных связей одинаковой длины с тетраэдрическими валентными углами, которые замыкаются в цикл на данном (рассматриваемом) атоме, т.е. количество шестичленных циклов связей (гексациклов) [15]. Было отмечено [15], что такой гексацикл может принимать не только конформации “кресло” и “ванна”, но и конформацию “скрученная ванна” (твист-ванна). В каждой из трех конформаций гексацикла длины связей и валентные углы оказываются равными своим равновесным значениям, поэтому все три конформации являются низкоэнергетическими [15]. Обсуждаемый критерий – количество гексациклов - точно отвечает поставленной здесь задаче пересчета количества атомов, расположенных вокруг каждого атома (при условии, что все атомы связаны тетраэдрическими связями), и поиска структуры с наибольшим их количеством, т.е. количеством гексациклов. Легко видеть, что в структуре алмаза, представленной на рис.4-Б, на любом атоме (узле) сходятся 12 гексациклов (их можно пересчитать: все они - типа “кресло”), которые образуют в итоге низкоэнергетическую конфигурацию.

Оказалось [15], однако, что из гексациклов в конформации “скрученная ванна” можно собрать кластер из 27 атомов (рис.5-А), являющийся еще более низкоэнергетической конфигурацией (хотя и не кристаллической), и обеспечивающий более плотное окружение своему центральному атому. Количество гексациклов (все они имеют конформацию “скрученная ванна”), сходящихся на центральном атоме, оказывается в нем равным 18 (это объединение 18-ти “скрученных ванн”), т.е. больше, чем гексациклов (в конформации “кресло”) на структуре алмаза [15]. Итак, вариант на рис.5-А представляет собой более плотное окружение центрального атома в тетракоординированной структуре, чем аналогичное окружение центрального атома в структуре алмаза, рис.4-Б. Подчеркнем, однако, что в структуре алмаза (рис.4-Б) подобное окружение (12 гексациклов) имеет не только центральный

атом, но и **любой** атом структуры, тогда как в кластере рис. 5-А окружение в 18 гексациклов, хотя и более плотное, справедливо только для **центрального** атома. Но даже если это окружение реализуется вокруг только одного из атомов в кластере рис. 5-А, важнейшим для нашей задачи является вопрос: является ли количество 18 гексациклов **максимально** возможным в тетракоординированной структуре?

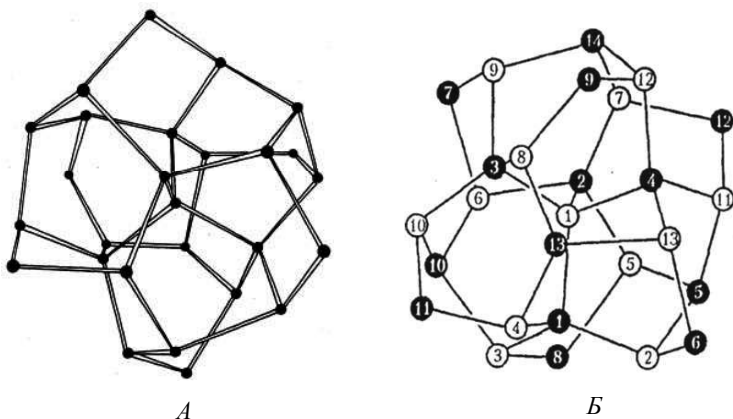


Рис. 5. А - кластер из 27 атомов, составленный из гексациклов в конформации “скрученная ванна” [15]; это наименьший тетракоординированный кластер, в котором все гексациклы расположены вокруг центрального атома.

Б - фрагмент из 27 вершин, образующий вершинную фигуру 4-мерного многогранника - алмазоподобной структуры, содержащей 240 вершин [15]. Цепи атомов углерода C_m соответствует цепь 10-3'-1-4'-11 (здесь цифрами со штрихом обозначены черные вершины, без штриха - белые); цепи C_mH_{2m} соответствует цепь (11'-10-10')-(8 -3'-9) -(1'-1-2') - (12- 4'-13)- (5'-11-12'). Она подобна $\langle 110 \rangle$ -цепи алмаза.

Возможность объединить гексациклы разного типа вокруг одного атома в тетракоординированной структуре так, чтобы добиться **максимального** их количества, исследована в работе [16]. Показано [16], что существует единственное решение: гексациклы должны иметь конформации “скрученных ванн” и их количество не может быть более 18; эти 18 гексациклов образуют тот кластер из 27 атомов, который представлен в работе [15] (рис.5). Итак, полученное для этого **одного** центрального атома в кластере рис. 5 окружение является не просто более плотным, чем окружение любого атома в структуре алмаза, но

максимально возможным по количеству гексациклов тетракоординированным окружением.

Отметим, что кластер из 27 атомов (рис. 5-А), являющийся объединением 18-ти гексациклов в конформации “скрученная ванна”, имеет важные особенности [15,17,18]. Для их демонстрации на рис. 5-Б [19, 20] вершины этого кластера окрашены либо белым, либо черным цветом, и пронумерованы. В тексте цифрами со штрихом будем обозначать черные вершины, без штриха - белые. Оказалось, что все белые вершины образуют центрированный икосаэдр (правильный выпуклый многогранник, имеющий 20 граней в виде равносторонних треугольников) с центром в белой вершине 1; отметим также, что все вершины икосаэдра лежат на поверхности сферы, но радиус сферы не равен величине ребра треугольника R, он составляет $0.951 \cdot R$. Черные вершины 1',2',3',4' и 5',10',13',14' образуют тетраэдры. Оставшиеся шесть черных вершин 6',7',8',9',11',12' образуют октаэдр (правильный многогранник с 8 гранями в виде равносторонних треугольников).

Итак, кластер (рис. 5-Б) является объединением разных правильных трехмерных многогранников (центрированного икосаэдра, двух тетраэдров и октаэдра), - всех тех, гранями которых являются правильные треугольники. Это три из пяти существующих правильных многогранников: нет только куба (многогранника с квадратными гранями) и додекаэдра (многогранника с пятиугольными гранями). Таким образом, кластер (рис. 5-Б) обладает очень высокой симметрией.

Политоп {240}. В связи с обнаружением структуры (рис.5) с искомым свойством для **одного** (центрального) атома, естественным является вопрос о том, существует ли некоторая структура, в которой **самое плотное** тетракоординированное окружение из всех возможных (18 гексациклов) имеет место **не для одного** из ее атомов, а для **каждого** атома. Оказалось, что такая структура существует: это 4-мерный правильный многогранник (так называемый “политоп {240}”, его свойства изучены в алгебраической геометрии [15]). Наличие высокой симметрии у 27-атомного кластера, изображенного на рис. 5, является как раз следствием того, что он является высокосимметричным 3-мерным особым **фрагментом** (так называемой “вершинной фигурой”) политопа {240}. Этот кластер представляет собой *объединение* (набор) нескольких параллельных 3-мерных “сечений” политопа {240} [15], дающих распределение его вершин.

Отметим, что эти сечения образуются, если 4-мерный многогранник перемещается в 4-мерном пространстве и постепенно пересекает 3-мерное пространство. Если наблюдать, каким образом преобразуются

его сечения, можно получить интуитивное представление о форме многогранника. Аналогия: 3-мерный куб можно перемещать в 3-мерном пространстве параллельно его пространственной диагонали и пересекать плоскость (т.е. 2-мерное пространство), расположенную перпендикулярно этой диагонали; последовательные сечения на плоскости будут представлять собой точку, треугольник, второй треугольник, точку. Сечения 4-мерного многогранника (политопа {240}) в 3-мерном пространстве (по ходу процесса пересечения) представляют собой точку, тетраэдр, икосаэдр, второй тетраэдр, октаэдр; именно эти многогранники были упомянуты выше при описании кластера из 27 атомов. Представление 4-мерной структуры набором (*объединением*) последовательных 3-мерных сечений, отличающихся “4-й координатой” секущего 3-мерного пространства – это, как упоминалось, один из возможных способов изучения формы и свойств этой 4-мерной структуры. Эти параллельные сечения политопа {240} подробно описаны в работе ([21], с. 298-299, табл.V.). Объединение именно этих сечений, а не других, использовано потому, что именно они выявляют правильные 3-мерные многогранники и наличие высокой симметрии политопа {240}, но они представляют иллюстрацию не всего политопа {240}, а лишь его **фрагмента**. Поскольку, однако, этот фрагмент (рис.5-Б) совпадает с кластером, изображенным на рис. 5-А, важно ознакомиться со свойствами политопа {240}, как такового, и со способами его отображения в 3-мерное евклидово пространство уже не в виде отдельных сечений, а целиком.

Политоп {240} имеет 240 вершин и представляет собой конечный 4-мерный аналог алмазоподобной структуры [15]. Иначе говоря, 240 его вершин можно раскрасить по аналогии с цветами фрагмента, изображенного на рис. 5-Б, и получить 120 “белых” и 120 “черных” вершин. Эти 240 вершин расположены в 4-мерном пространстве таким образом, что каждая белая вершина находится в центре черного тетраэдра, а каждая черная вершина – в центре белого тетраэдра [15]. Отметим также, что существуют 2 варианта политопа {240}: правый и левый (в которых гексациклы образуют, соответственно, правые и левые конформации скрученной ванны). Наиболее важное свойство политопа {240} было уже упомянуто в начале данного раздела: в **каждой** вершине этого 4-мерного многогранника сходятся 18 гексациклов [15] в конформации “скрученная ванна”, т.е. **каждая** вершина политопа {240} является центром кластера, изображенного на рис.5-А или 5-Б. Поскольку же, согласно работе [16], 18 гексациклов “скрученная ванна”, которые сходятся в какой-то вершине, обеспечивают **плотнейшее из всех возможных** тетракоординированное

окружение этой вершины, то с формальной точки зрения, этим решается исходная задача поиска структуры с **максимально возможным по количеству гексациклов** тетракоординированным окружением каждого атома. Но существует и второе важное его свойство. Как известно, вокруг любого правильного многогранника можно описать сферу: все его вершины будут принадлежать сфере. Если речь идет о многогранниках в 3-мерном евклидовом пространстве, то сферу, на которой лежат их вершины, обозначают " S^2 ", чтобы подчеркнуть тот факт, что она не является 3-мерной, - это 2-мерное пространство постоянной положительной кривизны. Действительно, для идентификации любой точки на этой сфере достаточно указания 2-х координат: широты и долготы. Аналогично этому, все 240 вершин политопа {240}, - 4-мерного многогранника - лежат на 3-мерной сфере (" S^3 "), т.е. принадлежат 3-мерному пространству постоянной положительной кривизны; политоп {240} называют поэтому "алмаз на сфере S^3 ", т.е. "конечный алмаз"[15].

Представляется естественным избрать политоп {240} в качестве исходной структуры для дальнейшего построения **плотнейшего** окружения каждого атома тетракоординированной системы, принципиально достижимого в 3-мерном пространстве. Поскольку вершины политопа {240} лежат на сфере S^3 , являющейся 3-мерным пространством постоянной положительной кривизны, то достижение поставленной цели можно обеспечить решением следующих задач:

- (а) отобразить сферу S^3 , на которой лежат 240 вершин политопа {240}, в 3-мерное евклидово пространство - пространство с нулевой кривизной;
- (б) выявить такие конфигурации этих вершин (точек), которые образуют тетракоординированные цепи (искомая "стенка" должна быть образована именно цепями);
- (в) рассмотреть разные системы ребер, соединяющие 240 точек, в которые отображаются 240 вершин исходного политопа {240} в 3-мерном евклидовом пространстве. Каждая из вершин в политопе обладает **плотнейшим из всех возможных** тетракоординированным окружением (18 гексациклов); при переходе в 3-мерное евклидово пространство следует найти единственное решение с наибольшим количеством гексациклов, образованных системой тетракоординированных цепей (с учетом существующего теоретического "предела" в 18 гексациклов);
- (г) учесть требование, чтобы итоговая пространственная структура, образованная цепями ("стенка"), была *устойчивой*.

В перспективе следует также изучить изменения свойств системы при возникновении структурных изменений ("дефектов") в

тетракоординированных цепях, т.е. способность системы к модификации и **полифункциональности**. Перечисленные задачи не только указывают путь к достижению поставленной в работе цели построения наиболее плотной стенки из тетракоординированных цепей, но являются также отправной точкой для изучения некоторых свойств конструкций, позволяющих получить эту плотнейшую упаковку.

Отметим, что изучение отображений 3-мерных подструктур 4-мерных объектов является весьма плодотворным. Действительно, согласно так называемой “теореме линейного транспорта” [22] (конформное отображение в 3-мерное евклидово пространство из неевклидового возможно только для линейной подструктуры), линейные 3-мерные кластеры, подструктуры 4-мерного политопа, переходят в 3-мерное пространство с сохранением определенных свойств. Линейная тетракоординированная структура (цепная молекула) может быть как подструктурой 4-мерного политопа, так и реально существующей 3-мерной структурой в 3-мерном пространстве (аналогия: квадратная 2-мерная грань 3-мерного куба строго одинакова как в 2-мерном пространстве, т.е. на плоскости, так и в 3-мерном кубе).

Отображение политопа {240} в 3-мерное пространство. Согласно работе [15], политоп {240} является **объединением** двух копий правильного 4-мерного многогранника, имеющего 120 вершин (так называемого “политопа {3,3,5}”); все вершины обеих копий лежат на одной и той же сфере, но при этом один многогранник повернут на определенный угол относительно другого. В использованном обозначении политопа {3,3,5} первая цифра {3} – это форма грани, т.е. количество углов (треугольник, 3 угла), вторая {3} – количество ребер или треугольников, которые сходятся в каждой вершине (3 ребра, 3 треугольника), третья цифра {5} означает, что каждое ребро этой конструкции принадлежит одновременно 5-ти тетраэдрам. В итоге политоп {3,3,5} представляет собой объединение по смежным граням 600 правильных тетраэдров в 4-мерном пространстве. Отображение вершин политопа {240} в 3-мерное евклидово пространство удобно поэтому сделать с использованием политопа {3,3,5}, отображение которого в 3-мерное пространство уже проводилось [15,16,23,24], как и соответствующее отображение политопа {240} [15].

Для того чтобы различать две копии политопа {3,3,5}, 120 вершин первой копии можно условно окрасить в черный цвет, 120 вершин второй - в белый цвет. В итоге получится именно та “раскраска”, которая уже упоминалась выше в разделе “**Политоп {240}**” и при которой 120 вершин второй копии (белой) находятся в центрах 120

тетраэдров из 600 первой копии (черной). Иными словами, политоп {240} возникает в результате центрирования 120 тетраэдров черного политопа {3,3,5} вершинами белого политопа {3,3,5}. Строгое построение политопа {240} осуществлено в работах [15,23].

Рассмотрим известное из работ [15,16,23,24] отображение в 3-мерное пространство сначала только первой (“черной”) копии политопа {3,3,5}. Вторая копия отображается аналогично, и их объединение дает искомое отображение политопа {240}. Отображение проведено методом стереографической проекции (в общем случае, стереографическая проекция – это определенный закон соответствия точек евклидова пространства размерности $(n+1)$ на пространство размерности n , дополненное одной бесконечно удаленной точкой); мы приведем здесь результаты этих работ без описания деталей. Стереографическая проекция сферы S^3 из 4-мерного пространства (в котором она занимает ограниченную область) в 3-мерное евклидово пространство покрывает все это пространство, за исключением вертикальной прямой, и представляет собой семейство торов (один внутри другого и все они нанизаны на окружность - вырожденный тор), рис.6-А.



Рис. 6. А – разбиение 3-мерного евклидова пространства на попарно зацепленные окружности и прямую; это стереографическая проекция сферы S^3 из 4-мерного пространства в 3-мерное евклидово пространство [15,25]; Б – окружности Вилларсо: два семейства окружностей, возникающих при сечении тора дважды касающейся его плоскостью [25].

Согласно работе [15], 120 вершин политопа {3,3,5} можно разбить на 4 набора по 30 вершин в каждом. Вершины политопа {3,3,5} проектируются (отображаются) в 3-мерном пространстве на поверхности четырех разных торов. На поверхности каждого тора находятся 3 окружности, - так называемые “окружности Вилларсо”, рис.6-Б (они расположены “рядом” друг с другом, - так, что вершины на 3-х соседних окружностях образуют тетраэдры), на каждой из которых находится 10 вершин, - всего 30 тетраэдров. Если “разомкнуть” эти

окружности, т.е. “разрезать” 4 тора, то получим 4 цилиндра. Вершины лежат на поверхности цилиндров, и на каждом цилиндре последовательность 30 тетраэдров образуют “геликоид Коксетера-Бьерджика” [26], что в итоге дает конфигурацию из 4 геликоидов Коксетера-Бьерджика [27] (рис. 7). Отметим, что поскольку в политопе $\{3,3,5\}$ существует 600 тетраэдров, то можно выделить 5 разных взаимных расположений четверок геликоидов [21] (т.е. существует 5 разных вариантов разбиения 120 вершин на 4 набора по 30 вершин в каждом). Здесь описан вариант [15, 27], рис.7, в котором геликоиды ориентированы вдоль одной оси, наиболее близко друг к другу расположены (“обвивают” друг друга) и охватывают все 240 вершин.

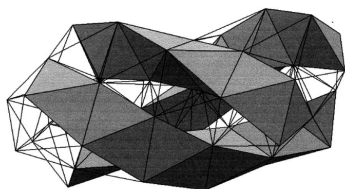


Рис.7. Конфигурация 4-х геликоидов Коксетера-Бьерджика: 3 из них закрашены, а 4-й пустой, но все вершины соединены [27].

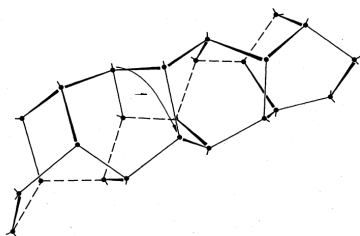


Рис.8. “Канал”, образованный одним белым и одним черным геликоидом Коксетера-Бьерджика; гексациклы из вершин имеют конформации “скрученная ванна” [15].

При этом

(а) закон сборки 30-ти тетраэдров, который был в 4-мерном пространстве в политопе $\{3,3,5\}$, остался неизменным и в 3-мерном пространстве на торе, т.е. высокая симметрия сохранилась;

(б) при “разрезании” тора, т.е. при переходе к геликоиду Коксетера-Бьерджика, симметрия сохраняется лишь в том случае, если длину геликоида не увеличивать искусственно; его длина должна быть фиксированной и отвечать тору (геликоид должен иметь возможность вложиться в тор, т.е. и в исходный политоп $\{3,3,5\}$). Иначе говоря, мысленно следует считать противоположные грани геликоида тождественными, как это было до процедуры “разрезания”.

При осуществлении стереографической проекции второго – “белого” - политопа $\{3,3,5\}$ он тоже отображается в четыре разных тора, и это те же тора, на которые отобразился “черный” политоп $\{3,3,5\}$, хотя 3 окружности Вилларсо белого политопа $\{3,3,5\}$ на поверхности каждого тора отличаются от окружностей Вилларсо черного политопа

{3,3,5}. Каждая белая окружность Вилларсо расположится между двумя черными, и наоборот (белый политоп определенным образом повернут относительно черного, - именно поэтому получается такой результат).

В итоге к каждому черному 30-вершинному геликоиду Коксетера-Бьержика добавляется белый. Для объединения двух этих геликоидов в одну структуру (являющейся частью структуры, в которую преобразуется политоп {240}) нужно убрать исходные соединения черных вершин с черными, а белых – с белыми, и соединить каждую черную вершину с ближайшей белой. При этом образуется структура, которую можно назвать “каналом” [15] (рис. 8), - он находится на поверхности тора и образован вершинами, каждые 6 из которых (3 черных и 3 белых) образуют конформацию “скрученная ванна”.

В описанном выше варианте объединения вершин политоп {240} отображается в 4 канала, т.к. есть 4 пары (белого и черного) геликоидов, но в работе [15] приведен и другой вариант: при объединении каждых 8 окружностей Вилларсо получится в итоге 3 других канала. Политоп {240} – это набор тетраординированных вершин и ребер, и отображение этих вершин с поверхности сферы S^3 в 3-мерное евклидово пространство будет одинаковым даже при их соединении только частью ребер. Поскольку выбор подсистемы ребер из множества всех ребер политопа является неоднозначным, то мы используем собственный, оригинальный вариант: он позволяет охватить максимально возможное количество вершин политопа {240} и является наиболее удобным для рассмотрения системы, состоящей из атомов **двух** типов. Этот вариант диктуется решением нашей задачи, в которой вершины тетраординированной системы (политопа {240}) будут заняты атомами углерода и водорода в составе цепей, образующих “стенку”; ранее в литературе такой вариант отмечен не был.

Политоп {240} и углеводородно-подобные структуры. Прежде всего, следует выяснить, можно ли 240 вершин политопа {240} на поверхности сферы S^3 объединить в одну или несколько совокупностей вершин, которые можно представить в виде углеводородно-подобных цепей. Следует выделить **максимальное** количество **наиболее протяженных** цепей, чтобы сохранить максимальное количество вершин от исходной структуры политопа {240}, т.к. он обладает уникальными свойствами по взаимному расположению вершин (18 гексациклов вокруг каждой вершины). Однако объединить в одну такую цепь все 240 вершин нельзя. Действительно, в политопе {3,3,5}, как известно [21], максимальный порядок оси есть 30, т.е. вершин, связанных ребрами в цепи, может быть максимум 30, и тогда в

углеводородно-подобной цепи в политопах {240} может быть максимум 60 вершин, - этим ограничивается ее протяженность. Задача тогда сводится к выделению максимального количества именно таких цепей. С формальной точки зрения, 240 точек разбить на 4 совокупности по 60 точек можно, но речь идет о таком разбиении, которое дает определенное взаимное расположение точек: 4 цепи типа $C_{20}H_{40}$. Иначе говоря, речь идет о “раскрашивании” 240 одинаковых вершин политопа {240} в 2 цвета: 4 совокупности по 20 вершин – в один, и 4 совокупности по 40 вершин – в другой цвет - так, чтобы в 4-х совокупностях по 60 вершин связи 20 вершин друг с другом образовывали цепь одного цвета, а по 2 остающихся “валентности” каждой вершины были заняты 40 вершинами другого цвета. Отметим при этом, что хотя формально тетракоординированная структура политопа {240} остается при “раскрашивании” прежней, наличие раскраски определенным образом понижает ее симметрию [28]. С другой стороны, искомую систему (“стенку”) должны образовывать именно цепи, поэтому если понизить симметрию системы в исходном состоянии (для вершин политопа {240}), то при последующих ее преобразованиях симметрия уже не понизится. При “раскрашивании” 18 гексациклов для каждой вершины, разумеется, сохраняются: по окружению атомов система остается максимально плотной.

Нами впервые показано, что в политопах {240} выделить 4 совокупности по 60 вершин таким образом, чтобы образовались углеводородно-подобные цепные структуры, невозможно; оказывается возможным выделить лишь 3 таких совокупности. При этом остаются еще 2 совокупности по 30 вершин, образующие при переходе в 3-мерное пространство геликоиды Коксетера-Бьерджика. Более того, нами также показано, что разбиение такого типа является единственным.

Построение “стенки”. Таким образом, политопа {240}, хотя и не полностью, может быть “разбит” на углеводородно-подобные цепи. Отображение политопа {240} на 3-мерное пространство дает структуру, в которой вместо 4-х каналов (рис.8) будут 3 тетракоординированные, т.е. углеводородно-подобные, цепи типа $C_{20}H_{40}$, и два 30-вершинных геликоида Коксетера-Бьерджика. Эти цепи будут обвивать друг друга, подобно геликоидам Коксетера-Бьерджика на рис. 7. Если рассмотреть не один, а систему политопа {240}, то можно показать, что “соседние” тройки цепей, полученные отображением нескольких “соседних” политопа {240}, будут расположены в пространстве определенным

образом. Они образуют слой, сечение которого плоскостью, перпендикулярной осям цепей, изображено на рис.9.

В отличие от традиционного разбиения вершин каждого политопа {240} при проектировании в 3-мерное пространство на каналы [15], все связи в которых замкнуты вовнутрь, “на себя” (рис. 8), при использованном нами разбиении политопов {240} на углеводородно-подобные цепи у каждого из них при проектировании в 3-мерное пространство возникают “торчащие” связи. Последние дают возможность объединения структур - отображений политопов {240} в 3-мерном пространстве - в единый слой углеводородно-подобных цепей, окружение каждой из вершин которых определяется симметрией этого политопа. Эти цепи являются цепями типа $C_{20}H_{40}$.

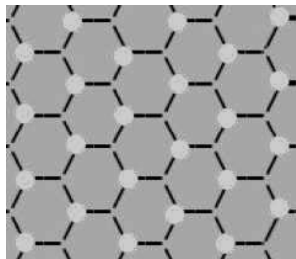


Рис. 9. Сечение слоя из тетракоординированных цепей плоскостью, перпендикулярной их осям: точки – это сечения “углеродной” части цепей. Использованное в настоящей работе отображение политопа {240} в 3-мерное пространство дает три цепи типа $C_{20}H_{40}$ и два 30-вершинных геликоида Коксетера-Бьерджика. Проекция осей общего объединения цепей на плоскость образует гексагональную сетку.

Устойчивость системы: требования. Отметим, что хотя для сохранения высокой симметрии системы цилиндров как разрезанных торов, на поверхности которых лежат вершины тетраэдров, длина цилиндров, как упоминалось выше, должна быть фиксированной и отвечать исходным торам (это же относится к структурам, в которые преобразуются тетракоординированные цепи), необходимо еще обеспечить *устойчивость* итоговой системы. Если устойчивости нет, то следует внести в систему надлежащие изменения. Мы использовали политоп {240} как исходную систему вершин для построения искомой стенки из цепей. Вершины политопа {240} при отображении в 3-мерное пространство располагаются на геликоидах, которые являются так называемыми “минимальными поверхностями” M [29]. Для минимальных поверхностей, как непрерывных объектов, введено понятие *топологической* устойчивости. Ее можно охарактеризовать индексом неустойчивости поверхности $Ind M$. Этот индекс равен количеству способов уменьшения площади поверхности. Минимальная поверхность M устойчива, если любая непрерывная вариация на ее границе увеличивает площадь M , т.е. при этом $Ind M$ равен нулю (нет

ни одного способа уменьшить площадь). Если же $\text{Ind } M$ не равен нулю, то минимальная поверхность неустойчива. Политоп $\{240\}$ является топологически устойчивым [30], и при этом каждая его точка есть вершина 18 гексациклов, каждый из которых находится в минимуме энергии [15]. Иначе говоря, исходная структура является топологически устойчивой (на языке алгебраической геометрии) и находится в минимуме энергии (на языке физики).

Устойчивость итоговых дискретных спиральных структур, образуемых вершинами (сечения которых изображены на рис.9), будем определять топологической устойчивостью поверхностей, их ограничивающих. Для достижения топологической устойчивости поверхности, согласно теореме, доказанной в геометрии и топологии минимальных поверхностей [29], следует оставить только часть поверхности, отбрасывая другую ее часть вместе с находящимися на ней вершинами. Итак, для того чтобы мысленно “разомкнуть” торы и добиться, чтобы полученная система обладала **топологической устойчивостью**, необходимо удовлетворить условиям теоремы [29].

Тетраблок. Однако данное требование, относящееся к непрерывной системе, следует перенести на дискретные системы, которыми в нашем случае являются совокупности вершин, отображенные из политопа $\{240\}$ в 3-мерное пространство. В связи с этим важно отметить, что группа симметрии политопа $\{3,3,5\}$ – это группа так называемых “дробно-линейных преобразований”, которые соотносятся с дробно-линейными преобразованиями части гиперболической плоскости (плоскости Лобачевского), разбитой на 7-угольники, которые сходятся по 3 в каждой вершине [31]. Оказалось, что группа таких дробно-линейных преобразований позволяет для структур, допускающих аппроксимацию цепями правильных тетраэдров, выделить 14-вершинный кластер (рис.10-А), являющийся частью канала (рис. 8) политопа $\{240\}$. Аналогично тому, как структура алмаза состоит из “белой” и “черной” ГЦК-решеток, сдвинутых друг относительно друга (рис.4-Б), “белые” и “черные” вершины кластера принадлежат двум отдельным (“белым” и “черным”) 7-вершинным объединениям по граням 4-х правильных тетраэдров; эти объединения переводятся друг в друга поворотом на 180° вокруг оси. Такое объединение называется тетраблоком [30]; тетраблок может быть реализован в 3-х вариантах, рис.10-Б,В,Г [32]. Отметим, например, что во фрагменте из 27 вершин вершинной фигуры политопа $\{240\}$, изображенном на рис.5-Б, белые вершины 10,8,9,1,12,13,11 являются вершинами тетраблока.

Показано [33], что группа симметрии тетраблока и группа симметрии политопа $\{3,3,5\}$ вкладываются в единую симметричную конструкцию, поэтому в итоге геликоид Коксетера-Бьерджика политопа $\{3,3,5\}$ можно разбить на тетраблока. Более того, важнейшим является то обстоятельство, что тетраблок “генерирует” геликоид Коксетера-Бьерджика, т.е. выступает в качестве **единственной и неделимой** единицы, из которых состоит геликоид Коксетера-Бьерджика [30,33].

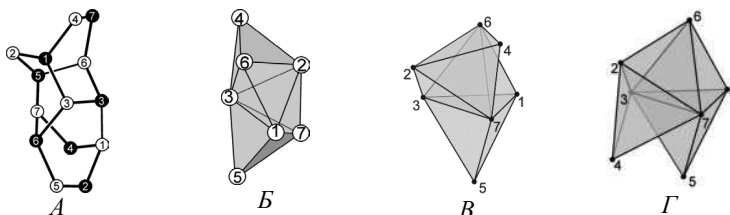


Рис.10. *A* - 14-вершинный составной тетраблок; *B* – спиральный тетраблок (правый); *B'* – “зеркальный” спиральный тетраблок (левый); *G* – плоский тетраблок.

Достижение устойчивости системы. Из общей теории гомологий известно ([34], с.44, 49), что для соединения 3-мерных подмногообразий в одно многообразие можно использовать лишь 4 способа: объединять подмногообразия (1) по 0-мерным симплексам, (2) по 1-мерным симплексам, (3) по 2-мерным симплексам и (4) связной суммой.

В нашем случае подмногообразие – это тетраблок, многообразие – это, например, геликоид Коксетера-Бьерджика. Тогда 0-мерный симплекс – это вершина тетраблока, 1-мерный симплекс – это ребро тетраблока, 2-мерный симплекс – это треугольная грань тетраблока, а связная сумма – это такой способ объединить 2 тетраблока, при котором они не имеют общих вершин, но пустое пространство между последней гранью первого тетраблока и первой гранью второго тетраблока таково, что может быть точно разбито на объединение трех тетраэдров по граням (у этих “промежуточных” тетраэдров нет своих вершин). Таким образом, соединять тетраблока, например, в геликоид Коксетера-Бьерджика, можно только (1) по вершинам, (2) по ребрам, (3) по граням и (4) связной суммой.

Учитывая это условие и тот факт, что в качестве **единственной и неделимой** единицы выступает тетраблок, можно вернуться к вопросу обеспечения устойчивости полученной нами системы, затронутому в разделе “**Устойчивость системы - требования**”. Очевидно, что удалить часть рассматриваемой нами дискретной

спиральной структуры, чтобы выполнить условия теоремы [29], можно, удалив лишь **целое количество** тетраблоков. Тетракоординированная цепь типа $C_{20}H_{40}$ может быть образована двумя способами:

- (1) либо из **составных** фрагментов (один основной, второй – “декорирующий”) по пять последовательных спиральных тетраблоков, объединенных вершинами (это вершины типа 4 или 5 на рис. 10-Б),
- (2) либо из **составных** фрагментов, состоящих из начального плоского тетраблока (рис. 10-Г), объединенного вершиной 7 (или 3) с вершинами типа 4 (или 5) с последовательностью четырех спиральных тетраблоков, и заключительным плоским тетраблоком.

Оказалось, что для того чтобы выполнить условия теоремы [29] и достигнуть топологической устойчивости получившейся системы из 3-х спиралей углеводородно-подобных цепей, следует использовать только способ (2), в котором достаточно удалить два крайних **составных** фрагмента по два плоских тетраблока в **каждой** спирали. Топологически устойчивая система содержит 3 углеводородно-подобных цепи уже типа $C_{16}H_{32}$ в спиралеобразных, переплетенных друг с другом конформациях, образующих своеобразные “жгуты”. Таким образом, именно из этих “жгутов” – объединений по 3 углеводородно-подобных цепи типа $C_{16}H_{32}$, оси которых расположены так, как указано на рис. 9, и строится устойчивый слой - искомая “стенка”.

Как уже упоминалось, реально синтезированной и существующей вне мембраны может быть, очевидно, цепь любой длины. Однако оказалось, что при реализации барьерной функции слоя – этой “прафазы” биомембраны, – симметричные преимущества (и наибольшую вероятность реализации) имеет насыщенная цепь, содержащая именно 16 атомов углерода. Согласно экспериментальным данным, действительно, содержание насыщенных углеводородных цепей C_{16} в биомембранах, как правило, превышает содержание других насыщенных цепей (см., например, состав жирнокислотных цепей общих липидов 10 видов зообентоса [35]).

Дальнейшая эволюция и изменение требований к мембране (мембранной системе), - в частности, необходимость включения больших молекул, с возможностью функционирования последних, или переноса малых молекул сквозь мембрану, будут приводить к наличию в структуре мембраны углеводородных цепей и другого строения, с иными свойствами. Их строение при этом тоже должно обладать некоторыми симметричными преимуществами и быть “согласовано” по определенным характеристикам с насыщенной цепью C_{16} ; все эти вопросы более подробно будут рассмотрены в другой работе.

Симметрия цепей и данные компьютерного моделирования

Таким образом, можно конструировать углеводородно-подобные цепи различного строения, используя указанные выше способы (правила) соединения тетраблоков между собой. Существует возможность рассмотреть следующие типы цепей:

(а) насыщенные (тетракоординированные) цепи с четным и нечетным количеством атомов углерода;

(б) ненасыщенные цепи, - моноеновые с различными местоположениями двойной связи и полиеновые с количеством двойных связей от 2 до 6 и разными вариантами их расположения друг относительно друга.

В силу описанных выше причин, те цепи, строение которых можно воспроизвести из целого количества тетраблоков в рамках строго предписанных правил сборки, будут обладать наибольшей некристаллографической симметрией и вероятностью реализации. Именно такие цепи представляют наибольший интерес как возможные компоненты липидов биомембран. Это позволит установить связи между фундаментальной системой абстрактных математических конструкций и их структурными реализациями в виде конкретных углеводородных молекул цепного строения. Это, в свою очередь, даст возможность дополнительного анализа свойств цепей различного строения в бислоях и в невозмущенном состоянии, которые изучены с помощью компьютерного моделирования [7-9].

Сопоставление полученных данных с некристаллографической симметрией различных цепей позволит провести разделение цепей на 2 класса, - в соответствии с тем, отвечает или не отвечает их строение некристаллографическим симметричным требованиям.

Как нам представляется, соответствие строения цепей (входящих в состав молекул липидов, образующих основу биомембран) некристаллографическим симметричным требованиям является необходимым условием их наибольшей распространенности в природе. Это позволяет объяснить преимущественное наличие лишь некоторых (определенных) вариантов строения таких цепей и проливает свет на возможные причины единообразия таких типов цепей для подавляющего большинства известных организмов.

Далее, свойства тех цепей, строение которых отвечает некристаллографическим симметричным требованиям, можно будет считать **симметрично-обусловленными**, т.е. **оптимальными** по совокупности требований некристаллографической симметрии,

предъявляемых к мембранам подавляющего большинства природных объектов.

Понимание многих “мембранных” явлений становится более глубоким: не только на структурном уровне, но и на обобщенном симметричном (абстрактно-математическом) уровне. Можно также ожидать, что вследствие общности симметричных закономерностей в строении рассматриваемых цепей, определенной общностью будут также обладать и их функции в разных системах.

Выводы

1. Некристаллографические симметрии существующей математической конструкции – алмазоподобного 4-мерного 240-вершинного многогранника – позволяют получить в 3-мерном пространстве упорядоченную некристаллическую структуру. Такая тетракоординированная структура может рассматриваться в качестве некоторой “исходной” мембраны, т.е. “прафазы” биологической мембраны.

2. Для реализации данного подхода необходимо произвести разбиение вершин этого 240-вершинного многогранника на совокупности вершин, образующие углеводородно-подобные цепи, каждая из которых, в свою очередь, может быть разбита на пары математически определенных строительных единиц, – тетраблоков.

3. Наличие фундаментальной системы математических конструкций, определяющей реальные углеводородные цепи липидов биомембран в качестве своих структурных представлений, дает обоснование физической (химической, биологической) значимости этих цепей в структурной организации, свойствах и функционировании биомембран.

Работа выполнена при поддержке федерального бюджета (гос. зад. № 0221-2014-0033).

Литература

1. *Cook H.W., McMaster C.R.* // *New comprehensive biochemistry. Biochemistry of Lipids, Lipoproteins and Membranes.* Eds. D.E. Vance, J.E. Vance. 4th ed. Elsevier. 2002. V.36. P.181–204.
2. *Nelson D.L., Cox M.M., Lehninger Principles of Biochemistry,* Freeman W.H. and Co.; 5th edition. New York, 2008.
3. *Methods in Membrane Lipids (Methods in Molecular Biology 1232, Springer Protocols).* D.M. Owen, ed. Springer (Humana Press); New York, Heidelberg, Dordrecht, London. 2015. 327 p.

4. *Mouritsen O.G., Bagatolli L.A.* Life - As a Matter of Fat. Lipids in a Membrane Biophysics Perspective (The Frontiers Collection). Springer; Heidelberg, New York, Dordrecht, London. 2016. 298 p.
5. *Вайнштейн Б.К.* Современная кристаллография. Т.1. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии. М.: Наука, 1979; Т.2. Структура кристаллов. М.: Наука, 1979; Т.3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980; Т.4. Физические свойства кристаллов. М.: Наука, 1981.
6. *Samoilovich M.I., Talis A.L.* // Acta Cryst. 2014. V. A70. С. 186-198.
7. *Рабинович А.Л.* В кн.: Методы компьютерного моделирования для исследования полимеров и биополимеров. Отв. ред. В.А. Иванов, А.Л. Рабинович, А.Р. Хохлов. М.: Книжный дом "ЛИБРОКОМ", 2009, С.409-454.
8. *Журкин Д.В., Рабинович А.Л.* Свойства углеводородных цепей молекул фосфолипидов (метод Монте-Карло) // Ж. физ. химии. 2015. Т.89. №2. С. 268-275.
9. *Rabinovich A.L., Lyubartsev A.P., Zhurkin D.V.* Unperturbed Hydrocarbon Chains and Liquid Phase Bilayer Lipid Chains: Computer Simulation Study // Eur. Biophys. J. 2017. V.46. DOI 10.1007/s00249-017-1231-9.
10. *Чичибабин А.Е.* Основные начала органической химии. Т.1. М.: Госхимиздат, 1954. 795 с.
11. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. Т.1. Кристаллическая структура, морфология, дефекты. Пер. с англ. М.: Мир, 1976.
12. *Орлов Ю.Л.* Минералогия алмаза. М.: Наука, 1984. 170 с.
13. *Sadler G., Fang F., Kovacs J., Irwin K.* Periodic modification of the Boerdijk-Coxeter helix (tetrahelix) // arXiv:1302.1174v1 [math.MG], 2013.
14. *Nyman H., Carroll C.E., Hyde B.G.* Rectilinear rods of face-sharing tetrahedra and the structure of β -Mn // Zeitschrift für Kristallographie. 1991. V.196. P.39-46.
15. *Mosseri R., DiVincenzo D.P., Sadoc J.F., Brodsky M.H.* Polytope model and the electronic and structural properties of amorphous semiconductors // Phys. Rev. 1985. B.32. №6. P.3974-4000.
16. *Ishii Y.* Propagating local positional order in tetrahedrally bonded system // Acta Cryst. A. 1988. V.44. P. 987-998.
17. *Sadoc J.F., Mosseri R.* Order and disorder in amorphous, tetrahedrally coordinated semiconductors. A curved-space description // Philosophical Magazine. 1982. Part B. V.45. No.5. P.467-483.

18. *Sadoc J., Mosseri R.* A new approach of amorphous semiconductors structure using curved spaces // Journal de Physique Colloques. 1981. V.42. P.C4-189 - C4-192.
19. *Талис А.Л.* Обобщенная кристаллография алмазоподобных структур. II. Алмазная упаковка в пространстве 3-мерной сферы, подконфигурации конечных проективных плоскостей и порождающие кластеры алмазоподобных структур // Кристаллография. 2002. Т.47. №5. С.775-784.
20. *Талис А.Л.* Симметрия тетракоординированных и тетраэдрических структур в рамках алгебраической геометрии // В кн.: А.В. Шубников, В.А. Копчик. Симметрия в науке и искусстве. Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований. 2004. С.419-488.
21. *Coxeter H.S.M.* Regular polytopes. New York: Dauer, 1973. 321 p.
22. *Kulkarni R.S.* Curvature structures and conformal transformations // J. Diff. Geom. 1969. V.4. P.425-451.
23. *Sadoc F.J.* Helices and helix packings derived from the $\{3,3,5\}$ polytope // Eur. Phys. J. 2001. E5. P.575-582.
24. *Lord E.A., Ranganathan S.* Sphere packing, helices and the polytope $\{3,3,5\}$ // Eur. Phys. J. D. 2001. V.15. P.335-343.
25. <https://www.mccme.ru/~akopyan/papers/villarceau.pdf>
26. *Boerdijk A.H.* Some remarks concerning close-packing of equal spheres // Philips Res. Rep. 1952. V.7. P.303-313.
27. *Lord E.A.* Helical Structures: The Geometry of Protein Helices and Nanotubes // Structural Chemistry. 2002. V. 13. Nos. ¾. P.305-314.
28. *Шубников А.В., Копчик В.А.* Симметрия в науке и искусстве. Москва-Ижевск: Инст. компьютерных исследований. 2004. С.276-321.
29. *Тужилин А.А., Фоменко А.Т.* Элементы геометрии и топологии минимальных поверхностей. М.: Наука, 2014. 256 с.
30. *Samoylovich M.I., Talis A.L.* Symmetrical-geometry constructions defining helicoidal biostructures. The case of alpha-helix // ArXiv: 2016. 1606.01237.
31. *Robinson G. de B.* On the orthogonal groups in four dimensions // Proc. Camb. Phil. Soc. 1931. V. 27. P.37-48.
32. *Babiker H., Janeczko S.* Combinatorial representation of tetrahedral chains // Communications in Information and Systems. 2015. V.15. No.3. P.331-359.
33. *Elkies N.* The Klein Quartic in Number Theory. In: The Eightfold Way. 1998. V.35. P.51-100.

34. Дубровин Б.А., Новиков С.П., Фоменко А.Т. Современная геометрия: Методы и приложения. Т.3. Теория гомологий. М.: Эдиториал УРСС, Добросвет, 2001. 288 с.
35. *Makhutova O.N., Sushchik N.N., Gladyshev M.I., Ageev A.V., Pryanichnikova E.G., Kalachova G.S.* Is the Fatty Acid Composition of Freshwater Zoobenthic Invertebrates Controlled by Phylogenetic or Trophic Factors? // *Lipids*. 2011. V.46. P.709–721.

ЗЕЛЕНАЯ ХИМИЯ ПОЛИУРЕТАНОВ: МЕХАНИЗМ, КАТАЛИЗ, ПРОБЛЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

Тигер Р.П.¹, Левина М.А.¹, Забалов М.В.¹, Мирославский Д.Г.²

¹*Институт химической физики РАН, Москва,*

E-mail: tiger@chph.ras.ru

²*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*

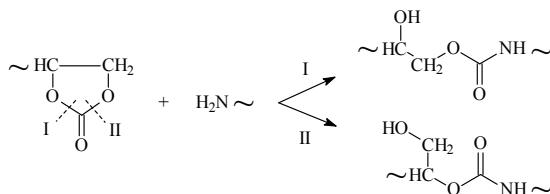
Полиуретаны занимают весьма внушительный сегмент мирового рынка полимерных материалов, и их производство в настоящее время уже превысило 18 млн. т. в год. При этом сами полиуретаны и все компоненты, необходимые для их синтеза – алифатические и ароматические изоцианаты, полиизоцианаты, простые и сложные гидроксилсодержащие полиэфиры (как линейные, так и разветвленные) до сих пор получают из нефтяного сырья.

Между тем, классическая технология производства полиуретанов, разработанная более 70 лет назад и основанная на реакции NCO групп ди- или полиизоцианатов с OH группами ди- или полиолов, в экологическом отношении далеко не безупречна. Это связано в первую очередь с высокой токсичностью самих изоцианатов, которые получают путем реакций первичных аминов с фосгеном – исключительно опасным отравляющим веществом. Поэтому в странах-производителях полиуретанов активно ведутся работы по поиску альтернативных путей синтеза как изоцианатов без использования фосгена, так и самих полиуретанов без применения изоцианатов и с использованием ненефтяного сырья. Постепенно из этих исследований возникло новое научное направление – зеленая химия полиуретанов. Ряд обзорных статей последних лет [1-6] свидетельствует об актуальности работ по созданию неизоцианатных уретанов и перспективности развития этого направления полимерной химии.

Ниже кратко рассмотрены некоторые актуальные проблемы зеленой химии полиуретанов, в основе которой лежат реакции без участия изоцианатов и с применением возобновляемого растительного сырья.

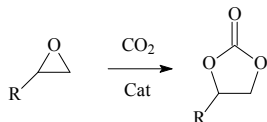
РЕАКЦИИ ЦИКЛОКАРБОНАТОВ С АМИНАМИ КАК ПУТЬ К НЕИЗОЦИАНАТНЫМ ПОЛИУРЕТАНАМ

Среди немногочисленных реакций, которые могут быть положены в основу создания неизоцианатных полиуретанов, весьма перспективной является реакция первичных аминов с циклокарбонатами:



Полиуретаны, образующиеся в этой реакции, содержат гидроксильные группы (вторичные I или первичные II), что способствует их гидролитической устойчивости за счет образования внутри- и межмолекулярных водородных связей и открывает пути для соответствующей модификации этих полимеров [7]. Кинетические закономерности и механизм присоединения аминов к циклокарбонатам стали интенсивно изучаться лишь в последние годы в связи с перспективами использования этой реакции в химии полиуретанов [8-13]. В результате этих работ стало ясно, что аминолитиз циклокарбонатов протекает по двум параллельным каналам с участием одной и двух молекул амина, причем вторая молекула выступает в качестве катализатора, участвуя в стадии переноса протона к карбонильной группе циклокарбоната. Реакция с участием двух молекул амина существенно быстрее и ее энергия активации много ниже, чем реакции с одной молекулой амина. Так, в диоксане при взаимодействии этиленкарбоната с *n*-бутиламином энергия активации реакции с участием одной молекулой амина составляет 14.0 ккал/моль, двух – 3.7 ккал/моль, в *n*-бутаноле – 7.0 и 2.5 ккал/моль. Присоединение амина к циклокарбонату ускоряется в присутствии спиртов, карбоновых кислот, других соединений, способствующих переносу протона и выступающих в роли бифункциональных катализаторов процесса уретанообразования.

Олигомеры с циклокарбонатными группами обычно получают из эпоксидсодержащих предшественников. При этом наиболее перспективной считается каталитическая фиксация CO_2 эпоксидами:

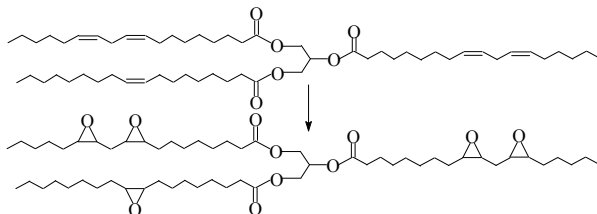


Эта реакция также относится к зеленой химии и может быть использована для решения проблемы утилизации CO_2 , возникшей в мире в последние годы в связи с явлением глобального потепления атмосферы. Самый экономически эффективный способ утилизации CO_2 это его использование в качестве источника углерода для получения

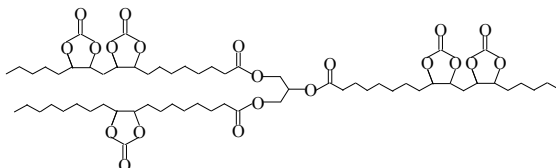
разнообразных органических соединений, мономеров, растворителей, топлив и т. п. Основная трудность использования CO_2 – его инертность в большинстве реакций, что требует применения активных реагентов или больших энергетических затрат. Поэтому лишь единичные процессы доведены до промышленного применения, и даже их нельзя считать в полной мере эффективными. Постоянно ведется поиск новых реакций фиксации диоксида углерода. Одной из таких реакций является присоединение CO_2 к эпоксидам с образованием циклокарбонатов. Эта реакция хороша тем, что в ней не образуются побочных продуктов. Несмотря на кажущуюся простоту фиксация CO_2 эпоксидами – сложный процесс, катализируемый четвертичными аммониевыми и фосфониевыми солями, кислотами и основаниями Льюиса, комплексами переходных металлов, ионными жидкостями и др. [14, 15].

ЦИКЛОКАРБОНАТСОДЕРЖАЩИЕ ТРИГЛИЦЕРИДЫ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ – ВОЗОБНОВЛЯЕМОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ НОВЫХ УРЕТАНОВ

Наряду с реакцией CO_2 с эпоксидами и последующим взаимодействием образующихся циклокарбонатов с аминами зеленая химия полиуретанов, предполагает также использование возобновляемого природного сырья, в частности, триглицеридов различных ненасыщенных кислот – компонентов растительных масел. Последние путем окисления легко переводятся в эпоксидированные аналоги, а затем по реакции с CO_2 – в соответствующие олигомеры с циклокарбонатными функциональными группами в цепи. Стратегия и условия синтеза таких олигомеров из растительного сырья описаны в литературе [16-18]. Содержание ненасыщенных и насыщенных кислот в большинстве растительных масел (соевом, подсолнечном, пальмовом, льняном, оливковом, рапсовом и др.) также известно [19, 20]. Однако для регулируемого синтеза полиуретанов из растительных масел принципиальное значение имеет не столько число и содержание в исходных триглицеридах ненасыщенных связей, сколько состав триглицеридов после окисления и карбонизации и их функциональность по эпоксидным и циклокарбонатным группам. От этого напрямую зависит молекулярная структура и свойства конечного сшитого за счет реакции с амином продукта. Как правило, таких данных для триглицеридов конкретных растительных масел в литературе почти нет. Так, например, принято считать [5], что триглицериды соевого масла и их эпоксипроизводные, образованные путем окисления двойных связей природного продукта, имеют следующее строение:



При этом в результате 100%-ной карбонизации под действием CO_2 (как правило, достичь этого удается не всегда) эпоксидные группы превращаются в циклокарбонатные:



Такое представление о строении триглицеридов соевого масла основано на том, что основными компонентами исходного сырья являются линолевая (L) и олеиновая (O) кислоты, причем первой, бифункциональной по двойным связям, примерно вдвое больше (~50%), чем второй (~23%), монофункциональной. Приведенные выше формулы триглицеридов весьма условны, и встречаются триглицериды с четырьмя циклокарбонатными группами на макромолекулу при почти полном отсутствии остаточных эпоксидных групп. Не говоря уже о том, что при окислении соевого масла предполагается стопроцентное превращение $\text{C}=\text{C}$ связей в эпоксидные группы, что далеко не факт, в таком рассмотрении не учитывается возможность образования иных глицеридов – производных линоленовой (Ln) кислоты (трехфункциональной по двойным связям, в соевом масле ее ~8-10%) или насыщенных кислот (бесфункциональных) – стеариновой (S), пальмитиновой (P), которых в масле 4-5% и 10-12%, соответственно, и др.

Ниже в качестве примера приведены данные по карбонизации триглицерида эпоксицирированного соевого масла производства компании Nairma Chemicals (GZ) Ltd. (Китай) и сведения о составе циклокарбонатсодержащих олигомеров, из последней статьи авторов настоящего доклада [21]. Как видно из рис. 1, в результате постепенного присоединения CO_2 к исходному триглицериду в ИК-спектре последнего исчезают полосы поглощения, ответственные за $\text{C}-\text{O}$ валентные колебания эпоксидных групп ($845+824 \text{ см}^{-1}$), и появляется

полоса 1805 см^{-1} , характерная для колебаний карбонильной группы циклокарбоната.

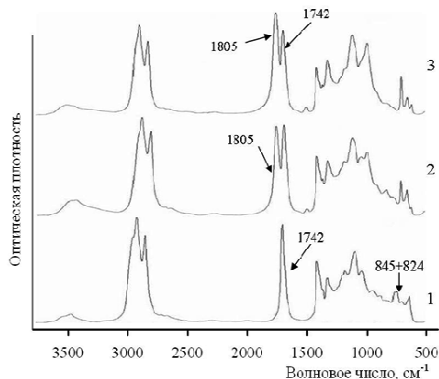


Рис. 1. ИК-Фурье спектры эпоксиризованного триглицерида (1) и продукта его 50% (2) и 95% карбонизации (3).

Из масс-спектра исходного эпоксидсодержащего триглицерида (рис. 2) видно, что он содержит самые различные комбинации из производных ненасыщенных (L, O, Ln) и насыщенных (S, P) карбоновых кислот.

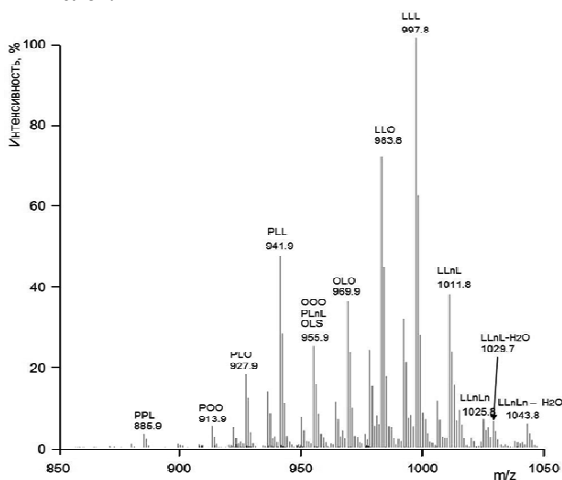
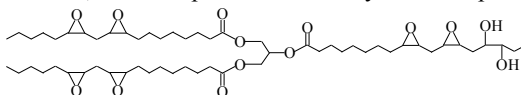


Рис. 2 Масс-спектр исходного эпоксиризованного соевого масла. Над пиками указаны основные составы триглицеридов, обнаруженные в олигомере.

Из данных масс-спектрометрии также следует, что образующийся в результате карбонизации олигомер представляет собой смесь из более, чем 20 компонентов, максимальная функциональность которых по циклокарбонатным группам (указана ниже в скобках) варьируется от 0 до 6:

PPL (2), PSS (0), POO (2), PLS (2), SSS (0), PLO (3), PLL (4), PLnO (4), OOO (3), PLnL (5), OLS (3), SLnS (3), OLO (4), LLS (4), OLnS (4), LLO (5), OLnO (5), LLL (6), LLnO (6), LLnL (5), LnLnO (5).

При этом конечный олигомерный продукт содержит вообще бесфункциональные компоненты, такие как PSS или SSS, и разнообразные циклокарбонатсодержащие триглицериды, функциональность которых весьма высока (вплоть до 5, 6). В конечных олигомерах имеются также L- и Ln- содержащие триглицериды, со свободными гидроксильными группами, условно обозначенными, как LLnL-OH, LnLnO-OH и LLnLn-OH. Они образуются при окислении соевого масла в результате побочной реакции с водой, приводящей к образованию двух гидроксильных групп в молекуле триглицерида и потере функциональности по эпоксидным группам. Условную структуру эпоксидсодержащего триглицерида с OH – группами в цепи, например LLnL-OH, можно представить следующим образом:



На рис. 3 приведен пример превращения эпоксидсодержащего триглицерида состава LLO и OLnO (максимальная функциональность по эпоксидным группам равна 5) с $[M+23]^+ = 983.8$ ($M=960.8$) в соответствующие циклокарбонатсодержащие триглицериды в результате карбонизации под действием CO_2 .

Видно, что в масс-спектре конечного продукта карбонизации одновременно содержатся пики ионизированных молекул с одной ($[M+23]^+ = 1027.7$), двумя (1071.9), тремя (1115.8), четырьмя (1159.9) и пятью (1203.8) циклокарбонатными группами. Это является результатом взаимодействия различного числа молекул CO_2 с эпоксидными группами исходного триглицерида, который хоть и в минимальном количестве, но также присутствует (пик 983.8).

Для синтеза полиуретанов из растительного сырья важным является не столько максимальная, сколько средняя функциональность олигомеров по циклокарбонатным группам, поскольку именно она определяет конечную структуру полиуретанового материала.

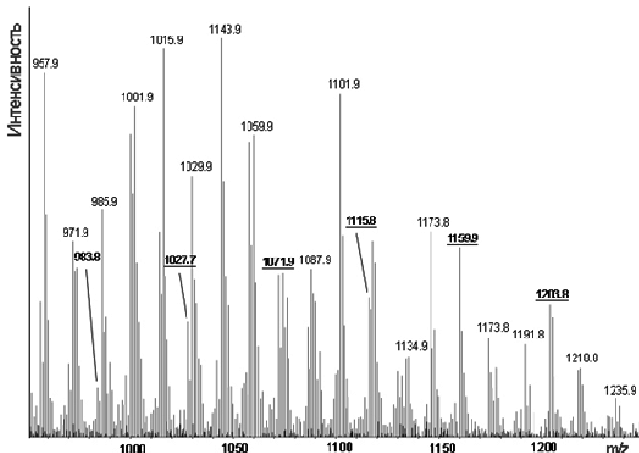


Рис. 3. Фрагмент масс-спектра продукта 95%-ной карбонизации эпоксидсодержащего олигомера состава LLO и OLnO с $[M+23]^+=983.8$. Подчеркнутые массы пиков соответствуют структурам с одной (1027.7), двумя (1071.9) тремя (1115.8), четырьмя (1159.9) и пятью (1203.8) циклокарбонатными группами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Зеленая химия полиуретанов – новое перспективное направление полимерной химии и многие проблемы этой области еще ждут своего решения. И хотя механизм образования неизоцианатных уретанов из циклокарбонатов и аминов в главных чертах установлен путем изучения модельных реакций, пока не ясно в какой мере он реализуется при проведении реакций на олигомерных и полимерных объектах. Необходимо разработать эффективные катализаторы новых процессов уретанообразования, также как и фиксации CO_2 эпоксидами, чтобы можно было получать циклокарбонаты и соответствующие олигомеры дешево и при низких давлениях. Важной проблемой применимости растительного сырья для зеленой химии полиуретанов наряду с его функциональностью является проблема реакционной способности циклокарбонатных групп в составе олигомеров различного происхождения. Эта и другие затронутые в докладе проблемы новой области химии и технологии полиуретанов еще ждут своего решения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cornille A., Auvergne R., Figovsky O., Boutevin B., Caillol // *Eur. Polymer Journal*. 2017. V. 87. P. 535 – 552.
2. Nohra B, Candy L., Blanco J.-F., Guerin C., Raoul Y., Moolaugui Z. // *Macromolecules*. 2013. V. 46. P. 3771 – 3792.
3. Blattman H., Fleischer M., Barh M., Mulhaupt R. // *Macromol. Rapid Commun*. 2014. V. 35. P. 1238 – 1254.
4. Михеев В.В. Неизоцианатные полиуретаны. Казань: Изд-во КНИТУ. 2011. 292 с.
5. Figovsky O., Shapovalov L., Leykin A, Birukova O., Potashnikova R. // *Int. Letters of Chem. Phys. and Astronomy*. 2013, V. 3. P. 52 - 66.
6. Jing Guan, Yihu Song, Yu Lin, Xianze Yin, Min Zuo, Yuhuo Zhao, Xiaole Tao, Qiang Zheng // *Ind. Eng. Chem. Res*. 2011. V. 50. P. 6517-6527.
7. Tomita H., Sanda F., Endo T. // *J. Polymer Sci*. 2001. V. 39-B. P. 851.
8. R.M. Garipov, V.A. Sysoev, V.V. Mikheev, A.I. Zagidullin, R.Ya. Deberdeev, V. I. Irzhak, and A. A. Berlin // *Doklady Phys. Chem*. 2003, V. 393, P. 289.
9. Lambert R.H., Henderson T.J. // *Polymer*. 2013. V. 54. P. 5568-5573.
10. Zabalov M.V., Tiger R.P., Berlin A.A. // *Doklady Chemistry*, 2011, V. 441, Part 2, P. 355-360.
11. Zabalov M.V., Tiger R.P., Berlin A.A. // *Russian Chem. Bull., Int. Ed.*, 2012. V. 61. P. 518-526.
12. Levina M.A., Krashennnikov V.G., Zabalov M.V., Tiger R.P. // *Polymer Sci. Ser.B*. 2014. V. 56. P. 139-147.
13. Zabalov M.V., Levina M.A., Krashennnikov V.G., Tiger R.P. // *Russian Chem. Bull., Int. Ed.*, 2012. V. 63. P. 1740-1752.
14. Sun J. et. al. *Ionic Liquids in Green Carbonate Synthesis*. In *Ionic Liquids – Classes and Properties*. Edited by S.T.Handy. Intech. 2011.
15. Miao Cheng-Xia, Wang Jin-Quan, He Liang-Nian // *The Open Org. Chem. Journal*. 2008. V. 2. P. 68-82.
16. Bahr M., Mulhaupt R. // *Green Chem*. 2012. V. 14. P. 483-489.
17. Javni I, Hong Doo Pyo, Petrovic Z.S. // *J. Appl. Polym. Sci.* // 2013. V. 128, P. 566-571.
18. Miloslavsky D., Gotlib E., Figovsky O., Pashin D. // *Int. Letters of Chem. Phys. and Astronomy*. 2014, V. 8. P. 20-29.
19. Gunstone F. *The Chemistry of Oils and Fats: Sources, Composition, Properties and Uses*, Blackwell Publ. Ltd., Oxford, UK, 2004/
20. Korak N., *Vegatable Oil-based Polymers: Properties, Processing and Applications*, Woodhead Publ. Ltd., Philadelphia, PA, USA, 2012.

21. Levina M.A., Miloslavski D.G., Pridatchenko M.L., Gorshkov A.V., Shashkova V.T., Gotlib E.M., Tiger R.P. // Polymer Sci. Ser. B. V. 57. P. 584 – 592.

ТЕРМОДИНАМИКА СМЕШЕНИЯ ДИАНОВЫХ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ С ОТВЕРДИТЕЛЯМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Чалых А.Е.

Институт физической химии и электрохимии

им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

E-mail: chalykh@mail.ru

Предложен и апробирован метод оптической интерферометрии для изучения процессов взаимодиффузии в реакционно-способных системах эпоксидные олигомеры – отвердители. Измерены коэффициенты взаимодиффузии, парциальные коэффициенты самодиффузии компонентов в системах эпоксидные олигомеры – алифатические и ароматические амины, кетимины, олигоамиды, рассчитаны энергии активации диффузии. Определены химические потенциалы компонентов на стадии их диффузионного смешения. Рассчитаны интегралы кластерообразования. Показано, что молекулы отвердителей в области стехиометрического соотношения компонентов образуют кластеры, размеры которых изменяются с изменением состава и температуры.

Цель настоящей работы – термодинамический анализ надмолекулярной организации эпоксидных олигомеров и их растворов с отвердителями.

Термодинамический анализ структурной организации растворов полимеров и, в частности, растворов эпоксидных олигомеров, основан на предложенной Циммом и Ландбергом концепции [1] интеграла

кластерообразования $\left(\frac{G_{11}}{V_1}\right)$, с помощью которого количественно

оценивается склонность молекул одного из компонентов к ассоциации – образованию кластеров:

$$\frac{G_{11}}{V_1} = -(1 - \varphi_1) \left[\frac{\partial(a_1/\varphi_1)}{\partial a_1} \right]^{-1}, \quad (1)$$

здесь a_1 – активность компонента «1», φ_1 – его концентрация в объемных долях и V_1 – мольный объем. Традиционно уравнение (1) используется при анализе изотерм сорбции [2]. В этом случае принимают φ_1 – сорбционная емкость полимера, $a_1 \cong p_1/p_s$, где p_1/p_s – относительное давление паров сорбата.

В нашем случае, когда речь идет о малолетучих компонентах, мы воспользовались зависимостью, связывающую активность компонента с его химическим потенциалом

$$\Delta\mu_1 = RT \ln a_1 \quad (2)$$

Тогда, воспользовавшись выражение для $\Delta\mu_1$, следующим из классической теории Флори-Хаггинса [3]

$$\Delta\mu_1 = \ln \phi_1 + \left(1 - 1/x_2\right) \phi_2 + \chi \phi_2^2 \quad (3)$$

после преобразований получаем окончательное расчетное выражение

$$c_1 G_{11} = \frac{RT}{M_1} + \frac{1}{1 - 2\chi\phi_1 + \frac{\phi_1 V_1}{\phi_2 V_2}} - 1, \quad (4)$$

где M_1 – молекулярная масса компонента «1», V_2 – мольный объем компонента «2», χ – парный параметр взаимодействия компонентов

или параметр Флори-Хаггинса, $\frac{\phi_1 G_{11}}{v_1} = c_1 G_{11}$. Из (4) следует, что интенсивность кластерообразования в растворах определяется тем, насколько отношение G_{11}/V_1 превышает значение «-1» [1].

Эффективное число молекул в ассоциате – кластере N_c можно оценить, используя выражение [1]

$$N_c = \frac{\phi_1 G_{11}}{v_1} + 1 \quad (5)$$

Таким образом, проблема оценки возможности образования ассоциатов в растворах и расплавах олигомеров связана с определением параметра Флори-Хаггинса. Заметим, что расчеты интеграла кластерообразования можно провести и в рамках иных теорий растворов полимеров [4, 5].

Среди разработанных в настоящее время методов определения химических потенциалов компонентов – статической сорбции, обращенной газовой хроматографии, калориметрии, светорассеяния, применительно к системам эпоксидные олигомеры – отвердители, в которых уже на стадии смешения компонентов протекают реакции образования пространственно сшитых структур, малоэффективны. Вероятно, с этим связано отсутствие экспериментальных данных о термодинамических параметрах смешения олигомеров и отвердителей.

Выполненные нами детальные исследования кинетики процесса смешения олигомеров и отвердителей на разных стадиях структурообразования показали, что методы исследования взаимодиффузии, в частности, метод оптической интерферометрии, позволяют решить проблему определения термодинамических параметров смешения эпоксидных олигомеров и их отвердителей.

Во-первых, напомним, что из термодинамической теории диффузии следует зависимость между парциальным коэффициентом самодиффузии, например, отвердителя в растворах с эпоксидным олигомером $D_{1\varphi}^*$ и коэффициентом взаимодиффузии D_V в той же системе [6, 7]

$$D_V = D_{1\varphi}^* \frac{\varphi_1}{RT} \left(\frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial \varphi_1} \right) \quad (6)$$

или

$$D_{1\varphi} = D_{1\varphi}^* \frac{\varphi_1}{RT} (1 - \varphi_1) \left(\frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial \varphi_1} \right) \quad (7)$$

Здесь $D_{1\varphi}$ – относительный коэффициент диффузии, характеризующий трансляционную подвижность молекул растворителя в процессе взаимодиффузии.

Воспользовавшись уравнением (3) соотношение (6) можно представить в виде для парциального коэффициента самодиффузии отвердителя

$$D_V = D_{1\varphi}^* \left[1 - \left(1 - \frac{1}{x_1} \right) \varphi_1 - 2\chi \varphi_1 \varphi_2 \right] \quad (8)$$

и – для парциального коэффициента самодиффузии олигомера $D_{2\varphi}^*$

$$D_V = D_{2\varphi}^* [1 - (1 - x_2) \varphi_2 - 2\chi \varphi_1 \varphi_2] \quad (9)$$

Здесь x_1 - степени полимеризации компонентов. Уравнение (8) при $x \gg 1$ и $\varphi_1 \rightarrow 1$ можно переписать в окончательном виде

$$D_{1\varphi} = D_{1\varphi}^* (1 - 2\chi \varphi_1) \quad (10)$$

Таким образом, экстраполируя концентрационную зависимость относительного коэффициента диффузии к $\varphi_1 \rightarrow 1$ и используя

отношение этого коэффициентов к коэффициенту самодиффузии отвердителя

$$D_{11}/D_{11}^* = D_{1\phi}^*(1 - 2\chi_1) \quad (11)$$

можно оценить численное значение параметра Флори-Хаггинса.

Во-вторых, принципиальное значение для расчетов парного параметра взаимодействия в рамках рассматриваемого подхода имеет информация о коэффициентах самодиффузии индивидуальных компонентов растворов, в нашем случае, коэффициентах самодиффузии отвердителей и эпоксидных олигомеров. Показано [8, 9], что с этой целью можно использовать метод ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля. Полученные таким образом численные значения коэффициентов самодиффузии отвердителей и диановых эпоксидных олигомеров приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Коэффициенты самодиффузии ($- \lg D_1^* (см^2/сек)$)

отвердителей аминного типа.

Т°С	ПЭПА	ДАДФМ	МФДА	ДЭТА	ТЭТА	КИ-3	КИ-4
140	-	5.25	4.96	4.8	-	-	5.41
130	5.55	-	-	-	-	-	-
120	-	5.47	5.16	4.93	5.68	5.77	5.68
100	5.69	5.72	5.34	-	5.89	5.96	5.80
90	-	-	-	5.19	-	6.12	-
80	6.0	-	5.64	-	6.00	-	-
70	-	-	-	-	-	6.38	6.24
60	6.34	-	-	5.63	6.45	-	-
50	-	-	-	-	-	6.72	-
40	6.74	-	-	5.78	7.14	7.27	-
30	7.02	-	-	5.88	7.24	-	-

Таблица 2. Коэффициенты самодиффузии ($-\lg D_1^*$) ($\text{см}^2/\text{сек}$)

эпоксидных олигомеров.

Т°С	ДГЭБА	YD128	ЭД20	Э40	Э44	DER	Araldite 6610	Epikote 1009
200	5.30	5.26	5.26	5.95	6.78	7.04	8.10	8.25
180	5.42	5.30	5.30	6.03	6.95	7.14	8.15	8.30
160	5.70	5.47	5.47	6.10	7.10	7.30	8.30	8.40
140	5.82	5.70	5.70	6.25	7.56	7.95	8.58	8.80
120	6.15	5.97	5.97	6.63	8.15	8.45	9.00	9.30
100	6.40	6.50	6.50	7.20	8.75	9.00	9.50	10.15
80	6.78	7.05	7.08	7.85	9.16	-	-	-

Наибольшие сложности возникают при измерении коэффициентов взаимодиффузии, поскольку в этом случае измерения трансляционной подвижности проводятся в условиях, когда в зоне взаимодиффузии, самопроизвольно возникающей при контакте реакционноспособных компонентов, наблюдается химическое взаимодействие молекул диффузанта и диффузионной среды. Нами показано, что при решении этой задачи наиболее эффективным является метод оптической интерферометрии в классическом варианте проведения опытов [10-12].

Показано (рис. 1), что в начальный момент времени после приведение в контакт фаз олигомера и отвердителя на интерферограммах зон взаимодиффузии наблюдается формирование областей самопроизвольного смешения компонентов (область I), в пределах которых имеет место плавное изменение показателя преломления при переходе от олигомера к отвердителю. Аналогичные зоны возникают в неактивных системах эпоксидные олигомеры – эфиры фталевой и себациновой кислот, растворители, олигомеры нитрильных каучуков [13, 14]. Заметим, что сформировавшийся на этой стадии профиль распределения концентрации (показателя преломления) может быть использован для оценки термодинамической совместимости олигомера и отвердителя.

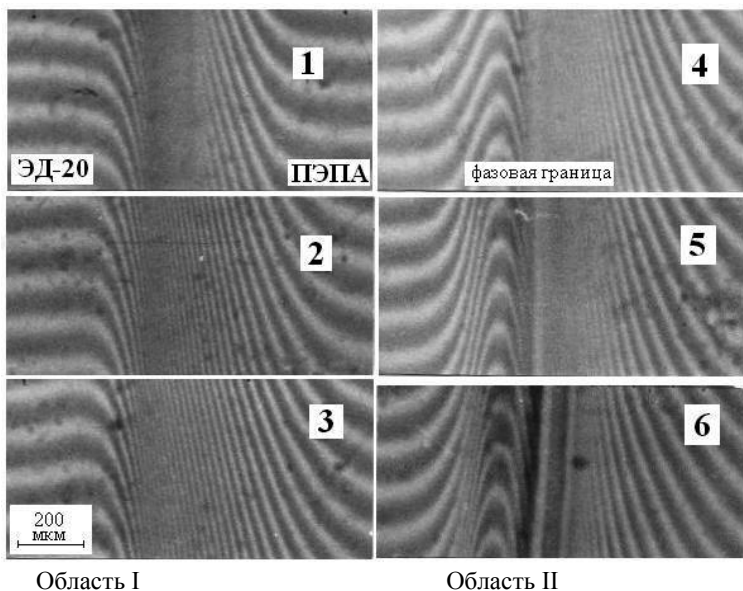


Рис. 1. Интерферограммы зон взаимодиффузии в системе ЭД-20 – ПЭПА при температуре 35°C при временах процесса 5 (1), 16 (2), 36 (3), 81 (4), 120 (5) и 225 (6) минут.

На втором этапе взаимодиффузии при длительных временах наблюдения в зоне смешения компонентов происходят, как правило, необратимые изменения, связанные с формированием фазовой границе раздела в средней области составов, появлением экстремумов на профилях распределения показателя преломления в области составов, соответствующих стехиометрическому составу композиции. Было отмечено, что показатель преломления в этой локальной области непрерывно изменяется во времени, превышает показатель преломления исходной эпоксидной смолы и, в конечном состоянии, стремится к показателю преломления отвержденного эпоксидного олигомера. Все эти изменения мы связываем с течением в процессе взаимодиффузии реакций взаимодействия компонентов.

Показано, что количественную информацию о временной протяженности областей I и II – диффузионного смешения компонентов и их химического взаимодействия, соответственно, можно получить, построив кинетически кривые движения изоконцентрационных

плоскостей в зоне взаимодиффузии в традиционных координатах $X - t^{1/2}$ (рис. 2). Видно, что в пределах области I имеет место линейная зависимость скорости движения изоконцентрационных плоскостей, что говорит о постоянстве трансляционных коэффициентов диффузии как в фазе отвердителя, так и в фазе олигомера.

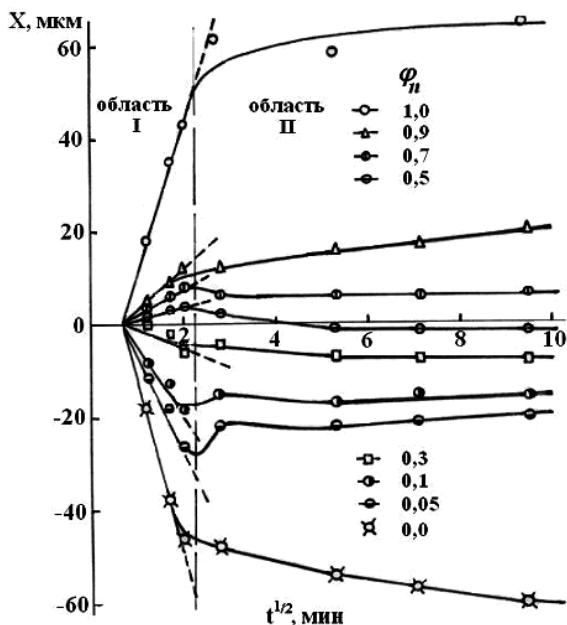


Рис. 2. Кинетика движения изоконцентрационных плоскостей системы ЭД-20 – ПЭПА. Температура 35°C. Концентрация отвердителя в объемных долях (ϕ) указана на поле рисунка. Верхняя часть рисунка соответствует фазе отвердителя, нижняя – фазе олигомера.

В области II самопроизвольно формируется фазовая граница раздела, по левую сторону от которой возникает экстремум на профиле распределения показателя преломления, а по правую – выделяются частицы дисперсной фазы, обогащенной молекулами отвердителя. Эти процессы сопровождаются снижением скорости движения изоконцентрационных плоскостей и общим торможением разрастания зоны взаимодиффузии. Мы предполагаем, что кинетические кривые движения плоскостей в крайних областях составов связаны с диффузионным движением продуктов реакции взаимодействия

компонентов и могут быть использованы для оценки их молекулярно-массовых характеристик [15].

Таким образом, можно утверждать, что концентрационные профили, сформировавшиеся в области I, характеризуют диффузионный процесс смешения компонентов в отсутствие химической реакции и могут быть использованы для расчетов коэффициентов взаимодиффузии и парциальных коэффициентов диффузии отвердителей.

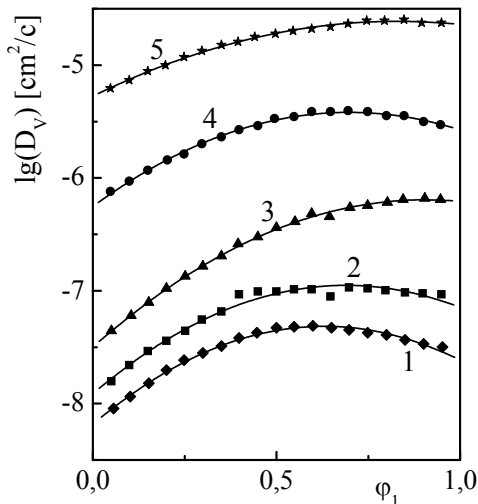


Рис. 3. Концентрационная зависимость коэффициента взаимодиффузии в системах ПЭПА – Araldite (1), DER 664 (2), Э44 (3), Э40 (4), ЭД20 (5).

На рис. 3 в качестве примера представлены концентрационные зависимости коэффициентов диффузии для нескольких систем олигомеры разных молекулярных масс – ПЭПА. Видно, что общая тенденция изменения коэффициентов диффузии с составом растворов аналогична ранее описанной в традиционных системах полимер – растворитель в температурно-концентрационной области, расположенной вдали от критической температуры.

На рис. 4 представлены концентрационные зависимости парциальных коэффициентов диффузии, самодиффузии, рассчитанные в рамках теории свободного объема, и коэффициенты взаимодиффузии. Там же приведены одиночные точки, соответствующие коэффициентам самодиффузии диаминодифенилметана (D_1^*) и Araldite GT6610 (D_2^*).

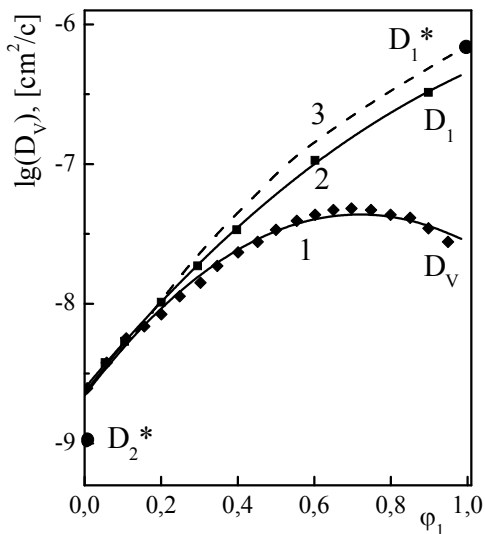


Рис. 4. Концентрационная зависимость коэффициента взаимодиффузии (1), парциального коэффициента диффузии отвердителя (2) и коэффициента самодиффузии отвердителя (3) в системе Araldite GT6610 – диаминодифенилметан, температура 293К. На поле рисунка обозначены экстраполированные значения коэффициентов диффузии.

Рассчитанные по отношению парциальных коэффициентов самодиффузии парные параметры взаимодействия отвердителей различной природы и эпоксидных олигомеров представлены в табл. 3. Можно видеть, что практически для всех исследованных систем и температур $0 < \chi < 0,5$. С увеличением молекулярной массы олигомеров параметр Флори-Хаггинса возрастает и достигает критического значения $\chi \approx 0,5$ при $M_{ЭО} = 10^4$. Таким образом в процессе отверждения ЭО можно ожидать аморфного расслоения либо системы в целом, либо микрофазного расслоения фрагментов пространственной сетки.

С повышением температуры (рис. 5) парный параметр взаимодействия уменьшается и при $T \rightarrow 200^\circ\text{C}$ $\chi \approx 0$. Алифатические ди- и полиамины характеризуются более высоким сродством с эпоксидными олигомерами, чем ароматические диамины и кетимины. Промежуточное положение занимают олигоамиды. В целом исследованные системы по характеру температурных зависимостей

парных параметров взаимодействия компонентов следует относить к системам в ВКТС.

Таблица 3. Параметры взаимодействия Флори-Хаггинса.

Амины	Олигомеры	χ , 120°C
МДФА	Araldite 6616	0.46
МДФА	DER 664	0.37
ДАДФМ	Araldite 6616	0.49
ДАДФМ	DER 664	0.38
ТЭТА	Araldite 6616	0.42
ТЭТА	DER 664	0.29
ПЭПА	Araldite 6616	0.44
ПЭПА	DER 664	0.15
ДЭТА	DER 664	0.05
ТЭТА	Э44	0.16
МФДА	Э44	0.14
ДАДФМ	Э44	0.32
ПЭПА	Э44	0.17
Кетимин 3	DER 664	0.32

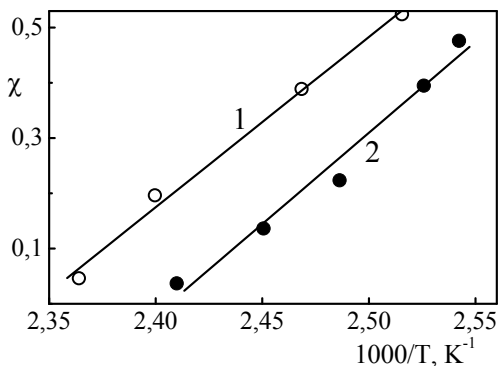


Рис. 5. Температурная зависимость параметра Флори-Хаггинса систем Araldite GT 6610 – МФДА (1) и ДАДФМ (2).

Типичные концентрационные зависимости интеграла кластерообразования в различных системах диановые эпоксидные олигомера – отвердители представлены на рис. 6 и 7. Можно видеть, что все они однотипны. В области разбавленных растворов отвердителей,

менее стехиометрического соотношения компонентов, интеграл кластерообразования меньше -1, т.е. можно говорить о статистическом характере распределения молекул отвердителей среди олигомерных цепей эпоксидных смол.

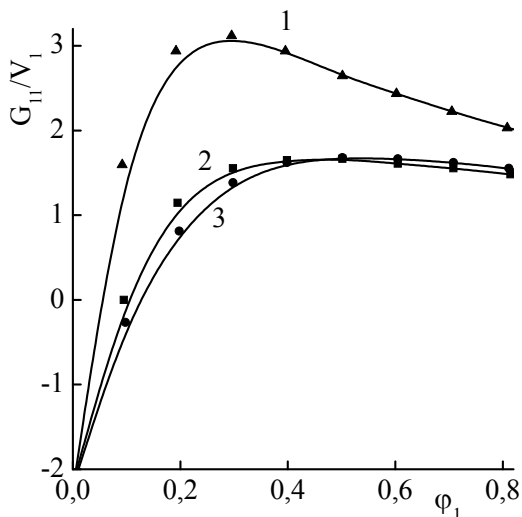


Рис. 6. Интеграл кластерообразования в системах ПЭПА – Araldite GT 6610 (1), DER 664 (2), Э44 (3) при температуре 100°C.

Однако по мере приближения состава раствора к стехиометрическому соотношению интеграл кластерообразования преодолевает критическое значение «-1», что свидетельствует об образовании молекулами отвердителей кластеров. Дальнейшее увеличение содержания отвердителей приводит к росту интеграла.

С повышением температуры в связи с увеличением термодинамического сродства между компонентами значение интеграла кластерообразования уменьшается. Очевидно, что по полученным температурно-концентрационным зависимостям интеграла можно оценить область температур, при которых кластерообразование молекул отвердителя в растворах с эпоксидными олигомерами термодинамически невыгодно.

Наибольшую склонность к кластерообразованию проявляют ароматические диамины, наименьшую – ДЭТА. С увеличением молекулярной массы олигомера склонность молекул отвердителей к ассоциации увеличивается.

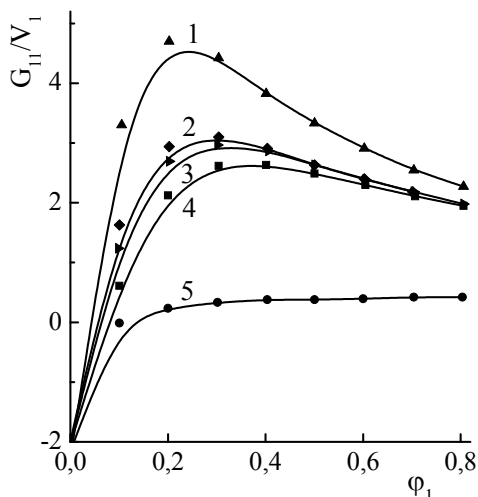


Рис. 7. Интеграл кластерообразования в системах Araldite GT 6610 – МФДА (1), ПЭПА (2), ТЭТА (3), ДЭТА (4), ДАДФМ (5).

Типичные концентрационные зависимости размеров кластеров представлены на рис. 8. Можно видеть, что в области разбавленных растворов отвердителей размеры кластеров $N_c \cong 1$, т.е. можно говорить об отсутствии ассоциатов. По мере приближению к стехиометрическому соотношению N_c возрастает и достигает значений 3-5. Изменение размеров кластеров с температурой, природой компонентов, молекулярной массой аналогично изменению интеграла кластерообразования.

Таким образом в соответствии с общей концепцией структурно-морфологической организацией эпоксидных композиций, развитой в работах Берлина А.А., Межиковского С.М., Розенберга Б.А., Хозина В.Г. можно утверждать, что полученные данные качественно подтверждают предложенную «ассоциативную» модель надмолекулярной организации композиций. Количественное же расхождение в значениях размеров единичных ассоциатов, числа молекул в ассоциатах требует дальнейших исследований их кинетической и термодинамической стабильности. ■

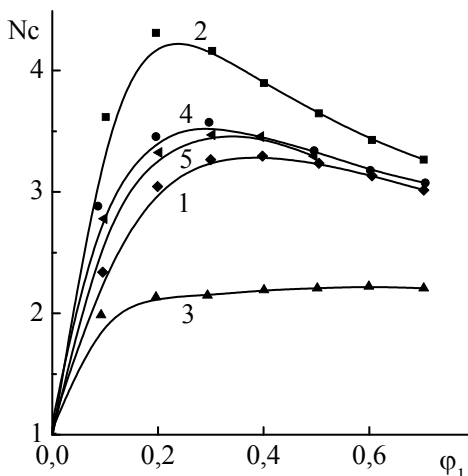


Рис. 8. Концентрационная зависимость числа молекул отвердителя в кластере в растворах Araldite GT 6610 – ДЭТА (1), ТЭТА (2), ПЭПА (3), МФДА (4), ДАДФМ (5) при температуре 120°C.

Литература

1. Zimm В.Н., Lundberg J.L. J.Phys.Chem. 1956. v. 60, N 1. P. 425.
2. Water in Polymers // S.P. Rowland. Editor. American Chemical Society, Washington. 1980. p. 555.
3. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов., Изд. Саратовского университета. 1995. 736 с.
4. Полимерные смеси, т.1. под ред. Д. Пола и С. Ньюмена Изд. Мир, М., 1981. 540 с.
5. Полимерные смеси. Т.1 под ред. Д.Р. Пола и К.Б. Бакнела Изд.Нот Санкт-Петербург, 2009. 618 с.
6. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. Химия, М. 1987. 312 с.
7. Бекман И.Н. Математика диффузии. Изд. «ОтоПринт» М., 2016. 400 с.
8. Шмалей О.Н. Диффузия в эпоксидных олигомерах: дис. ...канд. хим.наук. / ИФХ РАН. 1995.153 с.
9. Разумкина Н.А. Термодинамика и диффузия в системах эпоксидные олигомеры – отвердители: дис. ... канд.хим.наук. / ИФХ РАН. 1998. 108 с.
10. Чалых А.Е., Герасимов В.К, Миронов А.В., Купцов С.А., Кильдеева Н.Р. Высокомолек. соед. Сер. А. 2012. Т. 54, №4. С. 560.

11. Потеряев А.А., Чалых А.Е., Стоянов О.В. Вестник технологического университета, Казань. 2016. Т. 19, № 1. С. 29.
12. Чалых А.Е., Никулова У.В., Щербина А.А., Матвеев В.В. Высокомолек. соед. Сер. А. 2017. Т. 59, № 1. С. 89.
13. Ненахов С.А. Диффузия низкомолекулярных веществ в полигидроксиэфирах: дис. ...канд.хим.наук / ИФХ РАН. 1978. 232 с.
14. Рогинская Г.Ф., Чалых А.Е., Розенберг Б.А. Высокомолек. соед. Сер. А. 1984. Т. 26, №5. С. 1020.
15. Жаворонок Е.С., Сенчихин И.Н., Колесникова Е.Ф., Чалых А.Е., Киселев М.Р. Высокомолек. соед. Сер. Б. 2010. Т. 52, № 4. С. 706.

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С ОБРАТИМОЙ ДЕАКТИВАЦИЕЙ ЦЕПИ В КОНТРОЛИРУЕМОМ СИНТЕЗЕ ОЛИГОМЕРОВ

Черникова Е.В.

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

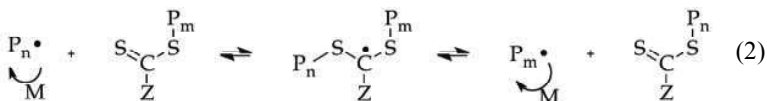
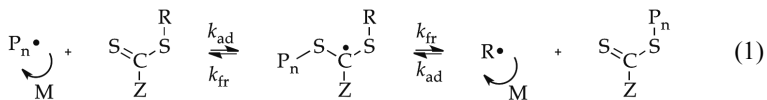
Управление физико-химическими и физико-механическими свойствами полимеров и олигомеров путем контроля процессов образования их молекулярной архитектуры и ММР, является одной из насущных задач современной науки о полимерах. В последние десятилетия активно развиваются полимеризационные подходы к синтезу функциональных олигомеров. Наиболее востребованными среди них являются различные варианты радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи.

В этом случае радикалы роста при взаимодействии со специальными добавками агента обратимого обрыва или передачи цепи на время переходят в неактивное (“спящее”) состояние, а затем благодаря обратимости данных реакций вновь “оживают” и участвуют в реакции роста до следующего акта его ограничения. В результате макромолекула растет ступенчато, чередуя периоды “сна” и “жизни”. Если “оживление” макромолекул происходит достаточно часто, то радикальная полимеризация приобретает черты “живой” анионной полимеризации, но сама “живой” не становится. Это связано с тем, что невозможно полностью подавить процессы необратимого обрыва макрорадикалов, и активный центр на макромолекуле не существует постоянно вплоть до исчерпания мономера, а лишь регенерируется на ней время от времени. Среди вариантов полимеризации с обратимой деактивацией цепи наиболее широко используются процессы обратимого ингибирования (инифертерная полимеризация, полимеризация под действием стабильных радикалов и спиновых ловушек), обратимого переноса атома (atom transfer radical polymerization, ATRP) и вырожденной передачи цепи (вырожденная передача цепи с участием алкилгалогенидов или соединений мышьяка, теллура и т.д., обратимая передача цепи (**ОПЦ**) по механизму присоединения–фрагментации– reversible addition – fragmentation chain transfer, RAFT). Каждый из этих методов имеет свои преимущества и ограничения, которые подробно проанализированы в литературе [1, 2].

Механизм полимеризации с обратной передачей цепи. К процессам ОПЦ-полимеризации относят процессы, протекающие в присутствии серосодержащих соединений с дитиокарбонильной ($-C(=S)-S-$) и тридиокарбонатной ($-S-C(=S)-S-$) группой, а также под действием разнообразных дитиокарбаматов и ксантатов [3]. В последнем случае часто используют термин MADIX (macromolecular design via the interchange of xanthates) [4].

С момента первой публикации в 1998 г. разработано и опробовано в контролируемой полимеризации мономеров в разных средах несколько сотен ОПЦ-агентов различной природы и функциональности. Параллельно проводились активные исследования механизма этого процесса, что позволило обнаружить ряд специфических особенностей ОПЦ-полимеризации, связанных с влиянием ОПЦ-агента на кинетику процесса. Интенсивные исследования последних лет позволили по-новому взглянуть на синтетические возможности ОПЦ-полимеризации для создания функциональных макромолекул разной архитектуры и расширить представления о механизме этого процесса.

Механизм ОПЦ-полимеризации наряду с обычными для радикальной полимеризации элементарными реакциями инициирования, роста и обрыва цепи включает специфические для ОПЦ-процесса обратимые реакции передачи цепи [6], которые в общем виде для ОПЦ-агента $Z-C(=S)-S-R$ можно представить следующим образом:



Группа Z в структуре ОПЦ-агента называется стабилизирующей, а R – уходящей. Их химическая природа определяет кинетику процесса, контроль ММР и архитектуры цепи. Наиболее часто используют ОПЦ-агенты, содержащие следующие варианты групп Z и R [6, 7]: Z = C₆H₅, Ar, Alk-S, Ar-S, Alk-O, R'₂N (R' – алкил, арил) и др.; R = C(CH₃)₂(CN), C(CH₃)₂(C₆H₅), CH(CH₃)(C₆H₅), C(CH₃)₂(COOR'), C(CH₃)₃, CH₂C₆H₅, CH(CH₃)(CN) и др.

Эффективным является ОПЦ-агент, который уже на начальных стадиях процесса (до 10% конверсии мономера) превращается в полимерный ОПЦ-агент $Z-C(=S)-S-P_n$ по реакции (1). Эту реакцию в

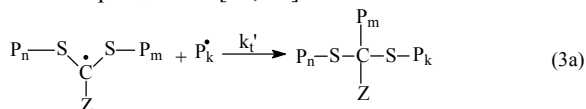
литературе часто пишут, как обратимую. В действительности радикал R^{\bullet} быстро расходуется на взаимодействие с мономером, концентрация которого на несколько порядков выше концентрации образовавшегося полимерного ОПЦ-агента. Таким образом, реакция распада интермедиата с образованием полимерного ОПЦ-агента практически необратима. Последний участвует в аналогичной последовательности обратимых реакций присоединения и фрагментации (реакция 2), образуя в качестве промежуточного продукта новый радикальный интермедиат. В этом случае “оживление” макрорадикалов происходит независимо от пути фрагментации интермедиата. Выделенный из реакционной смеси полимер содержит активную группу $Z-C(=S)-S-$, и после введения в новую порцию мономера (того же или другого) способен продолжать процесс, сохраняя все черты, присущие полимеризации с обратимой деактивацией цепи. Естественно, что часть макромолекул такую группу не содержит, поскольку имеет место реакция квадратичного обрыва макрорадикалов. Ее вероятность тем выше и количество “мертвых” цепей тем больше, чем больше соотношение [инициатор]/[ОПЦ-агент] и ниже эффективность ОПЦ-агента.

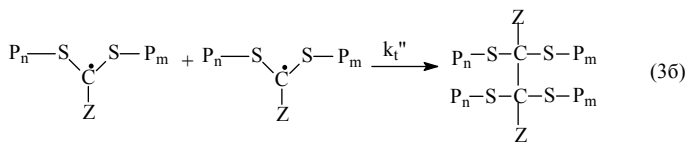
В большинстве случаев количественная оценка эффективности ОПЦ-агентов для разных мономеров в литературе отсутствует. Она проведена лишь для двух – трех десятков ОПЦ-агентов и наиболее часто используемых мономеров [8]. Однако важно отметить, что в отличие от низкомолекулярных полимерные (олигомерные) ОПЦ-агенты всегда являются эффективными для “своего” мономера, причем их активность в реакции ОПЦ на 1 – 2 порядка выше, чем у низкомолекулярных. Этот результат напрямую вытекает из того факта, что фрагментация интермедиата (реакция 2) всегда эффективна, т.к. в любом случае она приводит к высвобождению макрорадикала, способного к участию в реакции роста цепи. Кроме того, для полимерных ОПЦ-агентов характерно более высокое значение константы скорости взаимодействия с активными радикалами [10, 11]. Высокая эффективность полимерных ОПЦ-агентов имеет важное практическое применение: она позволяет наращивать макромолекулу до нужной длины путем повторного их использования в полимеризации “своего” или “чужого” мономера.

Особенности кинетики полимеризации. Для большинства полимеризационных систем при высоких концентрациях ОПЦ-агента и пониженных температурах наблюдается замедление ОПЦ-полимеризации по сравнению с классической радикальной полимеризацией в тех же условиях. Это особенно актуально при синтезе

олигомеров. Однако основные черты “живого” процесса (линейный рост молекулярной массы с конверсией и достаточно узкое ММР образующегося полимера) чаще всего сохраняются [5]. Причина влияния ОПЦ-агента на скорость процесса явилась предметом длительных дискуссий, поскольку исходная кинетическая схема не всегда позволяет понять причины торможения реакции. Согласно механизму ОПЦ-процесса, все реакции обратимой передачи цепи протекают через образование радикальных интермедиатов (реакции 1 и 2). Если для реализации псевдоживого механизма принципиальным вопросом является скорость образования и направление распада интермедиата (реакция 1), то стабильность интермедиатов, из общих соображений, должна определять кинетику ОПЦ-процесса. Для наблюдения радикальных интермедиатов в ходе полимеризации обычно применяют относительно высокие концентрации ОПЦ-агента и инициатора, т.е. условия близкие к используемым для синтеза олигомеров. К настоящему времени накоплены и систематизированы данные ЭПР о структуре и кинетике образования интермедиатов при полимеризации разных мономеров под действием дитиобензоатов ($Z = Ph$) и тритиокарбонатов ($Z = R-S$) [9, 11–14]. Сверхтонкая структура спектров ЭПР интермедиатов часто различается, что позволяет отдельно определять изменение их концентрации в ходе процесса и соотносить эти результаты с кинетическими данными полимеризации. Ярким примером, иллюстрирующим взаимосвязь кинетики образования интермедиатов и кинетики полимеризации, является система *n*-бутилакрилат – *трет*-бутилдитиобензоат [12]. В этом случае удалось доказать связь медленной фрагментации обоих интермедиатов с ингибированием полимеризации.

После установления стационарной концентрации интермедиатов и макрорадикалов, скорость ОПЦ-полимеризации часто понижается по сравнению со скоростью классической радикальной полимеризации при той же текущей концентрации инициатора. Этот эффект выражен тем сильнее, чем выше концентрация ОПЦ-агента и ниже температура [14]. Данное явление можно объяснить только появлением новых реакций, выводящих макрорадикалы из процесса, например, реакций обрыва, в которых участвуют радикальные интермедиаты. Многие исследователи считают, что схему следует дополнить реакциями обрыва с участием радикальных интермедиатов [15, 16]:





При этом, предполагая возможность перекрестного обрыва интермедиатов (реакция 3а), многие авторы пренебрегают реакцией квадратичного обрыва радикальных интермедиатов (реакция 3б). Однако этот вид обрыва может играть заметную кинетическую роль при высоких концентрациях ОПЦ-агента даже в тех системах, в которых образуются нестабильные радикальные интермедиаты (при полимеризации метакриловых мономеров). Реакции обрыва с участием интермедиатов играют важную кинетическую роль и в полимеризации относительно неактивных мономеров – винилацетата, N-винилпирролидона, приводя к образованию коротких олигомеров [17–19]. В этом случае активный радикал роста легко вступает в реакцию с ОПЦ-агентом с образованием стабильного радикального интермедиата, который гибнет по перекрестному или квадратичному механизму.

Итак, в большинстве случаев введение ОПЦ-агента приводит к общему замедлению полимеризации, которое предсказать априори пока не представляется возможным. Кинетический анализ только косвенно подтверждает возможность протекания реакций обрыва с участием интермедиатов. Напрямую в полимере надежно обнаружить продукты этих реакций сложно и обычно не удается, поэтому для доказательства их существования используются различные модельные эксперименты, в которых специально создаются условия для генерирования высокой концентрации интермедиатов (высокая концентрация ОПЦ-агента и инициатора и невысокая температура), когда реакции обрыва с участием интермедиатов должны протекать наиболее эффективно. Существенно, что эти условия близки к экспериментальным условиям синтеза функциональных олигомеров.

Удаление и модификация тиокарбонильной группы в макромолекулах. Тиокарбонильная группа в структуре достаточно длинной макромолекулы не должна оказывать заметного влияния на свойства полимера. Однако ситуация меняется при переходе к олигомерным продуктам. В этом случае наличие этой группы может приводить к появлению окраски и запаха и изменению свойств полимера, тогда ее присутствие нежелательно. С другой стороны, тиокарбонильный фрагмент является удобным объектом для модификации с целью дальнейшего использования олигомеров с реакционноспособной концевой группой для прививки к наночастицам,

синтеза блок- и привитых сополимеров и др. [7, 8, 20]. Основные методы, наиболее часто применяющиеся на практике, включают, во-первых, радикальные реакции, в ходе которых полимер взаимодействует с большим избытком радикального инициатора [20]. При этом азоинициаторы часто не обеспечивают полноту удаления тиокарбонильной группы (за исключением метакриловых мономеров), а пероксиды (перекись бензоила, перекись лууроила и др.), хотя и более эффективны, но в их присутствии часто протекают побочные реакции квадратичного обрыва макрорадикалов. Интересным решением стало совместное применение пероксидных и азо-инициаторов [21]. Первые отвечают за эффективное “снятие” тиокарбонильного фрагмента, а вторые – за захват высвободившегося макрорадикала. Однако этот подход вряд ли является полезным для дальнейшего использования полимера для макромолекулярного дизайна. Тем не менее, он может оказаться эффективным с точки зрения повышения термостойкости полимеров, синтезированных ОПЦ-полимеризацией [22, 23]. Также сюда можно отнести реакции с так называемыми Н-донорами ($(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$, N-этилпиперидингидрофосфит и др.) и Со-органическими соединениями [24, 25]. Вторая группа включает в себя реакции с различными нуклеофилами – аминами, основаниями, NaBH_4 и др., приводящими к образованию тиолов [20]. Этот метод широко применяется для последующей функционализации макромолекул. Применение того или другого нуклеофила определяется природой мономера и типом тиокарбонильной группы. Например, как показали наши эксперименты, для олигомерного ПММА с концевой дитиобензоатной группой более эффективным является боргидрид натрия, а с тритиокарбонатной группой – первичный амин. К третьей группе относятся реакции окисления, сопровождающиеся появлением концевой гидроксильной группы [26]. В этом случае раствор полимера нагревают 1) на воздухе, а затем обрабатывают трифенилфосфином или 2) с пероксидом водорода. К четвертой группе относятся реакции click-химии. В этом случае в структуру ОПЦ-агента вводятся соответствующие функциональные группы (чаще азидная и алкинильная) [27]. Этот метод активно используется для синтеза блок-сополимеров из мономеров, для которых нельзя подобрать одинаковую стабилизирующую Z-группу (например, винилацетат и стирол). Последняя группа реакций включает в себя прямую модификацию тиокарбонильной группы диенами (реакция Дильса-Альдера), diazometаном (реакция 1,3-циклоприсоединения), что используется для получения макромолекул разной архитектуры [8]. Очевидно, что когда тиокарбонильная группа является концевой, то средняя молекулярная

масса полимера после модификации практически не изменяется (за исключением случаев, когда возможна рекомбинация), а если она находится внутри цепи, то молекулярная масса уменьшится, а ММР может ушириться. Это обстоятельство необходимо учитывать при синтезе олигомеров и последующей модификации тиокарбонильной группы.

Синтез гомо- и соолигомеров. Общие закономерности синтеза функциональных гомоолигомеров аналогичны синтезу гомополимеров. Поэтому выбор ОПЦ-агента обычно обусловлен двумя факторами – его эффективностью для данного мономера и влиянием на кинетику полимеризации. Последнее наиболее ярко проявляется при образовании именно олигомеров, поскольку требуется использование высокой концентрации ОПЦ-агента. В большинстве случаев полимеризацию не следует проводить при низких температурах, чтобы избежать замедления процесса и низкого выхода продукта полимеризации. Так, для синтеза олигомеров на основе стирола и алкилакрилатов не следует использовать дитиобензоаты, для получения олигомеров на основе неактивных мономеров предпочтительнее выбирать ксантаты и дитиокарбаматы с плохой уходящей группой.

Сложнее ситуация в случае ОПЦ-сополимеризации, используемой для получения олигомерных продуктов. Относительная реакционная способность мономеров в ОПЦ-процессе может отличаться от известных литературных данных. Причинами этого могут быть, например, разная активность олигомерных радикалов в реакциях роста и передачи цепи, а также разная скорость фрагментации радикальных интермедиатов, содержащих заместители с разными концевыми мономерными звеньями. Последнее приводит к тому, что присутствие в системе ОПЦ-агента перераспределяет макрорадикалы в сторону преимущественного присутствия в активном состоянии тех, чье отщепление от радикального интермедиата более вероятно. При подобной “селекции” в активное состояние чаще переходит макрорадикал с определенным типом концевого звена, и состав сополимера может изменяться по сравнению с классическим процессом.

Другим фактором, который необходимо учитывать при синтезе амфифильных олигомеров ОПЦ-сополимеризацией, является влияние природы растворителя (его полярности) и заместителя в ОПЦ-агенте на относительные активности мономеров. В отличие от классической радикальной полимеризации, в которой изменение кажущейся активности гидрофильного и гидрофобного сомономеров за счет варьирования растворителя (boot-strap effect) все равно приводит к образованию композиционно-неоднородных сополимеров, в ОПЦ-

процессе “оживление” цепей позволяет устранить конверсионную композиционную неоднородность. Аналогичного эффекта – существенного изменения относительных активностей мономеров в сополимеризации можно добиться, варьируя полярность заместителя в полимерном ОПЦ-агенте. Результатом является образование соолигомеров с разной последовательностью звеньев в цепи при одинаковом среднем составе [28].

Кроме того, учитывая, что при ОПЦ-сополимеризации разноактивных мономеров не в азеотропных условиях образуются продукты с градиентной микроструктурой, необходимо принять во внимание структуру ОПЦ-агента. В случае монофункциональных ОПЦ-агентов состав макромолекулы будет изменяться от “головой” к “хвосту”, а в случае бифункциональных – от концов макромолекулы к ее центру.

Наконец, необходимо принимать во внимание, что зачастую в ОПЦ-процессе с использованием бифункциональных ОПЦ-агентов в широком интервале конверсий сосуществуют три типа обратимых передатчиков цепи. Например, в случае тритиокарбонатов: $R-S-C(=S)-S-R$, $P_n-S-C(=S)-S-R$ и $P_n-S-C(=S)-S-P_m$. Это приводит к тому, что в системе имеются макромолекулы с разным характером изменения состава звеньев вдоль цепи. И только на предельных конверсиях в системе остаются макромолекулы типа $P_n-S-C(=S)-S-P_m$. Следовательно, необходимо подбирать условия эксперимента так, чтобы процесс заканчивался на глубоких конверсиях мономеров, что обеспечит однородность макромолекул по составу.

Таким образом, управляемый синтез сополимеров и соолигомеров в условиях ОПЦ-полимеризации, как, впрочем, и других вариантов процессов с обратимой деактивацией цепи, подразумевает внимательное отношение ко всем факторам, способным повлиять на относительную активность мономеров и на характер изменения микроструктуры вдоль цепи.

Использование олигомеров в гетерофазной полимеризации. Одним из активных применений ОПЦ-процесса, как и любого другого варианта радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи, является синтез блок-сополимеров. Однако последние достижения в области гетерофазной полимеризации показали высокую перспективность ОПЦ-процесса для самосборки формирующихся в процессе синтеза макромолекул блок-сополимеров в наноразмерные объекты заданной морфологии [29–31]. Ключевую роль в этом процессе играют олигомерные прекурсоры, которые выполняют две функции – полимерного агента обратимой передачи цепи и стабилизатора частиц.

В случае “самоорганизации, индуцированной полимеризацией”, полимеризация начинается в гомогенных условиях и сопровождается переходом к гетерофазной полимеризации при достижении критической длины “растущего” блока. Олигомер с тиокарбонильной группой растворимый в выбранном растворителе включается в процесс полимеризации второго мономера, полимер которого в этом растворителе нерастворим. По мере увеличения молекулярной массы второго “растущего” блока образующийся блок-сополимер теряет свою растворимость и собирается в частицы разной морфологии. Дальнейший рост блока происходит внутри этих частиц. Стабильность образующейся дисперсии и морфология частиц, а также качество контроля молекулярно-массового распределения блок-сополимера определяются множеством факторов: химической природой мономера и олигомерного прекурсора, термодинамическим качеством растворителя, стабилизирующей способностью блоков, соотношением концентраций компонентов, условиями синтеза (соотношение фаз, температура) и т.д. [29, 30]. Достаточно часто в этом процессе применяют смешанные растворители, которые позволяют “настраивать” термодинамическое качество растворителя для достижения нужной морфологии блок-сополимерных частиц.

Другой вариант, в котором блок-сополимеры формируют при синтезе структурированные дисперсии частиц, реализуется в условиях безэмульгаторной эмульсионной ОПЦ-полимеризации. В этом случае водорастворимый олигомерный прекурсор одновременно и стабилизирует образующиеся полимерно-мономерные частицы (т.е. выполняет функцию ПАВ), и инициирует образование блок-сополимера при полимеризации гидрофобного мономера (т.е. является полимерным ОПЦ-агентом) [32–40].

В обоих случаях требования к олигомерным прекурсорам одинаковые – они должны быть эффективными ОПЦ-агентами и не вызывать замедления полимеризации второго мономера, кроме того, они должны обладать хорошей стабилизирующей способностью. По этим причинам в качестве ОПЦ-агентов чаще используют тритиокарбонаты: несимметричные $R-SC(=S)S-R'$, тогда в результате синтеза образуется вначале прекурсор $A_n-SC(=S)S-R'$, а затем амфифильный диблок-сополимер $A_n-B_m-SC(=S)S-R'$ или симметричные $R-SC(=S)S-R$, которые приводят к образованию прекурсора $A_n-SC(=S)S-A_n$ и затем амфифильного триблок-сополимера $A_n-B_m-SC(=S)S-B_m-A_n$.

Несмотря на то, что общие закономерности этих процессов установлены, подбор условий осуществления синтеза дисперсий

структурированных частиц происходит часто эмпирическим путем. Вероятно, еще не накоплен необходимый практический опыт, который позволил бы выработать четкие критерии для выбора условий получения частиц блок-сополимеров заданной молекулярной массы и морфологии.

Интерес к этим дисперсиям связан с возможностью получения на их основе нано- и микроструктурированных пленок. Это было впервые показано в недавних работах Bouteiller с соавторами [35, 36] и в наших работах [37–40]. На ди- и триблок-сополимерах полиакриловой кислоты и алкилакрилатов, включая частично фторированные, удалось сформировать нано-структурированные пленки с гексагонально упакованными сферическими частицами типа “пчелиные соты”. Это открывает перспективы для использования таких систем для создания нано- и микроструктурированных материалов, например, пленок с перколирующей разветвленной системой гидрофильных каналов и мембран на их основе.

Заключение. За прошедшие почти два десятилетия ОПЦ-полимеризация стала одним из наиболее востребованных методов контролируемого синтеза функциональных макромолекул разной архитектуры от олигомеров до высокомолекулярных полимеров. Отчасти это связано с толерантностью процесса к функциональным группам мономера, природе растворителей, с мягкостью условий проведения и хорошей воспроизводимостью. Однако, главным образом, этому способствовали усилия исследователей в изучении кинетики и механизма ОПЦ-процесса, в создании новых ОПЦ-агентов, в изучении возможностей, ограничений и способов преодоления последних. Синтезировано множество разнообразных ОПЦ-агентов, ведутся активные попытки практического применения ОПЦ-полимеризации, что подтверждается многочисленными патентами. Количество публикаций по этой тематике уже давно превысило 1000 и продолжает постоянно расти. Основные усилия исследователей в этой области сосредоточены на использовании ОПЦ-полимеризации для синтеза гибридных и “умных” полимеров для биомедицины, оптоэлектроники, стимулочувствительных покрытий и т.д., а также к разработке новых дешевых и универсальных ОПЦ-агентов, что позволит дать старт коммерциализации этого процесса. Контролируемый синтез олигомеров, хотя и не является определяющим направлением, но представляет значительный интерес, особенно с точки зрения последующего использования функциональных олигомеров в синтезе разнообразных блок-сополимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-30007) и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 16-53-76007, 17-03-00131).

Литература

1. Handbook of Radical Polymerization. Ed. by Matyjaszewski K., Davis T.P. // Hoboken: Wiley, 2002.
2. Controlled and Living Polymerizations. Ed. by Matyjaszewski K., Müller A.H.E. // Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim 2009.
3. *Chiefari J, Chong Y.K., Ecrole F., Kristina J, Jeffery J.; Le T.P.T., Mayadunne R.T., Meijs G.F., Moad C.L., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H.* // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 16. P. 5559.
4. *Perrier S., Takolpuckdee P.* // *J. Polym. Sci. Polym. Chem*. 2005. V. 43. P. 5347.
5. Handbook of RAFT polymerization. Ed. by C. Barner-Kowollik. Weinheim: Wiley-VCHH Verlag GmbH&Co. 2008.
6. *Chong Y-K., Krstina J. Le T.P.T., Moad G., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H.* // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 7. P. 2256.
7. *Moad G., Rizzardo E., Thang S.H.* // *Aust. J. Chem*. 2006. V.59. P. 669.
8. *Moad G., Rizzardo E., Thang S.H.* // *Aust. J. Chem*. 2012. V. 65. P. 985.
9. *V. B. Golubev, A. N. Filippov, E. V. Chernikova, M. L. Coote, C. Y. Lin, G. Gryn'ova* // *Polymer Science. Ser. C*. 2011. V. 53. P. 14.
10. *Chernikova E., Golubev V., Filippov A., Lin C.Y., Coote M.L.* // *Polym. Chem*. 2010. V. 1. P. 1437.
11. *Hawthorne D.G., Moad G., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H.* // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 16. P. 5457.
12. *Chernikova E., Morozov A., Leonova E., Garina E., Golubev V., Bui Ch., Charleux B.* // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 19. P. 6329.
13. *Golubev V.B., Chernikova E.V., Leonova E.A., Morozov A.V.* // *Polymer Science Ser. A*. 2005. V. 47. № 7. P. 678.
14. *Chernikova E., Golubev V., Filippov A., Garina E.S.* // *Polymer Sci., Ser. C*. 2015. V. 57. № 1. P. 94.
15. *Kwak Y., Goto A., Tsujii Y., Murata Y., Komatsu K., Fukuda T.* // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 8. P. 3026.
16. *Kwak Y., Goto A., Fukuda T.* // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 4. P. 1219.
17. *Chernikova E.V., Terpugova P.S., Filippov A.N., Garina E.S., Golubev V.B., Gostev A.I., Sivtsov E.V.* // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2009. V.82. № 10. P.1882.

18. Chernikova E.V., Yulusov V.V., Mineeva K.O., Golubev V.B., Garina E.S. // Polymer Science. Ser. B. 2011. V. 53. № 7–8. P.437.
19. Chernikova E.V., Yulusov V.V., Mineeva K.O., Garina E.S., Sivtsov E.V. // Polymer Science. Ser. B. 2012. V. 54. № 7–8. P. 349.
20. Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // Polym. Int. 2011. V. 60. P. 9.
21. Chen M., Moad G., Rizzardo E. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2009. V. 47. P. 6704.
22. Altintas O., Abbasi M., Riazi K., Goldmann A.S., Dingenouts N., Wilhelm M., Barner-Kowollik C. // Polym. Chem. 2014. V. 5. P. 5009.
23. Chernikova E.V., Plutalova A.V., Garina E.S., Vishnevetsky D.V. // Polym. Chem. 2016. V. 7. P. 3622.
24. Tilley A.J., Chen M., Danczak S.M., Ghiggino K.P., White J.M. // Polym. Chem. 2012. V. 3. P. 892.
25. Soeriyadi A.H., Boyer C., Burns J., Becer C.R., Whittaker M.R., Haddleton D.M., Davis T.P. // Chem. Commun. 2010. V. 46. P. 6338.
26. Dietrich M., Glassner M., Gruending T., Schmid C., Falkenhagen J., Barner-Kowollik C. // Polym. Chem. 2010. V. 1. P. 634.
27. Inglis A.J., Pierrat P., Muller T., Brase S., Barner-Kowollik C. // Soft Matter 2010. V. 6. P. 82.
28. Vishnevetskii D.V., Plutalova A.V., Yulusov V.V., Zotova O.S., Chernikova E.V., Zaitsev S.D. // Polymer Science, Ser. B. 2015. V. 57. № 3. P. 197.
29. Charleux B., Delaittre G., Rieger J., D'Agosto F. // Macromolecules. 2012. V. 45. P. 6753.
30. Rieger J. // Macromol. Rapid Commun., 2015, V. 36, P. 1458.
31. Derry M.J., Fielding L.A., Armes S.P. // Prog. Polym. Sci. 2016. V. 52. P. 1.
32. Rieger J., Stoffelbach F., Bui C., Alaimo D., Jérôme C., Charleux B. // Macromolecules. 2008. V. 41. P. 4065.
33. Zhang W., D'Agosto F., Boyron O., Rieger J., Charleux B. // Macromolecules. 2011. V. 44. P. 7584.
34. Chaduc I., D'Agosto F., Lansalot M., Charleux B. // Macromolecules. 2012. V. 45. P. 1241.
35. Chenal M., Bouteiller L., Rieger J. // Polym. Chem. 2013. V. 4., P. 752.
36. Chenal M., Rieger J., Véchambre C., Chenal J-M., Chazeau L., Creton C., Bouteiller L. // Macromol. Rapid Commun. 2013. V. 34. P. 1524.
37. Chernikova E. V., Plutalova A. V., Mineeva K. O., Nasimova I. R., Kozhunova E. Yu., Bol'shakova A. V., Tolkachev A. V., Serkhacheva N. S., Zaitsev S. D., Prokopov N. I., Zezin A. B. // Polymer Science, Ser. B. 2015. V. 57. № 6. P. 547.

38. *Chernikova E.V., Serkhacheva N.S., Smirnov O.I., Prokopov N.I., Plutalova A.V., Lysenko E.A., Kozhunova E.Yu.* // Polymer Science, Ser. B. 2016. V. 58, № 6. P. 634.
39. *Serkhacheva N.S., Smirnov O.I., Tolkachev A.V., Prokopov N.I., Plutalova A.V., Chernikova E.V., Kozhunova E.Yu., Khokhlov A.R.* // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 24522 – 24536.
40. *Chernikova E.V., Sivtsov E.V.* // Polymer Science. Ser. B. 2017. V. 59. № 2. P. 117.

АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ, ОСНОВАННЫЕ НА ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОЭФИР(МЕТ)АКРИЛАТОВ

Чесноков С.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук,
603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49,
E-mail: sch@iomc.ras.ru*

Современный этап развития науки и техники характеризуется скачкообразным ростом применения тех или иных продуктов, полученных с использованием аддитивных технологий. Их использование позволяет на порядок ускорить создание конструкторских и дизайнерских прототипов, моделей деталей машин и механизмов, архитектурных, геодезических и других макетов, манекенов, анатомических моделей, восстановление объектов по данным рентгеновской, акустической или ЯМР-томографии, формообразующих элементов прессформ и штампов, литейных деталей, клише, а также других подобных объектов в медицине, электронике, автомобилестроении, авиационно-космической промышленности, искусстве и т.д. [1]. Возникновение и широкое распространение аддитивных технологий (или технологий быстрого прототипирования - Rapid Prototyping (RP)) [1,2] связано, с одной стороны с появлением мощных средств вычислительной техники, а, с другой, с прогрессом в области лазерных технологий и фотополимеризующихся композиций (ФПК). Из более чем десятка типов аддитивных технологий фотополимеры на основе олигоэфир(мет)акрилатов используются в стереолитографии (технология SLA и проекторная стереолитография DLP) и в технологиях MJM и PolyJet, которые позволяют создавать композитные конструкции из фотополимерных смол с различными физическими характеристиками.

Принцип работы стереолитографических аппаратов SLA

В послыном синтезе моделей можно выделить две основные стадии: первая – создание компьютерной модели объекта и представление ее в виде набора параллельных слоев (сечений), и вторая – изготовление из того или иного материала каждого из этих слоев и соединение их вместе, что в конечном итоге дает реальную 3-х мерную копию математической модели. На сегодняшний день наиболее

распространённым принципом аддитивной технологии является стереолитография. Термин “стереолитография” означает, что трёхмерный объект формируется из слоев отверждающейся под действием света ФПК. Стереолитографический процесс заключается в следующем. Изображение каждого слоя математической модели последовательно формируется на возобновляемом слое ФПК заданной толщины. Засвечиваемые участки композиции отверждаются и одновременно приполимеризовываются к ранее сформированным и так, слой за слоем (последовательно) синтезируется фотополимерная модель требуемого объекта [3]. Основными технологическими операциями стереолитографического синтеза являются:

- формирование в реакторе слоя ФПК заданной толщины;
- избирательное фотоотверждение отдельных участков слоя композиции.

Различные способы решения этих проблем определяют разнообразие вариантов конструкций стереолитографических аппаратов [3]. На рис. 1 приведена схема изготовления 3-х мерного полимерного объекта на установке SLA фирмы 3D-Systems [1]. В реакторный бак заливается ФПК. Внутри бака имеется платформа, способная к возвратно-поступательному прецизионному перемещению в вертикальном направлении, на которой выращивается полимерный объект. Экспонирование проводится сканированием лазерного луча по открытой поверхности ФПК. На первой стадии платформа располагается под поверхностью ФПК на глубине равной толщине одного слоя (h) будущей модели (рис. 1-1). При сканировании луча лазера по поверхности ФПК на экспонированных участках образуется полимер, который приполимеризовывается к платформе. После экспонирования платформа опускается в объем ФПК и позиционируется таким образом, чтобы между поверхностью ФПК и сформированным полимерным слоем снова образовался слой композиции толщиной h (рис. 1-3). Затем проводится экспонирование второго слоя (рис. 1-4) и цикл повторяется столько раз, сколько необходимо для выращивания модели (рис. 1-5). Готовая полимерная модель вынимается из реактора (рис. 1-6) и отделяется от платформы. Промыванием в ветоши и промыванием в органическом растворителе с ее поверхности удаляются остатки композиции, проводится при необходимости доотверждение полимера [3] и после финишной обработки (шлифовка, полировка и т.п.) модель передается заказчику.

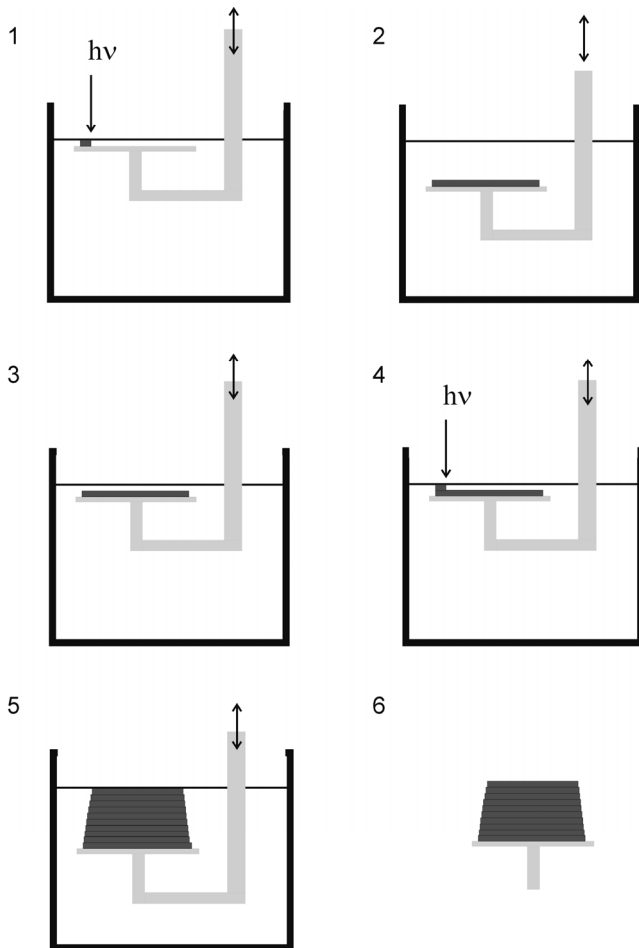


Рис. 1. Принципиальная схема изготовления трёхмерного объекта на установке типа SLA [1].

Способы формирования слоя ФПК заданной толщины

а) Создание слоя за счет растекания композиции

Точность воспроизведения полимерной моделью заданной геометрии в первую очередь определяется толщиной полимерных слоёв,

из которых она состоит, чем меньше h , тем выше точность модели, но стремление к уменьшению h приводит к усложнению конструкции аппарата и увеличением времени изготовления модели. Типичная толщина слоя составляет 50 - 100 мкм, что приемливо для основной массы потребителей, а при необходимости шероховатость поверхности модели снижается за счет дополнительной обработки [3]. Очевидно, что нельзя получить слой композиции толщиной $h = 50$ мкм простым опусканием платформы в объем ФПК на соответствующую глубину. Поэтому, платформа сначала опускается в ФПК на глубину более 10 мм (рис. 1-2), а затем поднимается так, что разность хода составляет величину равную h (рис. 1-3). Эта схема движения платформы заложена в конструкцию аппаратов SLA первого поколения [3-5]. Необходимо отметить, что движение ФПК в реакторном баке во время экспонирования отрицательно сказывается на качестве конечного изделия. Поэтому после каждого перемещения платформы выдерживается временная пауза, что увеличивает время формирования слоя и делает эту технологическую операцию скоростью-определяющей для процесса в целом. Поэтому для ускорения процесса образования однородного слоя система формирования слоя была дополнена разравнивающим элементом [6]. Разравнивающий элемент, содержащий по крайней мере 2 ножа, совершает возвратно-поступательное движение по поверхности ФПК. Однородность слоя ФПК над ранее сформированным слоем фотополимера определяется углом наклона ножей к поверхности ФПК и расстоянием между ними [6]. Вместо ножей могут быть щётки [7]. Другой вариант разравнивающего элемента - перемещающиеся в горизонтальном направлении покровные стекла [8-11]. Применяется также полив поверхности полимера композицией из ковша [12] или инжестирование композиции [13]. Использование разравнивающих элементов уменьшило время формирования слоя, однако эта стадия остается сопоставимой по времени со стадией облучения.

б) Создание слоя за счет подсоса композиции

Отличительной особенностью рассмотренных выше технических решений является то, что новый слой ФПК формируется растеканием композиции над свободной поверхностью полимерного слоя. Имеются другие варианты, которые проиллюстрированы на рис. 2-а и рис. 2-б. Обе конструкции RP устройств отличаются тем, что рабочий слой композиции всегда находится внутри объема ФПК между платформой (или выращиваемой моделью) и прозрачной пластиной-барьером, через который идёт экспонирование. После засветки следует подъем

платформы, как на рис. 2-а или пластины (рис. 2-б), которая обычно является частью облучающего устройства. В образующийся между полимером и пластиной зазор всасывается композиция и, таким образом, за доли секунды образуется новый слой ФПК. Шаг движения платформы или пластины соответствует толщине одновременно формирующегося слоя ФПК.

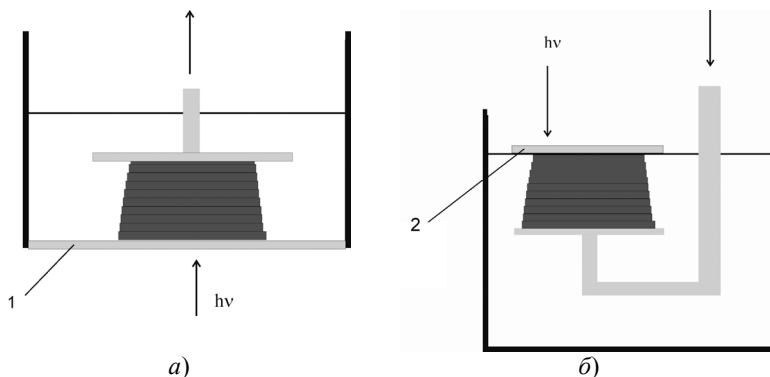


Рис. 2. Схемы работы стереолитографических устройств с прозрачными разделительными барьерами на дне реактора (а) и над ФПК (б).

Главным условием реализации такой технологии является превышение адгезии между слоями полимера над адгезией по границе полимер - пластина. Разнообразные способы решения этой проблемы можно сгруппировать в 3 варианта. **Вариант 1.** Проведение фотополимеризации в режиме ингибирования непосредственно контактирующего с пластиной слоя. Для достижения этой цели авторы [13] предлагают в качестве материала барьера использовать газопроницаемую пленку. В [14] предложено решение проблемы буквально с другой стороны, а именно, запатентована композиция, содержащая динитрозосоединения, которые разлагаются под действием УФ излучения в ходе фотополимеризации и образуют эффективные ингибиторы радикальной полимеризации. Процесс фоторазложения динитрозосоединений ограничивается тонким слоем ФПК, контактирующим с пластиной и не оказывает негативного воздействия на полимеризацию слоя в целом. **Вариант 2.** Использование пластины-барьера из жесткого, прозрачного материала, не имеющего адгезии к полимеру. Жесткость материала важна для уменьшения прогиба пластины и, соответственно, обеспечения равномерности слоя ФПК по

толщине. Авторами [15, 16] (Mitsue, Jpn) запатентовано устройство, действующее по схеме, изображенной на рис. 2-а. Дно реактора установки выполнено из листового тефлона, прозрачного к УФ излучению. Аналогичное устройство описано в [17] без указания материала из которого изготовлено дно реактора. Устройство, которое работает по принципу, изображенному на рис. 2-б запатентовано авторами [18]. **Вариант 3.** В ряде разработок барьером служит слой жидкости, находящийся между прозрачным дном реактора и композицией [18,19] или на поверхности композиции [13,18]. Жидкость, играющая роль разграничительного барьера не должна смешиваться с ФПК, быть химически нейтральной к композиции, не ингибировать процесс полимеризации и отличаться по плотности от ФПК не менее, чем на 0.5%. В качестве таковой для реализации процесса с “жидкого дна” реактора предложено использовать водные растворы.

Можно предполагать, что **вариант 1** реализован в 3D-принтере NX1 компании Nexa3D (2015 г.), печатающим по новой технологии LSP (self-Lubricant Sublayer Photocuring). Из рекламных материалов следует, что в принтере используется «прозрачная самосмазывающаяся пленка, которая располагается между платформой устройства, полимером и источником света. Постепенно пленка начинает выделять специальное вещество, позволяющее полимеру затвердевать при попадании на субстрат». Использование технологии LSP увеличивает скорость печати по вертикали до 8 мм/мин. Максимальный размер модели 120×90×200 мм, XY-разрешение 120 мкм, Z-разрешение 50-200 мкм. В аппарате Carbon 1M фирмы Carbon 3D (2016 г.) реализована технология CLIP (Continuous Liquid Interface Prjection). Дно реактора выполнено из материала проницаемого к кислороду воздуха, соответственно, при печати слой композиции толщиной 30 мкм над поверхностью дна не полимеризуется и остаётся жидким. Это позволяет вести процесс с использованием УФ-проектора в непрерывном режиме, что существенно увеличивает скорость построения модели по сравнению с традиционными системами. В 2016 г. на выставке в Токио был представлен 3D-принтер южнокорейской фирмы Carima, работающий со скоростью 60 см³/час при толщине слоя 1 мкм, принцип его работы в рекламе не раскрыт. Пока в продаже таких аппаратов нет.

Выращивание модели экспонированием слоя ФПК с использованием проектной оптики это проекторная стереолитография DLP. Этот метод использует цифровые светодиодные проекторы вместо лазерных установок с зеркальными системами отклонения. Метод получил распространение благодаря развитию технологии производства цифровых УФ-проекторов с высоким разрешением. Подобный подход

применялся ранее с использованием физических фотошаблонов - масок, но это делало процесс дорогостоящим, трудоемким и медленным. Одновременная засветка целого слоя с помощью проекторов позволяет значительно ускорить процесс печати даже по сравнению с SLA-принтерами, имеющими высокую скорость сканирования. Отсутствие механических зеркальных систем позволяет увеличить точность, а использование проекторов снизить стоимость аппаратов. Выпускаются DLP-принтеры с «обратной» или «перевернутой печатью». В этом случае проектор устанавливается под прозрачной кюветой к УФ-излучению кюветой, а платформа не погружается в композицию, а постепенно поднимается, вытягивая слои засвеченного полимера (рис. 3).

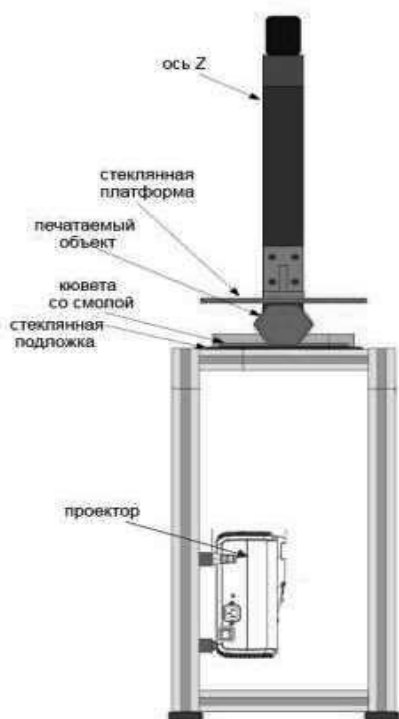


Рис. 3. Конструкция DLP-принтера с обратной печатью.

Такой подход позволяет избавиться от выравнивающего механизма и добиться даже более высокого разрешения по оси Z, чем SLA-принтеры. Кроме того, размер моделей по высоте не ограничивается глубиной кюветы с композицией. Наиболее часто печать изделий осуществляется в диапазоне толщин от 20 до 50 мкм на слой. При толщине слоя 20 мкм время экспонирования составляет около 0.7 – 0.8 секунды на слой для простых полнотелых изделий и 2.2 – 2.3 секунды на слой для пустотелых изделий со сложной геометрией.

в) Выращивание модели из монослоя ФПК

В аппаратах фирмы 3D Systems полимерная модель выращивается в реакторах кубической или близкой к ней формы. Объем композиции необходимой для заполнения реактора и начала работы установки SLA-500 составляет 67 л, а для аппаратов с размером бака 750×750×750 мм – 420 л. Срок годности ФПК в среднем 6 месяцев и два раза в год заменяется весь объем композиции в реакторе. При цене ФПК 100-300 долларов США за 1 кг значительные одномоментные дополнительные расходы по полной замене композиции резко возрастают с увеличением размеров реактора, что снижает рентабельность установок для изготовления крупногабаритных моделей. Стремление к минимизации расхода ФПК и возможности изготовления большеформатных изделий предопределило разработки RP-технологий, в которых модель выращивается из монослоя композиции.

В патенте [20] (Matsushita, Jp) заявлены два способа генерации тонкого слоя композиции на жестком дне. По-первому, композиция размазывается ножом по поверхности стеклянной пластины, которая и является дном реактора. Избыток композиции стекает по канавкам, расположенным по краям пластины. Толщина слоя определяется вязкостью ФПК и величиной зазора между ножом и пластиной. По другому варианту слой композиции наносится центрифугированием. Толщина слоя может достигать 1 мкм. В патенте [21] на поверхности поддерживающей жидкости не создается сплошной монослой композиции. ФПК наносится в виде высоковязкой пасты через сканирующую головку экструдера при постоянном облучении.

Наиболее завершенной технологией, основанной на использовании поддерживающего вещества, является система Solider фирмы Cubital [1]. В данной технологии вместо жидкости используется затвердевающее по ходу процесса поддерживающее вещество – воск, соответственно, модель изготавливается замурованной в воске. Очередной слой ФПК наносится на восковую поверхность с “прожилками” полимерного слоя изготавливаемой модели. Затем

следует экспонирование УФ лампами. После этого незаполимеризованная композиция удаляется (отсасывается с поверхности) и на ее место наносится расплавленный воск, который занимает все пустоты. После охлаждения и застывания излишки воска на заданной толщине срезаются торцевой фрезой и снова образуется восковая поверхность с “прожилками” полимера готовая к нанесению нового слоя ФПК. Процесс темновой дополимеризации каждого слоя и всей модели в целом (который следует за стадией фотоотверждения) проходит без доступа кислорода воздуха в жестком каркасе восковой матрицы. Это сводит к минимуму обычно возникающие при этом деформации модели и обеспечивает, в числе прочих условий, высокую точность полимерной модели. Кроме того, использование жесткого поддерживающего вещества (воска) позволяет в стандартном режиме получать уникальные модели, например, шар в шаре и т.п. В аппарате реализован конвейерный принцип изготовления модели. Каждая операция выполняется специальным устройством, а реактор перемещается от одного узла аппарата к другому. Однако следствием этого является громоздкость аппарата, его вес около 5 т и в настоящее время установки Solider не производятся.

Стереолитографический синтез объектов сложной формы из композиций на основе о-бензохинонов

Проблема изготовления крупногабаритных моделей может быть решена путём синтеза объекта из монослоя композиции в сочетании с увеличением толщины фотоотверждаемого слоя. Последнее приведёт к росту шероховатости стенки модели, но этот недостаток устраним на стадии финишной обработки готовой модели. ФПК на основе о-бензохинонов эффективно и однородно фотоотверждаются в слоях толщиной до нескольких миллиметров, что делает перспективным их использование для выращивания объекта из монослоя ФПК. Очевидно, что использование таких ФПК принципиально позволяет создать более универсальный стереолитографический процесс, поскольку делает возможным при синтезе объекта изменение в широком интервале толщины слоя композиции в зависимости от геометрической конфигурации объекта и требований к точности.

Синтез трёхмерных объектов в реакторах с жёстким дном

Для реализации процесса нами был изготовлен ряд установок, принцип действия которых проиллюстрирован на рис. 4 [22]. Процесс формирования объекта проходит в горизонтально расположенном реакторе 1, дно которого 2 изготовлено из материала, прозрачного для

видимого света. Снизу, под дном реактора имеется оптическая система, состоящая из источника видимого света с коллиматором 3. Между оптической системой и дном реактора располагается система позиционирования или генерации масок в соответствии с формой слоевого среза 4. В реактор заливается ФПК 5. Над реактором помещается дозатор ФПК 6, с помощью которого в реакторе формируется слой фотополимеризующей композиции заданной толщины. Полимерный объект, состоящий из полимерных слоев 7, выращивается на платформе 8, которая совершает возвратно-поступательные перемещения в вертикальном направлении.

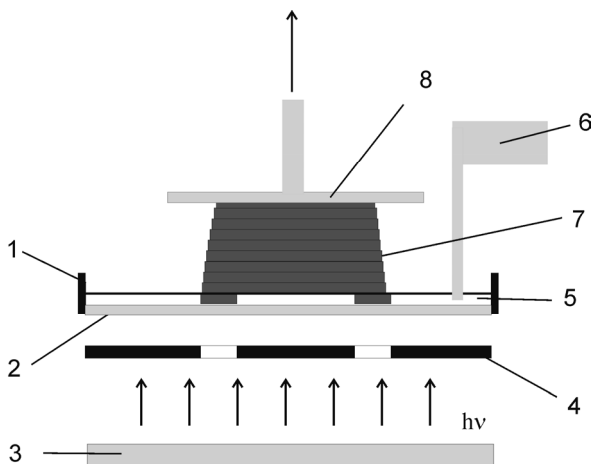


Рис. 4. Принцип формирования трёхмерного объекта послойным синтезом из монослоя ФПК в реакторе с жёстким дном.

Изложенный принцип работы был реализован нами в 1992 г. в первой в России компьютеризированной стереолитографической установке TDP-80 (рис. 5). Сама установка выполнена по принципу этажерки и включает в себя 4 технологических уровня. 1) ЭВМ управляющая работой всех систем установки. 2) Осветительная система и система подачи и позиционирования масок слоёв объекта. 3) Реакторный блок, включая систему формирования слоя ФПК заданной толщины движением камеры для ФПК с разравнивающими ножами (рис. 6). 4) Система, обеспечивающая возвратно-поступательное движение платформы. После засветки каждого слоя ФПК платформа с моделью поднимается на определённую высоту и на дне реактора

формируется слой ФПК заданной толщины. Затем платформа опускается, происходит облучение нового слоя и т.д. Размер реактора 130×200 мм; максимальный размер модели 80×80×180 мм; толщина задаваемого слоя ФПК 0.25 – 4.0 мм; минимальная толщина оболочки модели 0.1 мм; размеры установки 0.5×0.5×1 м. Фотография синтезированной на установке демонстрационной модели крышки трамблёра (толщина слоя 1 мм) приведена на рис. 7.

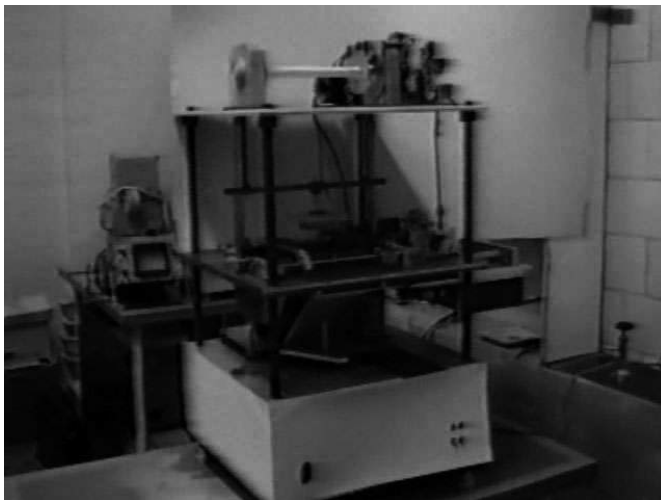


Рис. 5. Установка TDP-80. Общий вид.

Идентичный принцип построения модели использован разработчиками компании FormLabs и реализован в 3D-принтере FormLabs Form2 выпуска 2015 г. Отличие заключается в том, что в FormLabs Form2 облучение проводится сканированием лазерного луча. Толщина слоя ФПК 25 – 100 мкм; максимальный размер модели 145×145×175 мм; скорость роста модели 1 – 3 см/час; стоимость ФПК \$330 за 1 л; цена установки 420 000 руб.



Рис. 6. Установка TDP-80. Реакторный блок.

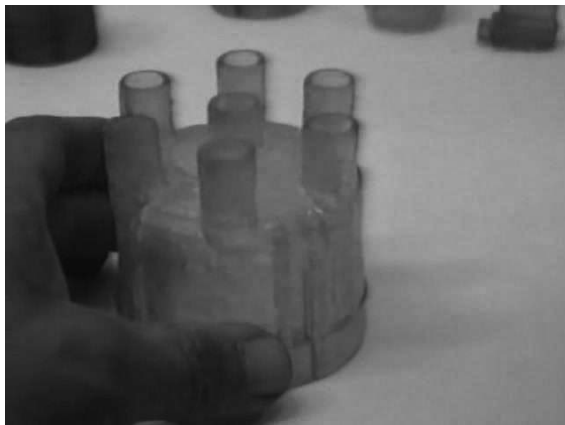


Рис. 7. Модель крышки трамблёра, изготовленная на установке TDP-80.

Стереолитографический непрерывный синтез

Разработанная система основана на предварительном представлении объекта в виде набора параллельных сечений, каждое из которых затем изготавливается и присоединяется к ранее

сформированным. Сам процесс синтеза объекта из монослоя ФПК также включает в себя повторение последовательности двух основных технологических операций: формирование слоя ФПК заданной толщины и экспонирование текущего профиля объекта. Обе операции сопоставимы по времени их исполнения и это снижает производительность процесса в целом. Кроме того, образование полимерного слоя сопровождается возникновением адгезии между полимером и материалом дна реактора, величина которой пропорциональна площади полимерного слоя. Формирование нового слоя ФПК на поверхности дна реактора происходит при отрыве платформы с полимерным слоем от поверхности дна. При этом возможно возникновение дефектов (микротрещин) в полимере, разрывов по границе между слоями и деформация объекта.

Для преодоления этих недостатков нами в 2002 г. предложен иной принцип стереолитографического синтеза, а именно, не дискретное послойное выращивание модели, а непрерывное вытягивание модели из монослоя фотополимера, что является фактически технологией стереолитографического непрерывного синтеза (СНС). При этом последовательные операции формирования слоя фотополимера и экспонирования совмещаются в одну непрерывную стадию роста модели [23].

В соответствии с предлагаемой идеологией 3-х мерный объект представляется в виде набора m неплоских, непрерывно переходящих друг в друга слоев толщиной h . Линейный размер каждого слоя, его длина для удобства задается в виде набора конечного числа N_m микрообъемов или “точек”. Положение любой “точки” объекта по координате Z описывается уравнением

$$Z_{n,m} = (m - 1) \times h + h \times n_m / N_m,$$

где: $Z_{n,m}$ - координата “точки” n слоя m ; m - номер слоя $m = 1, 2, 3$ и т.д.; h - толщина слоя; n_m - номер “точки” по последовательности построения слоя m ; N_m - сумма “точек” слоя m .

На рис. 8 проиллюстрирован принцип построения геометрической математической модели простейшего объекта - цилиндра. В данном случае слои образуют спираль; координата Z основания каждой “точки” слоя m имеет приращение по отношению к предыдущей $\delta Z = h/N_m$. Суммарное приращение Z координаты объекта при построении всего слоя равно толщине слоя h . Усложнение объекта, например, за счет внутренней стенки цилиндра не вносит никаких изменений в принцип построения геометрической математической модели объекта. Схема СНС заключается в следующем. Полимерная модель выращивается на

платформе-подъемнике из монослоя (слоя толщиной h) ФПК сканирующим лучом иницирующего излучения снизу через прозрачное дно реактора. При синтезе модели происходит одновременное движение сканирующего луча в горизонтальных координатах и вертикальное перемещение платформы, на которой выращивается модель.

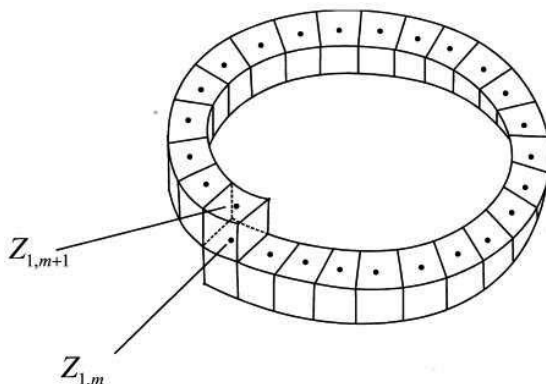


Рис. 8. Принцип построения слоёв математической модели цилиндрического объекта.

При этом скорость подъема платформы (W_n) такова, что когда сканирующий луч вернется в начальную точку, платформа поднимется на высоту равную толщине слоя ФПК. Из краткого описания технологической схемы СНС следует, что устройство, реализующее данную технологию, должно включать:

- реактор с монослоем ФПК;
- дозатор, задающий определенный уровень ФПК в реакторе;
- сканатор актиночного излучения, который располагается под прозрачным дном реактора;
- “жидкое дно” между дном реактора и слоем ФПК для сведения к минимуму адгезии полимера ко дну реактора и обеспечения непрерывного формирования слоя ФПК под очередной “точкой” модели;
- привод, обеспечивающий подъем платформы с переменной скоростью.

Технологическая схема такого устройства приведена на рис. 9. Необходимо отметить, что для практической реализации технологии СНС требуется сочетание определенной вязкости ФПК и плотности материала “жидкого дна”. В ходе экспериментов в качестве «жидкого

дна» использовали перфторполиэфир марки РЖН $d = 1.8 - 1.87 \text{ г/см}^3$, при этом плотность самой композиции равна 1.2 г/см^3 . На основании вышеизложенной схемы была создана компьютеризированная установка СНС для синтеза полимерных моделей размерами $300 \times 400 \times 600 \text{ мм}$. В качестве источника света использовалась галогенная лампа накаливания мощностью 80 Вт с микрообъективом, диаметр светового пятна 1 мм . Фотография демонстрационных моделей, изготовленных по технологии СНС, приведена на рис. 10.

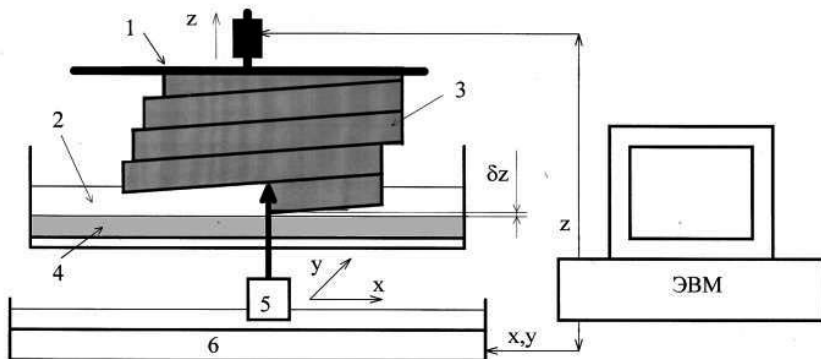


Рис. 9. Схема установки СНС: 1) платформа – подъёмник; 2) слой жидкой ФПК; 3) выращиваемая модель; 4) жидкое дно; 5) источник иницирующего излучения; 6) сканирующее устройство.

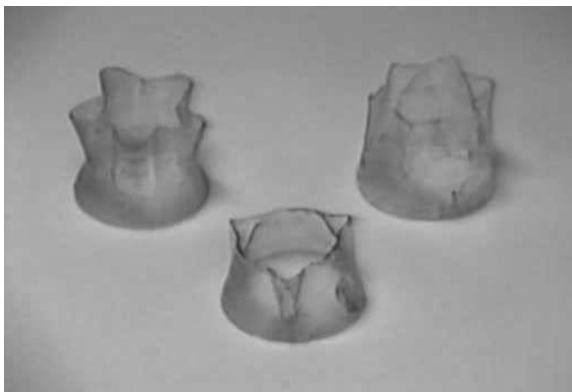


Рис. 10. Фотография моделей, выращенных методом СНС.

Многоструйная печать (МММ и PolyJet)

Технологии МММ и PolyJet практически неотличимы друг от друга. Разница в названиях происходит из соответствующих патентов: технология Multi Jet Modeling принадлежит компании 3D Systems, а PolyJet – конкурирующей компании Stratasys. Сам принцип многоструйной полимерной печати был выработан израильской компанией Objet, со временем ставшей одним из подразделений Stratasys. Технология многоструйной печати сочетает черты струйной трехмерной печати (3DP) и проекторной стереолитографии (DLP). Построение моделей происходит путем напыления фотополимера с помощью линейных массивов, состоящих из множества сопел. Нанесенный слой немедленно засвечивается ультрафиолетовыми лампами – как правило, два процесса происходят одновременно. К тому моменту, когда массив достигает конца рабочей камеры, ранее нанесенный материал достаточно тверд для печати нового слоя.

Фотополимеры для стереолитографии

Мономерный состав фотополимеризующихся композиций для аддитивного синтеза определяется предназначением будущих 3D моделей. Так, диакрилаты относятся к умеренно опасным соединениям (3 класс опасности по ГОСТ 12.1.007). Аналогичные метакрилаты относятся к малоопасным соединениям (4 класс опасности по ГОСТ 12.1.007). Соответственно, ФПК на акриловых мономерах не может быть применима, например, при изготовлении изделий биомедицинского назначения. Метакриловые аналоги акриловых олигомеров имеют меньшую вязкость и более высокие прочностные характеристики полимеризатов. Один из основных компонентов ФПК это этоксилированный диметакрилат дифенилолпропана. Известны композиции, где в качестве полимеризующихся компонентов используют ОКМ-2 и ТГМ-3 [24], смеси (мет)акриловых и эпоксидных [25] или уретанакрилатных олигомеров [26], которые увеличивают ударопрочные характеристики моделей. В патенте [27] описывается фотополимеризующаяся композиция для лазерной стереолитографии, на основе смеси полифункциональных (мет)акриловых производных гидроксилсодержащих соединений олигоэфир(мет)акрилатов.

Готовые изделия могут обладать различными механическими свойствами в зависимости от заложенных характеристик фотополимера: существуют имитаторы твердых термопластиков, резины и других материалов. Они могут быть прозрачными, являться аналогами полипропилена и обладать соответствующей прочностью, износостойчивостью и жёсткостью (для создания контейнеров

многократного использования, оборудования для лабораторий, акустические системы, элементы автомобилей), имитировать резину для создания объектов высокой прочности на изгиб и разрыв. Существуют как довольно токсичные варианты, так и биологически безопасные. В медицинской отрасли широко применяется фотополимер MED610, на основе которого можно создавать приспособления, которые длительно контактируют с кожей или слизистой оболочкой. В ортопедии и хирургии используется материал VisiJet Crystal, имеющий акриловую основу. Отдельная группа - фотополимеры для стоматологии. Они позволяют печатать модели с высоким уровнем детализации, прочности, долговечности и износостойчивости и заданной окраской. Характеристики некоторых материалов серии VisiJet SL для 3D-принтеров ProJet 6000-7000 лежат в следующих пределах: цвет – от бесцветного до чёрного; плотность в жидком состоянии - от 1.1 до 1.17 г/см³; плотность в твёрдом состоянии - от 1.15 до 1.23 г/см³; предел прочности – от 38 до 66 МПа; модуль упругости - от 1620 до 3390 МПа; относительное удлинение при разрыве – от 5 до 18%; предел прочности при изгибе – от 57 до 112 МПа; модуль изгиба – от 1420 до 3080 МПа; ударная вязкость (по Изоду) - от 22 до 65 Дж/м; стойкость к термодформациям (HDT) при 0,45 МПа - от 47 до 65°C; HDT при 1.82 МПа - от 42 до 57°C; жесткость (по Шору D) – от 60 до 65, температура стеклования (Tg) - от 52 до 70°C.

В качестве фотоинициаторов фотополимеры, как правило, содержат смесь одного или более радикальных фотоинициатора и одного или более мономерных восстановителя (активатора). Традиционно в аппаратах SLA используют α -гидроксикетоны, α -дикетоны, α -аминокетоны, алкоксиарилалкилфосфиноксиды, арилалкилкетали и их смеси имеющие максимумы поглощения светового излучения в области 240-410 нм. Это связано с использованием в качестве источника излучения HeCd-лазера ($\lambda=325$ нм). В качестве активаторов радикальных фотоинициаторов иницирующей системы используют третичные амины, в том числе мономеры с группами третичных аминов или их смеси, например, диметил- и/или диэтиламиноэтилметакрилат, морфолиноэтил- и/или морфолиногидроксипропилметакрилат, триэтаноламинтриметакрилат [27]. Такие мономеры участвуют в реакции (со)полимеризации, что уменьшает концентрацию свободного и способного диффундировать амина в полимере и улучшает санитарные и эксплуатационные характеристики полимера. Композиции для DLP-принтеров с УФ светодиодами аналогичны по составу с фотополимерами для SLA- и PolyJet-процессов.

Стоимость УФ-проекторов существенно выше стоимости обычных проекционных аппаратов, соответственно, использование последних в DLP-принтерах делает их более конкурентно способными. Для такого перехода необходимы фотоинициаторы, работающие в видимом диапазоне. Ими могут быть: хиноны (фенантренхинон [28], камфорхинон [29], о-бензохиноны [30]), красители, например, смесь Бенгальской розы с диметилэтаноломином в 1-винил-2-пирролидоне [31], азахелицены [32].

Основным преимуществом стереолитографии по сравнению с другими аддитивными технологиями является высокая точность печати. Существующая технология позволяет наносить слои 20 – 50 мкм, минимальная толщина 10 микрон (Профессиональный 3D принтер для ювелиров Digital Wax 008J). Относительно небольшие настольные устройства могут иметь область построения от 50 до 150 мм в одном измерении. Большинство 3D-принтеров, работающих по технологии SLA, создают объекты размером примерно 500×500×600 мм. 3D Systems выпустила аппарат для синтеза объектов размером 1500×750×550мм. Однако создаваемые модели имеют высокую стоимость за счет относительно высокой цены расходных материалов. Один литр фотополимерной смолы может стоить от \$80 до \$120 и \$275 (фотополимер FireCast Resin для построения моделей ювелирных изделий). Можно полагать, что по мере распространения 3D-принтеров и увеличения производства фотополимеров стоимость реагентов будет падать, что приведёт к снижению цен на сами фотополимеры.

Перефразируя и.о. ректора СПбГМТУ Г.А. Турчина можно сказать, что возникновение и внедрение аддитивных технологий в масштабах промышленности позволит примерно в 10 раз поднять производительность изготовления металлических изделий и в 3–5 раз снизить их себестоимость. Это медленная, растянутая на годы революция промышленного производства, которая будет иметь не только технические, но и социальные последствия, потому что она приведет к изменению роли различных профессий, появлению новых и к значительному снижению спроса на старые. Она позволит превратить производственные машины в компьютерную периферию и потребует создания новых материалов и средств промышленной автоматизации и управления производственными процессами. Сейчас создается не просто новая отрасль промышленности, а практически новая сфера человеческой деятельности.

Литература

1. Rapid Prototyping & manufacturing: fundamentals of stereolithography / Ed. by P.F. Jacobs. Dearborn, MI: Society of Manufacturing Engineers, 1992.
2. Stereolithography and other RP&M technologies / Ed. by P.F. Jacobs. Dearborn, MI: Society of Manufacturing Engineers, 1995.
3. Stereolithography. Materials, Processes, and Applications / Ed. by P.J. Bartolo. Boston, Springer Sciens+Business Media, LLC, 2011.
4. *J.G. Drobny*. Radiatio Technology for Polymers. Boca-Raton-London-New York: CRC Press LLC, 2003.
5. *R.N. Leyden, T.A. Almouist, M.A. Lewis, H.D. Nguyen, L. Rock*. Pat. 5143663 USA. 1992.
6. *T.A. Almouist, B. Modrek, P.F. Jacobs, C.W. Lewis, M. A. Lewis, A. Liran*. Pat. 5174931 USA. 1992.
7. *S. Naoichiro, H. Soiji*. Pat. 0484183 A1 EPA. 1991.
8. *T.B. Heller, R.M. Hill, A.F. Saggal*. Pat. 5071337 USA. 1991.
9. *J.A. Lewton, R. Fan*. Pat. 0435564 A2 EPA. 1990.
10. *J.A. Lewton, D.J. Mickish*. Pat. 0466422 A1 EPA. 1991.
11. *J.A. Lewton, D.J. Mickish, V.W. Kadi*. Pat. 0467100 A1 EPA. 1991.
12. *B.G. Chapman, C.H. Clauson, D.J. Mickish, E. Vassiliou*. Pat. 0450762 A1. EPA. 1991.
13. *E.F. Fudim*. Pat. 4752498 USA. 1988.
14. *Lewton J.A., J.T. Adams*. Pat. 0484086 A1 EPA. 1991.
15. *M. Grossa*. Pat. 0465273 A2 EPA. 1991.
16. *J. Hirano, K. Sato, K. Murato*. Pat. 0379068 A1 EPA. 1990.
17. *Y. Hirano, K. Sato, J. Okasyama, S. Nagamori*. Pat. 5089185 USA. 1992.
18. *В.И. Горюшкин, В.И. Толокольников, А.Г. Василевский, А.С. Богатенко, Д.Н. Свирски*. Авт. Свид. 1277058 А1. 1985.
19. *H.W. Hall*. Pat. 4929402 USA. 1990.
20. *Y. Nakamura, T. Kuribayashi, Y. Utinono, Y. Higashi, S. Ozawa, S. Ikano*. Pat. 5198159 USA. 1993.
21. *D. Scholz*. Pat. 5120476 USA. 1992.
22. *G.A. Abakumov, V.A. Zaitsev, L. Mashinsky, J. Tushinsky, V.A. Muraev, S.L. Novozilov, V.D. Tichonov, S.A. Chesnokov, V.N. Dzegilionok*. Pat. 5217653 USA. 1993.
23. *Г.А. Абакумов, В.А. Вдовин, С.Н. Менсов, С.А. Чесноков*. Пат. 2145924 РФ. 2000.
24. *С.Г. Быстров, В.И. Козлов, Е.И. Чиркова, Ю.В. Бондарь, А.Ю. Бондарь*. Пат. 2127444 РФ. 1999.

25. *D. Sohnsen, F. Tran, J. Fond, R. Pater*. Pat. 7232850 USA. 2007.
26. *A. Coats, J. Harrison, J.S. Hay, M.J. Ramos*. Pat. 7211368 USA. 2007.
27. *А.В. Евсеев, В.Э. Лазаряни, М.А. Марков, В.С. Михлин, М.А. Суровцев, Е.В. Феритут*. Пат. 239827 РФ. 2010.
28. *S.A. Chesnokov, M.Yu. Zakharina, A.S. Shaplov, E.I. Losinskaya, I.A. Malyshkina, G.A. Abakumov, F. Vidal, Y.S. Vygodskii*. // *Journal of Polymer Science. Part: Polymer Chemistry*. 2010. V. 48 № 11. P. 2388 – 2409.
29. *J. Jakubiak, X. Allonas, J.P. Fouassier, A. Sionkowska, E. Andrzejewska, L. Linden, J. F. Rabek* // *Polymer*. 2003. V. 44. P. 5219 – 5226.
30. *С.А. Чесноков, В.К. Черкасов, Г.А. Абакумов, О.Н. Мамышева, М.Ю. Захарина, Н.Ю. Шушунова, Ю.В. Чет, В.А. Куропатов*. // *Высокомолек. соед. сер. Б*. 2014. Т. 56. № 1. С. 13 – 22.
31. *А.В. Любимов, Б.И. Западский, И.Н. Шиганов, И.Е. Малов, А.Г. Григорянц*. Пат. 2244335 РФ. 1999.
32. *A.A. Mousawi, F. Dumur, P. Garra, J. Toufaily, T. Hamieh, F. Goubard, Thanh-Tuan Bui, B. Graff, D. Gigmes, J.P. Fouassier, J. Lalevee* // *Journal of Polymer Science. Part: Polymer Chemistry*. 2017. (DOI: 10.1002/pola.28476).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № НШ-7916.2016.3, РФФИ №15-43-02603-р_поволжье_a.

ИОННЫЕ И УРЕТАНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ

Шевченко В.В.¹, Клименко Н.С.¹, Грищенко В.К.¹, Стрюцкий А.В.¹,

Королович В.Ф.², Гуменная М.А.¹, Цукрук В.В.²

¹*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины*

02160, Киев-160, Харьковское шоссе, 48, Украина

*School of Materials Science and Engineering, Georgia Institute of
Technology, Atlanta, Georgia 30332, USA*

E-mail: valpshevchenko@gmail.com

Введение

Введение в состав реакционноспособных олигомеров различных функциональных групп и фрагментов представляет перспективное направление современных исследований в полимерной химии. Таковыми могут являться заместители, придающую олигомерам, например, определённую физическую или биологическую функцию, склонность к сильным межмолекулярным взаимодействиям, возможность регулируемого структурообразования в конденсированном состоянии, в растворе и межфазной поверхности и т.п. [1]. Это расширяет возможности придания новых свойств как самим олигомерам, так и получаемых на их основе полимерам. Такой подход особенно перспективен в сочетании с изменением химической природы олигомерной цепи и её молекулярной архитектуры [1].

В частности, введение в состав олигомеров ионных групп открыло новое направление в полимерной химии – олигомерные ионные жидкости (ОИЖ). ОИЖ занимают промежуточное положение между классическими ионными жидкостями и получаемыми на их основе полимерными аналогами ионных жидкостей. Они могут рассматриваться как отдельный тип, в котором сочетаются свойства ионных жидкостей с особенностями олигомерного состояния вещества [2], обеспечивающее сохранение жидкого состояния в широком диапазоне температур в отличие от их полимерных аналогов [3]. Общей чертой строения указанных соединений, объединяющей их принадлежность к ионным жидкостям или их аналогам, является наличие в составе так называемых ионно-жидкостных групп [3]. В литературе эти группы получили название “ionic liquid groups” [4], “ionic-liquid functionalities” [5], или “imidazolium-type ionic compounds” [6]. Как ионные жидкости и их полимерные аналоги ОИЖ

подразделяются на протонные и апротонные, а как вторые – также на анионные и катионные [7, 8].

Основываясь на молекулярной архитектуре олигомерной цепи можно выделить следующие основные типы ОИЖ [1, 7, 8]. Это ОИЖ линейного строения, ОИЖ дендритной структуры (дендримеры, дендроны и гиперразветвлённые), а также звездообразные кремнийорганические ОИЖ. Общей чертой строения названных ОИЖ является расположение ионной группы (за редким исключением) на концах олигомерной цепи.

В плане развития химии ОИЖ весьма перспективной является сочетание отмеченной выше возможности направленной функционализации ОИЖ с их реакционной способностью в процессах полимеризации и поликонденсации. Это открывает новые возможности синтеза на основе таких ОИЖ полимерных аналогов блочного (сегментированного) строения различной молекулярной архитектуры. В настоящей сообщении кратко рассмотрены данные литературы о направлениях развития химии ОИЖ, изложены известные и разработанные авторами подходы к синтезу реакционноспособных полифункциональных ОИЖ указанной выше молекулярной архитектуры, а также особенности их структуры, свойств и области применения.

Олигомерные ионные жидкости линейного строения

Интерес к ОИЖ линейного строения (хотя этот термин был введен нами намного позже [7, 8]) возник в 80-х годах прошлого столетия и связан был с созданием так называемых бианкерных поверхностно-активных веществ олигомерного типа [9-12]. Эти соединения характеризовались наличием на концах олигомерной цепи эфирной природы (простой или сложной) анионных, катионных или цвиттер-ионных групп и сохраняли жидкое состояние при комнатной температуре. Их отличительной особенностью являлась превышение по величине предельной поверхностной активности на 1-3 порядка таковой поверхностно-активных веществ классического строения. Эти соединения показали высокую эффективность в ряде технологических процессов.

Последующий интерес к ОИЖ возник в 90-х годах прошлого века и связан был с поиском путей создания полимерных электролитов для электрохимических источников тока различных типов, суперконденсаторов, дисплеев [9-20]. Решалась задача сочетания высокой сольубилизирующей способности основной цепи олигомера и высокой подвижности в такой системе катионов одновалентных

металлов (Li, Na, K, Rb, Cs). Были разработаны методы синтеза анионных ОИЖ на основе олигоэтиленоксидов и олигоксипропиленоксидов, содержащих на одном или обоих концах цепи карбоксилаты, сульфонаты или сульфоимидаты указанных металлов. ММ использованных олигоалкиленоксидов находилась в пределах 150-6000. Отметим, что в отличие от известных водорастворимых полимерных электролитов щелочные соли упомянутых карбоксилат- и сульфонатсодержащих олигомеров во многих случаях находятся в жидком агрегатном состоянии уже при комнатной температуре.

В зависимости от строения температура стеклования (T_g) этих соединений регулировалась в пределах от -53 до $+3^\circ\text{C}$, а ионная проводимость составляла от 10^{-9} См/см до 10^{-4} См/см при 25°C .

В развитие данного подхода к получению линейных олигоэфирных ОИЖ нами предложены методы синтеза ряда анионных и катионных протонных и апротонных олигооксиэтиленовых ОИЖ линейного строения [7, 8]. Такие соединения рассматриваются как электролиты с неводным механизмом проводимости, способные функционировать при температурах выше 100°C . Предложены анионные протонные и апротонные ОИЖ на основе олигоэтиленгликоля ММ 1000 (α,ω -дизамещенные ОИЖ) и его монометилового эфира ММ 750 (α -монозамещенные ОИЖ), а также ОИЖ с ионно-жидкостным фрагментом в гибком олигоэтиленоксидном блоке (тип “butterfly”) с карбоксилатными или сульфонатными ионно-жидкостными группами, содержащими 1-метилимидазолиевые катионы в случае протонных и 1,3-диметилимидазолиевые катионы в случае апротонных ОИЖ [7]. Значения T_g синтезированных соединений находится в области температур от -73.5 до -31.4°C . Протонные (за исключением б,щ-дизамещенной сульфонатной ОИЖ) и апротонная ОИЖ типа “butterfly” характеризуются наличием кристаллической фазы с одной или несколькими температурами плавления (T_m) в зависимости от их строения (значения T_{m1} лежат в интервале $2-4^\circ\text{C}$, а T_{m2} в интервале $15-29^\circ\text{C}$). Показано, что величина ионной проводимости данных ОИЖ определяется строением олигомера, природой ионно-жидкостных групп и обусловленными ими характером ионного взаимодействия. Максимальная величина ионной проводимости достигнута для б,щ-дизамещенной апротонной карбоксилат 1,3-диметилимидазолиевой ОИЖ и составляет $3.27 \cdot 10^{-3}$ См/см при 100°C .

Катионные линейные протонные уретанмочевинные ОИЖ, предложенные нами в [8]. Синтез ОИЖ данного типа базировался на введении в состав олигоэтиленгликоля ММ 1000 концевых

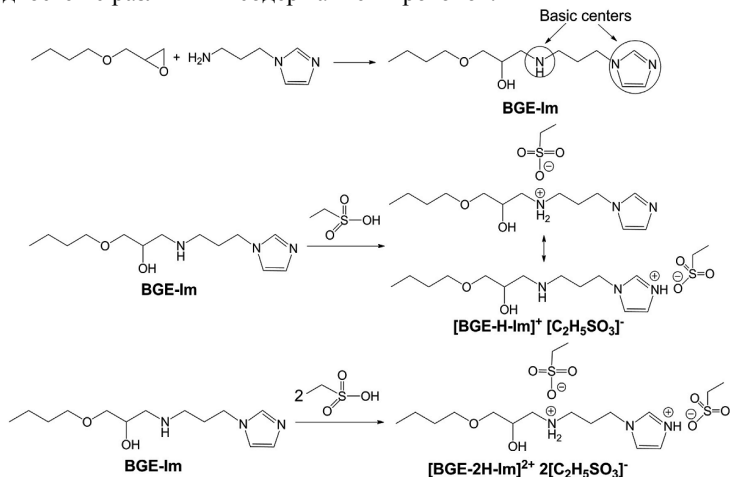
уретанмочевинных жестких блоков и гетероциклических фрагментов в виде имидазола, пиридина и 3-пиколина с последующей их нейтрализацией этан- и п-толуолсульфокислотой. Значения T_g этих ОИЖ находятся в интервале температур от -50.1 до -38.5°C , а ОИЖ с имидазолий этансульфонатными и пиридилий этансульфонатными ионно-жидкостными группами характеризуются наличием кристаллической фазы, плавящейся при $15-23^\circ\text{C}$. Следует отметить, что определяющее влияние на величины их проводимостей имеет природа катиона, а максимальной величиной протонной проводимости, которая составляет $5.13 \cdot 10^{-3}$ См/см при 100°C , характеризуется имидазолий этансульфонатная ОИЖ.

Основное направление придания реакционной способности линейным олигоалкиленоксидным ОИЖ осуществлялось только в плане полимеризационноспособных катионных олигомеров. Оно заключалось во введении метакрилатной группы на один конец олигомерной алкиленоксидной цепи с ММ 150-400 [21-24]. Ионный фрагмент представлял собой алкилимидазол, а в качестве противоиона выступали анионы хлора и трифлатимида. Величина T_g составляла -64°C , а ионная проводимость равнялась $7.74 \cdot 10^{-4}$ См/см при 30°C . Интересно отметить, что полученный на его основе гребнеобразный полимер сохранял низкую величину T_g (-56°C) и высокую проводимость ($1.49 \cdot 10^{-4}$ См/см). На основе таких способных к цепной полимеризации ОИЖ были синтезированы и исследованы структура и свойства карбоцепных полимерных аналогов на их основе [25].

Гораздо менее изученными являются реакционноспособные ионные жидкости для синтеза их полимерных аналогов методом поликонденсации [3]. Описаны, например, апротонные ионные жидкости, содержащие в своём составе ионно-жидкостные группы имидазольного, триазольного и других типов наряду со вторичными и третичными аминогруппами [6, 26, 27], а также алифатические четвертичные аммониевых групп в сочетании с третичными аминными и первичными гидроксильными группами [28]. Характерной особенностью строения апротонных ионных жидкостей, приведенных в [26, 27], является наличие двух типов основных центров (гетероциклический фрагмент и алифатическая аминная группа). Отметим, что перевод в ионное состояние обоих основных центров открывает новые возможности регулирования свойств ионных жидкостей, особенно в плане их ионной проводимости.

Такой подход к сочетанию аминных групп различной основности нами был развит для синтеза реакционноспособных протонных мономерных ионных жидкостей и последующего их использования в

синтезе олигомеров и полимеров. В основу его была положена реакция производных азотсодержащих гетероциклов, имеющих в своём составе алифатическую первичную аминную группу, в частности 1-(3-аминопропил)имидазол, с оксиранами [29, 30]. Значение pK_a первичной аминогруппы в этом соединении составляет 9.63, а атома азота в положении 3 имидазольного фрагмента 6.50, т.е. первичная аминогруппа является более основной [31]. Реакция между эпоксидной и первичной аминной группами приводит к образованию вторичных аминной и гидроксильной групп, обеспечивая необходимую бифункциональность получаемого соединения. Последующая эквимольная и эквивалентная нейтрализация основных центров этансульфокислотой приводит к получению протонных ионных жидкостей с различным содержанием протонов.

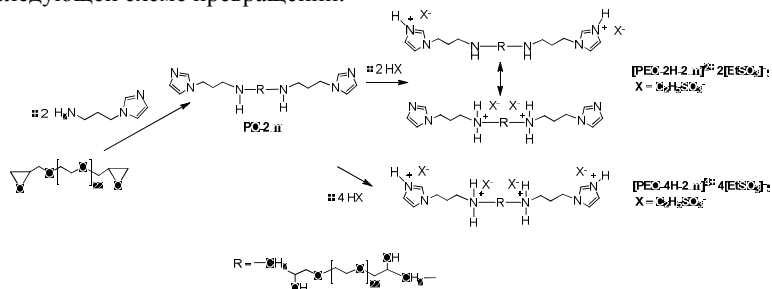


По данным ИК и ^1H ЯМР спектроскопии установлено, что при различной степени нейтрализации синтезированного типа ионных жидкостей происходит образование многоцентровых водородных связей. Для эквимольно нейтрализованного соединения характерна быстрая миграция протонов между указанными основными центрами по механизму внутримолекулярного и межмолекулярного переноса. При этом с повышением температуры превалирующим становится механизм внутримолекулярного переноса.

Полностью протонированная ИЖ характеризуется наиболее низкой величиной T_g (-60.9°C) против -54.6°C для эквивалентно

нейтрализованной и наиболее высокой проводимостью $5.45 \cdot 10^{-4}$ См/см (против $8.34 \cdot 10^{-5}$ См/см) в безводных условиях при 120°C . Однако значения вязкости отличаются незначительно – 27.0 Па·с против 27.9 Па·с при 20°C .

Этот тип ионно-жидкостной группы был использован нами для синтеза ОИЖ на основе олигооксиэтиленгликоля ММ 1000 в следующей схеме превращений.



Полученные ОИЖ характеризуются наличием на концах гибкой цепи относительно жёстких фрагментов, содержащих гидроксильные группы и два типа упомянутых различных по основности центров. Указанная амфифильность ОИЖ в сочетании с изменяемой степенью ионности концевых фрагментов и наличием в их составе ОН группы, способной к образованию водородных связей, предопределяет возможность различной самоорганизации данных ОИЖ и характера их отклика на внешнее воздействие. Как и в случае рассмотренной выше модельной ионной жидкости установлено, что протонирование при эквимольном соотношении осуществляется преимущественно по аминогруппам с образованием многоцентровых водородных связей с быстрой миграцией протонов между указанными центрами по механизму внутримолекулярного и межмолекулярного переноса. Увеличение количества кислоты до эквивалентного приводит к протонированию и имидазольного гетероцикла.

Величина T_g гибкоцепной составляющей чувствительна к степени нейтрализации соединения. Для эквимольно нейтрализованного соединения $[\text{OEG-2H-2Im}]^{2+} 2[\text{EtSO}_3]^-$ она составляет -44.3°C , увеличение степени нейтрализации снижает величину T_g для соединения $[\text{OEG-4H-2Im}]^{4+} 4[\text{EtSO}_3]^-$ до -54.6°C .

Для данных ОИЖ наблюдается образование структур, содержащих низкоплавкую кристаллическую фазу гибкоцепной составляющей с двумя температурами плавления. Для эквимольно синтезированного

соединения они составляют 15.3 и 31.3°C, а для полностью протонированного этот интервал меньше – от 21.8 до 28.1°C. По-видимому, в данных ОИЖ благодаря их амфифильности образуются мицеллы при критической концентрации ионных групп [32]. Причём наблюдается образование агрегатов двух типов: для $[\text{OEG-2H-2Im}]^{2+} 2[\text{EtSO}_3]^-$ – это продольные волокна длиной ~ 100 мкм и субмикронной толщины и сферолиты, а для $[\text{OEG-4H-2Im}]^{4+} 4[\text{EtSO}_3]^-$ только сферолиты с диаметром ~ 40 мкм. Все эти структуры разрушаются при повышении температуры и под воздействием сдвиговых напряжений. Но они способны восстанавливаться при охлаждении в покое и (или) малоамплитудном осциллирующем деформировании во временном промежутке от нескольких часов (образец $[\text{OEG-4H-2Im}]^{4+} 4[\text{EtSO}_3]^-$) до 1,5 суток (образец $[\text{OEG-2H-2Im}]^{2+} 2[\text{EtSO}_3]^-$).

Степень нейтрализации основных центров синтезированных ОИЖ определяет их протонпроводящие свойства в интервале 60-120°C в безводных условиях. Отмечено две характерные особенности их проводимости – изменение в пределах меньше одного порядка в указанном интервале температур и необычная зависимость от изменения концентрации носителей заряда – протонов. Так для соединения $[\text{OEG-2H-2Im}]^{2+} 2[\text{EtSO}_3]^-$ она увеличивается с $1.11 \cdot 10^{-4}$ См/см до $8.14 \cdot 10^{-4}$ См/см, а для соединения с большим содержанием протонов $[\text{OEG-4H-2Im}]^{4+} 4[\text{EtSO}_3]^-$ это увеличение составляет от $1.00 \cdot 10^{-4}$ См/см до $5.01 \cdot 10^{-4}$ См/см. Очевидно, вследствие отмеченной выше миграции протонов между основными центрами в случае не полностью протонированного соединения $[\text{OEG-2H-2Im}]^{2+} 2[\text{EtSO}_3]^-$ наблюдается более высокая проводимость при значительно меньшем содержании протонов. Данные ОИЖ термически стабильны до температуры 250-290°C и являются перспективными в синтезе полимерных аналогов ионных жидкостей блочного строения для электрохимических устройств различного назначения.

Олигомерные ионные жидкости гиперразветвленного строения

В плане создания ОИЖ привлекательными являются соединения гиперразветвлённого строения, характеризующихся рядом уникальных свойств. В частности, глобулярная структура гиперразветвлённых соединений в сочетании с множеством реакционноспособных групп на оболочке позволяет обеспечить высокую плотность ионных групп в своем составе [33]. Отметим, что основное внимание в синтезе гиперразветвлённых ОИЖ до недавнего времени уделялось катионным апротонным соединениям [1, 4, 34, 35]. Общий подход в синтезе такого типа соединений заключается в использовании гиперразветвленного

ядра, содержащего гидроксильные или другие группы, с последующим введением третичных алифатических аминных групп, производных имидазола или пиридина. В качестве такого ядра обычно используют гиперразветвлённые соединения простого или сложнэфирного типа, реже полиаминоамиды и полиалкиленамины. Противоионами служили анионы как неорганических соединений – тетрафторбората, гексафторфосфата, так и органических соединений – ароматических и алифатических сульфокислот. В зависимости от строения ионная проводимость синтезированных ОИЖ достигала $10^3 - 10^4$ См/см при 30°C .

В отличие от приведенных выше катионных ОИЖ анионные гиперразветвлённые ОИЖ исследованы в незначительной степени. Нами проведен синтез первого предшественника анионных гиперразветвлённых ОИЖ реакцией сложного полиэфирполиола второй генерации, содержащего 32 гидроксильные группы на оболочке, с ангидридами фталевой и 2-сульфобензойной кислоты [7]. Нейтрализацией полученных гиперразветвлённых карбоксильных и сульфоновых кислот 1-метилимидазолом получены протонные анионные ОИЖ, а для карбоксисодержащего ОИЖ получены и соединения в апротонной форме. Природа аниона оказывает влияние на температуру стеклования данных соединений и проводимость в безводных условиях. Для протонной формы T_g равна -16°C (для апротонной формы она равна 32°C) в случае карбоксилат- и -9°C в случае сульфонатного производного. Более высокой проводимостью обладает протонная сульфонатсодержащая ОИЖ ($3.22 \cdot 10^{-3}$ См/см) при 100°C . Карбоксилатсодержащая протонная ОИЖ характеризуется на порядок меньшей проводимостью, а проводимость её апротонной формы падает до $1.22 \cdot 10^{-6}$ См/см при 120°C . Сульфонатсодержащая ОИЖ термостабильна до 270°C , а термическая устойчивость карбоксилатсодержащей ОИЖ ниже 190°C .

Наличие множества реакционноспособных групп открывает большие возможности направленной функционализации гиперразветвленных ОИЖ. Упомянутый выше гиперразветвлённый сложный полиэфирполиол с 32 гидроксильными на оболочке был использован для синтеза протонных карбоксилатных и сульфонатных амфифильных гиперразветвлённых ОИЖ с регулирующимися гидрофильно-гидрофобными свойствами [36, 37]. Синтез их основывался на реакции заданной части гидроксильных групп с *n*-октадецилизотиоцианатом с последующей реакцией ацилирования оставшихся гидроксильных групп ангидридами фталевой или 2-сульфобензойной кислот. Образующиеся соответственно

чувствительны к изменению pH среды и ионной силы раствора, образуя мицеллярные агрегаты различного размера и упорядоченности в растворе, на межфазной поверхности и в конденсированном состоянии. Такой отклик структурной самоорганизации данных амфифильных соединений на указанный тип внешнего воздействия делает их перспективными для регулирования электрохимических, каталитических и транспортных характеристик в различных областях применения.

Дальнейшим развитием подхода к созданию чувствительных к внешним воздействиям амфифильных соединений стала разработка методов синтеза термочувствительных протонных гиперразветвлённых полимерных ионных жидкостей. Он основывался на использовании в качестве нейтрализующего агента в реакции с упомянутыми выше карбоксилсодержащими гиперразветвлёнными сложными олигоэфирами, в том числе и модифицированными различным количеством *n*-октадецилоцианата, термочувствительного компонента - олиго-*N*-изопропилакриламида с ММ 2700, содержащего концевую первичную алифатическую аминогруппу. Способность данных амфифильных соединений к самоорганизации под действием температуры находится в стадии изучения.

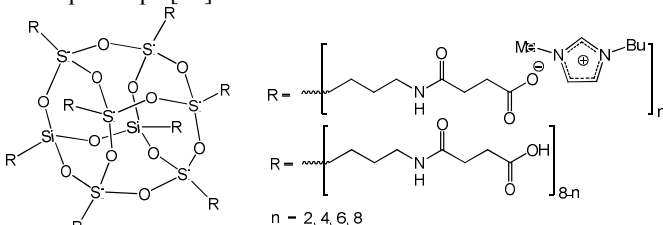
Нами предложен метод сохранения жидкого агрегатного состояния протонных полимерных аналогов ИЖ при температуре ниже 100°C. Он базируется на использовании для построения полимерной цепи реакции солеобразования с получением так называемых галатоструктур [38]. Для этой цели был использован гиперразветвлённый сложный олигоэфир с концевыми 32 сульфокислотными группами, которые нейтрализовались гидроксилсодержащим олигоэтиленоксидом с концевыми диэтиламиногруппами при их различном соотношении. Температура перехода в вязкотекучее состояние таких галатоструктур составляла 30-40°C. Их протонная проводимость достигала $2.1 \cdot 10^{-4}$ См/см при 100°C.

Органо-неорганических звёздообразных олигомерные ионные жидкости силескквиоксанового типа

Интерес к кремнийорганическим ОИЖ впервые был проявлен при решении проблемы создания нелетучих электролитов для сенсibilизированных красителями солнечных элементов [39, 40]. С использованием золь-гель технологии был синтезирован квази-твёрдый ионно-жидкостной редокс электролит, представляющий собой гребнеобразный апротонный катионный олигосилескквиоксан лестничной структуры, несущий в органическом обрамлении метилимидазолиевые группы с анионом иода. Его проводимость

составляет $0.11 \cdot 10^{-3}$ См/см, а созданный с его применением солнечный элемент характеризовался эффективностью в 3.0-3.3%. Следует отметить, что создание кремнийорганических ОИЖ лежит в русле общей идеи использования наноструктурированных олигомерных и полимерных материалов как платформ для создания новых типов ионных жидкостей в целом [41].

В дальнейшем развитие кремнийорганических ОИЖ связано с созданием звёздообразных структур на основе октаэдрального олигосилсесквиоксиана (POSS). POSS представляет собой гидрофобную наночастицу диаметром ~ 1.5 нм, имеющей 8 органических ответвлений из каждого угла октаэдра. Наибольший интерес представляют ответвления, содержащие концевую реакционноспособную группу. Были разработаны методы синтеза звёздообразных апротонных катионных [42-47] и анионных [41, 43, 48, 49] POSS-содержащих ОИЖ. Протонным катионным ОИЖ уделено значительно меньше внимания [43]. В ряду анионных ОИЖ использование POSS позволило синтезировать амфифильные карбоксилатные ОИЖ с катионами алкилсодержащих имидазолия во всех 8 ответвлениях. Отмечается, что несмотря на неорганическую природу POSS, его жесткую кубическую структуру, а также множества ионных групп, способных к сильным взаимодействиям между собой, эти соединения являются жидкими при комнатной температуре, а их величина T_g характеризуется более низким значением (-52°C), чем соединение, моделирующее его соответствующее карбоксилат-имидазолиевое ответвление (-40°C). В то же время, наличие этой неорганической составляющей повышает термостабильность данной ОИЖ до 234°C [48]. Количество введенных ионно-жидкостных групп определяет характер самосборки данных соединений в растворе [49].



Отмечено, что сами исходные октакарбоксилсодержащие POSS в качестве нанонаполнителей являются эффективными модификаторами классических ионных жидкостей, понижая температуру плавления последних с одновременным повышением их термостабильности [43].

Более разнообразный дизайн был развит для апротонных катионных POSS-содержащих ОИЖ. Разработаны методы синтеза таких соединений, содержащих 1 [44, 46, 47], 4 [45] и 8 [42] катионных групп в органических ответвлениях. Катионными группами являлись четвертичные алифатические аминные [44, 45, 46] и имидазольевые [47], в качестве противоионов использованы анионы хлора, йода, тетрафторбората, гексафторфосфата, перфторалкилсульфонатов и ди(трифлат)амидата. POSS-содержащий ОИЖ с одной четвертичной аминогруппой сам был использован в качестве противоиона при получении органо-неорганического супрамолекулярного ионного аддукта на основе мезотетракис-(4-сульфонатофенил)порфирина [44]. Показано, что данный объёмный противоион играет центральную роль в определении оптических свойств полученного соединения, делая его перспективным для оптоэлектронного использования.

Как установлено, аналогичная POSS-содержащая ОИЖ с одной йодидимидазольевой группой в органическом обрамлении является перспективной в качестве электролита для гибридных электрохромных устройств [47]. POSS-содержащая ОИЖ с четырьмя четвертичными аммоний иодидными группами, содержащая длинноцепочечные алифатические радикалы в ионном фрагменте обладает биоцидными свойствами и перспективна в создании противообрастающих кремнийорганических покрытий для морских судов [45].

Влияние природы противоиона, а также алкильного обрамления четвертичной аммониевой группы рассмотрена на примере POSS-содержащей ОИЖ с одной ионной группой в органическом обрамлении [46]. Наличие POSS ядра приводит к повышению величины T_g этих соединений, которая колеблется в пределах от -10.5 до -20.8°C , по сравнению с аналогичными классическими тетраалкиаммониевыми ионными жидкостями. Для этих соединений характерна более низкая проводимость, характеризующаяся пониженным значением по сравнению с упомянутыми низкомолекулярными аналогами ($\sim 10^{-5}$ - 10^{-7} См/см). В этом же аспекте влияние POSS ядра проявляется на термических и диэлектрических свойствах этих соединений. В то же время, как и в низкомолекулярных ионных жидкостях, природа аниона не играет столь значительной роли. Установлено, что для данных соединений несмотря на их дифильную природу не обнаруживаются значительных процессов самосборки в растворе, особенно в случае хлоридных и йодидных POSS-содержащих ОИЖ. В то же время они обладают свойствами катионных поверхностно-активных веществ. Длинноцепочечные алкильные цепи на силоксановом ядре определяют растворимость этих соединений и их гидрофобность.

Функционализации олигомеров на основе растительных масел

Наличие гидроксильных групп и двойных связей в ацильной составляющей растительных масел делает их привлекательным объектом для дальнейшей направленной функционализации, в т.ч. и с целью получения ОИЖ различных типов. Нами разработаны два способа получения реакционноспособных уретансодержащих катионных ОИЖ на основе растительных масел – изоцианатным и безизоцианатным методом. Оба они основаны на введении в ацильную часть растительного масла алифатической третичной аминогруппы. В первом случае предварительно синтезировали ароматический или циклоалифатический моноизоцианаты, содержащие соответствующий аминоалкилуретановый фрагмент. Последующей реакцией таких моноизоцианатов с гидроксильными группами растительных масел были получены уретановые производные последних с третичными алифатическими аминными группами в своём составе.

Второй подход заключался в реакции эпоксицианированных растительных масел с двуокисью углерода в присутствии катализатора с образованием соответствующих циклокарбонатов как исходных соединений для получения уретансодержащих растительных масел безизоцианатным методом. Их обработка диметиламиналканолами приводила к образованию гидроксил- и диметиламиносодержащих уретановых фрагментов.

Введение ионных групп в оба типа аминоксодержащих растительных масел осуществлялось нейтрализацией третичных аминогрупп кислотами с образованием протонных катионных ОИЖ или кватернизацией этих групп галоидалкилами с образованием соответствующих апротонных катионных ОИЖ на основе растительных масел. Регулируя соотношение реагентов на указанных стадиях реакций и степень ионизации аминогрупп открывается путь синтеза уретансодержащих ОИЖ, которые в зависимости от типа исходных растительных масел могут сочетать в своём составе данные фрагменты с аминными, гидроксильными и ненасыщенными группами. Это открывает возможность получения на основе таких ОИЖ связующих, герметиков, адгезивов и покрытий при использовании различных механизмов их отверждения.

Заключение

Функционализированные реакционноспособные ОИЖ представляют несомненный интерес как самостоятельный класс соединений, так и в плане использования в качестве исходных строительных блоков для синтеза полимеров. Учитывая важную роль

концевых групп, олигомерное состояние позволяет в значительной мере раскрыть потенциал, привносимый разнообразием химического состав ионно-жидкостных групп в ОИЖ. Сочетание же с придаваемым ОИЖ способностью к направленной самоорганизации и дальнейшим превращениям за счёт вводимых реакционноспособных групп открывает большие возможности дизайна полимерных структур и придания им новых свойств. Очевидно, немаловажным является и возможность сохранения жидкого агрегатного состояния в широком диапазоне температур как в олигомерном, так и полимерном вариантах.

В плане практического использования ОИЖ привлекают внимание прежде всего в качестве ионпроводящих сред для разнообразных электрохимических устройств. Прежде всего это полимерэлектролитные протонпроводящие среды для топливных элементов и электролиты для литиевых источников тока, а также солнечных элементов. К отмеченным выше направлениям практического интереса к ОИЖ, можно добавить их потенциал для использования в качестве фотолуминесцентных материалов, изделий оптоэлектроники, биомедицинских материалов, нанореакторов, гетерогенных катализаторов, комплексообразующих соединений, поверхностно-активных веществ, функциональных аддитивов для композиционных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xu W., Ledin P.A.; Shevchenko, V.V.; Tsukruk V.V., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, *V.* 7, P. 12570.
2. Межиковский С.М., Аринштейн А.Е., Дебердеев Р.Я. *Олигомерное состояние вещества*. Москва, Наука: 2005, 254 с.
3. Шаплов А.С., Понкратов Д.О., Выгодский Я.С., *Высокомолек. Соединения. Сер. Б*, 2016, *Т.* 58, С. 63.
4. Kerscher B., Appel A.-K., Thomann R., Mülhaupt R., *Macromolecules*, 2013, *V.* 46, P. 4395.
5. Imam M.R., Peterca M., Edlund U., Balagurusamy V.S.K., Percec V., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 2009, *V.* 47, P. 4165.
6. He X., Chan T.H., *Org. Lett.*, 2007, *V.* 9, P. 2681.
7. Shevchenko V.V., Stryutsky A.V., Klymenko N.S., Gumenna M.A., Fomenko A.A., Bliznyuk V.N., Trachevsky V.V., Davydenko V.V., Tsukruk V.V., *Polymer*, 2014, *V.* 55, P. 3349.
8. Shevchenko V.V., Stryutsky A.V., Klymenko N.S., Gumennaya M.A., Fomenko A.A., Trachevsky V.V., Davydenko V.V., Bliznyuk V.N., Dorokhin A.V., *Polym. Sci. Ser. B*, 2014, *V.* 56, P. 583.

9. Липатов Ю.С., Файнерман А.Е., Шрубович В.А., Шевченко В.В., *Доклады АН УССР. Сер. Б*, 1984, № 10, С. 41.
10. Липатов Ю.С., Файнерман А.Е., Шевченко В.В., Шрубович В.А., *Высокомол. соединения, Сер. А*, 1987, Т. 29, С. 562.
11. Липатов Ю.С., Шевченко В.В., Файнерман А.Е. и др., *ДАН СССР*, 1989, Т. 306, С. 360.
12. Lipatov Yu.S., Shevchenko V.V., Feinerman A.E., *Ukrainian Polymer Journal*, 1993, V. 2, P. 85.
13. Xu K., Angell C.A., *Electrochim. Acta*, 1995, V. 40, P. 2401.
14. Ohno H., Ito K., *Polymer*, 1995, V. 36, P. 891.
15. Ito K., Ohno H., *Solid State Ionics*, 1995, V. 79, P. 300.
16. Ito K., Nishina N., Ohno H., *J. Mater. Chem.*, 1997, V. 7, P. 1357.
17. Ito K., Tominaga Y., Ohno H., *Electrochim. Acta*, 1997, V. 42, P. 1561.
18. Nakai Y., Ito K., Ohno H., *Solid State Ionics*, 1998, V. 113-115, P. 199.
19. Kato K.-I., Ito-Akita K., Ohno H.J., *Solid State Electrochem.*, 2000, V. 4, P. 141.
20. Tominaga Y., Mizumo T., Ohno H., *Polym. Adv. Technol.*, 2000, V. 11, P. 524.
21. Yoshizawa M., Ohno H., *Electrochim. Acta*, 2001, V. 46, P. 1723.
22. Wang M., Lin Y., Zhou X., *Mater. Chem. Phys.*, 2008, V. 107, P. 61.
23. Stalgren J.J.R., Pamedytyte V., Makuska R., Claesson P.M., Brown W., Jacobsson U., *Polym. Int.*, 2003, V. 52, P. 399.
24. Zhang X., Hong L., Liu Z., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2006, V. 923, 0923-V05-08.
25. Yuan J., Meccerreyes D., Antonietti M., *Prog. Polym. Sci.*, 2013, V. 38, P. 1009.
26. Reddy P.N., Padmaja P., Reddy B.V.S., Rambabu G., *RSC Advances*, 2015, V. 5, P. 51035.
27. Ratti R., *Advances in Chemistry*, 2014, V. 2014, 16 p. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/729842>, Article ID 729842.
28. Wang L., Li H., Li P., *Tetrahedron*, 2009, V. 65, P. 364.
29. Шевченко В.В., Гуменная М.А., Стрюцкий А.В., Трачевский В.В., Клименко Н.С., Королович В.Ф., Ледин П.А., Цукрук В.В., *Доповіді НАН України*, 2016, №9, С. 99.
30. Shevchenko V.V., Gumenna M.A., Korolovych V.F., Strytsky A.V., Trachevsky V.V., Hrebnov O., Klepko V.V., Klymenko N.S., Shumsky V.F., Davydenko V.V., Ledin P.A., *J. Mol. Liq.*, 2017, V. 235, P. 68.
31. Seo K., Kim D., *Macromol. Biosci.*, 2006, V. 6, P. 758.
32. Шумский В.Ф., Шевченко В.В., Гуменная М.А., Гетманчук И.П., Королович В.Ф., Стрюцкий А.В., Клименко Н.С., *XXVIII Симпозиум по реологии, Тезисы докладов*. Москва, 2016, С.174.

33. Magnusson H., Malmstrum E., Hult A., *Macromolecules*, 2000, *V.* 33, P. 3099.
34. Schwab E., Mecking S., *J. Polymer Sci. Polymer Chem.*, 2005, *V.* 43, P. 4609.
35. Chen C., Fang X., *J. Appl. Polymer Sci.*, 2010, *V.* 117, P. 3539.
36. Korolovych V.F., Ledin P.A., Stryutsky A.V., Shevchenko V.V., Sobko O.A., Xu W., Bulavin L.A., Tsukruk V.V., *Macromolecules*, 2016, *V.* 49, P. 8697.
37. Шевченко В.В., Стрюцкий А.В., Собко О.А., Королович В.Ф., Клименко Н.С., Гуменная М.А., Клепко В.В., Яковлев Ю.В., Давиденко В.В., *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, 2017, *Т.* 59, С. 243.
38. Economy J., Maso J.H., Worker L.C., *J. Polymer Sci. Part A-1*, 1970, *V.* 8, P. 2231.
39. Stathatos E., Jovanovski V., Orel B., Jerman I., Lianos P., *J. Phys. Chem. C*, 2007, *V.* 111, P. 6528.
40. Jovanovski V., Orel B., Жеље R, Vuk АЈ, Mali G, Ноиевар SB, Grdadolnik J., Stathatos E., Lianos P., *J. Phys. Chem. B*, 2005, *V.* 109, P. 14387.
41. Tanaka K, Ishiguro F, Chujo Y., *Polymer J.*, 2011, *V.* 43, P. 708.
42. Tan J, Ma D, Sun X, Feng S, Zhang C., *Dalton Trans.*, 2013, *V.* 42, P. 4337.
43. Jeon J-H, Tanaka K, Chujo Y., *RSC Adv.*, 2013, *V.* 3, P. 2422.
44. Castriciano MA, Leone N, Cardiano P, Manickam S, Scolaro LM, Lo Schiavo S., *J. Mater. Chem. C*, 2013, *V.* 1, P. 4746.
45. Liu Y, Leng C, Chisholm B, Stafslieen S, Majumdar P, Chen Z., *Langmuir*, 2013, *V.* 29, P. 2897.
46. Cardiano P, Lazzara G, Manickam S, Mineo P, Milioto S, Lo Schiavo S., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, *V.* 2012, P. 5668.
47. Čolović M, Jerman I, Gaberšček M, Orel B., *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, 2011, *V.* 95, P. 3472.
48. Tanaka K, Ishiguro F, Chujo Y., *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, *V.* 13, P. 17649.
49. Tanaka K, Chujo Y., *Polymer J.*, 2013, *V.* 45, P. 247.

Данное исследование выполнено при поддержке комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Fine chemicals» (project № 16-17), National Science Foundation DMR 1505234 and CBET 1402712 projects (USA).

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

ОЛИГОМЕРЫ-2017

**Сборник трудов
XI Международной конференции
по химии и физикохимии олигомеров**

Черноголовка, 16 – 21 октября 2017 г.

ТОМ 1

Ответственный за выпуск М.П. Березин

Подписано в печать 23.09.2017 г.
Формат 60x90 1/16. Гарнитура «Times».
Бумага офсетная. Печать цифровая.
Тираж 200 экз. Заказ № 70158/1.

Отпечатано в типографии «Onebook.ru»
ООО «Сам Полиграфист»
129090 г. Москва, Протопоповский переулок, д. 6
Тел. (495) 545-37-10
E-mail: info@onebook.ru
www.onebook.ru

ISBN 978-5-00077-636-0

