



Высокомолекулярные **СОЕДИНЕНИЯ**

Серия Б

Химия полимеров

Журнал теоретической и экспериментальной
химии и физики высокомолекулярных соединений



НАУКА

— 1727 —



СОДЕРЖАНИЕ

Том 66, номер 2, серия Б, 2024

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Особенности модификации полимеров в среде сверхкритического диоксида углерода

А. Б. Соловьева, П. С. Тимашев

69

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Самовосстанавливающиеся полиуретаны на основе природного сырья

*Е. О. Платонова, П. Ф. Пономарева, И. В. Третьяков, Е. С. Афанасьев, С. М. Фролов,
Я. О. Межуев*

101

КОМПОЗИТЫ

Модификация свойств композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена созданием двуслойных покрытий с низкомолекулярным полиэтиленом на частицах наполнителей: влияние состава двуслойного покрытия на структуру и свойства композитов

*С. С. Гусаров, О. И. Кудинова, И. А. Маклакова, А. Н. Жигач, Д. П. Шашкин, В. Г. Гринев,
Т. А. Ладыгина, Л. А. Новокшонова, А. А. Берлин*

112

Композиционные материалы на основе полипропилена и углеродных нанонаполнителей, полученные методом полимеризации *in situ*

П. М. Недорезова, А. Н. Клямкина, О. М. Палазник, В. Г. Шевченко

121

Композиции полилактида с углеродными нанонаполнителями: получение, структура, свойства

С. З. Роговина, О. П. Кузнецова, М. М. Гасымов, С. М. Ломакин, В. Г. Шевченко, А. А. Берлин

140

ОСОБЕННОСТИ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРОВ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

© 2024 г. А. Б. Соловьева^{1,*}, П. С. Тимашев^{1,2,3}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

²Институт регенеративной медицины, Первый Московский государственный медицинский университет
им. И.М. Сеченова 119991 Москва, ул. Трубецкая, 8, Россия

³Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова. Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, 1, Россия

*e-mail: ann.solovieva@gmail.com

Поступила в редакцию 01.03.2024 г.

После доработки 10.06.2024 г.

Принята к публикации 01.08.2024 г.

Проанализированы процессы модификации полимеров в среде сверхкритического диоксида углерода, приводящие к получению новых материалов, предназначенных прежде всего для медицины, фармакологии и проводящих полимерных систем. Рассмотрены процессы импрегнации полимеров в среде сверхкритического диоксида углерода углеродными нанотрубками с получением тепло- и электропроводящих полимерных материалов, процессы микронизации полимеров, используемые при разработке композиционных материалов типа полимер–полимер. Описаны процессы получения аэрогельных материалов на основе полисахаридов (альгинат натрия) для использования в качестве матриц для биосовместимых гетерогенных каталитических систем, процессы импрегнации термопластов фотохромными и люминесцентными соединениями, приводящие к соответствующим фотоактивным полимерным материалам, процессы иммобилизации в природных полисахаридных матрицах биологически активных соединений, позволяющие получать пролонгированные лекарственные препараты. Особое внимание уделено особенностям графт-сополимеризации, позволяющей получать биосовместимые продукты для аддитивных технологий и полностью нетоксичные материалы с высокой адгезией к клеткам.

DOI: 10.31857/S2308113924020014, EDN: NALKAR

ВВЕДЕНИЕ

Формирование функциональных свойств высокомолекулярных систем возможно за счет введения функционально-активного наполнителя в полимерную матрицу или при химическом модифицировании макромолекул. Методы введения наполнителя в полимерную матрицу более вариабельны: твердофазное модифицирование (экструдирование), введение наполнителя в расплав полимера (смешение в Брабендере, экструдирование), введение из раствора. В последнем случае введение наполнителя предусматривает предварительное растворение вводимого вещества в инертном растворителе, который, как правило, имеет высокую полярность (например, хлорбензол), поскольку ароматические или жирно-ароматические наполнители плохо растворяются в обычных низкокипящих растворителях. Раствор, содержащий наполнитель, используется либо для пропитки набухающей полимерной матрицы, либо для растворения полимера и отливки

пленки. Наиболее часто “растворные” методы применяют для получения фоточувствительных оптически прозрачных композиций, используемых при создании сред оптической памяти и голографических материалов, устройств для обработки и передачи информации; трехмерных записывающих сред, изделий для защиты глаз человека от нежелательного воздействия яркого света, и т.д. Однако, как правило, указанные способы не позволяют достичь достаточно равномерного распределения частиц наполнителя, имеющих разный размер, в объеме матрицы.

Для создания полимерных материалов, содержащих равномерно распределенный в объеме матрицы функционально-активный наполнитель, используется обработка поверхности частиц наполнителя (в частности фотохромных и люминофорных соединений, наночастиц) *ex situ* или *in situ* дифильными растворителями [1], смешиваемыми с вводимыми соединениями и полимером (мономером). К таким растворителям

относятся прежде всего пиридин и его алкильные производные, которые являются одновременно растворителем и диспергирующей средой, а также хорошо адсорбируются на поверхности гидрофильных наночастиц наполнителя, способствуя их совмещению с используемым мономером, в частности с метилметакрилатом [2]. Однако, как показано в работе [3], даже в таком случае не достигается достаточно равномерное распределения микро- и наночастиц наполнителя в матрице. В связи с этим для предотвращения агрегации наночастиц необходима, как правило, дополнительная обработка наполнителя поверхностно-активными веществами [3].

Одной из составляющих общей проблемы модификации полимеров является разработка оптических полимеров с разными свойствами, в том числе обладающих фотоактивностью. Создание полимерных композиций на основе фотоактивных соединений с люминесцентными, фотохромными и фотосенсибилизирующими свойствами позволяет решать ряд задач, стоящих перед технологиями оптических и медицинских материалов, в частности разрабатывать оптоэлектронные системы для преобразования света в различных участках спектрального диапазона, среды оптической памяти, устройства для обработки и передачи информации [4–6].

Методы введения фотоактивных соединений в полимерную матрицу практически не зависят от типа фотоактивных соединений за исключением тех случаев, когда иммобилизация приводит к разрушению фотоактивных соединений (например, в случае напыления смешанных β -дикетонатов европия) [7].

Для получения систем фотоактивное соединение–полимерный носитель, в которых нет химического связывания между компонентами, обычно используют либо сорастворение полимера и фотоактивного соединения с последующим отливанием пленки на подходящей поверхности и упариванием растворителя, либо пропитку готовой полимерной пленки раствором фотоактивного соединения. В подобных системах реализуется адсорбционный тип связывания фотоактивного соединения и полимера. При таких способах иммобилизации фотоактивного соединения часто наблюдается неравномерное распределение и агрегация фотоактивных соединений в матрице, что приводит к ухудшению функциональных свойств формируемого композита [7, 8]. Кроме того, при физическом связывании возможна диффузия фотоактивного соединения внутри полимера, что приводит к нестабильности функциональных свойств фотоактивных материалов во времени [9].

Следует отметить, что модификация ряда высокомолекулярных соединений, в том числе сверхвысокомолекулярного ПЭ, конструкционного полимера, применяемого при создании узлов и деталей машин, высокопрочных волокон и т.д., традиционными методами (модификация в расплаве, экструзия) практически невозможна, поскольку высокая вязкость пластифицированного полимера не позволяет получать однородный по структуре материал [10]. Кроме того, модификация в расплаве в случае создания материалов биомедицинского направления также практически неприменима, поскольку использование высоких температур может дезактивировать биологически активные соединения, применяемые в таких материалах [11]. В силу всех перечисленных обстоятельств постоянно ведется поиск новых подходов к модифицированию твердофазных систем различного функционального назначения. Одним из современных способов “безрастворной” химической модификации макромолекул и модификации полимеров, в частности путем пропитки фотоактивным соединением [12], является обработка в среде сверхкритических флюидов.

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДЫ

Сверхкритические флюиды – четвертая форма агрегатного состояния вещества, реализуемая при превышении определенной температуры $T_{кр}$ и давления $P_{кр}$, называемых критическими. Впервые сверхкритическое состояние вещества обнаружил Каньяр де ла Тур в 1822 г., нагревая различные жидкости в наглухо закрытом металлическом шаре. В современной англоязычной литературе принято сокращенное обозначение – SCF (Supercritical Fluids), а в русскоязычной – СКФ (сверхкритические флюиды) или СКС (сверхкритические среды).

При изменении температуры или давления практически во всех средах происходят взаимные переходы: твердое тело–жидкость–газ. Так, при нагревании твердое тело переходит в жидкое, при повышении температуры или при понижении давления жидкость превращается в газ. Все эти переходы, как правило, обратимы. В общем виде они представлены на рис. 1.

Расположение линий, разграничивающих области газообразного, жидкого и твердого состояния, а также положение тройной точки, где сходятся эти три области, для каждого вещества свои. Сверхкритическая область начинается в критической точке, которая характеризуется двумя параметрами – температурой и давлением (так же, как точка кипения). Понижение либо температуры, либо давления ниже критического значения выводит вещество из сверхкритического состояния.

На рис. 1 видно, что область существования жидкой фазы расположена слева от линии критической температуры. Таким образом, для сжижения какого-либо газа необходимо его вначале охладить до температуры ниже критической. У таких газов как CO_2 или Cl_2 критическая температура выше комнатной (31.2 и 144 °C соответственно), поэтому их можно сжимать при комнатной температуре, только давление [13]. У азота критическая температура много ниже комнатной – 239.9 °C [13]. Следовательно, если сжимать азот, находящийся при нормальных условиях, то можно достичь в конечном итоге сверхкритической области, но жидкий азот при этом образоваться не может. Сначала необходимо охладить азот до температуры ниже критической и затем, повышая давление, достичь области, где возможно существование жидкости.

Как и газы, СКФ характеризуются низкой вязкостью по сравнению с жидкостями и высокой диффузионной подвижностью в полимерных материалах, что инициирует набухание и пластификацию полимеров. Эти свойства СКФ облегчают процессы переноса в полимерах примесных молекул, в частности экстракцию или импрегнацию. СКФ – плотная, но легко сжимаемая субстанция. Любые изменения давления приводят к изменению плотности СКФ и, следовательно, к изменению его характеристик как растворителя. В непосредственной близости от критической точки сжимаемость очень высока, и даже небольшое изменение давления может приводить к значительным изменениям функциональной активности содержащихся в СКФ соединений. На микроскопическом уровне опалесценция, наблюдаемая в критической точке, является результатом того, что флуктуации плотности имеют размеры, сравнимые с длиной волны видимого излучения. Неоднородность – фундаментальное понятие, характеризующее СКФ, и флуктуации плотности являются свидетельством неоднородного распределения молекул в пространстве, занимаемом флюидом. Такая структурная организация очень динамична, и именно флуктуации плотности позволяют объяснить увеличение сжимаемости флюида.

Сверхкритическое состояние диоксида углерода, воды и других соединений широко используется при решении технических задач, прежде всего при экстракции целевых компонентов из органического сырья [14, 15] вследствие набухания разнообразных материалов в сверхкритических средах и повышенных коэффициентов переноса низкомолекулярных компонентов в таких условиях. Несомненный интерес представляет проведение химических процессов в сверхкритических средах, а также импрегнирование полимерных матриц функционально-активными соединениями.

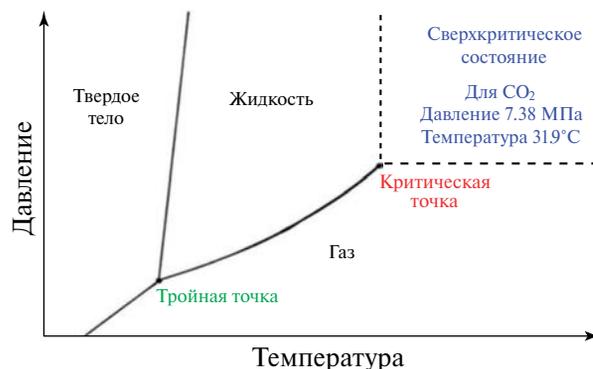


Рис. 1. Термодинамическая диаграмма состояния CO_2 . Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Сверхкритические состояния существуют для большинства жидких и газообразных веществ, нужно лишь, чтобы вещество не разлагалось при критической температуре. Для некоторых веществ, используемых в качестве растворителей, критические параметры приведены в табл. 1.

Именно уникальное сочетание в сверхкритических флюидах свойств жидкости и газа – способности сжиматься как газы (обычные жидкости практически несжимаемы) и способности растворять твердые вещества [13] как жидкости (табл.2) – определило востребованность СКФ-технологий при решении многих практических задач.

Диоксид углерода, закись азота, этилен и некоторые другие газы в сверхкритическом состоянии приобретают способность растворять многие органические вещества [14]. Свойства сверхкритического CO_2 как растворителя можно регулировать: при повышении давления и/или температуры его растворяющая способность значительно увеличивается [15].

Сейчас приблизительно 90% всех СКФ-технологий ориентировано на сверхкритический CO_2 [16]. Помимо диоксида углерода начинают постепенно входить в практику СКФ и другие вещества. Сверхкритический ксенон ($T_{\text{кр}} = 16.6 \text{ }^\circ\text{C}$; $P_{\text{кр}} = 5.8 \text{ МПа}$) представляет собой абсолютно инертный растворитель, поэтому химии используют его как реакционную среду для получения нестабильных соединений (чаще всего металлоорганических), для которых CO_2 является потенциальным реагентом [17]. Широкого применения данного флюида не ожидается, поскольку ксенон – дорогой газ. Для извлечения животных жиров и растительных масел из природного сырья более подходит сверхкритический пропан ($T_{\text{кр}} = 96.8 \text{ }^\circ\text{C}$; $P_{\text{кр}} = 4.2 \text{ МПа}$), поскольку он лучше, чем CO_2 , растворяет указанные соединения.

Таблица 1. Критические параметры некоторых соединений

Вещество	Температура критической точки, °С	Давление критической точки, МПа	Критическая плотность, г/см ³
Этен	9.9	5.05	0.20
Трифторметан	25.9	4.69	0.52
Диоксид углерода	31.2	7.29	0.47
Этан	32.2	4.82	0.20
Окись азота	36.5	7.17	0.46
Гексафторид серы	45.6	3.77	0.73
Пропилен	91.9	4.54	0.22
Пропан	96.8	4.24	0.22
Вода	374.2	22.0	0.33

Таблица 2. Некоторые физические параметры, газов, СКФ и жидкостей

Система	Плотность, кг/м ³	Вязкость, мПа с	Коэффициент диффузии, мм ² /с
Газ	1	0.01	1–10
Сверхкритический флюид	100–800	0.05–0.10	0.01–0.10
Жидкость	1000	0.5–5.0	0.001

Одно из самых распространенных и экологически безвредных веществ – вода, но перевести ее в сверхкритическое состояние достаточно трудно из-за высоких значений параметров критической точки (табл. 1). Современные технологии позволяют создавать установки, отвечающие таким требованиям, но работать в требуемом диапазоне температур и давлений технически сложно. Сверхкритическая вода растворяет практически все органические соединения, которые не разлагаются при высоких температурах [18].

Таким образом, ряд свойств сверхкритических флюидов – высокие коэффициенты диффузии целевых компонентов и низкая вязкость в сочетании с высокой растворяющей способностью, малым поверхностным натяжением и легкостью полного удаления из полученных материалов отводят среде сверхкритического CO₂ особое место среди всех известных растворителей, в частности в процессах модификации и функционализации полимеров разных классов.

ПРОЦЕССЫ МИКРОНИЗАЦИИ И ВСПЕНИВАНИЯ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO₂

Микронизация материалов как процесс формирования мелкодисперсной фракции материала микронных и субмикронных размеров является

одним из быстро развивающихся направлений науки и техники, прежде всего в технологиях производства полимерных, пищевых, фармацевтических, косметических, взрывчатых веществ. Классические методы измельчения частиц (помол, распыление, осаждение из раствора) имеют ряд существенных недостатков и не позволяют получать однородные по размерам микрочастицы и наночастицы. При этом методом измельчения невозможно получать частицы с размерами менее 1 мкм, а при осаждении из растворов микрочастицы обычно требуют дополнительной очистки от остаточных количеств растворителя, что не всегда достижимо.

На сегодняшний день разработан и внедрен в промышленность ряд технологий модификации полимеров с применением среды сверхкритического CO₂. Наибольшее внимание при их разработке уделялось подходам к производству порошков и порошковых композиционных материалов для фармацевтической промышленности. Один из примеров – процесс RESS (Rapid Expansion of Supercritical Solutions), заключающейся в насыщении среды сверхкритического CO₂ растворимым веществом после быстрого сброса давления в автоклаве [19]. Быстрый и равномерный сброс давления, происходящий при переходе из сверхкритического состояния к давлению окружающей среды, приводит к резкому и мгновенному снижению растворимости вещества

(пересыщению раствора) и, как следствие, к быстрому зарождению новой фазы с очень малыми частицами, имеющими достаточно равномерное распределение по размеру [20]. Полученные таким способом частицы не содержат растворителя и не требуют дальнейшей очистки. Преимуществами этого метода помимо отсутствия примеси органических растворителей являются удобство технологического контроля процесса, относительная легкость воспроизведения процесса в лабораторных масштабах, когда реактор имеет только один выход для сброса газа. С другой стороны, ряд важных недостатков ограничивает применение данного метода: трудность увеличения объемов получения частиц, их возможная агрегация, засорение каналов подачи и сброса газа [21], значительный расход диоксида углерода и, кроме того, низкая растворимость большинства функционально значимых соединений в сверхкритическом CO_2 . В некоторых случаях растворяющую способность сверхкритического CO_2 можно увеличить путем добавления компонентов, меняющих полярность среды.

Другой тип процесса создания порошков предполагает применение среды сверхкритического CO_2 в качестве антирастворителя (метод PGSS [22]). Такие процессы используются для модификации веществ с низкой растворимостью в среде сверхкритического CO_2 , играющей роль антирастворителя, необходимого для осаждения веществ из растворов в органических растворителях. Метод PGSS (Particles from Gas Saturated Solutions) является наиболее распространенным методом использования СКФ-технологий в промышленности. Суть метода заключается в растворении фазы, находящейся под давлением (в суб- или сверхкритическом состоянии) в реакторе, содержащем насыщенный газом раствор/расплав, с последующим быстрым сбросом давления, приводящим к образованию наночастиц [23]. Взаимодействие CO_2 и полимера способствует увеличению сегментальной подвижности полимерных цепей, что в свою очередь уменьшает температуру стеклования и плавления полимера, которые оказываются зависящими от количества углекислого газа, растворенного в полимере [24–26]. Находясь в вязкотекучем или жидком состоянии, полимер может быть использован как покрытие, для производства пены или для инкапсулирования лекарств при условии получения молекулярной дисперсии препарата в матрице, которую можно подвергнуть экструзии или распылить при низком давлении для получения микрочастиц, содержащих лекарства.

Лекарственные порошки, содержащие лекарственные частицы микронного размера, используются в нескольких фармацевтических лекарственных формах. Многие лекарственные

средства, особенно недавно разработанные субстанции, плохо растворимы в воде, что ограничивает их биодоступность при приеме внутрь. Использование микронизированных лекарственных средств [27], чей размер соответствует геометрическим особенностям органа, на который нацелен препарат (например, препараты для легочного применения), позволяет необходимым образом увеличить скорость их растворения в желудочно-кишечном тракте. Исследования, проводимые в направлениях такого поиска, дают ожидаемые результаты.

Так, основываясь на принципах процесса PGSS, было разработано несколько новых процессов, в частности процесс CAN-BD распыления с помощью пузырьковой сушилки (CO_2 -Assisted Nebulization with a Bubble Dryer). Этот запатентованный Сиеверсом процесс [28–34] продемонстрировал свою широкую применимость как к низкомолекулярным, так и к макромолекулярным веществам (включая терапевтические белки). Данное изобретение охватывает два варианта процесса, статический и динамический. Статический вариант предполагает предварительное смешивание сверхкритического CO_2 и раствора, содержащего интересующее растворенное вещество, при давлении, превышающем критическое давление CO_2 . После установления равновесия или приближения к нему смеси в камере высокого давления дают возможность расширяться до атмосферного давления через ограничитель потока (или капиллярную трубку) путем расширения в сушильной камере. Динамическая версия предполагает непрерывное тщательное перемешивание раствора, содержащего интересующее растворенное вещество и сверхкритический или близкий к критическому CO_2 . В одном из вариантов данного процесса два потока жидкости тщательно перемешиваются в тройнике с низким рабочим объемом, а затем расширяются через ограничитель потока до атмосферного давления, где шлейф из микропузырьков и микрокапель быстро высушивается. В такой динамической версии CAN-BD успешно получали белковые частицы, которые обычно стабильны, активны и имеют размер, подходящий для доставки в легкие. Этот успех был достигнут благодаря тому, что водный раствор или суспензия, содержащие белок или вакцинный вирус, могут быть приготовлены таким образом, чтобы содержать соответствующие стабилизаторы. В частности, процесс CAN-BD был использован для получения сухих порошков живого аттенуированного вируса коревой вакцины с хорошим механическим выходом и сохранением вирусной активности, измеряемой методом образования бляшек, что сопоставимо с коммерческой лиофилизацией [28]. Процесс CAN-BD также использовался для сушки нуклеотидов siRNA [33]. В зависимости от рецептуры

и условий лабораторной обработки типичный выход накипи в лаборатории составляет от 50 до 90%. При традиционной распылительной сушке выход обычно возрастает с увеличением накипи, и то же самое может быть реализовано для CAN-VD, в котором сушка капель и сбор частиц аналогичны традиционной распылительной сушке.

В качестве альтернативного метода изготовления порошковых покрытий на основе процесса PGSS был предложен процесс непрерывного напыления порошковых покрытий (CPCSP) [34]. Этот процесс применим к материалам для покрытий, которые являются легкоплавкими и быстро реагирующими компонентами. В процессе CPCSP основные компоненты (связующее и отвердитель) расплавляются в отдельных емкостях, чтобы избежать преждевременной реакции полимеров. Расплавы полимеров подаются в статический смеситель. В статическом смесителе расплавы гомогенизируются сжатым CO_2 под давлением до 220 бар. Время выдержки в статическом смесителе очень короткое, и из-за растворенного диоксида углерода температура плавления смеси снижается. Таким образом, температура в статическом смесителе устанавливается очень низкой, и реакции можно избежать. Раствор, образующийся в смесителе, затем расширяется через сопло в распылительную колонну. Из-за значительного увеличения объема расширяющегося CO_2 расплав распыляется на мелкие капли. При этом капли замерзают и образуется мелкодисперсное порошковое покрытие вследствие снижения температуры в распылительной колонне, вызванного расширяющимся газом. С помощью воздушной струи газ удаляется из распылительной колонны, а с помощью циклона и фильтра мелкие частицы отделяются от газа. Было показано, что таким образом можно получать порошковые покрытия со средним размером частиц менее 40 мкм, в то время как изготовление порошковых покрытий обычным способом приводит к получению частиц с размером более 40 мкм. Была реализована также возможность использования процесса CPCSP для получения частиц порошкового покрытия путем применения данного процесса к микронизации легкоплавкого полиэфира (диапазон температур плавления 80–90 °C). При этом было исследовано влияние температуры в статическом смесителе на морфологию и распределение частиц по размерам, установлено влияние давления в статическом смесителе на распределение частиц по размерам.

Альтернативным путем получения наночастиц в СКФ является использование микроэмульсий. Микроэмульсии воды в масле – термодинамически стабильные агрегаты, образованные водным ядром нанометрового размера и неполярной фазой. Они генерируются амфифильными

поверхностно-активными веществами, структура которых представлена гидрофильной концевой группой и гидрофобным углеводородным радикалом [35]. Взаимодействие между водой и ПАВ приводит к формированию большого разнообразия структур, препятствующих прямому контакту вода–масло. Так, используя определенные ПАВ, стабилизирующие капли воды в сверхкритическом CO_2 , можно реализовать процесс, в котором формируются обратные мицеллы типа “микроэмульсии воды в масле”. В этом случае не нужен органический растворитель, а получение наночастиц может осуществляться простой декомпрессией. В работе [36] наночастицы Ag синтезировали в непрерывной фазе вода–изооктан, используя обратные водные мицеллы и натрий *бис*-(2-этилгексил) сукцинат в качестве ПАВ. Реагенты (AgNO_3 и KBH_4) помещали в реактор независимо в двух мицелярных растворах, а затем перемешивали. Среда сверхкритического CO_2 использовалась для удаления органической фазы и основной части ПАВ путем солюбилизации непрерывной фазы. По данным электронной микроскопии размер полученных наночастиц Ag составлял 2–20 нм (максимальный размер) в зависимости от параметров процесса. Та же группа исследователей синтезировала наночастицы ZnS с размером 1–100 нм и наночастицы TiO_2 с размером от 10 до 20 нм. В работе [37] синтез медных наночастиц с помощью обратных мицелл, содержащих натрий *бис*-(2-этилгексил) сукцинат, проводили в сверхкритических алканах как растворителях микроэмульсий. Средний размер частиц можно изменять путем варьирования параметров процесса, в частности давления растворителя в сверхкритическом состоянии (рис. 2).

Два типа обратных мицелл использовали и для получения в среде сверхкритического CO_2 наночастиц бромидов и иодидов серебра [38]. В этом случае обратные мицеллы содержали ионы Ag^+ и X^- , а поверхностно-активным веществом служил натрий *бис*-(2-этилгексил) сукцинат. Для проведения реакции осуществлялся контакт двух типов мицелл и синтезировались наночастицы AgI или AgBr. Аналогично методом двойной эмульсии был получен ряд других наночастиц.

В обзоре [39] отмечается, что важнейшими достоинствами процесса СКФ-мицеллы, в котором непрерывная фаза удаляется с помощью СКФ, является значительное уменьшение или даже полное устранение коалесценции синтезируемых наночастиц, а также удаление ПАВ в одностадийном процессе. Кроме того, в процессе отсутствуют органические растворители, а СКФ используется как среда для реакции и сепарации. В то же время этот многообещающий метод требует дальнейшего развития (с тем, чтобы увеличить

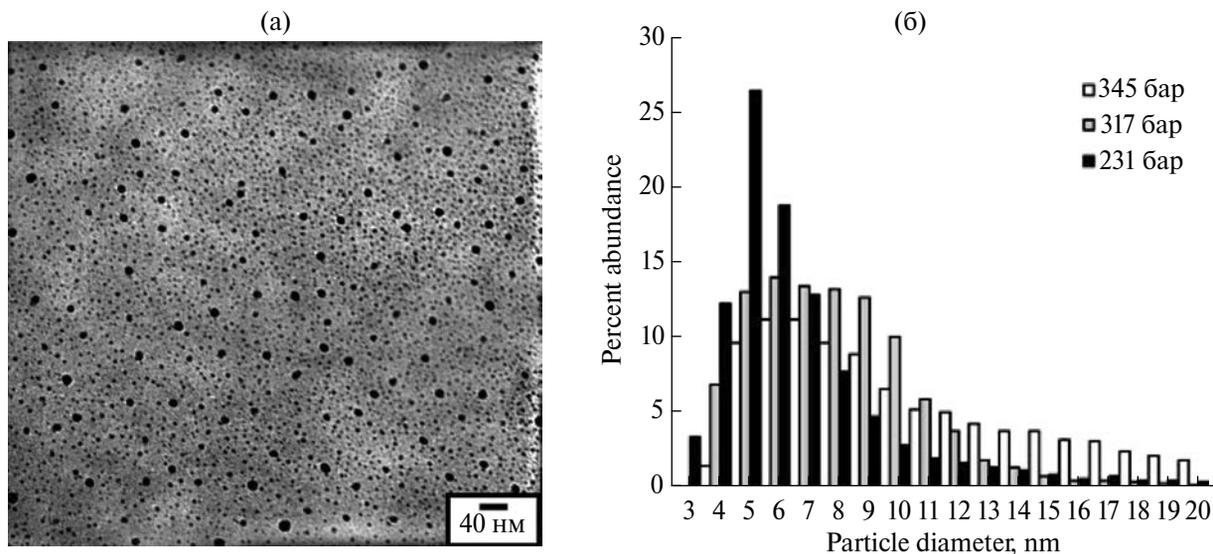


Рис. 2. Электронная микрофотография медных наночастиц при синтезе методом СКФ/обратные мицеллы (а) и распределение по размерам частиц меди при давлении пропана 345 (1), 317 (2) и 241 бар (3) [37] (б).

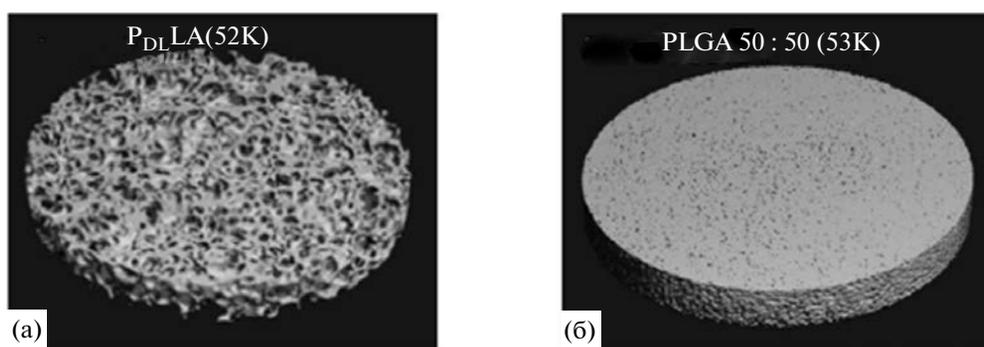


Рис. 3. Срезы структур, полученных с использованием чистого полилактида (а) и смеси полилактид—полигликолид (50 : 50) [41] (б).

его производительность), в частности перехода от периодического к непрерывному процессу.

Другим подходом, широко применяемым для модификации полимеров, является сверхкритическое вспенивание (SCF или supercritical foaming). Если в случае процессов RESS и PGSS образование микрочастиц происходит при выбрасывании через сопло пластифицированного в среде сверхкритического CO_2 полимера в приемную камеру, то в случае SCF создание вспененного материала происходит в автоклаве благодаря быстрой декомпрессии. При этом количество CO_2 в полимере мгновенно падает, а при испарении CO_2 из пластифицированной матрицы происходит рост объема полимера за счет образования внутренних пор. Таким методом получают вспененные полимерные материалы с большим свободным объемом. Подобные материалы (на основе биосовместимых и биоразлагаемых полимеров) находят

применения в медицине. Известно, что в тканевой инженерии пористые матрицы (скаффолды) требуются для заместительной терапии в качестве структур, поддерживающих клетки, их пролиферацию, дифференцирование и рост ткани. При включении в скаффолды факторов роста или других биологически активных соединений можно добиться ускоренного роста ткани или определенного дифференцирования стволовых клеток [40]. В работе [41] методом SCF были получены пористые структуры на основе полилактида и полигликолида и проведен анализ морфологии их поверхности и распределения пор. На рис. 3 представлены срезы структур, полученных с использованием чистого полилактида и смеси полилактид—полигликолид в соотношении 50 : 50. Видно, что процент свободного объема в первом случае на порядок выше.

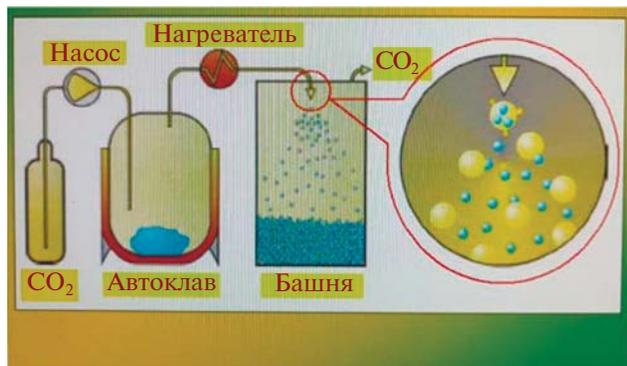


Рис. 4. Схема микронизации полимеров методом RESS в среде сверхкритического CO_2 [42].

Вспененные структуры в среде сверхкритического CO_2 были получены на основе поликапролактона. Было показано, что при повышении времени сброса давления средний размер пор увеличивался более чем в 2 раза. Конечная же структура фиксируется процессом кристаллизации поликапролактона, а не стеклованием, как в случае полилактида, что сопровождается повышением степени кристалличности, измеренной методом ДСК.

Таким образом, использование среды сверхкритического CO_2 позволяет получать твердофазные каталитические системы на основе мезопористых неорганических и полимерных матриц, в частности аэрогелей. В качестве примера на рис. 4 показана схема микронизации полимеров методом RESS в среде сверхкритического CO_2 [42].

ПРОЦЕССЫ ИМПРЕГНАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO_2

СКФ-модификация твердофазных систем

Импрегнацию в сверхкритических средах, в частности в сверхкритическом CO_2 , используют для получения твердофазных каталитических систем на основе мезопористых материалов из неорганических [43] и полимерных матриц [43, 44]. За последние несколько лет был проведен ряд исследований, посвященных данной проблеме.

Большинство работ по созданию катализаторов на основе мезопористых матриц в среде сверхкритического CO_2 ориентированы на использование неорганических материалов в качестве носителей, причем выбор металлов был относительно невелик. При этом практически не анализировались зависимости между каталитическими свойствами полученных систем и их структурой, так что вопросы оптимизации структурной

организации таких систем практически оставались открытыми. Очевидным преимуществом процессов внедрения наночастиц благородных металлов в пористые матрицы в среде сверхкритического CO_2 является прежде всего возможность формирования однородной структуры по объему матрицы и создание высокой концентрации наночастиц, что достигается путем варьирования режимов проведения процесса. Известно, что размеры и структура активных центров в объеме и на поверхности катализатора играют определяющую роль в эффективности каталитических свойств таких систем.

Помимо мезопористых кремниевых матриц для создания катализаторов в среде сверхкритического CO_2 в ряде работ использовали и другие силикатные носители, в частности аэрогели [46]. Вообще говоря, аэрогели представляют собой трехмерно-организованный наноструктурированный высокопористый материал, характеризующийся низкой плотностью ($0.003\text{--}0.35\text{ г/см}^3$), большой площадью внутренней поверхности (до $1000\text{ м}^2/\text{г}$), размерами пор порядка нескольких нанометров [47]. Некоторые авторы считают аэрогели новым состоянием вещества, промежуточным между конденсированным и газообразным, вследствие указанных объемных свойств аэрогелей, а также переходных (между двумя указанными состояниями) величин плотности и энтальпии [48].

Для конкретизации дальнейшего анализа процессов импрегнации пористых твердофазных и полимерных матриц в среде сверхкритического CO_2 рассмотрим некоторые из проблем иммобилизации тетрафенилпорфирина и фторированного тетрафенилпорфирина в качестве фотосенсибилизирующих соединений в альгинат-кальциевых аэрогелях с целью получения фотокаталитических систем для процессов окисления субстратов в водной фазе [49–51]. Структура указанных аэрогелей зависела от условий их формирования. Было показано, что при использовании в качестве носителей ксеро- и криогелей формирующиеся фотокаталитические системы были более чем на порядок менее активными в окислении модельной системы – триптофана в водной среде, чем системы тетрафенилпорфирина – аэрогель. Можно полагать, что такая разница в фотокаталитической активности связана с разной пространственной и поверхностной структурой твердых гелей, получаемых с помощью разных методов сушки водных или спиртовых гелей. Очевидно, сверхкритическая сушка, используемая при образовании аэрогелей, в наименьшей степени нарушает пространственную структуру гидро- или алко-гелей (получаемых в воде, затем в изопропанолу на начальных стадиях формирования аэро-, крио- и ксерогелей,) по сравнению

с крио- и ксерогелями, формируемыми из алкогелей в условиях тепловой сушки на воздухе и лиофильной сушки в вакууме [50, 51]. Высокопористая структура аэрогелей с большой площадью поверхности обеспечивает, очевидно, отсутствие агрегации молекул порфиринов при их иммобилизации в аэрогеле, что и приводит к большой каталитической активности, фотостабильности и возможности многократного использования этого катализатора в процессах окисления. Обычно растворенные в органической или водной среде порфирины достаточно быстро теряют активность [52]. Установлен принципиально разный механизм термоокислительной деструкции у аэрогелей и исходного альгината натрия, ксеро- и криогелей, а также аналога альгината натрия – гиалуроновой кислоты. Для указанных полисахаридов и твердых гелей на основе альгината натрия, за исключением аэрогелей, характерен пик тепловыделения при 500–600 °С. В то же время аэрогели в интервале 400–600 °С, очевидно, подвергались карбонизации. Это позволило предположить, что в процессе сверхкритической сушки происходит образование дополнительных межмолекулярных связей, стабилизирующих гликозидные связи в макромолекуле полисахаридов, возможно, с участием катионов кальция.

В среде сверхкритического CO_2 помимо обработки носителей для катализаторов проводилась модификация пористых структур на основе кремнезема SiO_2 , в том числе аэрогелей, опаловых матриц и стекла Vucog с размерами пор от единиц до сотен нанометров [53–55]. Одним из важнейших достоинств таких материалов является возможность направленной модификации их физико-химических свойств (функционализации) путем введения в поры материала определенных молекулярных соединений (например, прекурсоров металлов). Это позволяет создавать оптические нанокомпозиты, особенностью которых является существенное увеличение оптических откликов (как линейных, так и нелинейных) на инициирующее излучение. Последнее происходит благодаря многообразию внутренней структуры таких систем и влиянию на нее введенных соединений. СКФ-импрегнация подобных матриц на основе диоксида кремния прекурсорами металлов позволяет вводить металлосодержащие молекулы в нанопоры материала за счет отсутствия у среды сверхкритического CO_2 поверхностного натяжения и обеспечивает полный выход растворителя после завершения процесса модификации, что практически недостижимо при использовании традиционных растворителей [24, 56]. Так, в работах [57, 58], была продемонстрирована возможность эффективного изменения оптических свойств образцов стекла Vucog с помощью его пропитки растворами прекурсоров металлов Er^{3+} , Eu^{3+} и Cu^{2+} в сверхкритическом диоксиде

углерода. Импрегнация в среде сверхкритического CO_2 стекла Vucog прекурсорами серебра и меди позволила получить в нанопорах стекла наночастицы меди [59], отчетливо фиксируемые по плазмонным резонансам, формируемым в композитах, а также наблюдаемые с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Такой подход позволяет локально изменять оптические свойства материала, что может найти применение при изготовлении ряда оптических элементов. Нанопористые стекла Vucog имеют поры со средним размером 4 нм (и практически моносферным распределением по размеру), которые соединены между собой узкими каналами по всему объему [60]. В опаловых матрицах близкие по диаметру (несколько сотен нанометров) сферы SiO_2 имеют плотную упаковку. Упорядоченная структура из наносфер, размеры которых сопоставимы с длиной волны видимого света, придает таким матрицам свойства фотонных кристаллов [54]. Подобные упаковки содержат систему взаимосвязанных пор (зазоров между сферами), размер которых в десятки раз превышает размер пор в стекле Vucog. Для восстановления металлорганических прекурсоров можно использовать также СКФ для формирования наночастиц в твердофазной матрице. Так, в работе [61] в среде сверхкритического изопропанола были получены наночастицы висмута при восстановлении оксида висмута.

Таким образом, использование сверхкритического CO_2 позволяет получать твердофазные каталитические системы на основе мезопористых неорганических и полимерных матриц, в частности аэрогелей.

СКФ-импрегнация полимеров не растворимыми в среде сверхкритического CO_2 соединениями

В настоящее время существуют три типа процессов СКФ-модификации полимеров не растворимыми в среде сверхкритического CO_2 соединениями, различающиеся по механизму внедрения нерастворимых объектов. Это может быть введение в полимеры соединений с низкой растворимостью (10^{-4} М) в среде сверхкритического CO_2 , введение в полимеры наноразмерных объектов, не растворимых в сверхкритическом CO_2 , а также комбинирование СКФ-подходов с традиционными методами модификации полимеров.

Для импрегнирования полимерных матриц разной природы функционально значимыми низкомолекулярными и олигомерными соединениями с помощью сверхкритического CO_2 оказывается достаточной даже небольшая равновесная растворимость целевых компонентов в сверхкритическом CO_2 и отсутствие их агрегирования в среде, поскольку конвективные потоки флюида, особенно при условии их стороннего инициирования

(использование магнитных мешалок, повышение температуры среды), могут обеспечивать эффективный перенос целевых компонентов к твердофазной матрице. Слабая сольватирующая способность среды сверхкритического CO_2 по отношению к вводимым в матрицы соединениям, определяющая их растворимость, оказывается важным позитивным фактором в кинетике импрегнирования вследствие практически полного подавления обратного выхода сорбируемых соединений в среду. Последующие стадии внедрения целевых компонентов в матрицу обусловлены их диффузионным переносом в объем матрицы. Ясно, что эффективность импрегнирования полимеров целевыми компонентами различной природы определяется прежде всего набуханием органических полимерных матриц (их аморфных фрагментов) в среде сверхкритического CO_2 . Относительно высокому набуханию (до 10 мас. %) полимерных матриц способствуют как высокая активность молекул CO_2 , так и связывающие взаимодействия квадрупольных моментов молекул CO_2 с дипольными фрагментами полимерных цепей (в случае полярных полимеров) или наведенными диполями фрагментов полимерных цепей (в случае неполярных полимеров). Принципиально новым аспектом процессов импрегнации в среде сверхкритического CO_2 является практически полное отсутствие сольватации молекулами растворителя (сверхкритического CO_2) реагирующих соединений, что обуславливает возможность непосредственного взаимодействия полимерной матрицы и вводимого лекарственного вещества, облегчает диффузию активного вещества и способствует его равномерному распределению в полимере [14].

Первые работы по изучению возможностей СКФ-технологий для создания разнообразных композиций с малорастворимыми соединениями были обусловлены поиском новых методов равномерного окрашивания тканей азокрасителями. Известно, что в традиционных методиках окрашивания растворителем служит вода. При этом очистка отработанной воды является дорогостоящим и энергозатратным процессом [62]. СКФ-технологии упрощают процесс введения красителя в матрицу, снижая энергетические затраты, позволяя использовать заново не введенный в матрицу краситель. Кроме того, низкие температуры проведения процесса окраски дают возможность использовать более дешевые, менее термостойкие красители. В ряде работ [63–65] была показана низкая растворимость красителей в сверхкритическом CO_2 . В первых работах по получению окрашенных матриц в среде сверхкритического CO_2 [66] исследовали полиметилметакрилат и азотсодержащие красители, традиционно применяемые для окраски тканей (такие как 4-(диэтиламино)-4'-нитроазобензол (DENAB)

или 4-[N-(2-гидроксиэтил-N-этил)амино-4-нитроазобензол (Disperse Red 1 или DR 1)). Известно, что ПММА ограниченно набухает в среде сверхкритического CO_2 . В работе [66] использовали автоклав, оснащенный двумя окошками из BaF_2 , позволяющими снимать ИК-спектры во время проведения процесса. Спектральные данные, полученные для определения растворимости красителей в среде сверхкритического CO_2 , показали, что при варьировании давления от 7 до 25 МПа растворимость повышалась от 10^{-8} до 10^{-5} М для DENAB и от 10^{-8} до 10^{-6} М для DR 1 при постоянной температуре 40 °С. Увеличение растворимости на два порядка наблюдалось в пределах давлений 7–10 МПа, а максимум растворимости достигался при 15 МПа, после чего растворимость практически не изменялась. При этом концентрации красителя, введенные в матрицу полимера, достигали 3%, т.е. были в среднем выше растворимости в среде сверхкритического CO_2 на два порядка. Авторы [66] связывали данный эффект прежде всего с высоким коэффициентом распределения красителя в ПММА, определяемым как отношение концентрации красителя в полимере к концентрации красителя в среде сверхкритического CO_2 . Они полагали, что после начала проникновения растворенного в сверхкритическом CO_2 красителя в набухший образец ПММА вне полимерной матрицы создавалась фаза, насыщенная красителем, так что концентрация красителя снаружи всегда оставалась постоянной за счет избытка красителя в среде. Таким образом, в полимере достигалась равновесная концентрация красителя. Важным результатом указанной работы стала полученная зависимость коэффициента распределения красителя от давления. Было показано, что при увеличении давления с 8.6 до 9.2 МПа, этот коэффициент снижается на два порядка, что позволяет кардинально повысить концентрацию красителя в полимере при малом изменении давления. Аналогичные исследования проводились в работе [67], причем процесс введения DR 1 в матрицу ПММА проходил в электрическом поле. Такой подход позволял ориентировать молекулы красителя в матрице полимера в соответствии с их дипольным моментом. При сбросе давления молекулы красителя фиксировались в матрице полимера, и полученный композиционный материал обладал нелинейными оптическими свойствами. Следует отметить, что данный способ позволяет снизить броуновскую подвижность молекул красителя в процессе стеклования полимера и получать образцы с более упорядоченной структурой. В работе [68] представлены результаты, свидетельствующие о возможности окраски волокон полипропилена в среде сверхкритического CO_2 красителями разной химической природы, в частности DR 1 и DY 7 (4-[4-(фенилазо)фенилазо]-о-крезол). Авторы работы [69]

использовали для окрашивания пленки ПЭТФ красители DB 1 и DY 7. Процесс импрегнации полимера проводили при постоянном вращении образца в течение 4 ч, моделируя промышленный процесс окраски ткани. Было показано, что при повышении температуры с 90 до 110 °С глубина проникновения красителя увеличивается более, чем в два раза для обоих красителей (и достигает 150 и 170 мкм для DB и DY соответственно), а изменение давления с 22 до 25 МПа не увеличивает глубину проникновения.

В представленных выше работах для создания композиционных полимерных материалов использовали соединения, обладающие растворимостью в сверхкритическом CO₂, хотя и достаточно низкой. Однако реализующиеся в среде сверхкритического CO₂ конвективные потоки формируют уникальные транспортные свойства этой среды, что позволяет вводить в полимеры наноразмерные объекты, полностью не растворимые в среде сверхкритического CO₂. В частности, одним из возможных подходов к синтезу высокостабильных полимерных нанокompозитов с определенными оптическими свойствами может являться сополимеризация мономеров с одновременным синтезом квантовых точек в среде сверхкритического CO₂. Метод основан на одностадийном процессе, что определяет его простоту и эффективность. Он применялся, например, для получения наночастиц меди и серебра в среде сверхкритического CO₂ из соответствующих металлорганических соединений, предварительно растворенных в исходном мономере и введенных в среду. Процессы полимеризации и восстановления металла протекали при повышенных температурах, в результате чего формировались материалы, обладающие поверхностным плазмонным резонансом [70]. Аналогично могут быть сформированы структуры, содержащие квантовые точки. Эти объекты, являющиеся нанокристаллами полупроводниковых элементов с характерными линейными размерами от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров, имеют высокий квантовый выход фотолюминесценции в видимой и ближней УФ-областях спектра. Оптические свойства флуоресцирующих квантовых точек (высокая интегральная яркость в узком спектральном диапазоне, зависящем как от размеров самих квантовых точек, так и от их окружения) позволяют разрабатывать и создавать на их основе новые типы фотогальванических приборов, а также элементы для перспективных сенсорных и телекоммуникационных систем [71]. Введение квантовых точек в полимеры дает возможность не только стабилизировать флуоресцентные характеристики квантовых точек, но и применять модифицированные полимеры для создания оптических систем. В работе [71] разработан метод получения порошковых флуоресцентных

полимерных нанокompозитов, основанный на проведении дисперсионной сополимеризации метилметакрилата и стирола в присутствии квантовых точек CdSe/CdS в среде сверхкритического CO₂. Показано, что в полученном композите квантовые точки распределяются однородно по всему объему полимера, причем процессы агломерации квантовых точек практически отсутствуют, и полимер обладает стабильной флуоресценцией, в том числе после экспонирования его на воздухе. Аналогичные результаты получены в работе [72], где представлены композиционные материалы на основе квантовых точек CdS/CdS-ZnS и сополимера этилена с винилацетатом, обладающие значительным поглощением в УФ- и видимой области и высвечивающие в красной области спектра. В работе [73] стабильные нанокompозиты, содержащие квантовые точки CdS/CdSe, были получены с помощью метода SAS (метод сверхкритического флюидного антирастворителя). Показано, что варьирование параметров процесса позволяет получать полимерные частицы с размерами от 40 до 500 нм, обладающие стабильными фотолюминесцентными характеристиками.

Среду сверхкритического CO₂ используют при традиционных методах модификации высокомолекулярных соединений, таких как плавление, экструзия и т.д. Интерес к таким комбинированным методам определили два типа наноразмерных объектов, широко используемых в настоящее время: углеродные нанотрубки (УНТ) и так называемые нанодисперсные глины (НДГ). УНТ представляют собой объекты цилиндрической формы, состоящие из одного или нескольких концентрических графитовых слоев [74]. Теплопроводность углеродных нанотрубок очень высока и сравнима с теплопроводностью проводящих материалов. Сформированные из слоев графита углеродные нанотрубки в зависимости от структуры могут обладать как полупроводниковыми, так и металлическими свойствами. Углеродным нанотрубкам свойственен капиллярный эффект, что позволяет заполнять их проводящими каталитически активными материалами [75]. Введение УНТ в высокомолекулярные соединения позволяет повышать механическую прочность композита и термическую стабильность [76], формировать необходимые электропроводящие свойства [77]. Основным требованием для улучшения характеристик композиционного материала полимер-УНТ по сравнению с характеристиками исходного полимера является однородное распределение УНТ в матрице. Традиционные методы получения полимеров, наполненных УНТ, предполагают их введение в матрицу через раствор [78] или расплав [79]. К основным минусам таких методов можно отнести прежде всего использование больших количеств органических растворителей и неполное удаление растворителя из композита. Стоит также

отметить, что существует проблема получения хорошей дисперсии УНТ в растворе, поскольку для диспергирования нельзя использовать ультразвук, который повреждает УНТ [80]. В расплаве также сложно получить однородную дисперсию, особенно для неполярных полимеров, прежде всего вследствие их недостаточной совместимости с УНТ [81].

Существует несколько подходов к получению композиционных материалов полимер–УНТ в среде сверхкритического диоксида углерода, зависящих прежде всего от типа полимерной матрицы. В работе [82] композиционный материал полистирол–УНТ был получен при полимеризации стирола в среде сверхкритического CO_2 в присутствии УНТ с использованием ДАК в качестве инициатора. Предложенный метод был в первую очередь направлен на получение УНТ, внутренний объем которых был бы наполнен полимером. После проведения полимеризации и удаления диоксида углерода полученный композитный материал анализировали с помощью сканирующей электронной микроскопии, результаты которой визуализировали изменения внутренней структуры УНТ. Аналогичный подход использовали для заполнения внутреннего объема УНТ полиацетиленом [83], полиметилметакрилатом [84, 85] и поливинилкарбазолом [86]. Эти материалы были охарактеризованы различными методами, в том числе просвечивающей электронной микроскопии и ЯМР, однако их механические свойства не были проанализированы, что не позволяет судить о перспективности применения такого подхода. В работе [84] в условиях сверхкритического CO_2 также проводили полимеризацию метилметакрилата в присутствии УНТ, которые предварительно были функционализированы аминоэтилметакрилатом. В работе [87] в сверхкритическом CO_2 в присутствии УНТ синтезировали поли(2,4-гексадиен-1,6-диол). Было показано, что полимер, с одной стороны, покрывает поверхность УНТ пленкой, толщина которой не превышает 10 нм, а с другой стороны, частично заполняет внутренний объем нанотрубок [71].

В ряде работ для создания композиционных материалов полимер–УНТ используется подход, при котором импрегнация полимера в сверхкритическом CO_2 сочетается с традиционным методом плавления. Так, в работе [88] на основе полипропилена был получен материал, содержащий от 0.1 до 3 мас. % УНТ. Исследовали влияние метода получения образцов на их механическую прочность. Образцы, полученные при механическом смешении в среде сверхкритического CO_2 с последующим плавлением при температуре 200 °С и давлении 40 МПа, сопоставляли с образцами, полученными традиционным методом в экструдере. Было показано, что с ростом количества УНТ

в образцах, полученных в среде сверхкритического CO_2 , предел текучести увеличивается на 30%, а модуль Юнга на 6% по сравнению с таковыми у образцов, полученных традиционными методами. При этом рост механических характеристик был обусловлен прежде всего действием сверхкритического CO_2 как пластификатора полимерной матрицы. Наиболее перспективный подход к созданию композитного материала на основе УНТ путем совмещения процесса экструзии с обработкой в сверхкритическом CO_2 описан в работе [89]. Авторы этой работы проводили диспергирование УНТ в среде сверхкритического CO_2 с последующим распылением дисперсии УНТ из реакционной камеры со сверхкритическим CO_2 в приемный сосуд, находящийся под нормальным давлением. Полученную дисперсию УНТ в дальнейшем использовали для получения полимерных композитов на основе полифенилсульфона в расплаве в среде сверхкритического CO_2 . Таким образом, приведенные выше данные показывают потенциальную возможность использования среды сверхкритического CO_2 для создания полимерных материалов на основе УНТ. При этом особых различий в механических характеристиках таких композитов и полимеров, содержащих углеродные нанотрубки, введенные традиционными методами, не наблюдалось.

Другим типом наполнителей, позволяющим при их введении в полимеры изменять механические характеристики полимеров, являются нанодисперсные глины, например монтмориллонит. Нанодисперсные глины обладают рядом важных свойств, в частности высокими адсорбционными характеристиками по отношению к полимерам, и используются для создания наполненных композитных материалов, применяющихся в нефтегазовой промышленности, косметологии и т.д. [90]. Как и в случае с УНТ, традиционными методами получения композиционных материалов, содержащих НДГ, являются полимеризация в присутствии НДГ, внедрение НДГ в полимер в расплаве или в растворе [91]. Основной проблемой, возникающей при создании нанокompозитов на основе НДГ в растворе, является выбор эффективного растворителя, в котором произошло бы набухание полимера и одновременно диспергирование НДГ. Поскольку обычно не удается подобрать такой растворитель, используется тот, в котором хорошо набухает выбранный полимер, а диспергирование наночастиц осуществляется с помощью ПАВ [92] или обработки ультразвуком [93]. Однако максимальное количество НДГ, введенное таким методом, не превышает 5–6 мас. % из-за эффектов агломерации и агрегации наночастиц, что в свою очередь приводит к значительному ухудшению механических свойств композитов [94]. Указанные факторы справедливы и для введения НДГ в процессе полимеризации. Как

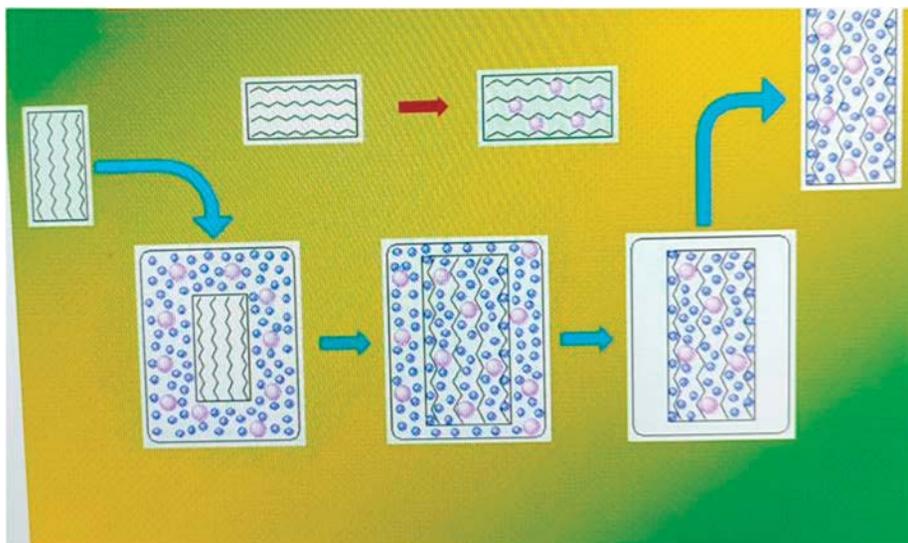


Рис. 5. Схема импрегнации и модификации полимеров в среде сверхкритического CO_2 [42].

и в случае с УНТ, первые работы по созданию композиционных материалов, содержащих НДГ, в среде сверхкритического CO_2 были осуществлены при их комбинировании с традиционными методами. Так, в работе [95] в среде сверхкритического CO_2 проводилось диспергирование частиц НДГ, что позволило получить более равномерную дисперсию. Полученные частицы НДГ вводили в полимер в расплаве. В дальнейшем те же авторы вводили дисперсию НДГ в расплав полимера в экструдере в атмосфере сверхкритического CO_2 при давлении около 7.5 МПа [96]. Предполагалось, что в экструдере будет происходить дальнейшее расслоение НДГ и эффективное перемешивание с расплавом полимера. Такой же метод предложен в работе [97], где использовали сверхкритический CO_2 для предварительного воздействия на НДГ, после чего при повышении температуры происходило плавление полимера. Аналогичный подход к созданию полимерных композитов, наполненных НДГ, путем предварительной обработки наночастиц в среде сверхкритического CO_2 и дальнейшего плавления полимера описан в работе [98]. Продемонстрировано увеличение модуля Юнга модифицированного полимера на 17% при содержании НДГ 6.5 мас. %. Важным результатом работы является отсутствие ухудшения механических характеристик композита при увеличении содержания НДГ, возможно, вследствие хорошего диспергирования наночастиц в сверхкритическом CO_2 . В работе [99] НДГ (клоизит) вводили непосредственно в частицы поливинилметилового эфира в среде сверхкритического CO_2 . После длительного взаимодействия полимера с НДГ в среде сверхкритического CO_2 полученную смесь быстро распыляли в приемный сосуд, находящийся при атмосферном давлении.

Предложенный метод повышал совместимость НДГ и полимера, позволяя получать материал с хорошим распределением НДГ в матрице. При распылении смеси через сопло происходит резкое снижение растворяющей способности диоксида углерода и выведение его из отдельных частиц глины. Полученные композиты обладали повышенной термостойкостью.

Резюмируя, можно отметить, что при использовании различных методик и подходов среда сверхкритического CO_2 благодаря своим уникальным свойствам – низкому коэффициенту поверхностного натяжения и высокому коэффициенту переноса в ней целевых компонентов может эффективно использоваться для создания композиционных материалов, в том числе и на основе нерастворимых соединений и наноразмерных объектов. В представленных работах было также показано, что при комбинировании традиционных методов с СКФ-обработкой можно получать композиционные материалы, содержащие объемные нанообъекты (такие как УНТ и НДГ) и имеющие хорошие механические свойства. На рис. 5 в качестве примера показана схема импрегнации и модификации полимеров в среде сверхкритического CO_2 [42].

ИМПРЕГНАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ ФОТОХРОМНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO_2

Индолиновые спирооксазины (ИСО) представляют собой наиболее важный класс фотохромных соединений [100, 101]. Интерес к таким соединениям и материалам на их основе обусловлен прежде всего значительным разнесением полос

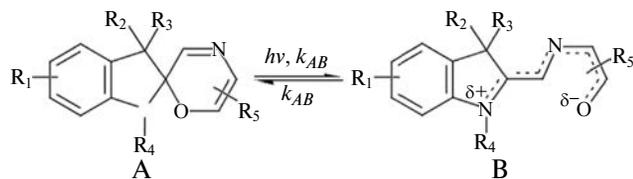


Рис. 6. Схема фотоиндуцируемого перехода молекул ИСО из неокрашенной формы А в мероцианиновую форму В.

поглощения исходной и фотоиндуцированной форм, а также высокой эффективностью фотопревращений и значительной фотохимической устойчивостью, высокими коэффициентами экстинкции молекул фотоиндуцированной формы, возможностью управления в широких пределах фотохромными параметрами системы при изменениях структуры молекулы и, наконец, относительно простым синтезом ИСО. Обычно полимеры с введенными в них фотохромными соединениями получают либо полимеризацией и сополимеризацией мономеров, модифицированных фотохромными функциональными группами полимера фотоактивными группировками [102], либо химической модификацией боковых функциональных групп полимера фотоактивными группировками [103, 104]. Еще одним методом введения фотохромов в полимерные среды без образования химических связей с макромолекулами является сорастворение полимера и фотоактивного соединения с последующим отливанием пленки на подходящей поверхности [105]. В случае плохо растворимых полимеров (полиэтилентерефталат, поликарбонат) или пространственно-сшитых систем (акрилаты, эпоксины) обычно используют пропитку полимерной матрицы раствором фотоактивного соединения или введение раствора фотоактивного соединения на стадии отверждения полимера [106]. При удалении растворителя введенные фотоактивные соединения образуют, как правило, разноразмерные агрегаты в свободном объеме полимера, неравномерно распределенные в объеме матрицы, что снижает функциональную эффективность таких материалов. Более того, содержание органических фотоактивных соединений в прозрачной полимерной матрице при таких способах введения обычно связывается с предельной концентрацией растворения фотоактивного соединения в полимере и не превышает 0.1–2.0 мас. %.

Цикл работ [107, 108–111] демонстрирует возможность создания фотоактивных композитов на основе полимеров различной природы методом импрегнации в среде сверхкритического CO_2 . Было показано, что фотохромные индолиновые спирооксазины могут эффективно вводиться в термопластичные полимеры (поликарбонат, полиметилметакрилат) и пространственно-сшитые

олигомеры на основе замещенных метакрилатов до содержания 3–5 мас. %.

В качестве прозрачных полимерных матриц использовали термопластичные полимеры, представляющие собой пленки толщиной 120 мкм (ПК), 500 мкм (ПК, ПП и ПЭ, ПЭНП, Ф-42) или пластинки толщиной 3 мм (ПММА, ПК). Вводимые в полимер спироантрооксазины и спиропираны представлены в табл. 3.

В исходной спироциклической форме молекула ИСО состоит из двух некопланарных, взаимно перпендикулярно ориентированных фрагментов, – индолинового и оксазинового [100]. Под воздействием УФ-излучения происходит разрыв спиросвязи $\text{C}_2\text{—O}$ – и взаимный поворот ортогональных частей молекулы до компланарного состояния (рис. 6). Компланарная мероцианиновая форма B_λ с обобществленными π -электронами индолиновой и оксазиновой частей характеризуется интенсивным поглощением в видимой области спектра.

Фотохромные свойства формируемых полимерных материалов в условиях фотовозбуждения определяются как концентрацией импрегнированных молекул ИСО, так и кинетикой обесцвечивания их окрашенных форм.

Все наблюдаемые временные зависимости оптической плотности полосы B_1 описывались формулой [112]

$$D(t) = a \exp(-k_1 t) + b \exp(-k_2 t), \quad (1)$$

где a и b – параметры, соответствующие долям молекул ИСО, уменьшение интенсивности излучения которых характеризуются эффективными константами скорости k_1 и k_2 . Положения λ максимумов полос поглощения и константы k_1 и k_2 , зависящие от типа среды, в которой находятся молекулы фотохрома, приведены в табл. 4–8.

Двухэкспоненциальная аппроксимация (1) использовалась при исследовании фотохромизма спироафтооксазинов (СНО) в полимерных пленках на основе замещенных полисилоксанов, реакции термического обесцвечивания СНО в ПММА, фотообесцвечивания спиробензопирана в ПК и темнового обесцвечивания спироантрооксазина (САО) в сетчатых полимерах. Аппроксимация (1) адекватно описывает кинетику темнового обесцвечивания окрашенных форм молекул ИСО, импрегнированных в матрицы ПММА и ПК (табл. 4 и 5), даже при различии на два порядка величин k_1 и k_2 в случаях, когда обе эти константы проявляются. Естественно связать различие констант перехода мероцианиновой формы B_λ фотохрома в исходную спироциклическую форму A_λ с разным локальным окружением,

Таблица 3. Структурные формулы фотохромных соединений, использованных в экспериментах

Тип спиросоединения	Структурная формула
1',3',3'-триметилспиро(индолин-2',3-3Н-антрацено [2,1-b][1,4])оксазин (САО)	
1',3',3'-триметилспиро(индолин-2',3-3Н-фенантрено [2,1-b][1,4])оксазин (СФО)	
1',3'-дигидро-5'-метокси-1',3',3'-триметил-спиро (2Н-индол-2,3'-3Н-нафт[2,1-b][1,4])-оксазин (СНО)	
8'-салицилиденимино-1,3,3-триметилспиро [2Н-индол-2,3'-[3Н]нафт[2,1-b][1,4]оксазин (СНО-1)	
8-пиперидил-1',3'-дигидро-5'-метокси-1',3',3'-триметил-спиро (2Н-индол-2,3'-3Н-нафт[2,1-b][1,4]) -оксазина (СНО-2)	
1',3'-дигидро-5'-метокси-1',3',3'-триметил-6-нитро [2Н-1-бензопиран-2,2'-(2Н)-индол] (СБП)	

Таблица 4. Концентрации ИСО, введенных в образец ПММА толщиной 3 мм в условиях сверхкритического CO₂, кинетические параметры обесцвечивания окрашенной формы и положения λ_А, λ_В и λ_{Вх} максимумов полос поглощения форм А, В и Вх соответственно

ИСО	[ИСО] _{макс} × 10 ⁷ , моль/см ²	τ _{0,5} , с	k ₁ × 10 ² , с ⁻¹	k ₂ × 10 ⁴ , с ⁻¹	a/b	λ _А , нм	λ _В [*] , нм	λ _{Вх} , нм
СНО	3.7	60	1.14	—	—	319, 349	601	—
САО	0.96	30	3.1	5.3	1.5	346, 364, 400, 427	604	—
СНО-1	0.52	300	2.32	8.17	0.6	322, 361	628	—
СНО-2	0.89	120	1.02	6.55	1.59	361	580	—
СБП	1.78	4800	0.23	1.02	0.26	316, 346	589	—

* Форма В появлялась при фотовозбуждении образца.

Таблица 5. Концентрации ИСО, введенных в образец ПК толщиной 0.12 мм в условиях сверхкритического CO₂, кинетические параметры обесцвечивания окрашенной формы и положения λ_А, λ_В и λ_{Вх} максимумов полос поглощения форм А, В и Вх соответственно

ИСО	[ИСО] _{макс} × 10 ⁷ , МОЛЬ/СМ ²	τ _{0,5} , с	k ₁ × 10 ² , с ⁻¹	k ₂ × 10 ⁴ , с ⁻¹	a/b	λ _А , НМ	λ _В , НМ	λ _{Вх} , НМ
СНО	11.4	300	1,31	3.30	0.90	319, 343	595*	—
САО	2.9	900	0.29	1.10	1.30	325, 346, 364, 403, 427	610**	—
СФО	2.46	300	0.43	3.38	1.34	343, 373	592**	—
СНО-1	1.09	360	0.94	3.83	1.10	364	613**	—
СНО-2	4.17	150	0.53	5.50	2.21	364	580**	—
СБП	4.78	3600	0.15	0.82	0.48	316, 346	589**	—

* Форма В появлялась при фотовозбуждении образца.

** Форма В появлялась в результате импрегнации в среде сверхкритического CO₂ (10–20%) и фотовозбуждения (20–40%).

Таблица 6. Концентрации ИСО, введенных в образец ПВХ толщиной 0.1 мм в условиях сверхкритического CO₂, кинетические параметры обесцвечивания окрашенной формы и положения λ_А, λ_В и λ_{Вх} максимумов полос поглощения форм А, В и Вх соответственно [113]

ИСО	[ИСО] _{макс} × 10 ⁷ , МОЛЬ/СМ ²	τ _{0,5} , с	k ₁ × 10 ² , с ⁻¹	k ₂ × 10 ⁴ , с ⁻¹	a/b	λ _А , НМ	λ _В , НМ	λ _{Вх} , НМ
СНО	11.3	90	1.32	17.9	1.36	319, 343	601*	460
САО	2.9	80	0.43	3.07	5.28	346, 364, 403, 427	604*	Плечо 544нм пика 604нм
СФО	6.0	300	0.85	407	0.84	343, 376	595*	Плечо 487нм пика 595нм
СНО-2	2.5	180	1.02	8.08	1.09	367	580*	Плечо 550нм пика 580нм
СБП	5.9	18000	0.084	0.217	0.28	316, 346	Плечо 586нм пика 553нм	553

* Форма В появлялась при импрегнации в среде сверхкритического CO₂ (10–20%) и фотовозбуждении (80–90%).

Таблица 7. Концентрации ИСО, введенных в образец Ф-42 толщиной 0.1 мм в условиях сверхкритического CO₂, кинетические параметры обесцвечивания окрашенной формы и положения λ_А, λ_В и λ_{Вх} максимумов полос поглощения форм А, В и Вх соответственно [114]

ИСО	[ИСО] _{макс} × 10 ⁷ , МОЛЬ/СМ ²	τ _{0,5} , с	k ₁ × 10 ² , с ⁻¹	k ₂ × 10 ⁴ , с ⁻¹	a/b	λ _А , НМ	λ _В , НМ	λ _{Вх} , НМ
СНО	2.0	45	7.65	40.2	0.87	316, 346	628*	478
САО	0.55	—	—	—	—	—	—	352, 535
СФО	0.5	—	—	—	—	—	—	487
СНО-2	0.45	—	—	—	—	—	—	550
СБП	5.13	—	—	—	—	—	—	457

* Форма В появлялась при фотовозбуждении образца.

Таблица 8. Концентрации ИСО, введенных в образец ПЭ толщиной 0.5 мм в условиях сверхкритического CO_2 , время обесцвечивания окрашенной формы и положения λ_A , λ_B и $\lambda_{B\lambda}$ максимумов полос поглощения форм А, В и В λ соответственно

ИСО	$[\text{ИСО}]_{\text{макс}} \times 10^7$ моль/см ²	$\tau_{0.5}^*$ с	λ_A , нм	λ_B , нм	$\lambda_{B\lambda}$, нм
СНО	5.7	< 1	234, 316, 346	—	—
САО	2.7	< 1	364, 403	—	—
СФО	5.33	< 1	376	571	—
СНО-1	1,9	< 1	364	—	—

* Из-за большой скорости темного обесцвечивания константы скорости k_1 и k_2 определить не удалось.

в котором оказываются импрегнированные молекулы фотохрома в полимерной матрице. При этом из анализа временной зависимости оптической плотностей $D(t)$ в полулогарифмическом масштабе легко определяется и отношение $\xi = a/b$ долей молекул фотохрома, оказавшихся при импрегнировании в разном окружении. Иногда для оценки скорости темного обесцвечивания окрашенной формы **В** фотохромов помимо констант скорости k_1 и k_2 используют время полубесцвечивания $\tau_{0.5}$, характеризующее уменьшение интенсивности полосы поглощения по сравнению с исходным состоянием (в начальный момент времени после фотовозбуждения) в два раза [100]. Значения $\tau_{0.5}$ для молекул спирооксазинов, введенных в ПММА и ПК, также приведены в табл. 4 и 5. Для фотохромов, введенных в ПЭ и ПП, константы скорости k_1 и k_2 , равно как и параметр $\tau_{0.5}$, определить не удалось из-за высокой эффективной скорости релаксационной кинетики, сопоставимой с соответствующей скоростью обесцвечивания окрашенной формы фотохромов в жидких средах ($\tau_{0.5} < 1$ с) [112]. Такое различие в кинетике обесцвечивания окрашенной формы ИСО в исследуемых полимерных матрицах при комнатных температурах естественно связать (см. ниже) со стеклообразной структурой ПММА и ПК, для которых температура стеклования T_c составляет 105 и 150 °С соответственно. Для сопоставления укажем, что для ПЭ и ПП эта температура равна –80 и –10 °С соответственно.

В стеклообразных полимерах релаксационный переход молекул ИСО из мероцианиновой формы **В** в неокрашенную форму **А** оказался замедленным, что позволило исследовать особенности кинетики (в общем случае двухэкспоненциальной) темного обесцвечивания окрашенной формы \mathbf{V}_λ и определить соответствующие константы. Естественно связать возрастание характерного времени перехода \mathbf{V}_λ в \mathbf{A}_λ с возможностью конформационной перестройки структуры молекул САО с образованием окрашенной формы **В**, формирующейся после снятия давления в реакторе. При этом активационная перестройка окружения

молекул САО, вызывающая релаксационный переход, происходит с характерными для стекол замедленными временами.

Найденные константы скорости k_1 и k_2 для пар ПММА–ИСО и ПК–ИСО, а также отношения a/b вкладов в оптическую плотность молекул фотохрома, обесцвечивающегося с константами скорости k_1 и k_2 в разных областях полимерной матрицы, приведены в табл. 4 и 5. Следует отметить, что величины $\tau_{0.5}$ для САО, введенного в ПММА в среде сверхкритического CO_2 и путем отлива пленки из раствора ПММА и САО в хлороформе, отличаются более чем в 30 раз (табл. 4, 5). Это указывает на роль существенно неравновесной структуры окружения молекул ИСО, формирующихся при импрегнировании в среде сверхкритического CO_2 , в замедлении перехода $\mathbf{V}_\lambda \rightarrow \mathbf{A}_\lambda$.

При модификации в среде сверхкритического CO_2 “эластичных” полимерных матриц, таких как ПЭ (табл. 8) и ПП, были получены фотохромные материалы, содержащие форму \mathbf{V}_λ . Релаксация возбужденной формы, т.е. темновой переход $\mathbf{V}_\lambda \rightarrow \mathbf{A}_\lambda$ (обесцвечивание) при комнатных температурах в случае этих материалов происходил с характерными временами $\tau_{0.5} < (1-5)$ с. В дальнейшем для полученных фотохромных полимеров под действием света с $\lambda = 365$ нм наблюдался переход формы \mathbf{A}_λ в форму \mathbf{V}_λ .

Был обнаружен эффект образования долгоживущей окрашенной формы спирооксазинов в результате их введения в полимерные матрицы при импрегнации в среде сверхкритического CO_2 . Данный эффект был первоначально зафиксирован для САО, введенного в пленки из полибисфенол-А-карбоната (ПК) и в сшитые олигометакрилаты, содержащие бисфенольные фрагменты. Наблюдаемый эффект долговременной стабилизации **В**-формы САО (с плоской конфигурацией) в этих полимерах был связан с образованием донорно-акцепторных межмолекулярных комплексов между фрагментами **В**-формы САО и стерически подобными им бисфенольными

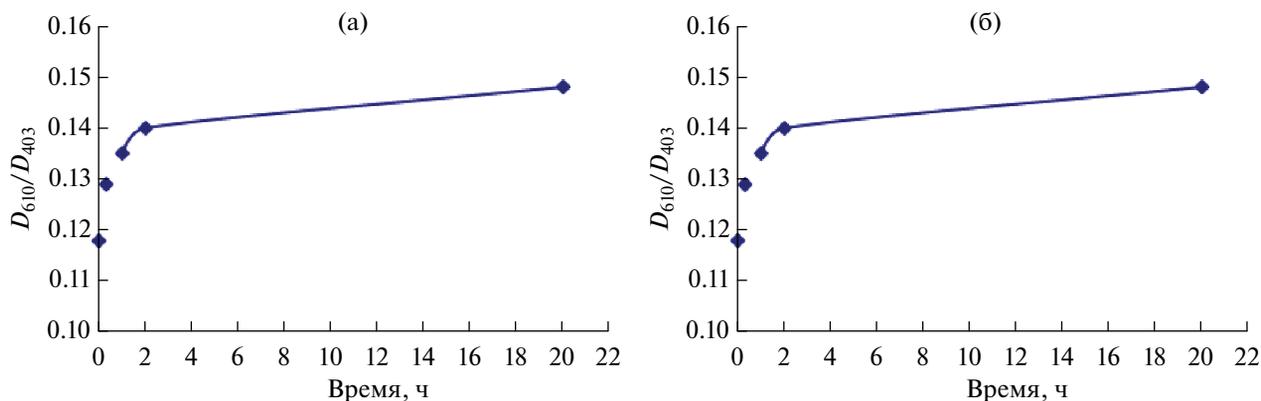


Рис. 7. Изменение массы образца (мас. %) (а) и отношение количества молекул в форме В к количеству молекул в форме А (D_{610}/D_{403}) (б) для САО, введенных в ПК, в зависимости от времени после окончания импрегнации в сверхкритическом CO_2 (б).

звеньями ПК. Формирование таких устойчивых комплексов становится возможным благодаря набуханию полимера в среде сверхкритического CO_2 , способствующему введению САО в матрицу полимера, и изоляции САО в матрице, препятствующей возвращению САО в неплоскую форму А после полного удаления растворителя (CO_2), а также практически полному отсутствию сольватации молекул САО растворителем, что обеспечивает беспрепятственное сближение САО с бис-фенольными звеньями ПК [14]. Начальные стадии формирования систем с такой матричной иммобилизацией фотохрома в среде сверхкритического CO_2 связаны с диффузионным проникновением растворенных в этой среде молекул САО в области свободного объема набухшего полимера и координацией молекул САО в наиболее энергетически выгодных участках свободного объема. При импрегнировании поликарбоната САО такие наиболее равновесные условия реализуются при локализации N-оксильных групп молекул САО в окрестности карбонильных фрагментов макромолекулярной цепи, тогда как антраценсодержащие фрагменты САО локализуется вблизи бисфенольных группировок соседней полимерной цепи. Тем самым формируются слабо связанные комплексы САО с фрагментами цепей поликарбоната, в которых равновесная конформация молекул САО может отличаться от их равновесной конформации в растворе. Именно при такой базовой ориентации молекул САО в матрице поликарбоната при декомпрессии образцов, когда практически весь CO_2 из объема полимера быстро уходит, конформации сформированных в условиях сверхкритического CO_2 комплексов с выраженной локальной структурной неравновесностью оказываются “замороженными”. При этом комплекс стабилизируется донорно-акцепторной парой N-оксильного и карбонильного фрагментов, а также π - π -взаимодействием указанных антраценового и бисфенольного

фрагментов, а конформация самой молекулы САО оказывается плоской. Возможность формирования таких “замороженных” комплексов в матрице полимера определяется, по-видимому, относительно малым временем выхода CO_2 из полимера при декомпрессии, за которое “тяжелые” фрагменты полимерных цепей (равно как и конформация хромофора) не успевают отрелаксировать, как это имеет место при импрегнировании полимеров (поликарбоната) хромофорами в условиях набухания. Действительно, в соответствии с работой [14] при удалении CO_2 после декомпрессии из полимерной матрицы константы скорости конформационных перестроек “окрашенных” комплексов “САО-фрагменты полимерных цепей” могут возрастать на порядок по сравнению с соответствующими константами скоростей в набухшей в среде сверхкритического CO_2 полимерной матрице.

Можно отметить также, что происходящее после окончания импрегнации уменьшение массы образца вследствие диффузии CO_2 из матрицы полимера (рис. 7), сопровождается увеличением отношения оптической плотности полосы поглощения с $\lambda = 610$ нм, соответствующей окрашенной форме В $_{\lambda}$, к оптической плотности полосы поглощения с $\lambda = 403$ нм, отвечающей неокрашенной форме А для САО, введенного в ПК (D_{610}/D_{403}) (рис. 7б).

Формирование долгоживущей окрашенной формы имеет место и при матричной иммобилизации САО в галоидсодержащих полимерах (поливинилхлорид, фторопласт) в среде сверхкритического CO_2 (табл. 6, 7) [113]. После окончания процесса импрегнации в среде сверхкритического CO_2 ПВХ спироантрооксазином в полученной системе наблюдается в основном “синяя” окрашенная В-форма САО (рис. 8а). В то же время при импрегнировании образцов Ф-42 молекулы САО



Рис. 8. Фотографии образцов ПВХ (а), Φ-42 (б), ПК (в) и ПЭ (г) после их импрегнации молекулами САО в среде сверхкритического CO_2 .

переходят в ранее не наблюдавшуюся, “красную” форму B_{535} , где нижний индекс указывает положение максимума поглощения (в нм) в наиболее длинноволновой области спектра поглощения системы (рис. 8б) [114]. Подчеркнем, что при аналогичном способе введения САО в пленку ПК также была зафиксирована В-форма САО (рис. 8в), а при введении в полиэтилен окрашенная форма САО вообще не наблюдалась (рис. 8г).

Форма, в которую переходит САО при введении в матрицу в сверхкритическом CO_2 , определяется природой матрицы и возникающих связей САО–полимер. Так, в матрице Φ-42 молекулы САО полностью переходят в окрашенную форму B_{535} (табл.7). При этом оказывается, что фиксируемая форма B_{535} , характеризующая комплекс САО–фрагменты полимера Φ-42, в отличие от формы В обладает люминесценцией ($\lambda_{\text{люм}}^{\text{max}} = 635$ нм, $\lambda_{\text{возб}}^{\text{max}} = 355, 540$ нм).

В то же время в электронных спектрах поглощения САО, введенного в ПВХ, присутствуют

полосы поглощения в ультрафиолетовой области спектра, характерные для невозбужденной формы А, и полоса поглощения окрашенной В-формы ($\lambda = 604$ нм). В пленке ПВХ молекулы САО, введенные в среде сверхкритического CO_2 , присутствуют в трех состояниях: невозбужденная форма А (~80%), форма В (18%) и форма B_{535} (около 2%). Наличие формы B_{535} подтверждается спектром люминесценции ($\lambda_{\text{люм}}^{\text{max}} = 603$ нм; $\lambda_{\text{возб}}^{\text{max}} = 541$ нм) и присутствием в электронном спектре поглощения слабо выраженного “плеча” в области 520–560 нм. Стабилизация формы B_{535} в галоидсодержащих полимерах обусловлена, вероятно, образованием донорно-акцепторных межмолекулярных комплексов между дипольными фрагментами фотовозбужденной В-формы САО и дипольными фрагментами макромолекул фторсодержащего полимера (сополимера винилиденфторида и тетрафторэтилена) и ПВХ. Форма B_{535} , по-видимому, является более прочно связанным с матрицей изомером, чем обычно наблюдаемая форма В с $\lambda = 600$ –634 нм. Это предположение

прямо подтверждается результатами экстракции в среде сверхкритического CO_2 импрегнированных образцов ПВХ и Ф42, которую проводили при 82 °С и 21 МПа в течение 30 мин. После такой процедуры содержание формы V_{535} во фторсодержащем полимере уменьшалось на 10%, а вид спектра не менялся. При этом в ПВХ содержание формы **A** снижалось на 45%, а содержание формы **B** – на 35%. Кроме того, в полосе поглощения формы **B** ($\lambda = 574$ нм) появлялось плечо с $\lambda = 535$ нм, соответствующее форме V_{535} .

Молекулы САО, введенные в поликарбонат методом импрегнации в среде сверхкритического CO_2 , не вымываются при экстракции в аналогичных условиях. Вымывание САО из галоидсодержащих полимеров может быть связано с достаточно низкой температурой стеклования этих полимеров (от 70 до 85 °С), более низкой, чем у поликарбоната (150 °С). Очевидно, форма V_{535} молекул САО более прочно, чем форма **B**, удерживается как в матрицах Ф-42, так и в матрицах ПВХ (табл. 5, 6).

Таким образом, функциональные свойства импрегнированных в условиях среды сверхкритического CO_2 полимерных матриц оказываются зависящими как от химической структуры и конформации вводимых низкомолекулярных соединений, так и от химической природы полимера – наличия определенных функциональных групп в основной или боковых цепях. В частности, при введении в полимерные матрицы фотохромных соединений импрегнированный полимер может не терять фотохромные свойства (при введении ИСО в ПММА, ПЭ) или приобретать необратимо зафиксированную окраску. Правда, в ряде случаев такие полимеры приобретают люминесцентные свойства.

Количество вводимых в полимеры фотохромов (в совокупности для всех форм фотохрома) линейно возрастало с повышением температуры сверхкритического CO_2 в исследуемом диапазоне температур от 60 до 90 °С для всех пар полимер–фотохром. При этом содержание в полимерной матрице введенных спирооксазинов оказывалось зависимым как от типа фотохрома, так и от типа полимерной матрицы (табл. 4–8). В частности, количество введенного САО в ПК возрастало почти в 10 раз, а в ПММА – в 3 раза при увеличении температуры от 60 до 90 °С. Количество вводимого в полимерную матрицу фотохрома линейно возрастало с повышением давления сверхкритического CO_2 , определяющего плотность CO_2 и растворяющую способность среды. Например, количество САО, введенного в пленку ПК, возрастало в 6 раз при увеличении давления от 15 до 22 МПа.

Количество ИСО, которое удавалось ввести в полимер методом импрегнации в сверхкритическом CO_2 , наряду с растворимостью соединений в сверхкритической среде определялось размерами молекул фотохромов, а также “физическим” (высокоэластическое или стеклообразное) состоянием полимерной матрицы. В частности, при проведении импрегнации в среде сверхкритического CO_2 количество введенных (в одних и тех же условиях) спирооксазинов в матрицу ПК изменялось в ряду $[\text{СНО-1}] < [\text{САО}] \approx [\text{СФО}] < [\text{СНО-2}] < [\text{СБП}] < [\text{СНО}]$. В такой же последовательности уменьшаются размеры молекул спиросоединений. Аналогичные закономерности наблюдались и при импрегнации других полимерных матриц. При этом полимеры при температурах выше температура стеклования, а также полимеры, имеющие небольшую степень кристалличности (до 20%; Ф42, ПВХ, ПЭНП), модифицировались эффективнее, чем стеклообразные ПК и ПММА.

Используя среду сверхкритического CO_2 , можно получать люминофорные материалы на основе редкоземельных элементов путем введения в термопластичные полимеры, набухающие в этой среде, оксидов редкоземельных элементов, плохо растворимые в воде и органических растворителях, но хорошо растворимых в сверхкритическом диоксиде углерода. В частности, была осуществлена импрегнация термопластичных полимеров ацетилацетонатом неодима (III) в среде сверхкритического диоксида углерода и получены люминофорные полимеры, проявляющие люминесценцию в синей области спектра [115]. В среде сверхкритического CO_2 в матрицах полимеров (олигоуретанметакрилат, фторопласт, поликарбонат) синтезированы также разнолигандные люминофорные комплексы ацетилацетоната неодима с фенантролином, в которых роль одного из лигандов играют фрагменты полимерной матрицы [116]. Кроме того, впервые в среде сверхкритического диоксида углерода получены люминесцентные аэрогели на основе альгината натрия, сшитые ионами редкоземельных элементов (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+}) и содержащие в качестве лигандов фенантролин, теноилтрифторацетон, дибензоилметан, ацетилацетонат, введенные в матрицу при импрегнации альгинатных аэрогелей [117]. Используемый способ импрегнации позволил вводить органорастворимые сенсibiliзирующие лиганды в полисахаридные матрицы с сохранением пористой структуры аэрогеля. Показано, что при введении этих компонентов в полимеры из раствора подобные люминофорные разнолигандные комплексы неодима не образуются.

ИМПРЕГНАЦИЯ ПОЛИСАХАРИДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO₂

Создание эффективных лекарственных препаратов, обладающих минимальным побочным действием, — актуальная проблема современной фармации. Одним из путей решения этой проблемы является разработка лекарственных препаратов с контролируемым режимом высвобождения действующего вещества. В зависимости от способа введения пролонгированные формы относят к парентеральным лекарственным формам “депо” для инъекций и имплантаций и энтеральным формам “ретард”. Формы “ретард” так называемого матричного типа представляют собой полимерную матрицу, в которой распределено лекарственное вещество. Полимерные матричные системы занимают особое место среди современных лекарственных форм, так как они способны обеспечить заданный темп высвобождения лекарственных веществ в достаточно строгом диапазоне концентраций в крови. В качестве матриц при получении полимерных матричных систем обычно используют синтетические и природные полимеры, в том числе сополимеры этилен- и пропиленгликоля, полиметилметакрилат и его сополимеры, биосовместимые водорастворимые или гидролизуемые полимеры и их комплексы [118], биоразлагаемые гидрофобные полиангидриды и сложные полиэфиры, прежде всего полимеры молочной и гликолевой кислот и их сополимеры с аминокислотами [119]. Обычно биологически активное вещество вводят в полимерную матрицу либо из общего растворителя с последующим его испарением, либо при набухании полимера в растворе, содержащем действующее вещество [120]. Одним из направлений создания пролонгированных лекарственных форм является использование среды сверхкритического CO₂ для импрегнации полимеров лекарственным веществом. Отсутствие заметной сольватации макромолекулярных цепей биодegradуемых полимеров в сверхкритическом CO₂ способствует повышению скорости биоразложения полимерных матриц и позволяет контролировать процесс диффузии биологически активных веществ в физиологические среды.

В настоящем разделе представлены основные закономерности процесса импрегнации в среде сверхкритического CO₂ биоразлагаемых полисахаридов (хитозан, сополимеры хитозана с лактидом и полилактидом) 2-гидроксифином (2-(2-гидроксифенил) — 4,5-дифенил-1Н-имидазолом (гидроксифин — ГДИ), модельным соединением из класса биологически активных триарилимидазолов, и кинетические особенности процесса его диффузии из полученных

Таблица 9. Типы модифицированного хитозана, используемого для введения ГДИ

Матрица	Содержание хитозана в образце, мас. %	Степень ацетилирования аминоксигрупп хитозана
X/Л-1	53	0.41
X/Л-2	27	0.37
X/Б	55	0.18
X/П	~15	—

Примечание. X — хитозан, Л — лактид, Б — 2,2-бис-(гидрокси-симетил)пропионовая кислота, П — поли(L-лактид).

композиций в модельную водную среду с pH ~ 2, близкую по кислотности к желудочному соку [121–123]. Известно, что триарилимидазолы обладают нейротекторной и противоопухолевой активностью [124].

В качестве биоразлагаемых полимеров использовали хитозан с молекулярной массой $M_w \approx 350 \times 10^3$ (X-350) и низкомолекулярный хитозан (X-50, $M_w \approx 50 \times 10^3$). Степень дезацетилирования хитозанов составляла ~75–95% [125]. Также были использованы органорастворимые N-ацелированные производные X-50, получаемые его взаимодействием с 2,2-бис-(гидрокси-симетил)пропионовой кислотой — X/Б; производные X-50, получаемые взаимодействием с L,D-лактидом, с мольным соотношением компонентов 1 : 1 (X/Л-1) и 1 : 3 (X/Л-2) и привитые сополимеры низкомолекулярного хитозана с поли(L-лактидом) — X/П [125]. Структура образцов и их основные характеристики приведены в табл. 9. Образцы полимеров формировали в виде оптически прозрачных пленок толщиной 50–100 мкм.

Температуру импрегнации варьировали от 50 до 90 °C, давление — от 8 до 14 МПа, время процесса составляло 30 мин.

Поскольку исходный хитозан, являющийся катионным полимером, не набухает в сверхкритическом CO₂, введение ГДИ в полисахарид проводили в присутствии 0.15–3.0 об.% воды, что соответствует мольным концентрациям воды в СКФ-реакторе от 0.09 до 1.86 моль/л.

Было показано, что максимальное содержание ГДИ в пленке хитозана достигается при содержании воды в реакторе ~5 × 10⁻³ г/см³. При увеличении содержания воды в реакторе выше 5 × 10⁻³ г/см³ количество ГДИ в пленке полимера уменьшается (рис. 9).

На рис. 9 видно, что с повышением содержания воды в реакторе степень набухания полимера в сверхкритическом CO₂ растет до ~15% (кривая 1), что способствует диффузии

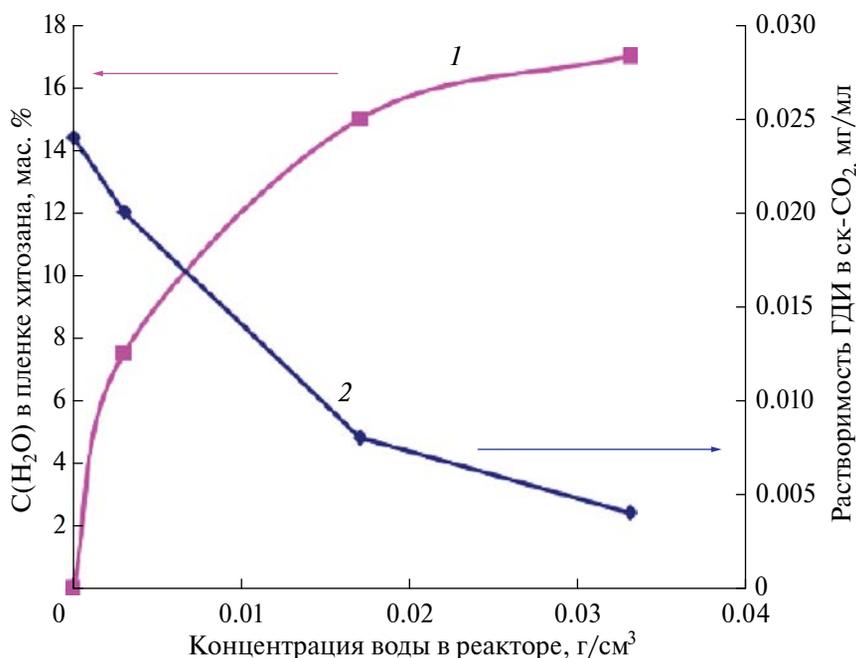


Рис. 9. Концентрация воды в пленке хитозана, импрегнированной в сверхкритическом CO_2 , (1) и растворимость ГДИ в сверхкритическом CO_2 (2) в зависимости от содержания воды в реакторе. Условия проведения СКФ-процесса: 70°C , 10 МПа, 30 мин.

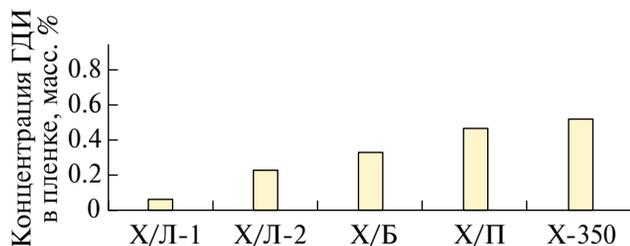


Рис. 10. Содержание ГДИ в пленках хитозана (толщиной 0.08–0.12 мм) и его модифицированных аналогов. ГДИ вводили в хитозан в присутствии воды (концентрация 5×10^{-3} г/см³) при давлении 10 Мпа и температуре 70°C . Время импрегнации 30 мин.

молекул ГДИ, растворенных в среде сверхкритического CO_2 , в пленку полимера. При этом растворимость гидрофобного ГДИ в образующейся двухфазной системе сверхкритический CO_2 – H_2O резко (в ~ 4 раза) уменьшается. Таким образом, существует оптимальное содержание воды в реакторе ($\sim 5 \times 10^{-3}$ г/см³), при котором наблюдается необходимое набухание матрицы и достаточная растворимость ГДИ. Именно такое содержание воды обеспечивает введение в немодифицированный хитозан максимально возможной концентрации ГДИ.

Для повышения степени набухания хитозановой матрицы в сверхкритическом CO_2 и увеличения содержания ГДИ в матрице использовали более гидрофобные производные хитозана

(табл. 9). На рис. 10 приведена диаграмма, отражающая содержание введенного гидроксифина в модифицированных хитозанах и в исходном полисахариде.

Из рисунка следует, что введение гидрофобного ГДИ в среде сверхкритического CO_2 в немодифицированный гидрофильный хитозан в присутствии воды оказалось более эффективным, чем его введение в гидрофобные хорошо набухающие в сверхкритическом CO_2 лактидные производные хитозана и сополимер хитозана с полилактидом. Вероятно, такая закономерность связана с более эффективным протеканием процесса СКФ-импрегнации хитозана гидроксифином на границе двух интенсивно смешивающихся фаз сверхкритический CO_2 –водный раствор углекислоты. При этом, судя по спектральным данным, в среде сверхкритического CO_2 между молекулами гидроксифина и фрагментами хитозана возникают межмолекулярные связи, о чем свидетельствуют спектры люминесценции и электронные спектры поглощения кислых водных растворов, содержащих растворенный импрегнированный молекулами ГДИ хитозан (рис. 11, 12).

Как следует из рис. 11, полоса люминесценции ГДИ претерпевает гипсохромный сдвиг в матрице хитозана (кривая 2) и после растворения пленки хитозана в кислой среде (кривая 3) по сравнению с полосой раствора ГДИ в хлороформе (кривая 1). Обычно гипсохромный сдвиг полосы

люминесценции красителей и люминофоров связывают с распадом ассоциатов молекул, например, при уменьшении концентрации вещества в растворе [126]. Можно полагать, что наблюдаемые изменения люминесценции ГДИ в пленке хитозана и в солянокислом буфере также свидетельствуют о распаде ассоциатов молекул ГДИ при абсорбции в пленке хитозана и последующем растворении комплексов хитозан–ГДИ в водной фазе (рис. 11, 12).

Кроме того, для триарилимидазолов, содержащих гидроксильные группы, в апротонных растворителях наблюдается внутримолекулярный перенос протона ОН-группы в возбужденном состоянии молекулы к атому азота гетероцикла, сопровождающийся значительным батохромным сдвигом полосы фотолюминесценции [127]. Отсутствие такого сдвига (и наличие гипсохромного сдвига полосы люминесценции) в спектре гидроксифина, введенного в матрицу хитозана и в подкисленном водном растворе хитозана, содержащего ГДИ, свидетельствует об отсутствии свободных гидроксильных групп в молекуле ГДИ, т.е. о взаимодействии ОН-групп ГДИ с фрагментами молекулы хитозана. Отметим, что в спектрах люминесценции ГДИ в пленках модифицированного хитозана и в кислых водных растворах данных пленок наблюдались те же закономерности, что и в случае немодифицированного хитозана.

Интересно, что содержание ГДИ в матрице немодифицированного хитозана практически не зависит от молекулярной массы полимера. При этом для всех типов матриц хитозана максимальное содержание ГДИ в полимерах наблюдалось при температуре импрегнации около 70 °С. Содержание вводимого в полимер в среде сверхкритического CO₂ соединения обычно зависит от нескольких факторов: растворимости вещества в сверхкритическом CO₂ (возрастающей по мере повышения температуры), степени набухания полимера и соотношения прямой (т.е. из раствора – в пленку полимера) и обратной диффузии (из пленки полимера в раствор) молекул вещества (в данном случае – ГДИ) [128]. При повышении температуры растет как скорость диффузии ГДИ в пленку, так и скорость его диффузии обратно в среду сверхкритического CO₂. Вероятно, при увеличении температуры СКФ-импрегнации выше 70 °С скорость диффузии ГДИ из пленок полимеров выше, чем скорость импрегнации, определяемая степенью набухания хитозана, зависящей от температуры и содержания воды в реакторе.

Обнаружено, что около 70% импрегнированного ГДИ высокомолекулярного немодифицированного хитозана Х-350 растворяется в солянокислом буфере примерно за 60 мин. Полное же

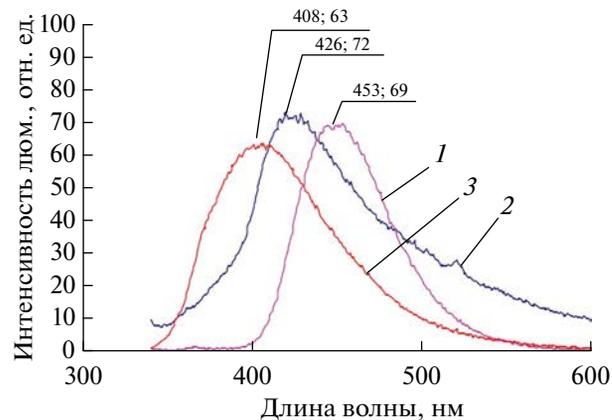


Рис. 11. Спектры люминесценции ГДИ в хлороформе (1), в матрице немодифицированного хитозана, импрегнированного в среде сверхкритического CO₂ в присутствии воды (2), и после растворения образца хитозана, импрегнированного ГДИ в сверхкритическом CO₂, в солянокислом буферном растворе (3). Цифры у спектров – точные положения максимумов и соответствующие им интенсивности люминесценции.

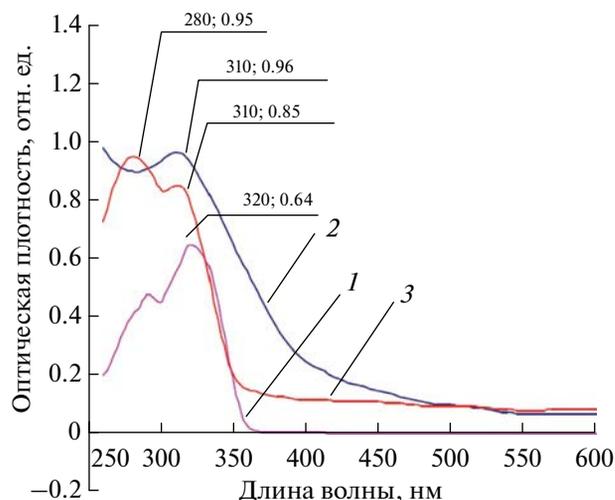


Рис. 12. Электронные спектры поглощения ГДИ в хлороформе (1), в матрице немодифицированного хитозана, импрегнированного в среде сверхкритического CO₂ в присутствии воды (2), и после растворения образца хитозана, импрегнированного ГДИ в сверхкритическом CO₂, в солянокислом буферном растворе (3). Цифры у спектров – точные положения максимумов и оптическая плотность полос поглощения.

растворение импрегнированной ГДИ пленки хитозана и переход ГДИ в водную фазу длится около 48 ч вне зависимости от молекулярной массы полисахарида.

Пленки хитозана, модифицированного полилактидом (Х/П), содержащие ГДИ, введенный в среде сверхкритического CO₂, практически не растворялись в солянокислом буфере, причем

в растворе наблюдались лишь следовые количества ГДИ. В то же время импрегнированные гидроксифином пленки хитозана, модифицированного лактидом (Х/Л-2) и 2,2-бис-(гидроксиметил)пропионовой кислотой (Х/Б), растворялись в солянокислом буфере приблизительно за 5 мин с полным выходом ГДИ в водную фазу.

Таким образом, для создания пролонгированных лекарственных форм для органорастворимых арилимидазолов (перспективных противоопухолевых препаратов) в качестве биоразлагаемой полимерной матрицы может быть использован хитозан, импрегнируемый арилимидазолами в среде сверхкритического CO_2 в присутствии малых количеств воды, служащей соразтворителем, необходимым для набухания хитозана. Хитозан может быть импрегнирован в сверхкритическом CO_2 молекулами арилимидазолами и в отсутствие воды, если он предварительно модифицирован гидрофобными соединениями, способствующими его набуханию в этой среде, например мономерами и полимерами гидроксикарбоновых кислот. Установлено, что гидрофобные арилимидазолы выходят из матриц хитозана в водный раствор в связанном с фрагментами гидрофильной матрицы (хитозана) виде, о чем свидетельствует интенсивная люминесценция водных растворов арилимидазолов, перешедших из матриц на основе хитозана в водную среду. Тем самым импрегнированные в сверхкритическом CO_2 арилимидазолами матричные системы на основе хитозана могут быть использованы для создания пролонгированных желудочно-растворимых лекарственных форм.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И ГРАФТ-СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO_2

Химическая модификация полимеров, в том числе полимеризация и графт-сополимеризация в СКФ является альтернативой полимеризационным методам, так как позволяет, используя мягкие условия процесса, избегать возможных побочных реакций. Реакции полимеризации в среде сверхкритического CO_2 демонстрируют быструю конверсию мономера и высокую молекулярную массу полученных полимеров.

В среде сверхкритического CO_2 возможно также проведение полимеризации мономера в присутствии пластифицированного полимера (создание взаимопроникающей полимерной сетки) или модификация полимера полимеризационно-способными олигомерными группировками с последующей их фото- или термополимеризацией. В отличие от обычных технологий синтеза высокомолекулярных соединений, требующих

масштабного применения летучих органических растворителей, иногда до 50 мас. % от суммарной массы исходных реагентов [129], а иногда, как в случае производства полибутадиена, до 80 мас. % [130], в среде сверхкритического CO_2 такие растворители применяют редко и только в ограниченных количествах как соразтворители. В традиционных же технологиях летучие органические растворители используются в качестве среды для проведения полимеризации, являясь пластификаторами высокомолекулярных соединений. Благодаря низкой температуре кипения они легко выводятся из готовых полимеров. Основные проблемы, возникающие при проведении полимеризации (или модификации полимера) без применения летучих органических растворителей в традиционных процессах, – уменьшение скорости диффузии мономеров, а также повышение вязкости с ростом молекулярной массы полимера, например, при полимеризации в расплаве [131], снижать которую можно только дальнейшим повышением температуры. В этой связи исследуются новые “зеленые” подходы в процессах модификации и синтеза полимеров, позволяющие снизить выбросы летучих органических растворителей в атмосферу, наиболее перспективными из которых является использование ионных жидкостей и сверхкритических флюидов.

Методики, основанные на СКФ-технологиях, во многих случаях более эффективны прежде всего с экономической точки зрения, поскольку ионные жидкости весьма дороги. Сверхкритический диоксид углерода в свою очередь, являясь хорошим растворителем для широкого класса различных мономеров и низкомолекулярных олигомеров, может эффективно понижать вязкость исходных высокомолекулярных систем, снижая энергетические затраты. Например, добавление 30 мас. % диоксида углерода высокого давления к полидиметилсилоксану снижает его вязкость более чем в 2 раза [132]. Кроме того, как уже говорилось, диоксид углерода легко и практически полностью удаляется из полученных полимеров после завершения процесса, не влияя на их физико-химические свойства и облегчая последующую обработку и функционализацию полученных продуктов. Помимо этого, использование сверхкритического CO_2 позволяет выводить из матрицы недополимеризованные фрагменты полимера, инициатор и остаток мономера, делая готовый полимер более однородным.

В настоящее время для получения полимеров применяют три основных типа процессов, протекающих по свободнорадикальному механизму: эмульсионная, суспензионная и дисперсионная полимеризации. При эмульсионной полимеризации реакционная смесь изначально гетерогенна из-за низкой растворимости исходного мономера

в реакционной среде. Эмульсионную полимеризацию обычно используют для получения полимеров на основе акриловых или стирольных мономеров, диспергированных в водной среде, содержащей водорастворимый инициатор (например, персульфат натрия). В процессах суспензионной полимеризации ни инициатор, ни мономер, ни получающийся в итоге полимер обычно не растворимы в реакционной среде, которая играет лишь роль диспергирующего агента и термостата [133]. Дисперсионная полимеризация, как правило, начинается с растворения и гомогенного перемешивания инициатора, мономера и ПАВ. С ростом молекулярной цепи олигомер достигает критической массы и перестает быть растворимым в среде. При этом происходит разделение фаз, и ПАВ либо абсорбируется на поверхности образующихся микрочастиц полимера, либо химически связывается с ними, препятствуя их агломерации [134]. Для среды сверхкритического CO_2 самое широкое применение нашла именно дисперсионная полимеризация, благодаря возможности значительно регулировать растворяющую способность среды. Ранее в среде сверхкритического CO_2 были получены порошки полиметилметакрилата [135], поли-2-гидроксиметил метакрилата [136], полистирола [137], поливинилфторида [138, 139] и других полимеров. Практически во всех работах для предотвращения агломерации частиц полимеров и регулирования их размеров используются различные ПАВ. Стоит отметить, что главное условие эффективного применения ПАВ для получения полимерных частиц — высокая растворимость в среде сверхкритического CO_2 . Наиболее широко используют полимеры силоксановой группы [140, 141], ПАВ на основе полиэтиленгликоля [142] и т.д. Так, в работе [143] представлены результаты исследования полимеризации метилметакрилата в пластифицированной матрице сверхвысокомолекулярного ПЭ в условиях сверхкритического CO_2 . При исследовании методом АСМ структуры полученного нанокompозита с массовым отношением сверхвысокомолекулярного ПЭ и ПММА, равным 53 : 47, была выявлена трехфазная система, формируемая кристаллической и аморфными фазами сверхвысокомолекулярного ПЭ и фазой ПММА. Последнее было обнаружено по специфике “фазового контраста” для каждой из указанных фаз. Характерные размеры фазово-сегрегированных доменов ПММА изменялись от 10 до 100 нм. Стабильное диспергирование в сверхкритическом CO_2 достигается при использовании сополимеров с CO_2 -фильной и CO_2 -фобной группами. Каждая дисперсионная ячейка является, по существу, нанореактором, в котором происходит полимеризация. В работе [144] этим методом получали сферические наночастицы ароматических поликарбонатов диаметром от 30 до 140 нм в зависимости от параметров процесса.

В работах [145, 146] в среде сверхкритического диоксида углерода осуществлена модификация полилактида с помощью реакции уретанообразования с получением метакрилатных производных полилактида. Показано, что реакцию можно осуществлять в одну или две стадии [146]. Фотополимеризацией модифицированных полилактидов получены материалы с пространственно-сшитой структурой, пригодные для формирования имплантатов. Установлено, что проведение реакции в две стадии повышает выход метакрилированного полилактида. Физико-механические характеристики сшитых композиций варьировались в зависимости от количества сшивающего агента. Биологические испытания показали нетоксичность полученных сшитых материалов.

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ CO_2 КАК СРЕДА ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ СОГЛАСОВАННЫХ ИЛИ КОНЦЕРТНЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Новые возможности использования среды сверхкритического CO_2 связаны с иммобилизацией функционально активных органических соединений в полимерных матрицах при реализации механизмов так называемых согласованных или концертных активационных химических процессов при такой импрегнации полимеров [147–150]. Механизм таких процессов связан с формированием единого многоцентрового переходного состояния, включающего группу атомов реагентов, в котором последующий разрыв химических связей и образование новых химических связей начинаются одновременно и происходят согласованно. Интерес к концертным процессам здесь обусловлен еще и тем, что на их примере удобно рассмотреть принципиально важный феномен, который до сих пор широко не обсуждался в химической литературе. Речь идет о феномене “запутанности” (entanglement, как определил его Шредингер), введенном вначале как дискуссионный образ в связи со статьей [151]. Авторы этой статьи, обсуждая проблему логической полноты квантовой механики, ставили вопрос, насколько фиксация измерительным прибором состояния одной из двух образующихся и свободно разлетающихся частиц, первоначально представляющих *единую систему* и находящихся в “запутанном”, четко определенном (по поляризации, по проекции спина) состоянии, однозначно приводит к *согласованному* изменению волновой функции второй частицы, находящейся от первой уже на макроскопическом расстоянии.

Как полагают авторы, обсуждение феномена “запутанности”, который, по-видимому, проявляется в динамике практически всех химических превращений, удобно проводить в рамках

рассматриваемой проблемы *согласованных* или концертных активационных химических процессов, тем более что возможный пример такого согласованного процесса был представлен выше. Речь идет об импрегнировании матрицы поликарбоната фотохромным соединением – спироантрооксазином в среде сверхкритического CO_2 , которое сопровождается необратимой конформационной перестройкой исходно неплоской (типа “кресло”) структуры САО в мероцианиновой форме В и формированием зафиксированной в полимерной матрице устойчивой возбужденной формы оптически активных молекул САО [14]. Как было указано выше, при внедрении молекул САО в поликарбонат N-окисильные группы молекул САО локализируются в окрестности карбонильных фрагментов макромолекулярной цепи, тогда как антраценсодержащие фрагменты САО локализируются вблизи бисфенольных группировок соседней полимерной цепи. В результате формируются слабо связанные комплексы САО с фрагментами цепей ПК, в которых неравновесная плоская конформация В-формы САО, содержащая дипольный фрагмент [109], отличается от равновесной неплоской конформации этих молекул в растворе. И именно в среде сверхкритического CO_2 , когда реализуются слабые взаимосвязи среды с парами реагирующих компонентов, создаются условия для эффективной изолированности (локализации в “клетке”) таких потенциально активных пар партнеров. И именно такие условия необходимы для реализации концертных реакций с активационным формированием единого переходного состояния, в котором последующий разрыв химических связей в группе связанных атомов и образование новых химических связей происходят согласованно и одновременно, причем при более низкой энергии активации, чем при ступенчатом, постадийном протекании такой же реакции. Как было пояснено выше, поскольку при декомпрессии образцов CO_2 уходит из объема полимера за короткое время, структурно неравновесная конформация части комплексов САО в окружении фрагментов ПК оказывается “замороженной”.

Можно полагать, что такого типа структурным перестройкам при введении молекул САО в ПК путем совместного растворения фотохрома и полимера (например, в хлороформе) препятствуют водородные связи между молекулами САО, и такие процессы не реализуются. В среде сверхкритического CO_2 удельное (приходящееся на одну молекулу САО) число водородных связей уменьшается, как это имеет место в сверхкритической H_2O [152], и молекулы САО оказываются преимущественно окруженными фрагментами ПК. Тем самым создаются условия для одновременной концертной перестройки химических связей

в молекуле САО, если присутствуют сторонние факторы, инициирующие такие перестройки.

Сам по себе феномен концертности в квантовых подсистемах, одновременного и согласованного изменения химических связей в сложной многоцентровой циклической системе, соответствующей переходному состоянию с высокой степенью коррелированности, требует дополнительных пояснений. Мы полагаем, что процесс активируемого образования единого многоцентрового переходного состояния, с формированием которого связывается концертный механизм химических процессов, завершается перестройкой электронных подсистем атомов в единую электронную систему “запутанных” состояний квантовых подсистем. В таком конфигурационном состоянии фрагментов активных центров – молекулы САО и полимерной матрицы, расстояния между которыми составляет, по-видимому, несколько нанометров, реализуются процессы электронного обмена, но пока эквивалентного. Волновая функция такой системы с эквивалентным электронным обменом уже не распадается на произведение волновых функций, соответствующих определенным индивидуальным состояниям внедряемой молекулы САО и окружающих ее фрагментов полимерной матрицы, как это характерно для волновой функции системы с “запутанными” электронными состояниями. И именно с завершением относительно длительного формирования такой “запутанной” квантово-механической системы, при котором потенциально реагирующие фрагменты активных центров “найдут” друг друга, связывается начало необратимых процессов, охватывающих в разной степени все участвующие в концертном превращении реагенты. Очевидно, что именно вследствие такой стадии длительного “подбора” нужной ориентации фрагментов сложной органической молекулы, внедряемой в полимер, исключается реализация постадийного протекания иммобилизации молекулы САО в ПК, требующая значительно больших энергий активации.

При последующих стадиях сближения двух центров, потенциально активных в процессах взаимной отдачи–принятия электрона (процессы электронного обмена или окисления–восстановления), до расстояний порядка нанометра начинают формироваться либо “повязанная пара” (ковалентная связь), либо частичный перенос электронной плотности (координационная связь), либо полный перенос электрона (ионная связь).

В заключение кратко рассмотрим феномен “квантовой запутанности”, который, как указывалось выше, пока широко не обсуждается в химической литературе. Этот феномен является одним из самых обсуждаемых в физической

науке в последнее десятилетие, что отразилось в присуждении Нобелевской премии по физике в 2022 г. за его экспериментальное подтверждение в системе фотонов [153]. В экспериментах нобелевских лауреатов было однозначно подтверждено, что фиксация (измерение прибором) состояния одной из двух образующихся “свободных” частиц, первоначально представляющих *единую систему* и находящихся в “запутанном” (по поляризации, по проекции спина) состоянии, приводит к *одновременному*, практически мгновенному и *согласованному* изменению волновой функции второй частицы, как если бы скорость передачи информации о зафиксированном квантовом состоянии первой частицы была бесконечной. Тем самым был дан однозначный ответ на вопрос, поднятый в статье [151].

Такой феномен был фактически выявлен при экспериментальных исследованиях корреляционных взаимосвязей, сохраняющихся на макроскопических расстояниях, в парах совместно образующихся поляризованных фотонов. Конкретно, в работах [154, 155] анализировалось каскадное излучение ($J = 0$) \rightarrow ($J = 1$) \rightarrow ($J = 0$) при переходе атома Са из возбужденного состояния $4p^2\ ^1S_0$ через промежуточное возбужденное состояние $4s4p\ ^1P_1$ в исходное (до возбуждения) состояние $4s^2\ ^1S_0$ с испусканием коррелированных по линейной поляризации фотонов с длиной волны 551.3 и 422.7 нм. При этом использовались анализаторы, которые переключались с частотой выше c/L , где c – скорость света, L – расстояние от поляризатора до источника, но существенных изменений в жестко фиксируемых корреляционных зависимостях не наблюдалось при независимых изменениях расстояний до 6.5 м и ориентации поляризаторов во всем диапазоне 360° . Такие данные убедительно показали, что информация о проводимых измерениях не может передана никакими мыслимыми сигналами от одного анализатора к другому. Так что оба линейно поляризованных фотона составляли единую, “повязанную” систему с противоположно ориентированными направлениями полного квантово-механического момента в соответствии с квантовой механикой.

Феномен запутанности был установлен и в экспериментах с “запутанными” электронными спинами, в частности связанными с азотно-вакансионными центрами (NV) в алмазе, разделенными расстоянием в 1.3 км [156]. Но при этом возникают естественные вопросы. Прежде всего остается неясным, какова физическая природа взаимосвязи “запутанных” частиц и в чем состоят причины длительного сохранения корреляций исходно запутанных частиц при их разлете на большие расстояния?

Физическая сущность феномена “запутанности” может быть понята, согласно работе [157],

при введении представлений о казимировской поляризации вакуума электромагнитного поля в окрестности материальных объектов, конкретно электронов и атомных ядер. Характерные размеры области такой поляризации, формируемой виртуальными фотонами вакуума электромагнитного поля в окрестности электрона, составляет $a_{ve} = 2^{1/2} \bar{\eta} / m_e c = 5.2 \times 10^{-11}$ см, где m_e – масса электрона, $\bar{\eta}$ и c – постоянная Планка и скорость света в вакууме. Эта величина может быть принята за “казимировский размер электрона”, рассматриваемого в этом случае фактически как полярон электромагнитного поля. Область казимировской поляризации в окрестности протона как поларона электромагнитного поля оказывается равной $a_{vp} = 2.82 \times 10^{-14}$ см, т.е. соответствует масштабу действия ядерных сил. Введение таких представлений позволяет снять все возникающие вопросы, если принять, что феномен “запутанности” следует связывать с перекрытием областей казимировской поляризации двух или более частиц, поскольку дальнедействующий казимировский потенциал [157] определяет притяжение рассматриваемых частиц. Правда, в этом случае для характеристики указанных выше проявлений рассматриваемого феномена [153–156] оказывается более адекватным использовать введенный Кадомцевым [158] термин “квантовая повязанность” (“*quantum co-tieing*” [157]). В дальнейшем мы будем использовать этот термин, поскольку термин “запутанность” не несет никакого смыслового содержания применительно к “привязанным друг к другу” системам.

Естественно, что рассматриваемая корреляция исходно “повязанных” частиц должна нарушаться, когда вторая частица окажется в области более сильного “казимировского” воздействия со стороны какой-либо третьей частицы. Что же касается возможной протяженности взаимосвязанности казимировских областей множества частиц, то расстояния, на которых такие взаимосвязи проявляются, как показано в работах [154–156], могут достигать макроскопических масштабов. Из количественных оценок возникающей энергии связи, меры (степени) “квантовой повязанности” или просто повязанности состояния частиц, проведенных в работе [157], следует, что в электронных подсистемах кулоновское отталкивание практически не должно препятствовать формированию устойчивых объединенных систем не только двух, но и большего числа “повязанных” электронов. Относительная доля энергии кулоновского отталкивания двух электронов в этом случае характеризуется постоянной тонкой структуры $a_e = e^2 / \bar{\eta} c = 1/137$.

Очевидно, что по мере увеличения числа Z “повязанных” электронов в объединенных электронных системах, в частности в электронных

подсистемах атома, устойчивость таких образований должна уменьшаться из-за возрастания эффектов кулоновского отталкивания. Согласно работе [157], максимальное число N_z электронов в ассоциатах может достигать величины $N_z \approx \sqrt{2} \bar{\eta} c/e^2 \sim 190$. Поэтому естественно полагать, что именно казимировская поляризация электронных подсистем атома каждого элемента в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева определяет устойчивость атома, несмотря на кулоновское расталкивание электронов при высокой степени компактности электронных подсистем многоэлектронных атомов. На последнее указывает относительно небольшое возрастание размеров атома — от атома водорода (~ 0.05 нм) до атомов, количество электронов у которых превышает сотню (~ 0.15 нм). Не исключено, что казимировские эффекты проявляют себя и при образовании σ - и π -связей в химических соединениях и определяют устойчивость куперовских электронных пар в процессах сверхпроводимости.

Отметим также, что на устойчивость многоэлектронных систем ранее обращалось внимание [159] в связи с явлением образования заряженных электронных кластеров с высокой плотностью заряда в квантовых точках [160], а также с формированием высокоплотных по электронам токовых нитей в силовых приборах микроэлектроники при иницировании микродуговых разрядных процессов [161]. Хорошо известно, что именно феномен “повязанности” и возможность представлять волновую функцию квантовой частицы со спином $\frac{1}{2}\bar{\eta}$ в виде, соответствующем суперпозиции двух состояний с разными проекциями спина, стали основой для введения q -бита (англ. qubit) — наименьшего элемента для хранения информации в квантовом компьютере и e -бита (англ. e-bit) — квантового бита запутанного состояния [158]. Недавно была экспериментально доказана [162, 163] возможность существования в условиях нелокальности взаимодействия “повязанной” системы трех квантовых состояний (q -трит). Можно полагать, что локальная перестройка электронных подсистем, в которых проявляются эффекты “повязанности”, происходит в каждом химическом процессе, происходящем в том числе и в среде сверхкритического CO_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в последние годы СКФ-подходы к формированию твердофазных функциональных композиционных систем начинают активно применяться для получения полимерных материалов с новыми функциональными свойствами как при химической модификации

полимеров, так и путем введения в полимеры растворимых (и не растворимых) в среде сверхкритического CO_2 наполнителей. Уникальное сочетание свойств сверхкритического CO_2 (настраиваемая плотность, хорошая растворяющая способность для многих органических и неорганических соединений, ничтожное поверхностное натяжение, сродство к полимерам, обуславливающее пластификацию матриц различной природы, высокая проницающая способность, возможность полного удаления CO_2 путем сброса давления) делают его эффективной средой для осуществления процессов формирования твердофазных композиционных функциональных материалов широкой направленности: катализ, медицина, фармацевтика, оптоэлектроника.

По существу, формирование твердофазных композиционных функциональных материалов с использованием сверхкритического CO_2 становится самостоятельным направлением современного материаловедения, которое стало активно развиваться в последнее десятилетие.

Работа выполнена в рамках Госзадания Федерального исследовательского центра химической физики Российской академии наук, тема № 122040400099-5 (1.8 Создание новых полимерных, гибридных и композиционных материалов и их модифицирование с целью широкого практического применения).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zimmennann L., Weibel M., Caseri W., Suter U.W.* // J. Mater. Res. 1993. V. 8. № 7. P. 1742.
2. *Carotenuto G.* // Polymer News (USA). 2000. V. 25. № 6. P. 191.
3. *Чвалун С.* // Тр. Седьмой сессии физико-химической и инженерной науки в области наноматериалов. 2002. Т. 2. № С. 159.
4. *Koen Binnemans* // Chem.Rev. 2009. V. 109. P. 4283.
5. *Топчиев Д.А., Попова Н.И.* // Рос. хим. журн. 1993. Т. 37. № 4. С. 119.
6. *Carla Raquel Fontana, David Sotero dos Santos Jr, Joseane Maria Bosco, Denise M Spolidorio, Rosemary Adriana Chiérici Marcantonio* // Drug. Deliv. 2008. V. 15. № 7. P. 417.
7. *Ling Q.D. K.E.T., Neoh K.G.* // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 6995.
8. *Lenaerts P. D.K., Deun R.V., Binnemans K* // Chem. Mater. 2005. V. 17. P. 2148.
9. *Локшин В. С.А., Метелица А.В.* // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 11. С. 1015.
10. *Tate S., Narusawa H.* // Polymer. 1996. V. 37. № 9. P. 1583.

11. *Zhiyong Tang Y.W., Paul Podsiadlo, Nicholas A. Kotov*. // *Adv. Mater.* 2006. V. 18. P. 3203.
12. *Alekseev E.S., Alentiev A.Yu., Belova A.S., Bogdan V.I., Bogdan T.V., Bystrova A.V., Gafarova E.R., Golubeva E.N., Grebenik E.A., Gromov O.I., Davankov V.A., Zlotin S.G., Kiselev M.G., Koklin A.E., Kononevich Yu.N., Lazhko A.E., Lunin V.V., Lyubimov S.E., Martyanov O.N., Mishanin I.I., Muzafarov A.M., Nesterov N.S., Nikolaev A.Yu., Oparin R.D., Parenago O.O., Parenago O.P., Pokusaeva Ya.A., Ronova I.A., Solovieva A.B., Temnikov M.N., Timashev P.S., Turova O.V., Filatova E.V., Philippov A.A., Chibiryayev A.M., Shalygin A.S.* // *Russ. Chem. Rev.* 2020. V. 89. № 12. P. 1337.
13. *Fried L.E., Howard W.M.* // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109. № 17. P. 7338.
14. *Тимашев С.Ф., Соловьева А.Б., Буслаева Е.Ю., Губин С.П.* // *Журн. физ. химии.* 2013. Т. 87. № 1. С. 126.
15. *Sarbu T., Styranc T., Beckman E.J.* // *Nature.* 2000. V. 405. № 6783. P. 165.
16. *Brunner G.* // *J. Food Eng.* 2005. V. 67. № 1. P. 21.
17. *Ueda T., Kurokawa K., Eguchi T., Kachi-Terajima C., Takamizawa S.* // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. № 3. P. 1524.
18. *Анисимов М.А.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987.
19. *Huang Z., Guo Y.-h., Miao H., Teng L.-j.* // *Powder Technol.* 2014. V. 258. P.66.
20. *Phillips E.M., Stella V.J.* // *Int. J. Pharmaceut.* 1993. V. 94. № 1. P. 1.
21. *York P.* // *Pharmaceut. Sci. Technol. Today.* 1999. V. 2. № 11. P. 430.
22. *Gallagher P., Coffey M., Krukonis V., Klasutis N.* // *ACS Symp. Ser.* 1989. V. 406. Ch. 22. P. 334.
23. Pat. 4451654. USA. F. Graser, G. Wickenhaeuser. Conditioning of finely divided crude organic pigments. 1982.
24. *Kazarian S.* // *Polymer Science C.* 2000. V. 42. № 1. P. 78.
25. *Pasquali I., Andanson J.-M., Kazarian S.G., Bettini R.* // *J. Supercrit. Fluids.* 2008. V. 45. № 3. P. 384.
26. *Pasquali I., Comi L., Pucciarelli F., Bettini R.* // *Int. J. Pharmaceut.* 2008. V. 356. № 1. P. 76.
27. *Pasquali I., Bettini R.* // *Int. J. Pharmaceut.* 2008. V. 364. № 2. P. 176.
28. *Reverchon E.* // *Industr. Eng. Chem. Res.* 2002. V. 41. № 10. P. 2405.
29. *Reverchon E., Spada A.* // *Industr. Eng. Chem. Res.* 2004. V. 43. № 6. P. 1460.
30. *Reetz M.T., Helbig W.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. № 16. P. 7401.
31. *Cansell F., Chevalier B., Demourgues A., Etourneau J., Even C., Pessey V., Petit S., Tressaud A., Weill F.* // *J. Mater. Chem.* 1999. V. 9. № 1. P. 67.
32. *Desmoulins-Krawiec S., Aymonier C., Loppinet-Serani A., Weill F., Gorsse S., Etourneau J., Cansell F.* // *J. Mater. Chem.* 2004. V. 14. № 2. P. 228.
33. *Holmes J.D., Ziegler K.J., Doty R.C., Pell L.E., Johnston K.P., Korgel B.A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. № 16. P. 3743.
34. *Lu X., Ziegler K.J., Ghezelbash A., Johnston K.P., Korgel B.A.* // *Nano Lett.* 2004. V. 4. № 5. P. 969.
35. *Johnston K.P., Jacobson G.B., Ted Lee C., Meredith C., Da Rocha S.R., Yates M.Z., Degrazia J., Randolph T.W.* // *Chem. Synth. Using Supercrit. Fluids.* 1999. V. P. 127.
36. *Zhang J., Han B., Liu J., Zhang X., Yang G., Zhao H.* // *J. Supercrit. Fluids.* 2004. V. 30. № 1. P. 89.
37. *Kitchens C.L., Roberts C.B.* // *Industr. Eng. Chem. Res.* 2004. V. 43. № 19. P. 6070.
38. *Ohde H., Rodriguez J.M., Ye X.-R., Wai C.M.* // *Chem. Commun.* 2000. № 23. P. 2353.
39. *Reverchon E., Adami R.* // *J. Supercrit. Fluids.* 2006. V. 37. № 1. P. 1.
40. *Murphy S.V., Atala A.* // *Nature Biotechnol.* 2014. V. 32. № 8. P. 773.
41. *Tai H., Mather M.L., Howard D., Wang W., White L.J., Crowe J.A., Morgan S.P., Chandra A., Williams D.J., Howdle S.M.* // *Eur Cell Mater.* 2007. V. 14. № P. 64.
42. *Чибиряев А.М.* Сверхкритические флюиды для практической органической химии. http://web.nioch.nsc.ru/templates/purity_iii/files/edu/docs/5_2_chibiryayev_slides.pdf
43. *Taguchi A., Schüth F.* // *Micropor. Mesoporous Mater.* 2005. V. 77. № 1. P. 1.
44. *Gaydamaka S. N., Timofeev V. V., Guryev Y. V., Lemenovskiy D. A., Brusova G. P.* // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2010. V. 4. №8. P. 1217.
45. *Tenorio M., Pando C., Renuncio J., Stevens J., Bourne R., Poliakoff M., Cabañas A.* // *J. Supercrit. Fluids.* 2012. V. 69. P. 21.
46. *Khudeev I.I., Lebedev A.E., Mochalova M.S., Menshutina N.V.* // *Drying Technol.* 2024. P. 1.
47. *Pierre A.C., Pajonk G.M.* // *Chem. Rev.* 2002. V. 102. P. 4243.
48. *Ai Du, Bin Zhou, Zhihua Zhang, Jun Shen* // *Materials.* 2013. V. 6. P. 941.

49. Solovieva A.B., Kopylov A.S., Savko M.A., Zarkhina T.S., Lovskaya D.D., Lebedev A.E., Menshutina N.V., Krivandin A.V., Shershnev I.V., Kotova S.L., Timashev P.S. // Scientific Rep. 2017. V. 7. P. 12640.
50. Копылов А.С., Аксенова Н.А., Шершнев И.В., Тимофеева В.А., Савко М.А., Черкасова А.В., Зархина Т.С., Тимашев П.С., Соловьева А.Б. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 12. С. 1748.
51. Копылов А.С., Аксенова Н.А., Савко М.А., Шершнев И.В., Зархина Т.С., Кривандин А.В., Шаталова О.В., Черкасова А.В., Тимашев П.С., Соловьева А.Б. // Журн. физ. химии 2022. Т. 96. № 2. С. 302.
52. Kuznetsova N.A., Kaliya O.L. // J. Porph. Phthal. 2012. V. 16. P. 705.
53. Изаак Т., Бабкина О., Лапин И., Леонова Е., Магаев О., Данилов А., Князев А., Светличный В., Водянкина О., Мокроусов Г. // Нанотехника. 2006. № 8. С. 34.
54. López C. // Adv. Mater. 2003. V. 15. № 20. P. 1679.
55. Самойлович М., Клещева С., Белянин А., Житковский В., Цветков М. // Микросистемная техника. 2004. Т. № 6. С. 3.
56. Cooper A.I. // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. № 2. P. 207.
57. Bagratashvili V., Bogomolova L., Gerasimova V., Jachkin V., Krasil'nikova N., Rybaltovskii A., Tsygina S. // J. Non-Crystalline Solids. 2004. V. 345. С. 256.
58. Рыбалтовский А., Герасимова В., Богомолова Л., Жачкин В., Леменовский Д., Цыпина С., Багра-ташвили В. // Журн. прикл. спектроскопии. 2006. Т. 73. № 4. С. 447.
59. Рыбалтовский А.О., Богомолова Л.Д., Жачкин В.А., Заворотный Ю.С., Леменовский Д.А. // Физика и химия стекла. 2006. Т. 34. № 6. С. 922.
60. Самойлович М.И., Цветков М.Ю. // Нано- и микросистемная техника. 2006. Т. 10. С. 8.
61. Kargin Y.F., Ivicheva S., Buslaeva E.Y., Kuvshinova T., Volodin V., Yurkov G.Y. // Inorganic materials. 2006. V. 42. № 5. P. 487.
62. Peters R. The Physical Chemistry of Dyeing. Elsevier, 1975. С. 274.
63. Wagner B., Kautz C.B., Schneider G.M. // Fluid Phase Equilibria. 1999. V. 158. P. 707.
64. Haarhaus U., Swidersky P., Schneider G.M. // J. Supercrit. Fluids. 1995. V. 8. № 2. P. 100.
65. Özcan A.S., Clifford A.A., Bartle K.D., Lewis D.M. // J. Chem. Eng. Data. 1997. V. 42. № 3. P. 590.
66. West B.L., Kazarian S.G., Vincent M.F., Brantley N.H., Eckert C.A. // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 69. № 5. P. 911.
67. Barry S.E., Soane D.S. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 10. P. 3565.
68. Li-qiu Y., Shu-fen Z., Liang H., Wei M., Jin-zong Y. // Proc. 3rd Int. Conf. on Functional Molecules. Dalian, China, 2005.
69. Sicardi S., Manna L., Banchero M. // J. Supercrit. Fluids. 2000. V. 17. № 2. P. 187.
70. Сабирова А.Д., Билалов Т.Р. // Сверхкритические флюидные технологии. 2022. № 1. С. 26.
71. Harrison M., Kershaw S., Burt M., Rogach A., Kornowski A., Eychmüller A., Weller H. // Pure Appl. Chem. 2000. V. 72. № 1–2. P. 295.
72. Xu W.Z., Charpentier P.A. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. № 16. P. 6859.
73. Ахметзянов Т., Хабриев И., Хайрутдинов В., Габитов Ф., Гумеров Ф. // Вестн. Казанского технол. ун-та. 2013. Т. 16. № 10. С. 59.
74. Ebbesen T., Ajayan P. // Nature. 1992. V. 358. № 6383. P. 220.
75. Ajayan P., Ebbesen T., Ichihashi T., Iijima S., Tanigaki K., Hiura H. // Nature. 1993. V. 362. № 6420. P. 522.
76. Дышин, А.А. М.С. Кузьмиков, А.А. Алешонкова А.А., Бондаренко Г.В., Колкер А.М., Киселёв М.Г. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2021. Т. 16. № 1. С. 3.
77. Wescott J.T., Kung P., Maiti A. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. № 3. P. 033116.
78. Tettey K.E., Yee M.Q., Lee D. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2010. V. 2. № 9. P. 2646.
79. Mezghani K., Farooqui M., Furquan S., Atieh M. // Mater. Lett. 2011. V. 65. № 23. P. 3633.
80. Badaire S., Poulin P., Maugey M., Zakri C. // Langmuir. 2004. V. 20. № 24. P. 10367.
81. Yekyung Kim, Dipak Rana, Takeshi Matsuura // J. Membr. Sci. 2009. V. 338. № 1. P. 84.
82. Liu Z., Dai X., Xu J., Han B., Zhang J., Wang Y., Huang Y., Yang G. // Carbon. 2004. V. 42. № 2. P. 458.
83. Steinmetz J., Lee H.-J., Kwon S., Lee D.-S., Goze-Bac C., Abou-Hamad E., Kim H., Park Y.-W. // Current Appl. Phys. 2007. V. 7. № 1. P. 39.
84. Yue B., Wang Y., Huang C.-Y., Pfeffer R., Iqbal Z. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2007. V. 7. № 3. P. 994.
85. Zerda A.S., Caskey T.C., Lesser A.J. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 5. P. 1603
86. Steinmetz J., Kwon S., Lee H.-J., Abou-Hamad E., Almairac R., Goze-Bac C., Kim H., Park Y.-W. // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 431. № 1. P. 139.
87. Zhang Q.-q., Lei S., Wang X., Wang L., Yu P., Chen Y., Zeng X., Chen L., Zhao W., Zu J. //

- Spectrosc. Spectral Analysis. 2004. V. 24. № 10. P. 1227.
88. *Ma J., Deng H., Petils T.* // *Macromol. Mater. Eng.* 2010. V. 295. № 6. P. 566.
 89. *Chen C., Bortner M., Quigley J.P., Baird D.G.* // *Polym. Compos.* 2012. V. 33. № 6. P. 1033.
 90. *Pourabdollah K., Moghaddam A.Z., Kharrat R., Mokhtari B.* // *Oil Gas Sci. Technol.—Revue d'IFP Energies nouvelles.* 2011. V. 66. № 6. P. 1005.
 91. *Yao H., You Z., Li L., Shi X., Goh S.W., Mills-Beale J., Wingard D.* // *Construct. Building Mater.* 2012. V. 35. P. 159.
 92. *O'Connell M.J., Bachilo S.M., Huffman C.B., Moore V.C., Strano M.S., Haroz E.H., Rialon K.L., Boul P.J., Noon W.H., Kittrell C.* // *Science.* 2002. V. 297. № 5581. P. 593.
 93. *Yang J.W., Hu J.H., Wang C.C., Qin Y.J., Guo Z.X.* // *Macromol. Mater. Eng.* 2004. V. 289. P. 828.
 94. *Avella M., Cosco S., Volpe G.D., Errico M.E.* // *Adv. Polym. Technol.* 2005. V. 24. № 2. P. 132.
 95. *Mielewski D.F., Lee E.C.-c., Manke C.W., Gulari E.* Pat. 6,469,073 USA. 2002.
 96. *Mielewski D.F., Lee E.C.-c., Manke C.W., Gulari E.* Pat. 6,753,360 USA. 2004.
 97. *Garcia-Leiner M., Lesser A.J.* Polymer-clay nanocomposites prepared in supercritical carbon dioxide // ANTEC 2004. Proc. 62 Annual Technical Conference. Chicago, Illinois, 2004. P.1528.
 98. *Baird D., Nguyen Q., Wilding M.* Patent 20060252871A1 USA. 2006.
 99. *Manitiu M., Horsch S., Gulari E., Kannan R.M.* // *Polymer.* 2009. V. 50. № 15. P. 3786.
 100. *Arnold G.* // *Zeitschrift Naturforschung B.* 1966. B. 21. № 3. S. 291.
 101. *Барачевский В.А., Герман И.Л., Цехомский В.А.* Фотохромизм и его применение. М.: Химия, 1977.
 102. *Such G.K., Evans R.A., Davis T.P.* // *Macromolecules.* 2006. V. 39. № 4. P. 1391.
 103. *Панова Л.В., Леменовский Д.А., Афанасов М.И.* // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2023. Т. 18. № 1. С. 38.
 104. *Ratner J., Kahana N., Warshawsky A., Krongauz V.* // *Industr. Eng. Chem. Res.* 1996. V. 35. № 4. P. 1307.
 105. *Волошин Н.А., Метелица А.В., Мишо Ж.К., Волошина Е.Н., Безуглый С.О., Вдовенко А.В., Шеллепин Н.Е., Минкин В.А.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. №5. С.1110.
 106. *Вукоча Т.А., Lebedev B.V., Kir'yanov K.V., Smirnova N.N., Smirnova L.A., Kateneva O.V., Barachevskii V.A.* // *Polymer Science A.* 2003. V. 45. № 7. P. 694.
 107. *Баграташвили В., Вахштейн М., Заворотный Ю., Кротова Л., Маняшин А., Попов В., Рыбалтовский А., Тараскина И., Тимашев П.* // Перспективные материалы. 2010. № 2. С. 40.
 108. *Копылов А.С., Радциг В.А., Глаголев Н.Н., Соловьева А.Б., Баграташвили В.Н.* Сверхкритическая флюидная импрегнация полимерных матриц стабильными нитроксильными радикалами. Сверхкритические флюиды. 2013. т.9. № 4. с.78.
 109. *Глаголев Н., Соловьева А., Западский Б., Котова А., Барачевский В., Тимашев П., Баграташвили В.* // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2007. Т. 2. № 1. С. 78.
 110. *Глаголев Н., Соловьева А., Котова А., Шашкова В., Западский Б., Зайченко Н., Кольцова Л., Шиенок А., Тимашев П., Баграташвили В.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 5. С. 1.
 111. *Черкасова А.В., Глаголев Н.Н., Копылов А.С., Тимашев П.С., Соловьева А.Б., Баграташвили В.Н.* // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2014. Т. 9. № 1. С. 4.
 112. *Мареццев В.* Дис.... д-ра хим. наук. М.: ИХФ РАН, 2001.
 113. *Копылов А.С., Глаголев Н.Н., Тимашев П.С., Черкасова А.В., Тимашев С.Ф., Соловьева А.Б.* // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2015. Т. 89. № 9. С. 1364.
 114. *Глаголев Н.Н., Соловьева А.Б., Черкасова А.В., Мельников В.П., Ляпунов А.Я., Тимашев П.С., Котова А.В., Западский Б.И., Баграташвили В.Н.* // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2010. Т. 5. № 1. С. 73.
 115. *Каплин В.С., Копылов А.С., Ионов Д.С., Юрасик Г.А., Соловьева А.Б.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 8. С. 1268.
 116. *Kaplin V.S., Kopylov A.S., Zarhina T.S., Timashev P.S., Solov'eva A.B.* // *Opt. Spectrosc.* 2020. V. 128. № 7. P. 769.
 117. *Kaplin V., Kopylov A., Koryakovtseva A., Minaev N., Epifanov E., Gulin A., Aksenova N., Timashev P., Kuryanova A., Shershnev I., Solovieva A.* // *Gels.* 2022. V. 8. P. 617.
 118. *Ma Y., Heller J.* // *J. Control. Release.* 1990. V. 14. № 1. P. 21.
 119. *Gunatillake P.A., Adhikari R.* // *Eur Cell Mater.* 2003. V. 5. № 1. P. 1.
 120. *Li M., Rouaud O., Poncelet D.* // *Int. J. Pharmaceut.* 2008. V. 363. № 1. P. 26.
 121. *Cherkasova A.V., Glagolev N.N., Shienok A.I., Kotova S.L., Zaichenko N.L., Solovieva A.B., Demina T.S., Akopova T.A., Timashev P.S., Bagratashvili V.N.* // *J. Mater. Sci.: Materials in Medicine.* 2016. Iss. 27. № 9. P. 141.

122. Баграташвили В.Н., Черкасова А.В., Глаголев Н.Н., Шиенок А.И., Тимофеева В.А., Соловьева А.Б. // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. 2019. № 1. С. 32.
123. Черкасова А.В., Копылов А.С., Аксенова Н.А., Зархина Т.С., Шершнев И.В., Глаголев Н.Н., Тимашев П.С., Соловьева А.Б. // *Журн. физ. химии*. 2022. Т. 96. № 11. С. 1684.
124. Bellina F., Cauteruccio S., Rossi R. // *Tetrahedron*. 2007. V. 63. № 22. P. 4571.
125. Акопова Т.А., Роговина С.З., Вихорева Г.А., Зеленецкий С.Н., Гальбрайт Л.С., Ениколопан Н.С. // *Высокомолек. соед. Б*. 1991. Т. 33. № 10. С. 735.
126. Mason S. // *J. Soc. Dyers Colourists*. 1968. V. 84. № 12. P. 604.
127. Зайченко Н., Кольцова Л., Шиенок А., Вендиктова О., Барачевский В., Маревцев В. // *Изв. РАН*. 2005. Т. № 11. С. 2530.
128. Коржавых Э., Румянцев А. // *Рос. аптеки*. 2003. Т. № 4. С. 29.
129. Grady M.C., Simonsick W.J., Hutchinson R.A. // *Macromol. Symp.* 2002. P. 149.
130. White W.C. // *Chem.-Biol. Interactions*. 2007. V. 166. № 1. P. 10.
131. Vlachopoulos J., Strutt D. // *Mater. Sci. Technol.* 2003. V. 19. № 9. P. 1161.
132. Royer J.R., Gay Y.J., Adam M., DeSimone J.M., Khan S.A. // *Polymer*. 2002. V. 43. № 8. P. 2375.
133. Alhamad B., Romagnoli J., Gomes V. // *Chem. Eng. Sci.* 2005. V. 60. № 10. P. 2795.
134. Kendall J.L., Canelas D.A., Young J.L., DeSimone J.M. // *Chem. Revs.* 1999. V. 99. № 2. P. 543.
135. Matsuyama K., Mishima K. // *J. Supercrit. Fluids*. 2009. V. 49. № 2. P. 256.
136. Oh K.S., Bae W., Kim H. // *Eur. Polym. J.* 2008. V. 44. № 2. P. 415.
137. Yuvaraj H., Hwang H.S., Jung Y.S., Kim J.-H., Hong S.-S., Lim K.T. // *J. Supercrit. Fluids*. 2007. V. 42. № 3. P. 351.
138. Ahmed T.S., DeSimone J.M., Roberts G.W. // *Chem. Eng. Sci.* 2010. V. 65. № 2. P. 651.
139. Tai H., Wang W., Howdle S.M. // *Polymer*. 2005. V. 46. № 24. P. 10626.
140. Tuminello W.H., Dee G.T., McHugh M.A. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 5. P. 1506.
141. Drohmann C., Beckman E.J. // *J. Supercrit. Fluids*. 2002. V. 22. № 2. P. 103.
142. Galia A., Pierro P., Filardo G. // *J. Supercrit. Fluids*. 2004. V. 32. № 1. P. 255.
143. Busby A.J., Zhang J., Naylor A., Roberts C.J., Davies M.C., Tandler S.J., Howdle S.M. // *J. Mater. Chem.* 2003. V. 13. № 11. P. 2838.
144. Lee J.-Y., Song C.-H., Kim J.-I., Kim J.-H. // *J. Nanoparticle Res.* 2002. V. 4. № 1–2. P. 53.
145. Копылов А.С., Каплин В.С., Глаголев Н.Н., Соловьева А.Б. // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. 2019. №4. С.3.
146. Kaplin V.S., Glagolev N.N., Shashkova V.T., Matveeva I.A., Shershnev I.V., Zarkhina T.S., Minaev N.V., Aksenova N.A., Shavkuta B.S., Bezrukov E.A., Kopylov A.S., Kuznetsova D.S., Shpichka A.I., Timashhev P.S., Solovieva A.B. // *Polymers*. 2020. V. 12. P. 2525.
147. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. *Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций*. М., 1986.
148. Von Gilchrist T.L., Storr R.C. *Organic Reactions and Orbital Symmetry*. Cambridge: CUP Publ., 1972.
149. Догонадзе Р.Р., Ульstrup Е., Харкац Ю.И. // *Докл. АН СССР*. 1972. Т. 207. № 3. С. 640.
150. Haddon R.C., Chow S.-Y. // *Pure Appl. Chem.* 1999. V. 71. № 2. P. 289.
151. Einstein A., Podolsky B., Rosen N. // *Phys. Rev.* 1935. V. 47. P. 777.
152. Hoffman M.M., Conradi M.S. // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. P. 3811.
153. Федоров А.К., Куктенко Е.О., Хабарова К.Ю., Колчаевский Н.Н. // *Успехи физ. наук*. 2023. Т. 193. С. 1162.
154. Aspect A., Grangier P., Roger J. // *Phys. Rev. Lett.* 1981. V. 47. P.460.
155. Aspect A., Grangier P., Roger G. // *Phys. Rev. Lett.* 1982. V. 49. P. 91.
156. Hensen B., Kalb N., Blok M.S., Dréau A.E., Reiserer A., Vermeulen R.F.L., Schouten R.N., Markham M., Twitchen D.J., Goodenough K., Elkouss D., Wehner S., Taminiau T.H., Hanson R. // *Nature*. 2015. V. 526. P. 682.
157. Тимашев. С.Ф. // *Журн. физ. химии*. 2022. Т. 96. № 8. С. 1093.
158. Кадомцев Б.Б. // *Успехи физ. наук*. 1994. Т.164. №5. С. 449.
159. Puthoff H.E., Piestrup M.A. // arXiv:physics/0408114, [2004].
160. Zhitenev N.B., Brodsky M., Ashoori R.C., Pfeiffer L.N., West K.W. // *Science*. 1999. V. 285. № 5428. P. 715.
161. Mesayets G.A., Proskurovsky D.I. *Pulsed Electrical Discharge in Vacuum*. New York: Springer-Verlag, 1989.
162. Lapkiewicz R., Li P., Schaeff C., Langford N.K., Ramelow S., Wieśniak M., Zeilinger A. // *Nature*. 2011. V. 474. P. 490.
163. Cabello A. // *Nature*. 2011. V. 474. P. 456.

УДК 541.64:539.3

САМОВОСТАНАВЛИВАЮЩИЕСЯ ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ

© 2024 г. Е. О. Платонова^{1, 2, *}, П. Ф. Пономарева¹, И. В. Третьяков¹, Е. С. Афанасьев²,
С. М. Фролов¹, Я. О. Межуев^{2, 3}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119334 Москва, ул. Вавилова, 28, стр. 1, Россия

³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия

*e-mail: e-o-platonova@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.03.2024 г.

После доработки 10.06.2024 г.

Принята к публикации 04.07.2024 г.

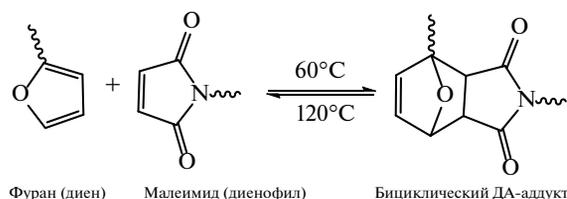
На основе фурфурилглицидилового эфира – продукта, получаемого из фурфурола, синтезированы диольные удлинители цепи. С использованием этих удлинителей и бисмалеимидного отвердителя получены полиуретаны с эффектом термического самовосстановления посредством обратимой реакции Дильса–Альдера. Строение синтезированных полимеров доказано методом ИК-спектроскопии. Также определены термические и физико-механические свойства материалов. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии показан циклический характер протекания прямой и обратной реакции Дильса–Альдера. С помощью метода сканирующей электронной микроскопии проведена визуальная оценка способности материала к самовосстановлению. Количественная оценка (эффективность самовосстановления модуля Юнга и предела прочности) проведена при помощи динамометрического анализа исходных и восстановленных образцов полимеров. Показано влияние содержания динамических связей на свойства полиуретанов, а также эффективность самозалечивания.

DOI: 10.31857/S2308113924020024, EDN: NAJESJ

ВВЕДЕНИЕ

Мировое производство полиуретанов и полимерных композиционных материалов на их основе к настоящему времени достигает нескольких десятков миллионов тонн в год [1]. ПУ широко используются для производства пластиков [2], клеев [3], покрытий [4, 5] и пен [6, 7]. Основная часть таких материалов не подвергается вторичной переработке и утилизируется, как правило, посредством сжигания или захоронения, что представляет серьезную угрозу для окружающей среды [8]. В целях значительного упрощения процесса химической переработки ПУ целесообразно изначально так спроектировать состав и структуру материала, чтобы по окончании срока службы его можно было либо расщепить на исходные компоненты, либо переработать. Именно поэтому в настоящее время в химии полимеров получила широкое распространение тенденция по созданию материалов многократного использования [3, 6, 7, 9].

Одним из методов разработки таких материалов является внедрение обратимо расщепляющихся под действием внешнего стимула (температуры, излучения) структур, таких как дисульфидные и дителлуридные мостики [10, 11], водородные [12] и ковалентные связи [13]. Обратимая реакция Дильса–Альдера (**ДА-реакция**) – один из наиболее полезных инструментов для создания полимеров с эффектом термического самовосстановления:



Она представляет собой термически индуцируемое [4+2] циклоприсоединение с участием

диена и диенофила [14–17]. В качестве таковых чаще всего применяются фураны (диен) и малеимиды (диенофил). ДА-реакция, образуя бициклический аддукт (ДА-аддукт), и обратная ДА-реакция (**оДА-реакция**) находятся в термодинамическом равновесии, которое зависит от температуры. При высоких температурах (как правило 110–130 °С) преобладает оДА-реакция, и равновесие смещено в сторону исходных соединений, а при более низких (30–60 °С) – в сторону ДА-аддукта [14]. Существуют многочисленные исследования по тематике как образования по ДА-реакции термически обратимых ковалентных сеток из мономеров, так и сетчатых полимеров, содержащих соответствующие боковые функциональные группы [9, 18–22].

Фураны – это продукт переработки растительного сырья (отходов сельского хозяйства), который получают путем гидролиза и последующей дегидратации целлюлозы. Использование соединений из биовозобновляемых источников позволяет снизить объем потребления невозобновляемых ресурсов (нефть) [23] и одновременно привести к улучшению термомеханических свойств промышленно получаемых полимерных смол [24]. В данной работе представлен синтез удлинителя цепи на основе фурфурилглицидилового эфира (**ФГЭ**) и ПУ на его основе с эффектом термического самозалечивания. Стоит отметить, что, несмотря на то, что трифурандиол подобного строения уже был получен ранее [17, 25, 26] и даже использовался для создания самовосстанавливающихся полимеров, в литературе представлено крайне мало работ на тему самовосстанавливающихся ПУ на основе такого удлинителя цепи. В публикации [17] авторами был получен самозалечивающийся ПУ (на основе изофорондиизоцианата), проведена оценка эффективности залечивания (по пределу прочности). Однако влияние содержания ДА-аддуктов на физико-механические свойства и эффективность самовосстановления, равно как и способность материала к вторичной переработке, не исследовалось. В настоящей работе нами было не только изучено влияние содержания ДА-аддуктов (а, следовательно, и густоты химической сетки), но и циклической переработки на свойства полученных ПУ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и реагенты

Фурфурол (99.5%, “Компонент-Реактив”) очищали перегонкой в вакууме. ППГ 2000 (полипропиленгликоль с $M_n = 2000$, “Aldrich”) сушили в вакууме (20 мбар) в течение 2 ч при 110 °С. Фурфурамин (“Aldrich”) и ФГЭ (“Acros”) очищали

перегонкой в вакууме (35 °С, 15 мбар и 100 °С, 10 мбар соответственно). ДМФА (“Acros”) сушили над гидридом кальция и перегоняли в вакууме (50 °С, 20 мбар), толуол сушили над гидридом кальция и перегоняли. 2,4-Толуиленидиизоцианат (**ТДИ**), 80% 2,4-изомера, “Aldrich”) перегоняли в вакууме (126 °С/11 мбар) и вымораживали для отделения 2,6-изомера, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (**ВНТ**, 99.0%, “Acros”) и 1,10-(метилениди-1,4-фенилен)бисмалеимид (**БМИ** 95%, “Aldrich”) использовали без дополнительной очистки.

Синтез трифурандиола

Трифурандиол (**ТФ**) синтезировали согласно модифицированной известной методике [25]. Смесь 21.6 мл (157.7 ммоль) ФГЭ и фурфуриламины (6.34 мл, 71.7 ммоль) в 40 мл толуола кипятили в течение 4 ч, ход реакции отслеживали методом ИК-спектроскопии (по исчезновению полос при 952 и 938 см^{-1} , соответствующих оксирановому циклу ФГЭ, 1600 и 3300 см^{-1} – валентным и деформационным колебаниям аминогруппы, а также появлению полосы при 3500 см^{-1} для спиртовой группы). Растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток фильтровали через слой активированного угля и пересаждали в систему диэтиловый эфир/гексан для отделения смолистых побочных продуктов. Выход составил 96%. ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3): 7.39 (дд, $J_{\text{HH}} = 1.7$, 0.8 Гц, 2H, =CHO, фурановое кольцо), 7.35–7.33 (м, 1H, =CHO, фурановое кольцо), 6.30–6.27 (м, 5H, =CH–CH=, фурановый цикл), 6.16 (д, $J_{\text{HH}} = 2.9$ Гц, 1H, =CH–CH=, фурановый цикл), 4.47 (с, 4H, –O–CH₂–C), 3.88–3.78 (м, 2H, –(CH₂)CH–OH), 3.72 (д, $J_{\text{HH}} = 5.2$ Гц, 2H, –N–CH₂–C–), 3.51–3.36 (м, 4H, –(OH)CH–CH₂–O–), 2.69–2.51 (м, 4H, CH–CH₂–N(CH₂)–). ИК (НПВО, пленка, см^{-1}): 3500 (ОН), 3117(=CH), 2905, 2860, 1504, 1451, 1357 (третичная аминогруппа), 1278, 1227, 1148, 1077, 1013 (фурановый цикл), 921, 883, 809, 735 (C=C, фурановый цикл).

Синтез преполимера ПУ-ТФ0

Преполимер ПУ-ТФ0 получали стандартным двустадийным методом. На первой стадии проводили реакцию между ТДИ (8.6 г, 50.0 ммоль) и ППГ 2000 (50.0 г, 25.0 ммоль) в 100 мл сухого ДМФА. Синтез вели при 70 °С в атмосфере аргона в течение 3 ч. Ход реакции отслеживали при помощи ИК-спектроскопии (по исчезновению характеристической полосы поглощения ОН-группы ППГ 2000 при 3473 см^{-1}). На втором этапе реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и в течение 15 мин прикапывали раствор трифурандиола (10.1 г, 25.0 ммоль) в ДМФА (50 мл). По окончании реакционный раствор перемешивали 2 ч при 60 °С, затем добавляли одну–две капли трифурандиола для

связывания непрореагировавших изоцианатных групп. Ход реакции отслеживали по исчезновению характеристической полосы поглощения изоцианатной группы при 2270 см^{-1} . Выход 67 г (97%). ЯМР ^1H (600 МГц , DMCO-d_6 , δ): 7.95 (с, 4H , $-\text{NH}-\text{Ar}$), $7.64-7.59$ (м, 2H , $=\text{CHO}$, фурановый цикл), 7.57 (с, 1H , $=\text{CHO}$, фурановый цикл), $7.19-7.12$ (м, 2H , $-\text{Ar}$), $7.11-7.06$ (м, 2H , $-\text{Ar}$), 7.03 (д, $J_{\text{HH}} = 7.9\text{ Гц}$, 2H , $-\text{Ar}$), $6.43-6.36$ (м, 5H , $=\text{CHO}$ -фурановый цикл), $6.27-6.22$ (м, 1H , $=\text{CHO}$, фурановый цикл), 4.38 (д, $J_{\text{HH}} = 1.4\text{ Гц}$, 4H , $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$), $3.71-3.67$ (м, 2H , $-(\text{CH}_2)\text{CH}-\text{O}-$), $3.67-3.61$ (м, 4H , $-(\text{O})\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$), $3.61-3.57$ (м, 2H , $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}-$), $3.55-3.38$ (м, $5,2\text{H}$, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$), 3.31 (с, $2,6\text{H}$, $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}$), 2.89 (с, 6H , CH_3-Ar), 2.73 (с, 6H , CH_3-Ar), $2.1-2.01$ (м, 4H , $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-$), $1.07-0.96$ (м, $7,8\text{H}$, $\text{CH}-\text{CH}_3$). ЯМР ^{13}C (101 МГц , DMCO-d_6 , δ): 152.27 , 143.43 , 109.79 , 74.94 , 72.72 , 65.77 , 64.67 , 20.74 , 17.59 ; ИК (НПВО, пленка, см^{-1}): 2970 , 2930 , 2867 ($\text{C}-\text{H}_{\text{аром}}$, CH_2 ППГ 2000), 1728 ($\text{C}=\text{O}$), 1598 , 1531 , 1451 ($\text{C}-\text{C}_{\text{аром}}$, $\text{N}-\text{H}$, $\text{N}-\text{C}$), 1409 , 1373 , 1345 ($\text{C}-\text{C}_{\text{аром}}$), 1295 , 1226 ($\text{C}-\text{N}$), 1100 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ППГ 2000), 1013 ($\text{C}=\text{C}$ фурановый цикл, $\text{C}-\text{C}_{\text{аром}}$), 922 , 867 , 817 , 735 ($\text{C}=\text{C}$ фурановый цикл).

Синтез полимеров ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3

К раствору преполимера ПУ-ТФ0 (9.0 г , 3.3 ммоль , 1.0 экв) в 20 мл ДМФА добавляли БМИ (1.41 г , 3.9 ммоль , 1.2 экв) в качестве отвердителя и ВНТ (0.016 г , 0.072 ммоль , 1 мол. \% по отношению к количеству преполимера и отвердителя) в качестве стабилизатора. Реакционную смесь нагревали до $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч , затем наносили на стеклянную подложку (чашку Петри) и отверждали при $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 48 ч . Таким образом была получена полиуретановая пленка ПУ-ТФ1. Аналогичным образом были синтезированы пленки ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 с использованием 1.5 и 1.8 экв . БМИ (на 1 экв . ПУ-ТФ0) соответственно. Все полимеры имели вид желтой прозрачной пленки и перед проведением испытаний хранились при комнатной температуре в защищенном от света месте не более недели. ИК (НПВО, пленка, см^{-1}): 3313 (NH), 2970 (CH , ППГ 2000), 2931 , 2896 , 2870 , 1776 ($\text{C}=\text{O}$, DA -аддукт), 1709 ($\text{C}=\text{O}$), 1673 ($\text{C}-\text{C}$, $\text{N}-\text{H}$), 1600 ($\text{C}-\text{C}$, NH , $\text{C}-\text{N}$), 599 , 1534 , 1513 , 1451 ($\text{C}-\text{C}$), 1374 ($\text{C}-\text{N}$), 1297 , 1226 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$, ППГ 2000), 1100 ($\text{C}-\text{H}$, ППГ 2000), 1018 , 936 ($\text{C}-\text{C}$, фуран), 864 ($\text{C}-\text{H}$, малеимид), 820 ($\text{C}=\text{C}$, фуран), 692 ($\text{C}-\text{H}$, малеимид).

Методы

ЯМР-спектры записывали на спектрометре “Bruker Avance 600” (600.1 МГц) в DMCO-d_6 с использованием в качестве стандарта остаточного сигнала дейтерированного растворителя, химические сдвиги измеряли в м.д. относительно внутреннего стандарта — тетраметилсилана. ИК-НПВО-спектры регистрировали на спектрометре

“Nicolet iS10” в диапазоне $4000-650\text{ см}^{-1}$ с использованием германиевого кристалла. ДСК-анализ выполняли на приборе “NETZCH DSC 204 F1 Phoenix” в температурном интервале от -80 до $+200\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью нагревания/охлаждения 10 град/мин в атмосфере аргона. Для исследований использовали образцы массой $12-20\text{ мг}$. Термогравиметрические исследования проводили на приборе “NETZCH TG 209 F1 Libra” в температурном интервале $30-550\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью нагревания/охлаждения $10\text{ }^\circ\text{C/мин}$ в атмосфере аргона. Для исследований брали образцы массой $\sim 5-6\text{ мг}$. Микрофотографии были получены с использованием сканирующего электронного микроскопа “Phenom Pro X” (ускоряющее напряжение 15 кВ). Термический механический анализ выполняли на термомеханическом анализаторе “TA Instruments TMA Q400E” в режиме пентрации. Образцы диаметром 0.6 см испытывали в температурном интервале от -70 до $+390\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью нагревания/охлаждения $5\text{ }^\circ\text{C/мин}$ при нагрузке 1 Н с помощью датчика диаметром 2.54 мм . Динамометрические исследования проводили на разрывной машине “Zwick Roell Z100”. Пять образцов в виде двусторонних лопаточек вырубали из пленки с помощью вырубного ножа и испытывали при скорости нагрузки 50 мм/мин при комнатной температуре ($25\text{ }^\circ\text{C}$).

Эксперимент по вторичной переработке

10 г измельченного полимера помещали в 100 мл ДМФА и нагревали при $120\text{ }^\circ\text{C}$ до образования гомогенного раствора. Горячий раствор выливали в чашку Петри (или полипропиленовую форму для получения объемных образцов) и отверждали в сушильном шкафу при $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 48 ч .

Определение эффективности самовосстановления

Для количественной оценки эффективности процесса самовосстановления измеряли модуль упругости и предел прочности пленок. В качестве контрольной группы при определении механических свойств брали пять образцов, вырубленных из исходной пленки. Другие пять образцов намеренно повреждали скальпелем по центру испытываемой зоны. Поврежденные образцы подвергали процессу термического залечивания: выдерживали 2 ч при $120\text{ }^\circ\text{C}$ и 48 ч при $60\text{ }^\circ\text{C}$. По завершении процесса залечивания восстановленные образцы испытывали аналогично образцам контрольной группы. Для каждой группы образцов были построены кривые нагружения и определено значение модуля упругости E и предела прочности σ . Для оценки процесса самовосстановления использовали эффективность восстановления модуля упругости η_E и эффективность восстановления предела прочности η_σ :

$$\eta_E = \left(1 - \frac{E_{\text{исх}} - E_{\text{восст}}}{E_{\text{восст}}} \right) \times 100\%, \quad (1)$$

$$\eta_\sigma = \left(1 - \frac{\sigma_{\text{исх}} - \sigma_{\text{восст}}}{\sigma_{\text{восст}}} \right) \times 100\%, \quad (2)$$

где $E_{\text{исх}}$ – модуль упругости исходных образцов (МПа), $E_{\text{восст}}$ – модуль упругости залеченных образцов (МПа), $\sigma_{\text{исх}}$ и $\sigma_{\text{восст}}$ – предел прочности для исходных и восстановленных образцов (МПа).

Методика определения равновесной степени набухания

Испытания по определению равновесной степени набухания проводили в соответствии с известной методикой [16]. Образец пленки (15 : 15 : 2 мм) помещали в ДМФА (30 мл), прирост массы измеряли с интервалом в 1 мин, затем с интервалом в 2, 3 и 5 мин до тех пор, пока масса образца не перестанет изменяться (до достижения плато продолжительностью 5 измерений). Образец выдерживали в растворителе несколько часов до постоянной массы, затем высушивали в течение

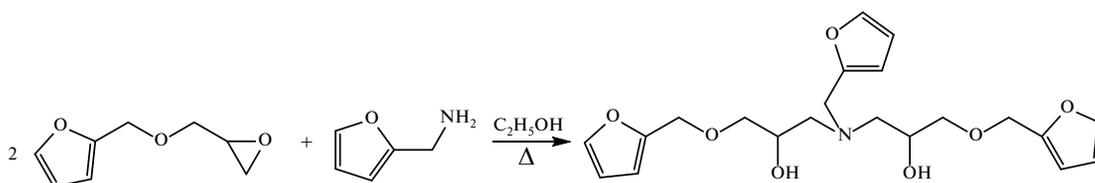
нескольких дней при 60 °С для определения нулевого значения массы.

Определение содержания золь-фракции

Образец полимера массой 0.6 г помещали в 30 мл ДМФА и выдерживали в течение 12 ч. Раствор отфильтровывали, золь-фракцию сушили несколько дней при 60 °С до постоянной массы.

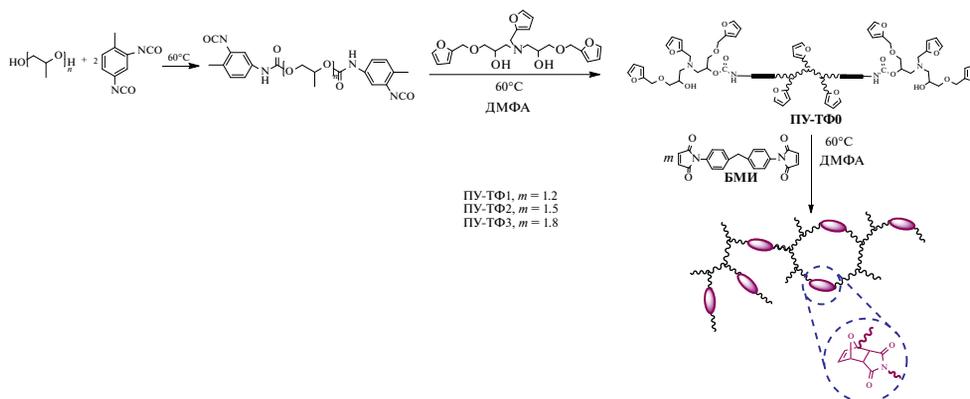
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения сетчатых ПУ использовали способ, широко описанный в литературе [27, 28, 29]. Он заключается во взаимодействии преполимера с боковыми фурановыми заместителями в цепи и низкомолекулярного (реже олигомерного) бисмалеимида. Для синтеза густосетчатых ПУ в качестве олигоэфирдиола использовали полипропиленгликоль, $M_n = 2000$ (ППГ-2000), а функционализация преполимера фуранами достигалась путем добавления трифурандиолового удлинителя цепи. Трифурандиол был получен по модифицированной методике [25] путем взаимодействия 2 экв фурфурилглицидилового эфира с 1 экв фурфуриламина:



Соединение было охарактеризовано спектральными методами (ИК и ЯМР), полученные данные совпадали с литературными.

Полученные после отверждения БМИ полимеры ряда ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 в обычных органических растворителях (ацетон, гексан, хлороформ) либо не растворялись, либо набухали (ДМФА, ДМСО):



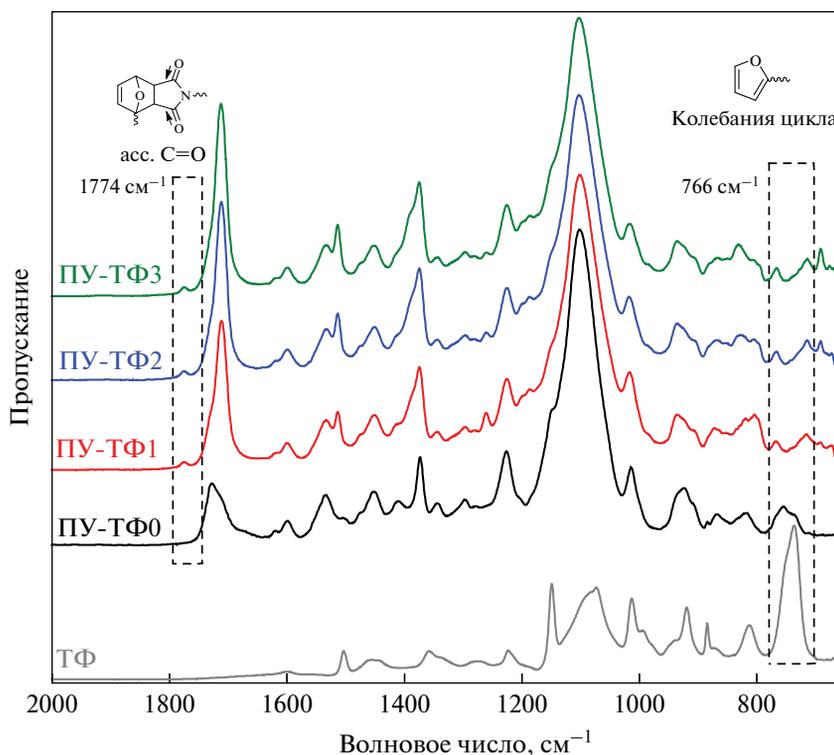


Рис. 1. Спектры ИК-НПВО трифурандиола (1), полиуретанов ПУ-ТФ0 (2), ПУ-ТФ1 (3), ПУ-ТФ2 (4) и ПУ-ТФ3 (5). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Таблица 1. Термические характеристики полимеров ряда ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3

Полимер	$T_{d5\%}$, °C	$T_{d10\%}$, °C	T_{dmax} , °C	Зольный остаток, мас. %	$T_{ода}$, °C	T_g , °C	$\Delta H_{ода}$, Дж/Г
ПУ-ТФ1	306	330	387	20.0	115, 131	-49	21.5
ПУ-ТФ2	286	312	388	18.8	115, 132	-48	22.0
ПУ-ТФ3	291	320	391	20.4	113, 134	-48	23.2

Такое поведение характерно для густосетчатых полимеров.

Использованные соотношения ПУ-ТФ0 : БМИ ($m = 1.2-1.8$) были определены опытным путем. Так, при $m > 1.8$ происходила кристаллизация непрореагировавшего БМИ на поверхности и в толще пленок. Причиной неполноты расходования БМИ может являться довольно резкий рост вязкости полимерного раствора, который наблюдался в процессе отверждения. Пленки, полученные при $m < 1.2$, оказались непрочными и липкими, непригодными к испытаниям.

Состав полимеров ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 анализировали методом ИК-спектроскопии,

спектры полиуретанов, а также исходного преполимера ПУ-ТФ0 и отвердителя представлены на рис. 1.

В ИК-спектрах ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 наблюдалось уменьшение интенсивности характерной полосы деформационных колебаний фуранового цикла при 766 см^{-1} и появление слабой полосы карбонильных групп в бициклическом ДА-аддукте при 1774 см^{-1} , что также указывало на успешное отверждение и образование ДА-аддуктов [30, 31]. Полосу групп С=О при 1714 см^{-1} можно отнести к частично непрореагировавшим малеимидным группам и уретановым фрагментам.

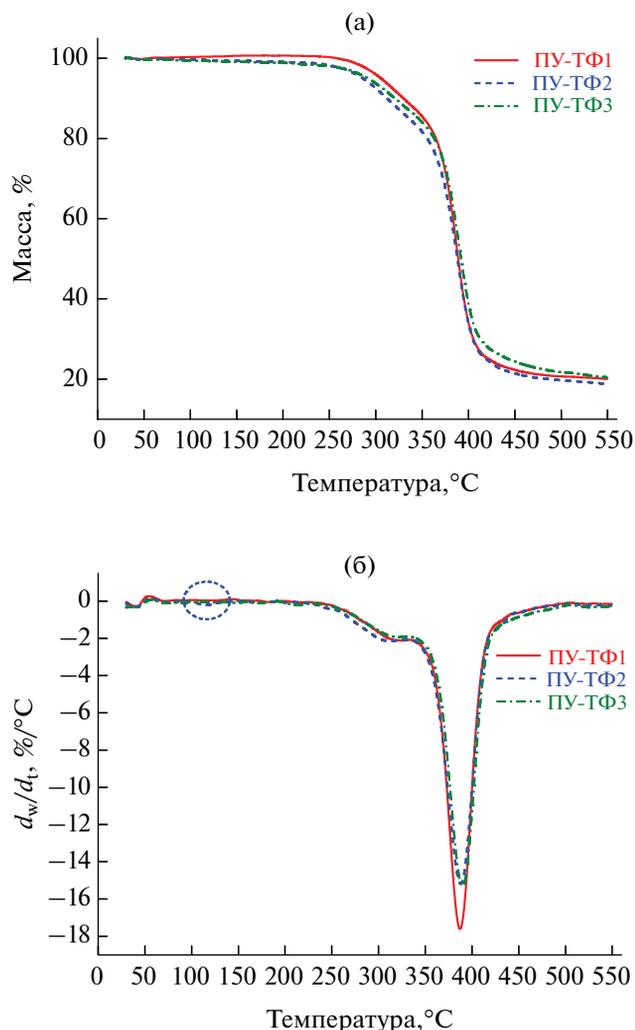


Рис. 2. Кривые ТГА (а) и ДТГ (б) полиуретанов ПУ-ТФ1 (1), ПУ-ТФ2 (2) и ПУ-ТФ3 (3).

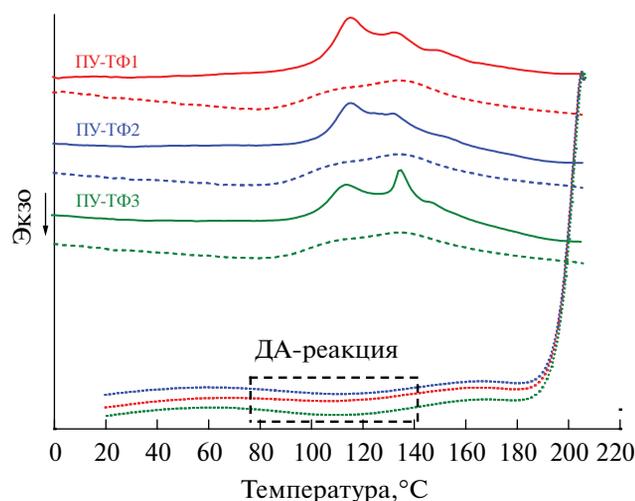


Рис. 3. Кривые ДСК полимеров ПУ-ТФ1 (1), ПУ-ТФ2 (2) и ПУ-ТФ3 (3): сплошная линия – первое нагревание, штриховая – второе нагревание, пунктирная линия – охлаждение.

При выдерживании полимеров ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 в ДМФА была выделена растворимая золь-фракция, которая составляла от 7 до 14% от массы сухого образца. Методом ЯМР-спектроскопии было показано, что золь-фракция состоит из олигомеров со свободными малеимидными группами.

Для определения термостабильности ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 использовали метод ТГА (в аргоне), термограммы образцов представлены на рис. 2.

Температура 5 и 10% потери массы ($T_{5\%}$ и $T_{10\%}$) немного уменьшалась с ростом содержания БМИ (табл. 1) и в целом значения температур разложения несильно превышали таковые для сетчатых полимеров, ранее синтезированных нами из разветвленного лапрола 3003 [32], что свидетельствует о сходной термостойкости обоих рядов ПУ.

Все полимеры ряда ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 обладали довольно хорошей термической стойкостью и показали медленную потерю массы в интервале 260–360 °C (15.9, 17.3 и 20.7% для ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 соответственно). Основная потеря массы наблюдается в интервале 370–450 °C и составляет 77.8, 78.7 и 75.4% для полиуретанов ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3. Образцы ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 не показали явной тенденции к росту зольного остатка и температур разложения. На кривых ДТГ (рис. 2) присутствуют максимумы в области 387–391 °C, соответствующие потере массы в результате термического разложения фурансодержащего преполимера. Небольшие пики при 110–150 °C могут быть связаны с испарением следовых количеств ДМФА в материале (в ИК-спектрах сигналы ДМФА не проявляются). Кривые ТГА исходных и переработанных образцов практически идентичны, что свидетельствует о том, что переработка не влияет на термостабильность полученных полиуретанов.

Термические свойства и обратимый характер ДА-связей в ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 были исследованы методом ДСК в атмосфере аргона (рис. 3).

На термограммах первого нагревания для всех образцов присутствуют эндотермические пики, отвечающие протеканию оДА-реакции, связанные с расщеплением эндо- и экзо-стереомеров ДА-аддукта [33]. Эндо-аддукт, как кинетический продукт, имеет более низкую температуру оДА-реакции, в то время как экзо-аддукт, как термодинамический продукт, часто более термически стабилен и имеет более высокую температуру оДА-реакции [33, 34]. На кривых нагревания присутствует бимодальное распределение сигналов ввиду образования стереомеров. Однако на термограммах второго нагревания пик оДА-реакции

Таблица 2. Физико-механические характеристики полимеров ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3

Образец	E_0	E_4	σ_0	σ_4	$E_{5\text{исх}}$	$E_{5\text{восст}}$	$\eta_E, \%$	$\sigma_{5\text{исх}}$	$\sigma_{5\text{восст}}$	$\eta_\sigma, \%$
	МПа		МПа		МПа			МПа		
ПУ-ТФ1	4	4	6	7	7	3	57	6	3	52
ПУ-ТФ2	4	6	8	9	8	5	63	8	4	53
ПУ-ТФ3	4	6	11	9	10	10	99	11	10	87

хоть и значительно уменьшается, но не пропадает полностью (в отличие от ПУ на основе лапрола 3003 [32]). Также в процессе охлаждения протекает прямая ДА-реакция, на что указывает широкий экзотермический пик в интервале температур от 80 до 140 °С на соответствующих кривых всех образцов ПУ-ТФ1-3. Таким образом, в процессе второго нагревания происходит расщепление остаточных и новообразованных ДА-аддуктов, что и объясняет наличие пика оДА-реакции при втором нагревании. Термограммы исходных и повторно переработанных образцов аналогичны.

Также для всех полимеров ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 была определена температура стеклования (табл. 1), которая отвечает стеклованию гибкого сегмента ППГ 2000 [35]. Рост T_g по сравнению с ранее полученными линейными [15] и лапрольными [32] ПУ может быть вызван как повышением ММ полимеров ряда ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3, так и большей жесткостью структуры: в линейных и лапрольных преполимерах активные группы находятся только на конце макромолекулы, в то время как в преполимерах на основе трифурандиола они присутствуют в виде боковых заместителей в основной цепи, что способствует увеличению количества ДА-аддуктов и приводит тем самым к росту жесткости полимерной сетки.

Для исследования термомеханических свойств полученных полимеров был проведен термомеханический анализ в режиме пенетрации, кривые ТМА для образцов ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 представлены на рис. 4.

Кривые для полимеров ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 имеют вид, типичный для полиуретанов [36–38]. Первый переход при температуре около –43 °С можно отнести к стеклованию гибкого домена – ППГ 2000. Второй переход, начинающийся в диапазоне 125–167 °С, можно отнести к перекрывающимся сигналам оДА-реакции и диссоциации водородных связей в жестких сегментах полимера [39]. Результаты ТМА-анализа согласуются с исследованиями методом ДСК.

Сетчатые полимеры ряда ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 довольно легко можно переработать раствором методом: измельченный полимер нагревали в ДМФА до 120 °С до получения

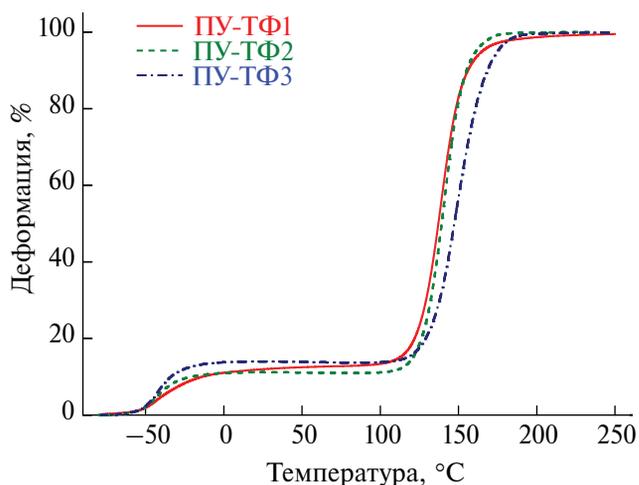


Рис. 4. Кривые ТМА полимеров ПУ-ТФ1 (1), ПУ-ТФ2 (2) и ПУ-ТФ3 (3).

гомогенного раствора, затем выливали на подложку и отверждали в течение 48 ч при 60 °С. Кривые ДСК исходных и повторно переработанных образцов имеют аналогичный вид. Для оценки плотности полимерной сетки исходные и дважды переработанные образцы ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 были испытаны на набухание в ДМФА (рис. 5).

В случае первичных (0 цикл) образцов скорость набухания и значение степени набухания уменьшались с увеличением содержания БМИ. Предположительно с ростом содержания БМИ в ряду ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 повышается и содержание ДА-аддуктов, а, следовательно, увеличивается и плотность сетки в материале. Образцы ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 сохраняют целостность на протяжении нескольких часов после начала испытаний, что может указывать на повышенную плотность сетки. Небольшой рост степени набухания для всех однократно переработанных ПУ (1 цикл) находился в пределах погрешности. Повышение скорости набухания для всех переработанных полимеров может быть вызвано увеличением размеров ячеек физической сетки полимера после вторичной переработки. После второго цикла переработки скорость

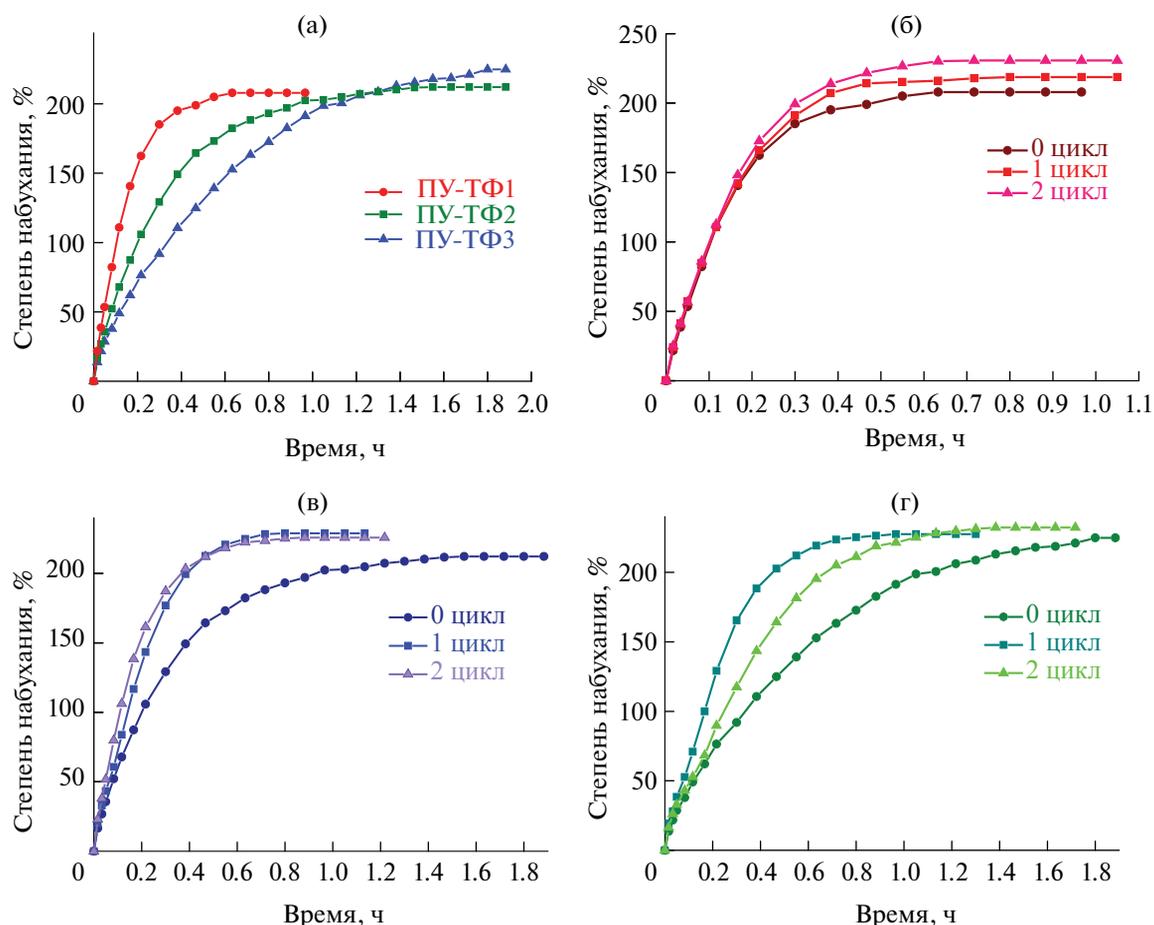


Рис. 5. Кривые набухания исходных полимеров ПУ-ТФ1 (1), ПУ-ТФ2 (2) и ПУ-ТФ3 (3) (а), а также дважды переработанных полимеров ПУ-ТФ1 (б), ПУ-ТФ2 (в) и ПУ-ТФ3 (г); б–г: 1 – 0 цикл, 2 – 1 цикл, 3 – 2 цикл.

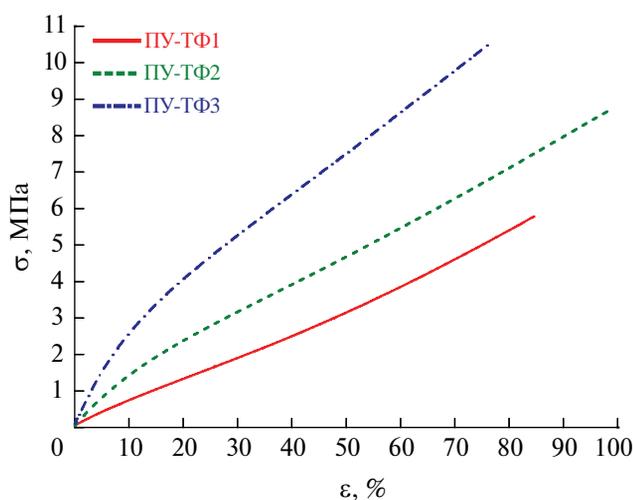


Рис. 6. Типичные диаграммы нагружения ПУ-ТФ1 (1), ПУ-ТФ2 (2) и ПУ-ТФ3 (3).

и степень набухания практически не меняется для всего ряда ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3.

Для определения физико-механических свойств проводили динамометрические испытания исходных и переработанных образцов ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3. В процессе каждого цикла исследовали физико-механические свойства материалов методом одноосного растяжения, результаты представлены в табл. 2. Типичные кривые нагружения и гистограммы, характеризующие изменение физико-механических характеристик, представлены на рис. 6 и 7.

Испытания на растяжение показали, что с повышением содержания БМИ в ряду ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 происходит увеличение предела прочности, скорее всего, связанное с ростом плотности ДА-аддуктов, которые выполняют роль поперечных сшивок (табл. 2). Все три образца ПУ-ТФ1, ПУ-ТФ2 и ПУ-ТФ3 показывают близкие значения модулей упругости с небольшой тенденцией к увеличению при росте концентрации БМИ. Для всех композиций вне зависимости от концентрации бисмалеимида при повторных

переработках наблюдается увеличение прочности приблизительно на 2 МПа (при первом и втором цикле) с последующим снижением до исходного значения. Вероятно, в процессе приготовления (при 60 °С) образцов все исследованные системы неравновесны: длинные разветвленные молекулы в вязких растворах за время термообработки не могут занять термодинамически выгодное положение. При повторных циклах переработки, когда полимерные сетки распадаются, у систем появляется возможность образовать более равновесную структуру, учитывая и тот факт, что повторная переработка проходит при более высокой температуре (120 °С). Возврат прочности к исходным значениям (на третьем и четвертом цикле) может быть связан с протеканием процессов деструкции (уменьшение числа поперечных связей и активных центров). Также этот эффект может быть вызван тем, что в процессе переработки происходит накопление поперечных связей в материале: то есть количество реакционноспособных групп при переработке не меняется, однако количество поперечных связей (ДА-аддуктов), которые образуются из этих групп, зависит от довольно большого числа факторов (вязкости реакционного раствора, подвижности молекул полимера, расположения активных групп в молекуле). При переработке, несмотря на нагревание до 120 °С, можно предполагать, что расщепляются не все поперечные связи, и при дальнейшем отверждении при 60 °С может происходить их накопление в полиуретане (на что косвенно указывают данные ДСК-анализа). Величины σ и E на последних циклах (второй–четвертый цикл) практически не меняются. Также с повышением содержания БМИ растет и эффективность восстановления модуля упругости и прочности. Явной закономерности в изменении относительного удлинения полимеров ε в процессе вторичной переработки не наблюдалось.

Визуальная оценка самовосстановления была проведена методом СЭМ: были получены микрофотографии образца ПУ-ТФ3 с нанесенным повреждением до и после процесса залечивания (рис. 8). Надрез скальпелем залечивали следующим температурным режимом: 2 ч при 120 °С, 48 ч при 60 °С. На микрофотографиях заметно, что поврежденная поверхность практически полностью восстановилась после термической обработки.

Таким образом, была получена серия полиуретанов, которые могут быть подвергнуты вторичной переработке в течение по крайней мере пяти циклов без потери в физико-механических свойствах и термостойкости. Благодаря использованию в качестве удлинителя цепи трифурандиола, который обеспечивает необходимое количество активных групп в полимере, синтезированные

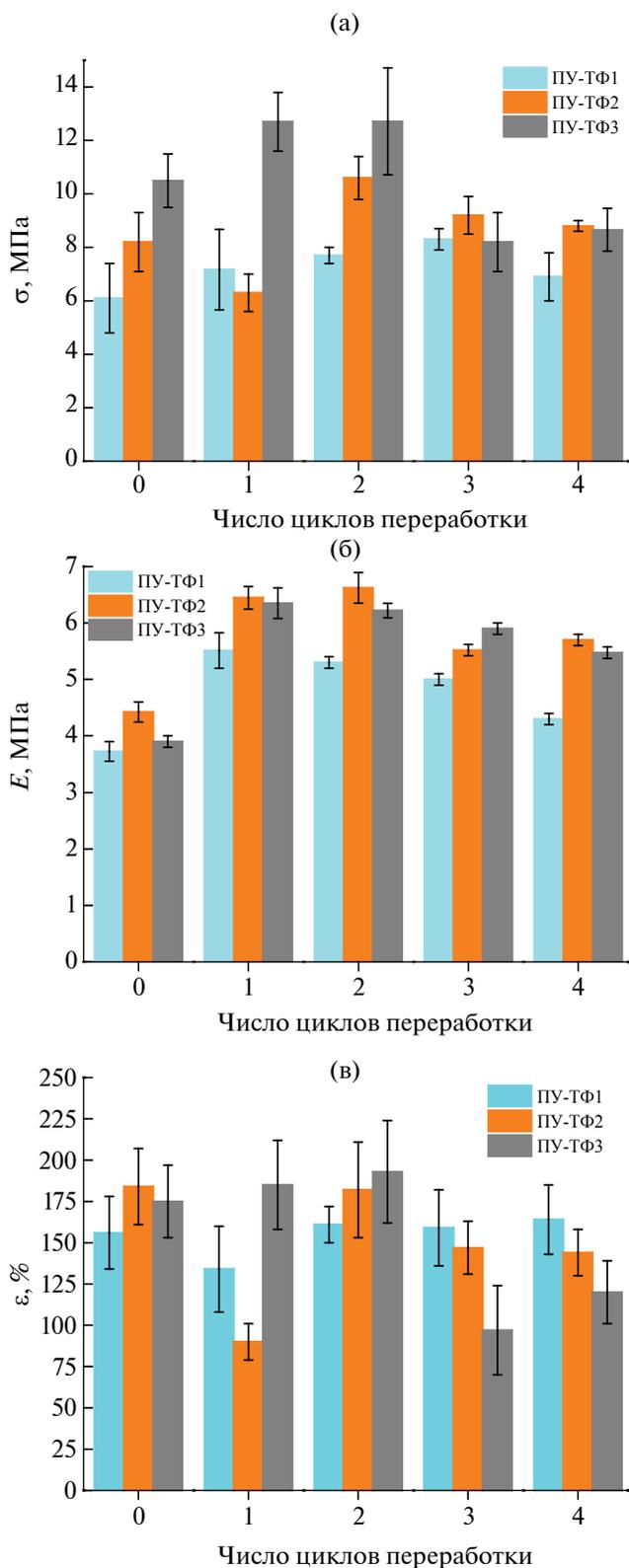


Рис. 7. Изменение предела прочности (а), модуля упругости (б) ПУ-ТФ1 (1), ПУ-ТФ2 (2), ПУ-ТФ3 (3) в ходе вторичной переработки, и относительного удлинения образцов ПУ-ТФ1 (1), ПУ-ТФ2 (2) и ПУ-ТФ3 (3) в процессе циклической переработки (в).

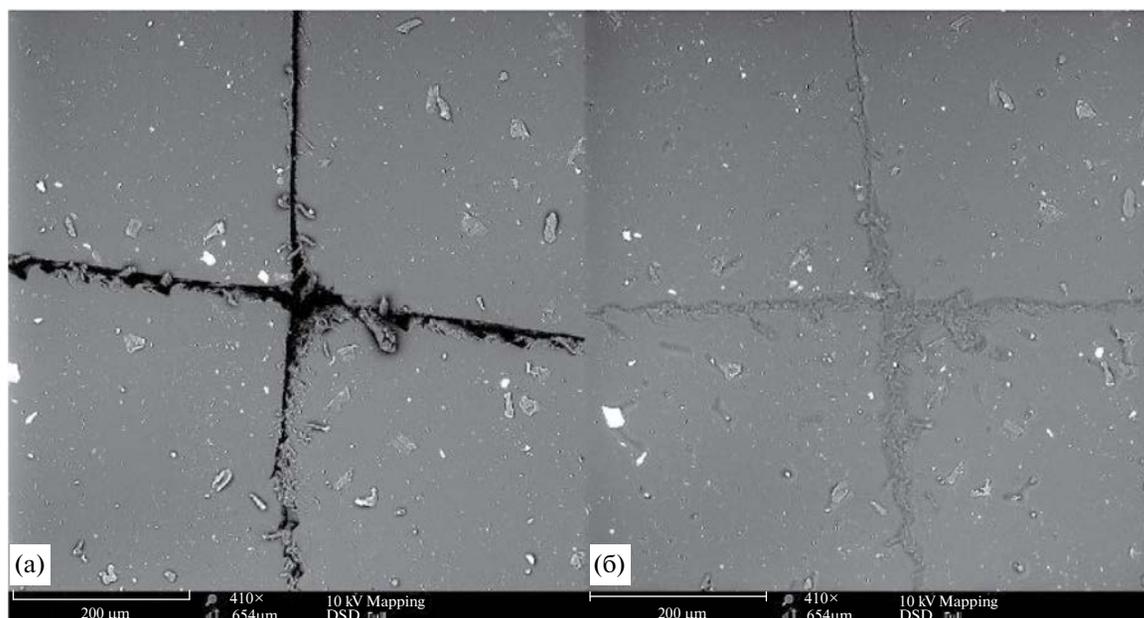


Рис. 8. СЭМ-изображения образца пленки ПУ-ТФ3 до (а) и после (б) проведения термического заливания.

материалы обладают эффективной (~90%) способностью к самовосстановлению поврежденных путем обратимой реакции Дильса–Альдера. Также было показано, что при увеличении содержания бисмалеимидного отвердителя происходит небольшое (30%) увеличение жесткости (модуль Юнга возрастает от 4 до 6 МПа), в то время как прочность на разрыв повышается почти на 70% (с 3 до 10 МПа). Обратимость реакции Дильса–Альдера в полиуретанах была показана методом ДСК и испытаниями по вторичной переработке. Жесткость и прочность материала после первого цикла переработки немного увеличивается (примерно на 30%), что может быть связано с неполной реакцией фурансодержащего преполимера и малеимидного отвердителя. При проведении дальнейших циклов модуль Юнга и прочность на разрыв изменяются в пределах погрешности. Стоит отметить, что циклические испытания подобных самовосстанавливающихся полимеров довольно редко встречаются в литературе. И для создания более экологичных материалов (в том числе материалов многократного использования) очень важно понимать, как меняются физико-механические свойства такого материала при вторичной переработке.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 24-29-00848).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Research P. Polyurethane Market (By Product: Rigid Foam, Flexible Foam, Coatings, Adhesives & Sealants, Elastomers, Others; By Raw Material: Polyol, MDI, TDI, Others; By Application: Furniture & Interiors, Construction, Electronics & Appliances, Automotive, Footwear, Packaging, Others) - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, Regional Outlook, and Forecast 2023–2032 [Электронный ресурс]. 2024. - URL: <https://www.precedenceresearch.com/polyurethane-market> (Дата обращения 03.05.2024).
2. Weng F., Liu X., Koranteng E., Ma N., Wu Z., Wu Q. // *Polym. Compos.* 2019. V. 40. № 12. P. 4694.
3. Wang S., Liu Z., Zhang L., Guo Y., Song J., Lou J., Guan Q., He C., You Z. // *Mater. Chem. Frontiers.* 2019. V. 3. № 9. P. 1833.
4. Fan W., Zhang Y., Li W., Wang W., Zhao X., Song L. // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 368. P. 1033.
5. Mirmohseni A., Akbari M., Najjar R., Hosseini M. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2019. V. 136. № 8. P. 47082.
6. Deng Y., Dewil R., Appels L., Ansart R., Baeyens J., Kang Q. // *J. Environment. Management.* 2021. V. 278. P. 111527.
7. Gama N., Godinho B., Marques G., Silva R., Barros-Timmons A., Ferreira A. // *Polymer.* 2021. V. 219. P. 123561.
8. Akindoyo J.O., Beg M.D.H., Ghazali S., Islam M.R., Jeyaratnam N., Yuvaraj A.R. // *RSC Adv.* 2016 V. 6. № 115. P. 114453.
9. Zhang Y., Broekhuis A.A., Picchioni F. // *Macromolecules.* 2009. V. 42. № 6. P. 1906.
10. Liu J., Ma X., Tong Y., Lang M. // *Appl. Surfa. Sci.* 2018. V. 455. P. 318.

11. Chang K., Jia H., Gu S.-Y. // Eur. Polym. J. 2019. V. 112. P. 822.
12. Liang Z., Huang D., Zhao L., Nie Y., Zhou Z., Hao T., Li S. // J. Inorgan. Organomet. Polymers Mater. 2021. V. 31. № 2. P. 683.
13. Bhattacharya S., Phatake R.S., Nabha Barnea S., Zerby N., Zhu J.-J., Shikler R., Lemcoff N.G., Jelinek R. // ACS Nano. 2019. V. 13. № 2. P. 1433.
14. Coope T., Turkenburg D., Fischer H., Luterbacher R., Bracht H., Bond I. // Smart Mater. Struct. 2016. V. 25. P. 084010.
15. Platonova E.O., Vlasov E., Pavlov A.A., Kireynov A., Nelyub V.A., Polezhaev A.V. // J. Appl. Polym. Sci. 2019. V. 136. № 33. P. 47869.
16. Shahidzadeh M., Khansari Varkaneh Z., Ramezanzadeh B., Zamani Pedram M., Yarmohammadi M. // Progr. Org. Coatings. 2020. V. 140. P. 105503.
17. Wei Y., Du X., Ma X., Zhao K., Zhang S., Bai Y. // Polym. Bull. 2017. V. 74. № 9. P. 3907.
18. Adzima B.J., Aguirre H.A., Kloxin C.J., Scott T.F., Bowman C.N. // Macromolecules. 2008. V. 41. № 23. P. 9112.
19. Kavitha A.A., Singha N.K. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2009. V. 1. № 7. P. 1427.
20. Kloxin C.J., Scott T.F., Adzima B.J., Bowman C.N. // Macromolecules. 2010. V. 43. № 6. P. 2643.
21. Marref M., Mignard N., Jegat C., Taha M., Belbachir M., Meghabar R. // Polym. Int. 2013. V. 62. № 1. P. 87-98.
22. Scheltjens G., Diaz M.M., Brancart J., Van Assche G., Van Mele B. // React. Funct. Polymers. 2013. V. 73. № 2. P. 413.
23. Gandini A., Carvalho A.J.F., Trovatti E., Kramer R.K., Lacerda T. M. // Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2018. V. 120. № 1. P. 1700091.
24. Karami Z., Zohuriaan-Mehr M., Kabiri K., Ghasemi Rad N. // Polymers from Renewable Resources. 2019. V. 10. № 1-3. P. 27.
25. Liu Y.-L., Hsieh C.-Y. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2006. V. 44. № 2. P. 905.
26. Strachota B., Morand A., Dybal J., Matějka L. // Polymers. 2019. V. 11. № 6. P. 930.
27. Willocq B., Odent J., Dubois P., Raquez J.-M. // RSC Adv. 2020. V. 10. № 23. P. 13766.
28. Menon A.V., Madras G., Bose S. // Polym. Chem. 2019. V. 10. № 32. P. 4370.
29. Gaina C., Ursache O., Gaina V., Varganici C. D. // eX-PRESS Polym. Lett. 2013. V. 7. P. 636.
30. Goussé C., Gandini A., Hodge P. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 2. P. 314.
31. Petrova T.V., Solodilov V.I., Kabantseva V.E., Karelina N.V., Polezhaev A.V. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 683. P. 012070.
32. Platonova E., Chechenov I., Pavlov A., Solodilov V., Afanasyev E., Shapagin A., Polezhaev // Polymers. 2021. V. 13. № 12. P. 1935.
33. Froidevaux V., Borne M., Laborbe E., Auvergne R., Gandini A., Boutevin B. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 47. P. 37742.
34. Cuvellier A., Verhelle R., Brancart J., Vanderborcht B., Van Assche G., Rahier H. // Polym. Chem. 2019. V. 10. № 4. P. 473.
35. Faucher J.A. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1965. V. 3. № 2. P. 143.
36. Бакирова И.Н., Романов Д.А., Губанов Э.Ф., Зенитова Л.А. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 10. С. 1666.
37. Wang W., Ping P., Chen X., Jing X. // Eur. Polym. J. 2006. V. 42. № 6. P. 1240.
38. Teitelbaum B.Y., Yagfarova T.A., Aleyev K.M., Khasanov M.K., Gafurov F.S. // J. Thermal Analysis. 1984. V. 29. № 2. P. 227.
39. Yu S., Zhang R., Wu Q., Chen T., Sun P. // Adv. Mater. 2013. V. 25. № 35. P. 4912.

МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА СОЗДАНИЕМ ДВУСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ ПОЛИЭТИЛЕНОМ НА ЧАСТИЦАХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ: ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ДВУСЛОЙНОГО ПОКРЫТИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ

©2024 г. С. С. Гусаров, О. И. Кудинова*, И. А. Маклакова, А. Н. Жигач, Д. П. Шашкин, В. Г. Гринев, Т. А. Ладыгина, Л. А. Новокшонова, А. А. Берлин

*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия*

**e-mail: o.i.kudinova@yandex.ru*

Поступила в редакцию 01.04.2024 г.

После доработки 20.05.2024 г.

Принята к публикации 13.06.2024 г.

Методом полимеризационного наполнения синтезированы композиционные материалы с двуслойным покрытием из сверхвысокомолекулярного ПЭ и ПЭ более низкой молекулярной массы на поверхности частиц наполнителя (Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ пониженной молекулярной массы) путем двустадийной последовательной полимеризации этилена. В композитах варьировали соотношение сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ пониженной молекулярной массы (полиэтилен) при постоянной молекулярной массе ПЭ, а также молекулярную массу полиэтилена при постоянном соотношении сверхвысокомолекулярный ПЭ : полиэтилен. При этом ПЭ пониженной молекулярной массы является внешним слоем на поверхности частиц композитов, а сверхвысокомолекулярный ПЭ находится непосредственно на поверхности частиц наполнителя. В пресованных композитах с увеличением доли полиэтилена в двуслойном покрытии в обоих случаях наблюдается повышение степени кристалличности и изменение параметров ламелей. Изменяется подвижность полимерных цепей в межкристаллическом аморфном слое. Создание двуслойных покрытий сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ пониженной молекулярной массы позволяет модифицировать деформационно-прочностные свойства композитов. Увеличение содержания полиэтилена в композите сопровождается значительным повышением относительного удлинения и модуля упругости композитов, предел прочности при этом снижается.

DOI: 10.31857/S2308113924020034, EDN: MZYUTB

Сверхвысокомолекулярный ПЭ является особой маркой полиэтилена, имеющей молекулярную массу свыше 1 млн. Сверхвысокая молекулярная масса и структурные особенности (наличие проходных цепей и их перепутанность в аморфной межкристаллической фазе) этого инженерного термопласта определяют комплекс его уникальных физико-механических свойств: высокую прочность, очень высокую ударную вязкость в широком диапазоне температур, стойкость к растрескиванию, износостойкость, высокую морозостойкость, биосовместимость. Благодаря способности сохранять свои свойства в широком интервале температур сверхвысокомолекулярный ПЭ может применяться в экстремальных условиях эксплуатации в различных областях. В то же время из-за высокой вязкости

расплава сверхвысокомолекулярный ПЭ при плавлении не переходит в вязкотекучее состояние, что не позволяет перерабатывать сверхвысокомолекулярный ПЭ и тем более композиты на его основе высокопроизводительными методами, применяемыми при переработке термопластов.

Эффективным методом получения композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ, микро- и нано наполнителей практически любого типа является метод полимеризационного наполнения (полимеризации *in situ*) [1, 2]. Согласно этому методу, наполнитель вводится в полимер непосредственно в процессе его синтеза путем полимеризации мономера (этилена) на поверхности частиц наполнителя, активированной катализатором полимеризации. Полимер образуется на поверхности частиц

наполнителя в виде покрытия, что обеспечивает однородность распределения наполнителя в полимерной матрице при степенях наполнения от сверхнизких (доли процента) до сверхвысоких ~90 об. % [2], что невозможно методами смешения различной модификации [3–7]. Толщина полимерного покрытия определяется заданной степенью наполнения, а также поставленной задачей и регулируется условиями проведения процесса. Форма частиц синтезируемых композитов повторяет форму частиц наполнителя [2].

Полимеризационный метод введения наполнителей в полимерную матрицу открывает еще одну практически важную возможность модификации комплекса свойств получаемых наполненных композитов – создание на поверхности частиц наполнителей двуслойных покрытий, например из сверхвысокомолекулярный ПЭ и ПЭВП более низкой молекулярной массы, путем последовательной двустадийной полимеризации. Такой вариант метода полимеризационного наполнения позволяет решать ряд практически важных задач.

Одна из таких задач – модификация деформационно-прочностных свойств композитов с матрицей из ПЭВП созданием тонкого слоя (всего несколько процентов в составе композитов) из сверхвысокомолекулярного ПЭ на границе между наполнителем и матрицей из ПЭВП путем двустадийного синтеза композиции наполнитель/сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭВП, в которой первым синтезируется на наполнителе слой ПЭВП (он внешний в реакторных частицах композитов), а затем тонкий слой сверхвысокомолекулярного ПЭ (он приповерхностный) [8]. Как показано в этой работе, для композитов CaCO_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭВП достигалось значительное повышение деформационно-прочностных характеристик при растяжении. При изменении порядка синтеза слоев сверхвысокомолекулярного ПЭ и ПЭВП такой эффект не наблюдался.

Улучшение технологических свойств сверхвысокомолекулярного ПЭ и композитов, в которых матрицей является сверхвысокомолекулярный ПЭ, также достигается созданием в композитах двуслойных покрытий наполнитель/сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭВП. Внешним и в данном случае является слой ПЭВП, но более тонкий [8].

Развивающийся в последние годы реакторный способ получения полиэтиленовых смесей на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ и ПЭ, технологически реализующийся как одно-, двух- и более стадийный последовательный процесс полимеризации этилена в присутствии одно- или двухцентровых катализаторов, позволяет получать мультимодальные смеси сверхвысокомолекулярного ПЭ и ПЭ нано- и микромасштаба [9–12].

Как показано в работах [8, 12], последовательность синтеза сверхвысокомолекулярного ПЭ и ПЭВП более низкой молекулярной массы имеет принципиальное значение, определяющее свойства получаемых материалов, не только при создании наполненных композиционных материалов наполнитель/сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭВП, но и при синтезе реакторных полимерных смесей сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭВП путем двустадийной полимеризации.

Цель настоящей работы – синтез методом полимеризационного наполнения композиционных материалов с двуслойным покрытием из сверхвысокомолекулярного ПЭ и ПЭ более низкой молекулярной массы на поверхности частиц наполнителя (Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ) путем двустадийной последовательной полимеризации этилена при варьировании соотношения сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ при постоянной молекулярной массе ПЭ и варьировании молекулярной массы ПЭ при постоянном соотношении сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ, а также исследование влияния состава двуслойного покрытия сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ на параметры кристаллической структуры прессованных образцов композитов и их деформационно-прочностные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

При синтезе композитов в качестве наполнителя использовали порошок корундовых сфер из Al_2O_3 марки CoqAl+ (Общество с ограниченной ответственностью “Технокерамика”) с удельной поверхностью $154 \text{ м}^2/\text{г}$, удельным весом $3.9 \text{ г}/\text{см}^3$ со средним диаметром 20 мкм . В качестве полимеризационной среды использовали *n*-гептан (“Aldrich”), предварительно осушенный молекулярными ситами. Прокатализатором служил VCl_4 (“Aldrich”), сокатализатором – $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ (“Aldrich”). Этилен и водород имели полимеризационную степень чистоты.

Каталитическая активация наполнителя

Наполнитель, предварительно осушенный в вакууме при $200 \text{ }^\circ\text{C}$, обрабатывали парами VCl_4 в количестве 10^{-5} – 10^{-4} г на 1 г , затем сорбированный на поверхности частиц оксида алюминия VCl_4 действием этилена восстанавливали до VCl_3 .

Синтез композитов

Синтез композитов проводили в режиме суспензионной полимеризации в металлическом реакторе, объемом 2 л в среде *n*-гептана при температуре $40 \text{ }^\circ\text{C}$, постоянном давлении и перемешивании. Молекулярную массу ПЭ регулировали

водородом. На поверхности частиц Al_2O_3 синтезировали однослойные из сверхвысокомолекулярного ПЭ или ПЭВП (в дальнейшем ПЭ) в присутствии H_2 , и двухслойные (сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ) покрытия. Синтез двухслойных композитов проводили путем последовательной двустадийной полимеризации. После окончания первой стадии синтеза в присутствии H_2 удаляли газовую фазу, из реактора отбирали пробу композита для определения его состава и ММ полимера. Далее проводили вторую стадию процесса, при котором рост цепи полимера происходил от поверхности наполнителя на тех же активных центрах. На первой стадии синтезировали ПЭ, а на второй – сверхвысокомолекулярный ПЭ, таким образом, ПЭ оказывался внешним слоем частицы композита, а сверхвысокомолекулярный ПЭ был прослойкой между поверхностью наполнителя и ПЭ (композит Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ). Полимеризацию на первом и втором этапе останавливали по достижении нужного состава композита. Готовый продукт отмывали этанолом и высушивали при 60°C .

Были синтезированы порошки композитов на основе частиц Al_2O_3 с двухслойным покрытием из сверхвысокомолекулярного ПЭ и ПЭВП, в которых низкомолекулярный ПЭ являлся внешним слоем двойного покрытия, а сверхвысокомолекулярный ПЭ был промежуточным между поверхностью наполнителя и слоем ПЭВП (Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ). Молекулярная масса сверхвысокомолекулярного ПЭ составляла 2.0×10^6 , а ПЭВП – 3.7×10^5 , 2.5×10^5 и 3.0×10^4 , массовое соотношение сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ в полимерной матрице было 80 : 20. Композиты содержали около 30 об. % (70 мас. %) Al_2O_3 (степень наполнения $\phi \sim 0.3$). Также синтезировали двухслойные композиты с ММ полиэтилена 3.0×10^4 , массовое соотношение сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ, в которых менялось в диапазоне от 92 : 8 до 15 : 85, а содержание Al_2O_3 было около 10 об. % (30 мас. %), (степень наполнения $\phi \sim 0.1$).

Методы исследования композитов

Состав синтезированных композитов определяли методом ТГА на дериватографе Q-1500 D в среде аргона при скорости нагревания $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Среднюю молекулярную массу полимерной матрицы после вытравливания наполнителя плавиковой кислотой определяли на основе характеристической вязкости разбавленного раствора полимера в декалине при температуре 135°C . Среднюю молекулярную массу рассчитывали по уравнению Margolies $M_w = 5.37 \times 10^4 [\eta]^{1.49}$.

Образцы для исследования свойств получали методом горячего прессования в пресс-форме закрытого типа, образец термостатировали

при 190°C в течение 10 мин без давления, затем выдерживали в течение 10 мин под давлением 10 МПа при 190°C и охлаждали под давлением со скоростью $\sim 8^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 50°C .

Теплофизические характеристики прессованных композитов (температуру плавления и кристаллизации) анализировали на сканирующем калориметре (“Netzsch”, Германия, модель DSC-204 F1) в диапазоне $30\text{--}190^\circ\text{C}$. Точность измерения температуры 0.1°C . Исследования проводили в атмосфере аргона для исключения процессов термоокисления полимера. Каждый образец подвергали двум циклам нагревания–охлаждения при скорости нагревания и охлаждения $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Степень кристалличности полимерной матрицы вычисляли по формуле $X_c = \Delta H_m / \Delta H_{om} \times 100\% / (1-z)$, где ΔH_m – экспериментальная теплота плавления полимера, $\Delta H_{om} = 293 \text{ Дж/г}$ – теплота плавления идеального кристалла ПЭ, z – весовая фракция наполнителя в композите. Значение толщины кристаллического сердечника L_c рассчитывали по формуле $L_c = 2\sigma T_m^0 / \Delta H_v (T_m^0 - T_{onset})$ [11], где $\sigma = 70 \times 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ (свободная поверхностная энергия ламели), $\Delta H_v = 288 \times 10^6 \text{ Дж/м}^3$ (энтальпия плавления идеального кристалла) и $T_m^0 = 418 \text{ К}$ (температура плавления идеального кристалла), T_{onset} – onset температура начала плавления.

Используя полученные значения L_c и X_c , по уравнениям $L_p = L_c / X_c$ и $L_p = L_c + L_a$ рассчитывали толщину ламели (большой период) L_p и толщину аморфного (неупорядоченного) межкристаллического пространства L_a соответственно.

Характер распределения частиц наполнителя в полимерной матрице пленочных образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на растровом электронном микроскопе высокого разрешения “Prisma E”. Для приготовления низкотемпературного скола пленочный образец замораживали в жидком азоте и затем хрупко разламывали. На поверхность порошков и пленочных сколов наносили слой Au.

Деформационно-прочностные характеристики материалов при одноосном растяжении образцов в форме двусторонних лопаток (тип 5, эквивалентная длина 50 мм) со скоростью деформации 50.0 мм/мин по ISO 527-2:2012 определяли при комнатной температуре ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) на испытательной машине “JJ Instruments T5K”. За результат испытания принимали среднее арифметическое значение результатов пяти–шести параллельных измерений.

Динамические механические свойства прессованных образцов изучали на динамическом механическом анализаторе DMA 242 C/1/F фирмы “Netzsch” (Германия). Испытания проводили в режиме растяжения на образцах в виде пленок

размером $20 \times 5 \times 0.5$ мм, изготовленных горячим прессованием при температуре 190 °С и давлении 10 МПа, в диапазоне температур от -160 до $+150$ °С при скорости нагревания 2 °С/мин, частоте колебаний $f = 1$ Гц и амплитуде порядка 0.2% .

Дифракционные кривые прессованных композитов получали на рентгеновском дифрактометре “Rigaku SmartLab-3” (Япония) в геометрии “на отражение”. Для генерации рентгеновского излучения использовали трубку с медным анодом (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5406$ Å) при ускоряющем потенциале 40 кВ и токе трубки 50 мА. В дифрактометре на входе рассеянного рентгеновского пучка в детектор устанавливали фильтрующую линзу, которой подавляли характеристическую линию CuK_β и тормозной фон. Сканирование широкоугольного рентгеновского рассеяния (WAXD) выполняли в дискретном режиме в диапазоне углов 2θ от 12° до 30° . Интенсивность дифракции регистрировали с шагом 0.02° . Анализ профилей рефлексов проводили по методу Шеррера [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные композиты Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ представляют собой реакторные порошки с двуслойным полимерным покрытием на частицах наполнителя, в котором слой сверхвысокомолекулярного ПЭ находится непосредственно на поверхности наполнителя, а второй слой из ПЭ более низкой молекулярной массы является внешним. В прессованных образцах полученных композитов достигается равномерное распределение частиц наполнителя в полимерной матрице, как показывает СЭМ-изображение поверхности хрупкого скола прессованного образца (рис. 1).

Влияние соотношения сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ и молекулярной массы ПЭ на кристалличность и параметры кристаллической структуры композитов на основе реакторных порошков композитов с двуслойным покрытием Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ

Ранее нами было показано [14], что двуслойные композиты Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ имеют один пик на термограммах плавления и кристаллизации как в насцентных порошках, так и при их втором плавлении, кристалличность полимерной матрицы у них выше, чем у композитов только со сверхвысокомолекулярным ПЭ и увеличивается с повышением содержания ПЭ в матрице.

В данной работе исследовано влияние величины соотношения сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ при постоянной молекулярной массе ПЭ, а также влияние величины молекулярной массы ПЭ

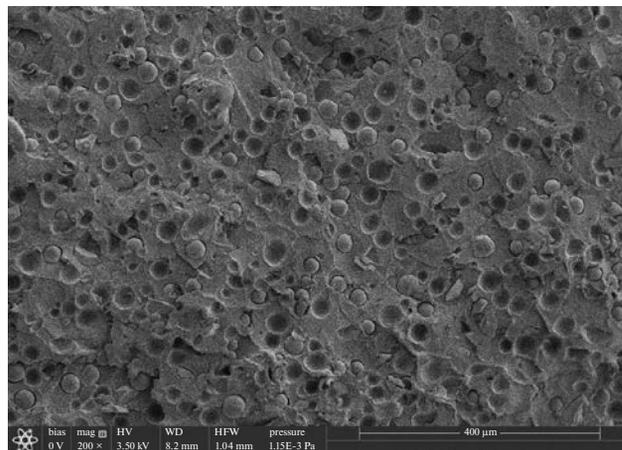


Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности хрупкого скола прессованного композита Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ.

при постоянном соотношении сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ на кристалличность и параметры кристаллической структуры прессованных композитов Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ.

В табл. 1 приведены рассчитанные по данным ДСК значения кристалличности и параметров ламелей (толщина кристаллита L_c , толщина ламели L_p и толщина аморфного межкристаллического слоя L_a) для прессованных композитов Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ в зависимости от соотношения сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ в двуслойном покрытии наполнителя от $85 : 15$ до $15 : 85$ при постоянной молекулярной массе ПЭ, равной 3.0×10^4 г/моль.

Как показывают представленные в табл. 1 данные, введение в полимерное покрытие на частицах Al_2O_3 внешнего слоя из ПЭ с $M = 3 \times 10^4$ в количестве 15 мас. % от общего количества полимера повысило кристалличность матрицы на 7% , снизило толщину ламелей L_p ~ на 8 нм и ~ на 7 нм толщину межкристаллического аморфного пространства L_a в полимерной матрице. С увеличением доли ПЭ наблюдалась тенденция более плавного уменьшения толщины ламелей и аморфного межкристаллического слоя. Толщина кристаллического сердечника L_c во всех композитах практически не изменялась.

Также методом ДСК были исследованы теплофизические свойства прессованных композитов Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ с постоянным соотношением сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ ~ $80 : 20$ и молекулярной массой ПЭ во внешнем слое покрытия, равной 3.7×10^5 , 2.5×10^5 и 3.0×10^4 г/моль. Расчетные значения кристалличности и параметров ламелей полимерной матрицы композитов представлены в табл. 2. Как видно, введение

Таблица 1. Зависимость кристалличности и параметров ламелей полимера, рассчитанных по данным ДСК, от соотношения сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ в полимерной матрице прессованных композитов Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ при постоянной молекулярной массе ПЭ 3×10^4 и степени наполнения $\phi \sim 0.1$

Состав композита	ϕ	Соотношение сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ, мас. %	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г ПЭ}$	$c, \%$	$T_{\text{onset}}, ^\circ\text{C}$	Lc	Lp	La
							нм		
Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ	0.10	—	138.6	98	33	127.7	11.8	3.3	23.5
Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ	0.10	85 : 15	138.5	118	40	126.6	11.1	27.5	16.4
	0.09	67 : 33	139.3	125	43	126.2	10.9	25,5	14.6
	0.11	46 : 54	139.0	136	47	127.4	11.6	24.9	13.3
	0.12	37 : 63	140.0	145	50	126.2	10.9	22.0	11.1
	0.12	15 : 85	138.7	157	53	127.1	11.4	21.3	9.9
Al_2O_3 /ПЭ	0.13	—	138,7	168	57	128.8	12.7	22.1	9.4

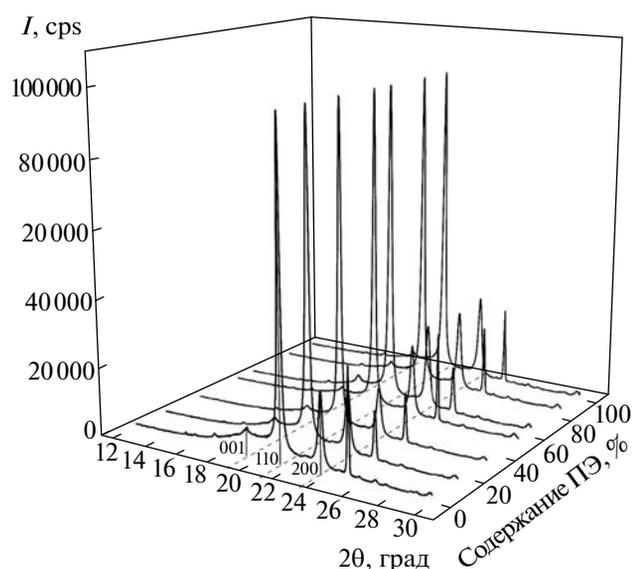


Рис. 2. Спектры большеуглового рентгеновского рассеяния от прессованных образцов композитов Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ в зависимости от соотношения сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ в полимерной матрице. Молекулярная масса ПЭ 3×10^4 г/моль, степень наполнения $\phi \sim 0.1$.

в сверхвысокомолекулярный ПЭ методом полимеризационного наполнения частиц Al_2O_3 снизило кристалличность полимера, при этом увеличилась толщина (большой период) ламели Lp и толщина аморфного слоя La , толщина кристаллита Lc практически не изменилась. Двуслойные композиты Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ показали более высокую (на ~ 6 – 12%) степень кристалличности относительно композитов со

сверхвысокомолекулярным ПЭ, у них снизилась толщина ламелей на ~ 5 – 10 нм и толщина аморфного слоя на ~ 5 – 8 нм. Характер зависимости аналогичен описанному выше (табл. 1) в случае варьирования соотношения сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ.

Параметры кристаллической структуры прессованных образцов композитов Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ, в которых соотношение сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ в полимерной матрице изменялось от 85 : 15 до 15 : 85 при постоянной молекулярной массе ПЭ $= 3 \times 10^4$ г/моль и степени наполнения $\phi \sim 0.1$, были исследованы также методом РСА.

На рис. 2 приведены рентгенодифракционные спектры прессованных композитов, полученные в области больших углов $2\theta = 12^\circ$ – 30° . На всех дифрактограммах присутствуют характерные для ПЭ два интенсивных пика, относящихся к плоскостям орторомбической решетки: 110 при $2\theta = 21.3^\circ$ и 200 при $2\theta = 23.7^\circ$, а также менее интенсивный пик моноклинной фазы 001 при $2\theta = 19.15^\circ$, наличие которой связывают с присутствием внутренних напряжений кристаллической структуры, возникающих в результате сдвиговых напряжений в процессе кристаллизации полимера [15]. Моноклинная кристаллическая фаза присутствует в количестве 0.7–1.3%.

При увеличении доли ПЭ в полимерной матрице форма дифракционной кривой не изменяется, тогда как положение рефлексов смещается в сторону малых углов, что более заметно для моноклинной фазы, и наблюдается уменьшение полуширины орторомбических пиков 110 и 200 и пика моноклинной фазы 001.

Таблица 2. Зависимость кристалличности и параметров ламелей полимера, рассчитанных по данным ДСК, пресованных композитов Al₂O₃/сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ от молекулярной массы ПЭ при постоянном соотношении сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ ~ 80 : 20

Состав композита	Молекулярная масса ПЭ	φ	Сверхвысокомолекулярный ПЭ в матрице, мас. %	T _{пл} , °С	ΔH, Дж/г ПЭ	c, %	T _{onset} , °С	Lc	Lp	La
								нм		
Сверхвысокомолекулярный ПЭ	2 × 10 ⁶	0	100	135.9	132	45	128.5	12.4	24.3	11.9
Al ₂ O ₃ /сверхвысокомолекулярный ПЭ	2 × 10 ⁶	0.31	100	134.8	98	40	127.8	11.9	30.1	18.2
Al ₂ O ₃ /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ	3.7 × 10 ⁵	0.28	75	136.5	118	51	125.6	10.6	20.8	10.2
	2.5 × 10 ⁵	0.32	80	135.2	125	52	126.2	10.9	21.1	10,2
	3.0 × 10 ⁴	0.30	77	135.8	149	46	127.4	11.6	25.5	13,9

Таблица 3. Данные рентгеноструктурного анализа в больших углах пресованных композитов в зависимости от соотношения сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ в полимерной матрице (молекулярная масса ПЭ 3 × 10⁴, φ ~ 0.1)

Состав композита	Соотношение сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ, мас. %	c, %	D ₁₁₀ , нм	D ₂₀₀ , нм	D ₀₀₁ , нм
Al ₂ O ₃ /сверхвысокомолекулярный ПЭ	—	56	39.2	27.0	11.0
Al ₂ O ₃ /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ	85 : 15	63	31,6	23.8	15.1
	67 : 33	64	36,3	26.1	13.6
	46 : 54	64	40,2	27.6	18.0
	37 : 63	65	33.5	26.2	17.8
	15 : 85	66	37.0	27.0	16.3
Al ₂ O ₃ /ПЭ	—	66	40.2	29.6	25.0

По линейной полуширине профилей рефлексов по методу Шеррера были рассчитаны размеры кристаллитов в направлении, перпендикулярном плоскостям (110) D₁₁₀, (200) D₂₀₀, (001) D₀₀₁. Рассчитанные параметры в зависимости от соотношения сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ в полимерной матрице двуслойных композитов сведены в табл. 3. Согласно приведенным данным, при повышении содержания ПЭ растет степень кристалличности и размер ламелей полимерной матрицы. Наиболее заметно на степень кристалличности повлияло введение в матрицу 15 мас. % ПЭ, что наблюдалось и при исследовании этих композитов методом ДСК, с возросла на ~7%, далее происходило ее плавное увеличение. Размеры ламелей также имеют тенденцию к увеличению по мере возрастания доли ПЭ в полимерном покрытии частиц Al₂O₃, особенно заметную для моноклинной фазы.

Влияние величины молекулярной массы ПЭ в двуслойном со сверхвысокомолекулярным ПЭ

полимерном покрытии на частицах наполнителя на молекулярную подвижность в полимерной цепи была исследована методом ДМА. На рис. 3 приведена температурная зависимость модуля потерь E'' в области α-релаксации полиэтиленовой матрицы для композитов Al₂O₃/сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ в зависимости от молекулярной массы ПЭ при постоянном соотношении сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ, а также для сверхвысокомолекулярного ПЭ и композита Al₂O₃/сверхвысокомолекулярный ПЭ.

Обычно α-релаксацию связывают с движением или деформацией в межфазных (межкристаллических) аморфных областях (складки, петли, связующие молекулы) вследствие увеличения подвижности цепей в самих кристаллах [16]. По изменениям интенсивности E'' и положения температурного пика α-релаксации можно судить об изменениях в структуре полимерных смесей,

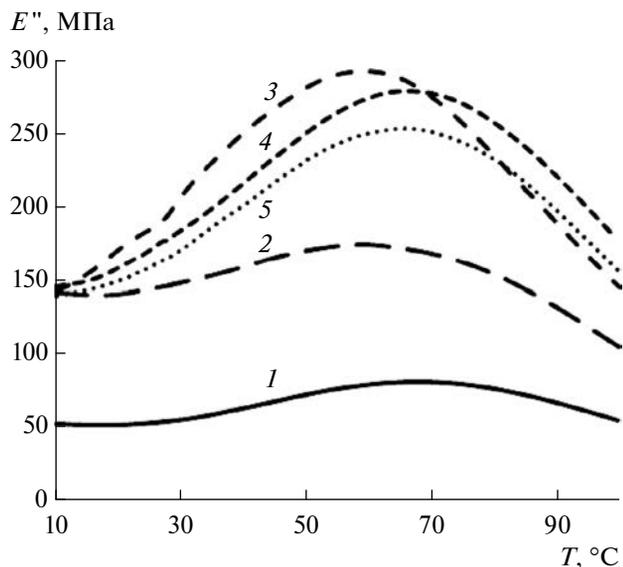


Рис. 3. Температурные зависимости модуля потерь сверхвысокомолекулярного ПЭ с $M = 2.0 \times 10^6$ г/моль (1), композитов Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ с $M = 2.0 \times 10^6$ г/моль (2) и Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ (3–5) с молекулярной массой ПЭ 3.7×10^5 (3), 2.5×10^5 (4) и 3.0×10^4 г/моль (5). Соотношение сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ ~ 80 : 20 мас. %, $\phi \sim 0.3$.

размерах кристаллов и о наличии сокристаллизации полимеров [17, 18].

Ранее нами было показано, что у композитов Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ при изменении соотношения сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ в двуслойном покрытии от 85 : 15 до 15 : 85 при молекулярной массе ПЭ 3.0×10^4 г/моль модуль потерь E'' в области α -релаксации увеличивался по мере повышения содержания ПЭ в полимерной матрице, при этом он был ниже, чем у композитов с ПЭ, но выше, чем со сверхвысокомолекулярным ПЭ [14].

Как показывают приведенные на рис. 3 данные, присутствие наполнителя и изменение молекулярной массы ПЭ в двуслойных композитах повлияло на значения модуля потерь и положение температурного максимума. Самый низкий модуль потерь – 82 МПа наблюдался у чистого сверхвысокомолекулярного ПЭ (кривая 1), у композита на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ (кривая 2) E'' увеличился до 177 МПа, а температурный пик сдвинулся в низкотемпературную область ~ на 6 °C. Для двуслойных композитов Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ обе эти характеристики зависят от молекулярной массы ПЭ, синтезированного в качестве второго (внешнего) слоя полимерного покрытия на частицах Al_2O_3 . Добавление к покрытию из сверхвысокомолекулярного ПЭ слоя полиэтилена с $M = 3.7 \times 10^5$ (кривая 3) повысило модуль потерь

до 294 МПа, при этом температура пика α -релаксации практически не изменилась и составила ~59 °C. При дальнейшем снижении молекулярной массы ПЭ до 2.5×10^5 (кривая 4) и до 3.0×10^4 (кривая 5) модуль E'' снижался до 280 и до 255 МПа соответственно, а пик сместился в более высокотемпературную область (~66 °C). Модуль потерь E'' отражает способность материала рассеивать динамические нагрузки. В большей степени рассеивающей способностью обладает сверхвысокомолекулярный ПЭ благодаря высокой молекулярной массе и структурным особенностям молекулярной цепи. Модуль E'' исследованных материалов повышался при введении в сверхвысокомолекулярный ПЭ наполнителя и ПЭ с $M = 3.7 \times 10^5$, а при снижении молекулярной массы ПЭ до 2.5×10^5 и 3.0×10^4 он уменьшался, что означает снижение демпфирующей способности.

Деформационно-прочностные свойства композитов с двуслойным покрытием Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ в зависимости от соотношения сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ и молекулярной массы ПЭ

Состав полимерной матрицы и изменения параметров кристаллической структуры полимерной матрицы исследованных композитов повлияли на их деформационно-прочностные характеристики при одноосном растяжении.

Зависимости предела прочности, относительного удлинения и модуля упругости при растяжении прессованных композитов от содержания ПЭ в двуслойном полимерном покрытии при одной и той же молекулярной массе ПЭ, равной 3×10^4 г/моль, приведены на рис. 4. Как показывают представленные результаты, увеличение содержания ПЭ в композите сопровождается значительным повышением относительного удлинения и модуля упругости композитов, предел прочности при этом падает.

На рис. 5 представлены диаграммы растяжения и их начальные участки образцов двуслойных композитов Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ при варьировании молекулярной массы ПЭ в композите от 3.7×10^5 г/моль, до 3.0×10^4 г/моль и одном и том же соотношении сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ ~ 80 : 20 в матрице при $\phi \sim 0.3$ и ММ сверхвысокомолекулярного ПЭ 2.0×10^6 г/моль. Там же приведены данные для композита Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ.

Как показывают эти данные, все исследованные композиты растягивались с небольшим упрочнением. На диаграмме растяжения композита со сверхвысокомолекулярным ПЭ (кривая 1) имеется неявно выраженный пик текучести, у двуслойного композита с молекулярной массой ПЭ 3.7×10^5 (кривая 2) присутствует выраженный предел текучести, при снижении молекулярной

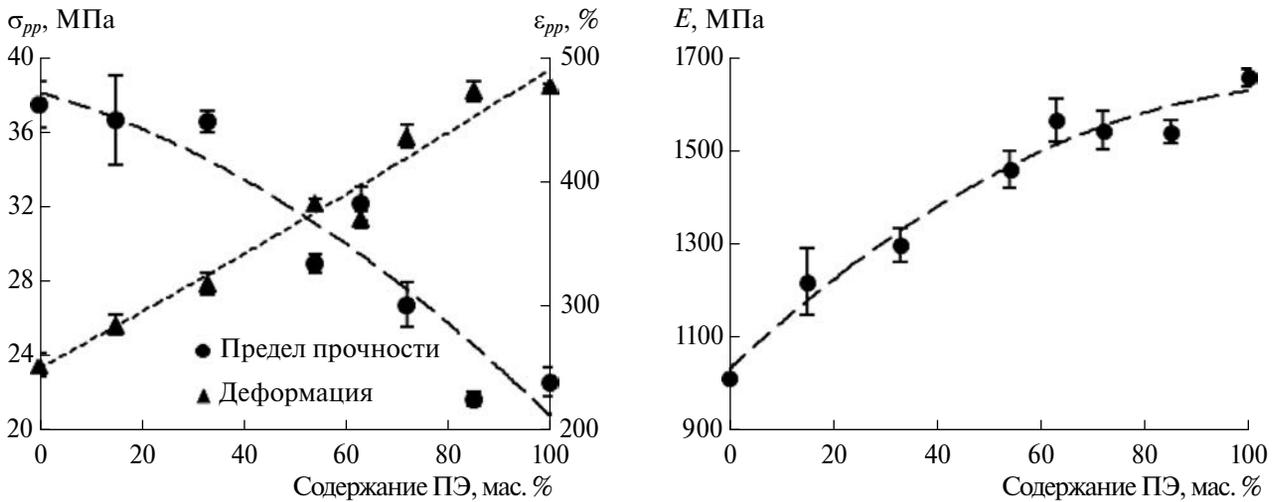


Рис. 4. Зависимости предела прочности и деформации при растяжении (а) и модуля упругости (б) прессованных композитов Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ от содержания ПЭ в двуслойном полимерном покрытии при постоянной молекулярной массе ПЭ 3×10^4 г/моль и степени наполнения $\phi \sim 0.1$.

массы ПЭ до 2.5×10^5 (кривая 3) значение предела текучести уменьшилось. Композит с двуслойным полимерным покрытием, в котором молекулярная масса ПЭ равна 3.0×10^4 (кривая 4) растягивался с образованием шейки, хотя пик текучести на деформационной кривой неясный.

В табл. 4 представлены деформационно-прочностные характеристики при одноосном растяжении двуслойных композитов в зависимости от величины молекулярной массы ПЭ в двуслойном покрытии на частицах наполнителя и для композита Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ. Как видно, модуль упругости при растяжении композитов на основе Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ для исследованного диапазона молекулярных масс ПЭ во внешнем слое и массовом соотношении сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ = 80 : 20 в матрице с учетом доверительных интервалов находится практически на одном уровне и составляет 1600–1700 МПа. Степень кристалличности по ДСК композитов Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ при этом практически не изменяется и равна $\sim 50\%$, тогда как с композита Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ составляет $\sim 40\%$. Прочность при растяжении также находится практически на одном уровне — около 20 МПа. При этом при введении в композит на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ более низкомолекулярного ПЭ в качестве внешнего полимерного слоя на частицах Al_2O_3 наблюдается почти двукратное увеличение относительного удлинения при разрушении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом полимеризационного наполнения синтезированы композиционные материалы с дву-

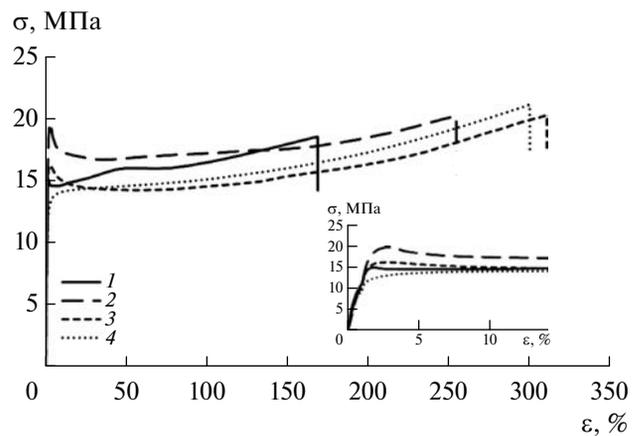


Рис. 5. Диаграммы растяжения и их начальные участки прессованных композитов Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ в зависимости от молекулярной массы ПЭ в двуслойном покрытии частиц наполнителя: 1 – Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ; 2–4 – Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ с молекулярной массой ПЭ 3.7×10^5 (2), 2.5×10^5 (3) и 3.0×10^4 г/моль (4). Соотношение сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ $\sim 80 : 20$, $\phi \sim 0.3$, ММ сверхвысокомолекулярного ПЭ = 2.0×10^6 г/моль.

слойным покрытием из сверхвысокомолекулярного ПЭ и ПЭ более низкой молекулярной массы на поверхности частиц наполнителя (Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ) путем двустадийной последовательной полимеризации этилена при регулировании соотношения сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ при постоянной молекулярной массе ПЭ и молекулярной массы ПЭ при постоянном соотношении сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ в композитах. При этом ПЭ является внешним слоем на поверхности частиц композитов,

Таблица 4. Деформационно-прочностные свойства композитов Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ при одноосном растяжении в зависимости от молекулярной массы ПЭ при соотношении сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ в композитах $\sim 80 : 20$ и степени наполнения $\phi \sim 0.3$

Состав композита	Молекулярная масса ПЭ	Соотношение сверхвысокомолекулярный ПЭ : ПЭ, мас. %	E , МПа	s_{pp} , МПа	ϵ_{pp} , %
Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ	2.0×10^6	—	1650 ± 240	19 ± 1	180 ± 10
Al_2O_3 /сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ	3.7×10^5	75 : 25	1570 ± 100	20 ± 2	250 ± 30
	2.5×10^5	80 : 20	1600 ± 100	20 ± 1	310 ± 10
	3.0×10^4	77 : 23	1770 ± 20	21 ± 1	300 ± 10

а сверхвысокомолекулярный ПЭ находится непосредственно на поверхности частиц наполнителя. Методами ДСК и РСА исследованы степень кристалличности и параметры кристаллической структуры прессованных образцов композитов в зависимости от состава двуслойного покрытия. В прессованных композитах с увеличением доли ПЭ в двуслойном покрытии в обоих случаях наблюдается повышение степени кристалличности и изменение параметров ламелей. Согласно данным ДМА (модуль потерь в области α -релаксации), изменяется подвижность полимерных цепей в межкристаллическом аморфном слое. Увеличение содержания ПЭ в композите сопровождается значительным повышением относительного удлинения и модуля упругости композитов, предел прочности при этом падает. Таким образом, создание методом полимеризационного наполнения двуслойного покрытия сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭ на поверхности частиц наполнителя с внешним слоем из ПЭ более низкой молекулярной массы влияет на кристаллическую структуру матрицы композитов и позволяет модифицировать их деформационно-прочностные свойства.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № FFZE-2022-0009 (Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brevnov P.N., Kirsankina G.R., Zabolotnov A.S., Krasheninnikov V.G., Grinev V.G., Berezkina N.G., Sinevich E.A., Shcherbina M.A., Novokshonova L.A. // *Polymer Science C*. 2016. V. 58. № 1. P. 38.
2. Kudinova O.I., Nezhenyi P.A., Grinev V.G., Ryvkina N.G., Krasheninnikov V.G., Berezkina N.G., Ladygina T.A., Novokshonova L.A. // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2022. V. 16. № 4. P. 764.
3. He X., Wang Y., Wang Q., Tang Y., Liu B. // *J. Macromol. Sci. B*. 2016. V. 55. № 10. P. 1007.
4. Lucas A. de A., Ambrósio J.D., Otaguro H., Costa L.C., Agnelli J.A.M. // *Wear*. 2011. V. 270. № 9–10. P. 576.
5. Ahmad M., Wahit M.U., Kadir M.R.A., Dahlan K.Z.M., Jawaid M. // *J. Polym. Eng.* 2013. V. 33. № 7. P. 599.
6. Pan X., Huang Y., Zhang Y., Liu B., He X. // *Mater. Res. Express*, 2019. V. 6. P. 035306.
7. Wu B., Cai Y., Zhao X., Ye L. // *Polymer Testing*. 2021. V. 93. P. 106973.
8. Novokshonova L.A., Meshkova I.N., Ushakova T.M., Grinev V.G., Ladigina T.A., Glutseva N.M., Kudinova O.I., De Boer S. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 87. P. 577.
9. Ruff M., Paulik C. // *Macromol. React. Eng.* 2012. V. 6. № 8. P. 302.
10. Stürzel M., Mihan S., Mülhaupt R. // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 3. P. 1398.
11. Ruff M., Lang R.W., Paulik C. // *Macromol. React. Eng.* 2013. V. 7. № 7. P. 328.
12. Ushakova T.M., Starchak E.E., Gostev S.S., Grinev V.G., Krasheninnikov V.G., Gorenberg A.Ya., Novokshonova L.A. // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2020. V. 14. № 3. P. 504.
13. Balta-Calleja F.J., Vonk C.G. *X-Ray Scattering of Synthetic Polymers*. Amsterdam: Elsevier, 1989.
14. Gusarov S.S., Kudinova O.I., Maklakova I.A., Ryvkina N.G., Gulin A.A., Ladygina T.A., Novokshonova L.A. // *Polymer Science B*. 2023. V. 65. № 6. P. 946.
15. Myasnikova L., Baidakova M., Drobot'ko V., Ivanchev S., Ivan'kova E., Radovanoca E., Yagovkina M., Marikhin V., Zubavichus Y., Dorovatovskii P. // *J. Macromol. Sci. B*. 2019. V. 11. P. 847.
16. Sewda K., Maiti S.N. // *Polym. Bull.* 2013. V. 70. P. 2657.
17. Khanna Y.P., Turi E.A., Taylor T.J., Vickroy V.V., Abbott R.F. // *Macromolecules*. 1985. V. 18. P. 1302.
18. Ferreira E.H.C., Fachine G.J.M. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2020. V. 137. № 38. P. 49604.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОПОЛНИТЕЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ IN SITU

©2024 г. П. М. Недорезова^{1,*}, А. Н. Клямкина¹, О. М. Палазник¹, В. Г. Шевченко²

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук 119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук 117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70, Россия

*e-mail: polned@mail.ru

Поступила в редакцию 25.03.2024 г.

После доработки 07.05.2024 г.

Принята к публикации 29.05.2024 г.

Представлен краткий обзор исследований, инициированных работами, выполненными под руководством Н.С. Ениколопова, по получению композиционных материалов на основе полипропилена и нанокремнеземных наполнителей методом полимеризации *in situ*. Приведены данные о механических, тепло- и электрофизических свойствах таких материалов. Структура и концентрация нанокремнеземных наполнителей, а также структура полипропилена (изо-, синдио-, стереоблочная) оказывают значительное влияние на характеристики композитов. Введение углеродных нанокремнеземных наполнителей в полипропиленовую матрицу приводит к заметному увеличению термической и термоокислительной стабильности материала. Рассмотрены перспективы применения нанокремнеземных композитов на основе полипропилена с нанотрубками и графеновыми нанопластинами для создания экранов и поглотителей электромагнитного излучения. Показано, что модификация свойств полипропилена путем введения углеродных нанокремнеземных наполнителей разного типа методом полимеризации *in situ* позволяет разработать новые функциональные композиционные материалы с ценным комплексом свойств.

DOI: 10.31857/S2308113924020044, EDN: MZXULR

Современное развитие науки и технологии в области материаловедения и химии полимеров привело к созданию композиционных материалов, сочетающих в себе преимущества полимеров, такие как высокая химическая стойкость и прочность, а также уникальные свойства наполнителей различного типа [1]. В настоящее время, когда требования к материалам все более строгие и разнообразные, разработка новых композиционных материалов на основе полимерных матриц становится научным и технологическим приоритетом [2–6]. В последние годы в мире большое внимание уделяется созданию нового класса полимерных композитов с применением функциональных нанокремнеземных наполнителей. Накопленные экспериментальные данные демонстрируют улучшение многих физических, механических и термических свойств полимеров при переходе от традиционных микроразмерных к наноразмерным частицам и приобретение новых функциональных (барьерных, транспортных и других) свойств за счет введения очень малых количеств наноразмерных наполнителей [7].

Особый интерес вызывают полиморфы нанокремнезема – нанотрубки, графеновые нанопластины, фуллерены и нанокремнеземы. Эти наночастицы отличаются размерностью, типом гибридизации, энергетическими спектрами и, соответственно, транспортными свойствами [8–12]. Композиционные материалы на основе полипропилена и наноразмерных углеродных наполнителей представляют значительный интерес для науки и промышленности. Уникальные свойства и широкий спектр применений делают их перспективными материалами для будущих технологических разработок. В зависимости от структуры полиморфы нанокремнезема могут иметь металлическую или полупроводниковую проводимость. Кроме того, они как наполнители являются иерархическими материалами с несколькими характерными масштабами. Все это отражается на свойствах полимерных композитов, наполненных такими уникальными частицами.

Один из ключевых аспектов в производстве полимерных нанокремнеземных композитов, влияющий на свойства конечного продукта, – характер

распределения наночастиц в полимерной матрице. Особый интерес для получения полимерных композиционных материалов представляет метод полимеризации *in situ*, который позволяет вводить наполнители в полимерную матрицу непосредственно в ходе ее синтеза [13–17]. Этот метод приводит к более эффективному распределению наполнителей в полимере, что способствует повышению прочностных и функциональных характеристик композита [18, 19].

В Институте химической физики Российской академии наук исследования по разработке полимерных композиционных материалов, полученных методом полимеризационного наполнения или полимеризации *in situ*, начались по инициативе и под руководством академика Н.С. Ениколопова [14, 15]. Одной из ранних работ в этой области были исследования по созданию электро- и теплопроводящих композиционных материалов на основе полипропилена и графита [20].

Комбинирование свойств полипропилена и углеродных нанонаполнителей путем полимеризации *in situ* открывает широкие перспективы для создания новых материалов с повышенными механическими, электрическими и термическими характеристиками.

В настоящей работе рассмотрены основные результаты наших последних исследований в области синтеза методом полимеризации *in situ* и изучения свойств композиционных материалов на основе полипропилена и наноразмерных углеродных наполнителей.

В качестве нанонаполнителей использовали различные аллотропные модификации углерода — графеновые нанопластины, полученные химическим (ГНП) или термическим восстановлением оксида графита (ТРОГ), многостенные (МУНТ) или одностенные (ОУНТ) углеродные нанотрубки, фуллерены и наноразмерный графит (НГ). ГНП и ТРОГ получали по методикам, описанным в работах [21, 22]. ГНП применяли как в исходном виде, так и после обработки ультразвуком в течение 20 или 60 мин. ТРОГ и ОУНТ обрабатывали ультразвуком в течение 20 мин. Исходные МУНТ подвергали предварительной обработке азотной кислотой для удаления остатков металлического катализатора и затем обрабатывали ультразвуком в течение 20–30 мин. Смесь фуллеренов C_{60}/C_{70} (~13% фуллерена C_{70}) была получена в Институте проблем химической физики Российской академии наук электродуговым испарением графитовых электродов [23]. Наноразмерный графит получали размолотом искусственного графита на лабораторной вибрационной мельнице [24].

Наполнителями служили также бинарные смеси графеновых нанопластин и углеродных нанотрубок. Улучшение свойств полимерных

композиций на основе бинарных нанонаполнителей — графеновых нанопластин и углеродных нанотрубок может быть связано как с возможностью дальнейшей эксфолиации пластин, так и с появлением взаимодействия углеродных наночастиц между собой и с полимерной матрицей с образованием трехмерной сетки. Такие наполнители могут лучше распределяться в полимерной матрице, а также способствовать появлению синергии ряда свойств композитов [25, 26]. Удельная поверхность исследованных нанонаполнителей составляла 200–800 м²/г (определена с помощью БЭТ).

На рис. 1 представлены электронные микрофотографии некоторых использованных нанонаполнителей в исходном состоянии.

При получении композитов методом *in situ* важным является вопрос выбора и формирования каталитической системы, применяемой для синтеза полимерной матрицы. Ранее электро- и теплопроводящие композиции на основе полипропилена и графита получали с помощью каталитической системы $TiCl_4/Et_2AlCl$ [20, 27]. В этом случае было обнаружено заметное модифицирующее действие графита на каталитические свойства системы, что приводит к повышению ее активности и увеличению стереорегулярности образующегося ПП. Модифицирующее влияние графита было связано с сочетанием его слоистой структуры, подобной структуре фиолетовой модификации хлорида титана $TiCl_3$, который является катализатором полимеризации изотактического пропилена, и его действия в качестве макролиганда при образовании активных центров полимеризации. Было показано, что высокая активность и стереоспецифичность наблюдаются в достаточно узком диапазоне соотношений количества соединения Ti к величине поверхности графита (моль Ti/m^2 графита) [28, 29].

Интересно, что аналогичный эффект (увеличение активности катализатора и стереорегулярности ПП) был обнаружен в дальнейшем и при использовании в качестве наполнителя графитоподобного гексагонального нитрида бора при получении методом полимеризации *in situ* на системе $TiCl_4/Et_2AlCl$ композиций с улучшенными трибологическими и радиационно-защитными свойствами [30].

При получении композиций на основе ПП на системе $TiCl_4/Et_2AlCl$ с углеродными нанонаполнителями различного типа эффект увеличения активности и стереоспецифичности был обнаружен в присутствии графеновых нанопластин — ТРОГ или ГНП [31]. Рентгенофазовый анализ графеновых частиц (ТРОГ, ГНП) позволил оценить параметры кристаллической решетки в направлении оси *c*. По результатам анализа для

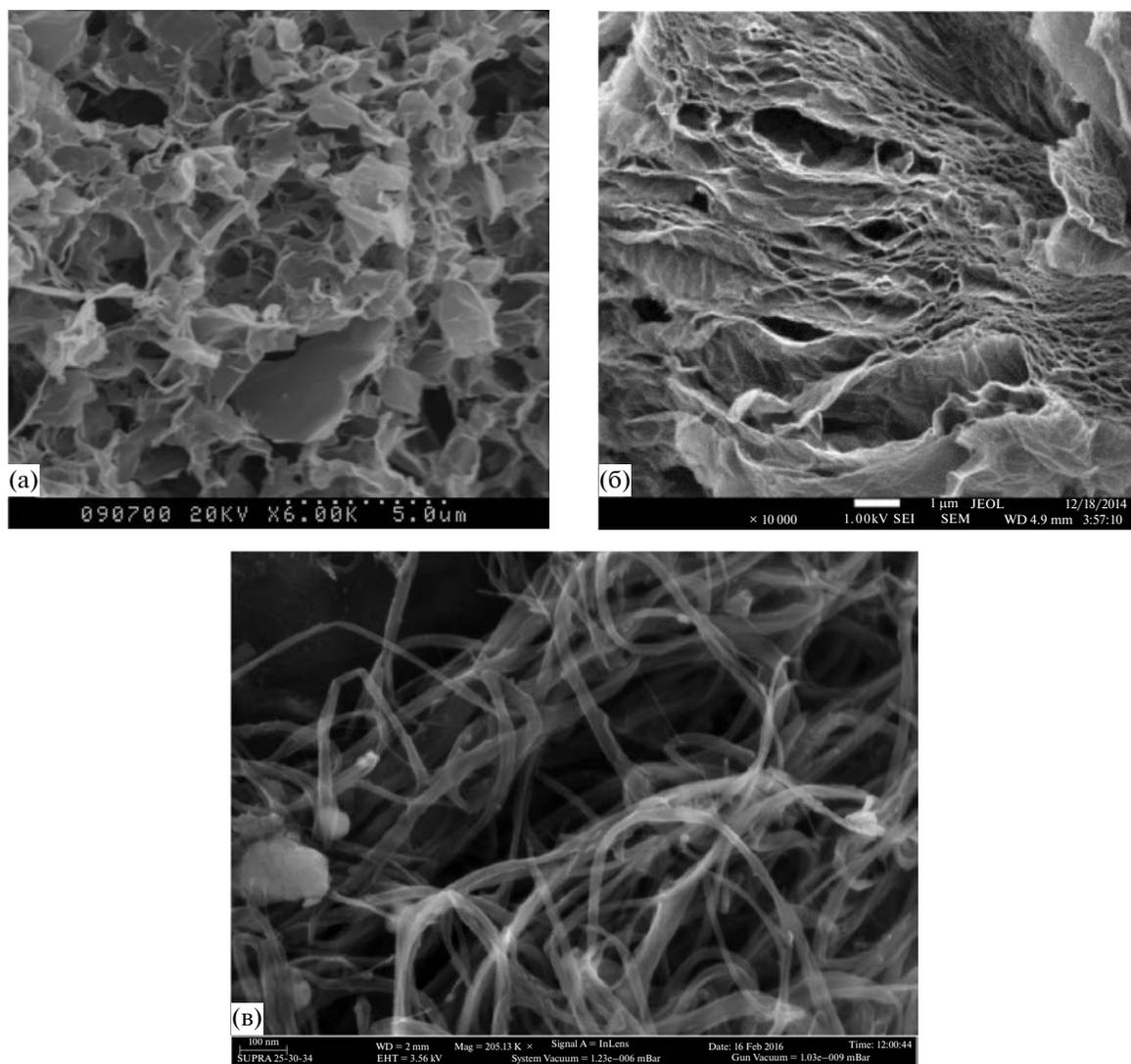


Рис. 1. Электронные микрофотографии нанонаполнителей в исходном состоянии: а – химически восстановленный оксид графита, б – термически восстановленный оксид графита, в – одностенные углеродные нанотрубки ($d = 1.4$ нм, $l > 5$ мкм, Tuball™, OCSiAl). Удельная поверхность 230 (а), 620 (б) и 395–545 м²/г (в). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

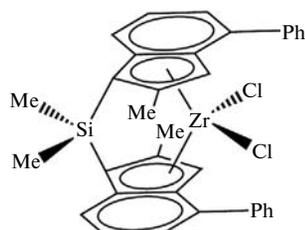
ГНП $d_{002} = 0.473$ нм, $L_c = 1.127$ нм, а для ТРОГ $d_{002} = 0.466$ нм, $L_c = 1.003$ нм, следовательно, кристаллиты ТРОГ и ГНП состоят в среднем из трех–четырёх слоев графена [31, 32]. Это указывает на то, что даже несколько слоев графена действуют аналогично графиту, т.е. модифицируют соединения Ti с образованием изоспецифического центра полимеризации пропилена.

Композиционные материалы с наноразмерными углеродными наполнителями были получены в среде жидкого пропилена на основе не только изотактического, но и синдиотактического или стереоблочного ПП по способу, описанному в работе [33]. В качестве катализаторов для синтеза изотактического ПП на поверхности нанонаполнителей использовали традиционную

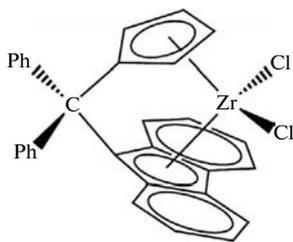
каталитическую систему $TiCl_4/Et_2AlCl$ и каталитическую систему на основе металлоцена C_2 -симметрии $rac-Me_2Si(2-Me-4-PhInd)_2ZrCl_2$ в сочетании с метилалюмоксаном (MAO) [34–38]. Выбор последней обусловлен тем, что в ее присутствии с высокой активностью образуется изотактический ПП с молекулярной массой 7×10^5 (60 °C) и высокой степенью кристалличности и изотактичности [39, 40]. В ряде работ для синтеза композиций на основе изотактического ПП методом полимеризации *in situ* применяли системы на основе $C_2H_4(Ind)_2ZrCl_2$ или $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$, активированные MAO [41–43]. Однако полученные композиции характеризуются более низкими значениями температуры плавления ПП, степени кристалличности и механических характеристик.

Композиции на основе синдиотактического ПП получали на каталитической системе металлоцен C_5 -симметрии $Ph_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2$ в сочетании с MAO [44, 45]. Синтез композиций со стереоблочным эластомерным ПП проводили на металлоцене C_1 -симметрии $(C_2H_4)Flu(5,6cyclopenta-2-MeInd)ZrCl_2$, активированном MAO.

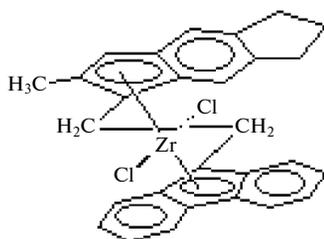
Ниже представлены структуры металлоценовых катализаторов: *рац*- $Me_2Si(2-Me-4-PhInd)_2ZrCl_2$ (МЦ-1), $Ph_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2$ (МЦ-2) и $(C_2H_4)Flu(5,6cyclopenta-2-MeInd)ZrCl_2$ (МЦ-3).



МЦ-1



МЦ-2



МЦ-3

Применение гомогенных металлоценовых катализаторов эффективно для получения композиций на основе ПП методом полимеризации *in situ*, поскольку они растворимы в углеводородных растворителях (в том числе в сжиженном пропилене) и формируемые ими активные центры могут образовываться на поверхности частиц наполнителя. Молекулы MAO адсорбируются на поверхности наночастиц и вступают в химическое взаимодействие с функциональными группами $-OH$ и $-COOH$ или с дефектами, присутствующими на наноуглеродах [46, 47]. Химически связанные с поверхностью наполнителя молекулы MAO взаимодействуют с молекулами металлоцена с образованием активных центров полимеризации. Имобилизация каталитического комплекса на поверхности наполнителя уменьшает

агломерацию частиц наполнителя, обеспечивая рост полимера на его поверхности.

Использование высокоэффективных каталитических систем и проведение полимеризации в массе пропилен обеспечивает высокий выход конечного продукта. Для создания композиционного материала нужного состава варьировали количество наполнителя, время полимеризации и концентрацию катализатора.

В табл. 1 представлены данные о влиянии наноразмерных углеродных наполнителей на активность титановой и металлоценовых каталитических систем и стереорегулярность полимерной цепи. Видно, что в присутствии ГНП, ТРОГ и НГ активность титановой каталитической системы возрастает в 3–4 раза и заметно увеличивается регулярность полимерной цепи.

Активность металлоценовых каталитических систем при введении углеродных наночастиц в реакционную среду уменьшается, но остается достаточно высокой для получения композитов любого заданного состава. Были получены композиционные материалы с содержанием нанонаполнителя от 0.1 до 35 мас. %. Использование каталитических систем на основе цирконоценов различного типа позволило направленно регулировать структуру полимерной матрицы. При этом стереорегулярность матричных полимеров как изотактического, так и синдиотактического ПП в присутствии углеродных нанонаполнителей практически не меняется.

На рис. 2 приведены рентгенограммы композиций изотактического ПП с ТРОГ, полученных на титановой и металлоценовой системах.

Рентгеноструктурный анализ показал, что для обеих каталитических систем изотактический ПП, синтезированный в присутствии наноуглеродного наполнителя, кристаллизуется в α -форме. Кристалличность “титанового” изотактического ПП составляет 45–50%, а для “металлоценового” изотактического ПП она выше (62–66%). На дифракционной картине также видно, что некоторые рефлексы металлоценового изотактического ПП являются более узкими, что указывает на более однородную кристаллическую структуру данного полимера.

Исследование образцов композитов было проведено методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что наилучшее диспергирование наночастиц в полимерной матрице достигается при ультразвуковом воздействии на графеновые нанопластины в течение 20 мин. Увеличение времени ультразвуковой обработки до 60 мин приводит к агломерации частиц наполнителя и образованию групп, состоящих из мелких частиц, разделенных полимером.

Таблица 1. Влияние углеродных наполнителей на активность каталитических систем и стереорегулярность ПП

Наполнитель	Активность, кг ПП/ моль Ti/ч	D_{998}/D_{973}	Активность, кг ПП/ ммоль Zr/ч	D_{998}/D_{973}	Активность, кг ПП/ ммоль Zr/ч	D_{870}/D_{1155}
	TiCl ₄ /Et ₂ AlCl, 70 °С		МЦ-1/МАО, 60 °С		МЦ-2/МАО, 60 °С	
–	24	0.32	125–300	0.9	22	0.72
ГНП	60–72	0.80	70–110	0.89	–	–
ГНП*	–	–	30–44	0.87	12–25	0.70
НГ	106	0.85	70–115	0.88	11–20	0.72
Фуллерен	–	–	20–26	0.9	9–17	0.71
МУНТ	–	–	70–100	0.89	25–30	0.72
ОУНТ	–	–	13–20	0.91	–	–
ТРОГ	95–100	0.83	45–100	0.91	–	–
ТРОГ+МУНТ	–	–	40–60	0.87	–	–
ТРОГ+ОУНТ	–	–	13–25	0.91	–	–

Примечание. D_{998}/D_{973} и D_{870}/D_{1155} – параметры стереорегулярности изо- и синдиотактического ПП соответственно по данным ИК-спектроскопии [46].

* Обработанные ультразвуком в течение 20 мин.

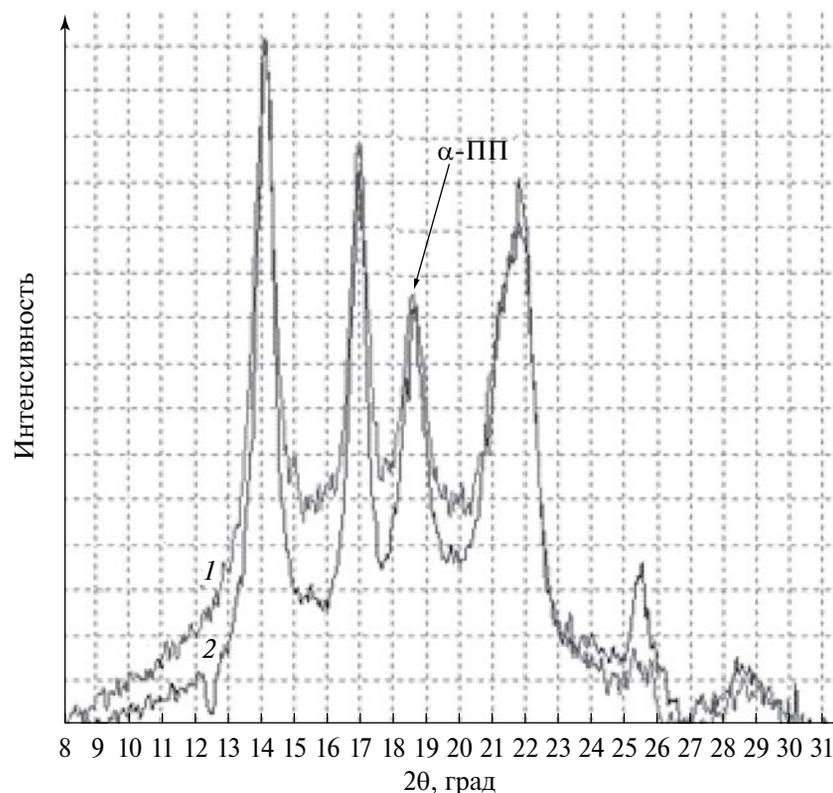


Рис. 2. Рентгенограммы композитов изотактический ПП/ТРОГ, полученных на титановой (1) и металоценовой (2) каталитических системах [29]. Содержание ТРОГ 0.2 (1) и 0.5 мас. % (2).

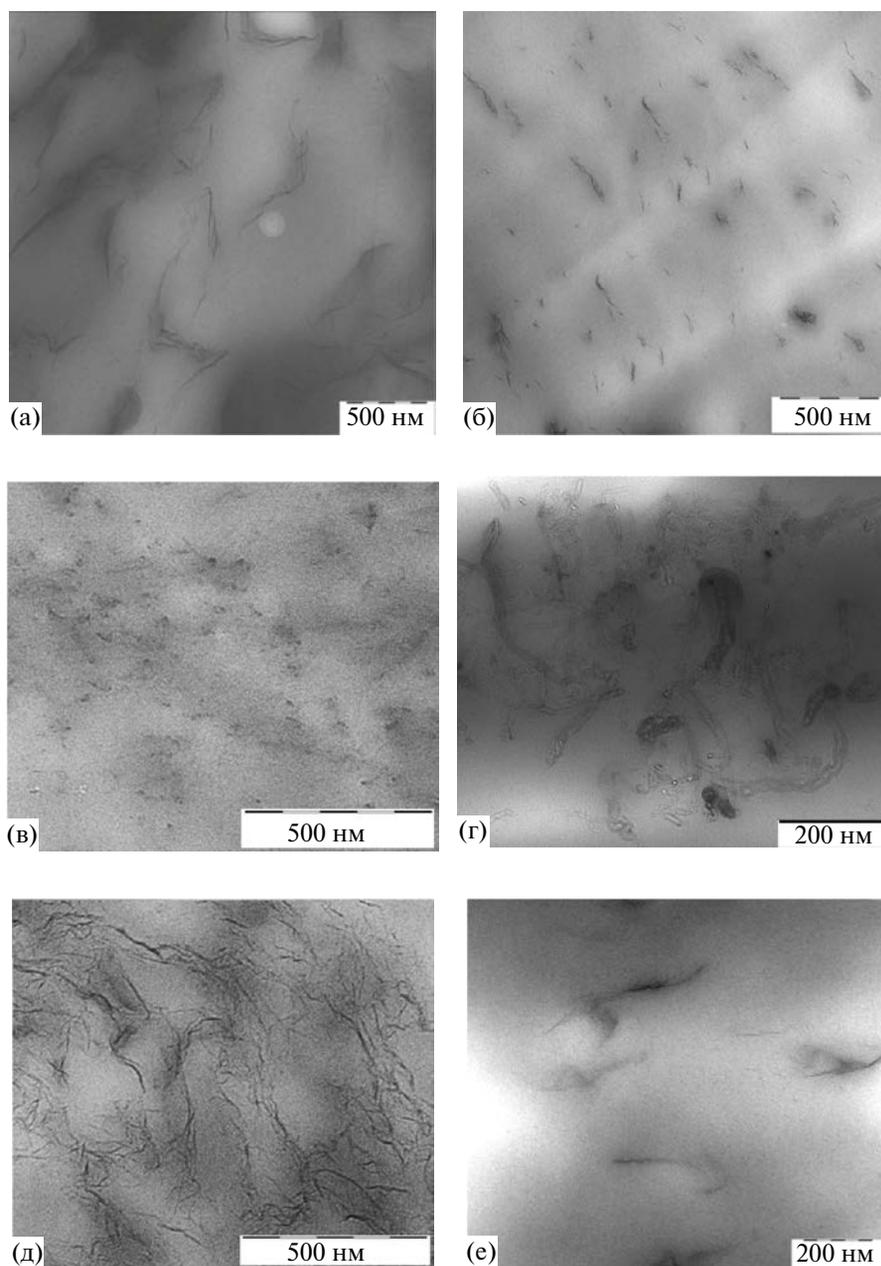


Рис. 3. Фотографии композитов, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии. Композиты, синтезированы на металлоценовой (а–д) и титановой (е) каталитических системах. Наполнитель ГНП (а), ГНП, обработанные ультразвуком в течение 20 мин (б), ОУНТ (в), МУНТ (г), ТРОГ (д, е). Содержание наполнителя 2.3 (а), 1.8 (б), 1.2 (в), 0.9 (г), 3.3 (д), 0.2 мас. % (е).

Фотографии пленок композитов на основе изотактического ПП и нанокремниевых наполнителей различного типа, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии представлены на рис. 3. Как следует из рис. 3а и 3б, благодаря ультразвуковой обработке достигается более эффективное расщепление графеновых нанопластин в композитах.

Исследование характера распределения наночастиц методом сканирующей электронной микроскопии также показало достаточно высокую

однородность распределения нанокремниевых в полимерной матрице (рис. 4).

Анализ микроструктуры композитов обнаружил присутствие во всех синтезированных материалах как индивидуальных наночастиц, так и их агломератов. Однако для всех нанокompозитов характерна высокая дисперсность наполнителя в полимерной матрице; на всех микрофотографиях видно преобладание индивидуальных наночастиц.

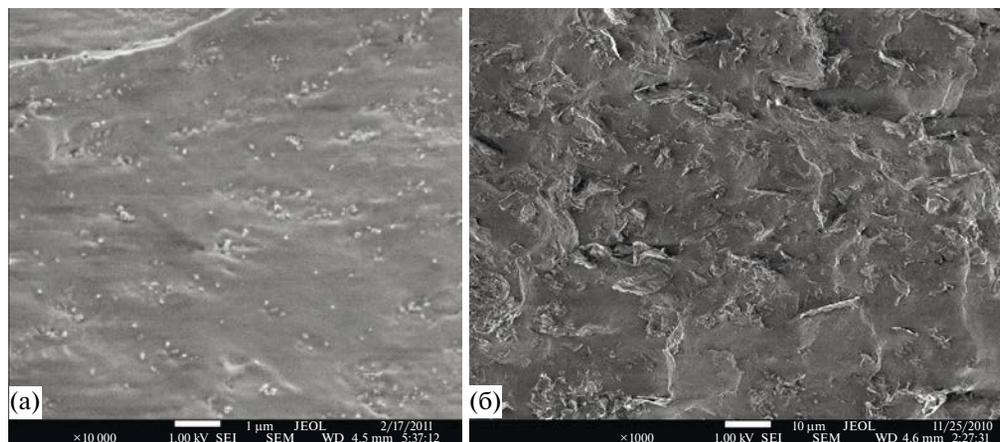


Рис. 4. Сканирующие электронные микрофотографии сколов пленок изотактический ПП/фуллерен (а) и изотактический ПП/ГНП (б) в жидком азоте. Композиты синтезированы на металлоценовой каталитической системе. Содержание наполнителя 0.8 (а) и 1.8 мас. % (б).

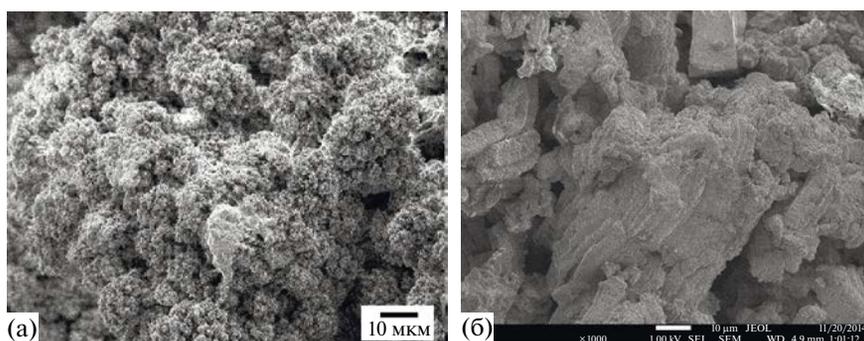


Рис. 5. Сканирующие электронные микрофотографии насащенных образцов нанокompозитов изотактический ПП/ОУНТ (а) и изотактический ПП/ТРОГ (б), синтезированных на металлоценовой (а) и титановой (б) каталитических системах. Содержание наполнителя 1.2 (а) и 2.5 мас. % (б).

Сканирующие электронные микрофотографии порошков композитов с нанокремнеземными наполнителями, синтезированных на металлоценовой системе и системе на основе $TiCl_4$, приведены на рис. 5.

Сканирующая электронная микроскопия композитов указывает на то, что характер роста ПП на поверхности нанокремнеземных частиц зависит от типа каталитической системы, что может влиять на свойства получаемых материалов. Сделан вывод, что высокоактивные гомогенные катализаторы обеспечивают рост полимера по нормали к поверхности. В то же время при использовании титановой системы полимер растет вдоль поверхности наполнителя, повторяя форму частиц. Такое же различие в характере роста полимера на поверхности наблюдалось и при получении композиций на основе графита с удельной поверхностью $5-8 \text{ м}^2/\text{г}$ [49]. Различия в характере роста полимера на каталитических системах разного типа может объясняться чрезвычайно высокой

активностью однородно распределенных активных центров металлоценовых каталитических систем.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ

Устойчивость композитов на основе изотактического и синдиотактического ПП, содержащих нанокремнеземные наполнители, к термической и термоокислительной деструкции изучена с помощью ТГА и кинетическим методом при $130 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении кислорода 300 мм рт. ст. [36–38, 50, 51]. ТГА проводили в инертной атмосфере аргона и в среде воздуха (табл. 2).

При введении нанокремнеземных частиц в полимерную матрицу наблюдается снижение скоростей процессов термической и термоокислительной деструкции полимера, следовательно, частицы наполнителя оказывают стабилизирующее действие. Данный эффект обуславливается

Таблица 2. Температура максимальной скорости потери массы $T_{\text{макс}}$ для изотактического и синдиотактического ПП и композитов на их основе на воздухе и в аргоне

Полимер	Наполнитель	Содержание наполнителя, мас. %	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	
			воздух	аргон
Изотактический ПП	—	0	337	469
	ГНП	0.6	366	—
	ГНП*	0.2	399	469
	ГНП*	1.8	397	478
	Фуллерен	2.8	406	—
	ОУНТ	1.2	377	479
	«	2.6	362	486
	«	8.0	284	490
	ТРОГ+ОУНТ	1.1	397	481
	ТРОГ+МУНТ	1.65	350	484
Синдиотактический ПП	МУНТ	3.5	383	478
	—	0	328	473
	ГНП*	0.5	370	483
	ГНП*	3.7	378	—
	Фуллерен	1.2	356	480
	«	4.5	415	485

* Обработанные ультразвуком в течение 20 мин.

как барьерными свойствами наночастиц углерода (образующиеся в композите сети наночастиц препятствуют переносу продуктов деструкции полимера в объеме материала), так и их химическим взаимодействием с макрорадикалами, возникающими в процессе разложения полимера [52].

ТГА как при проведении на воздухе, так и при измерениях в аргоне показал, что введение всех типов наполнителей и в изотактическом, и в синдиотактическом ПП приводит к заметному увеличению термостабильности материала по сравнению с исходными полимерами. Введение наночастиц в полимерную матрицу менее заметно влияет на температуру $T_{\text{макс}}$, отвечающую максимальной скорости потери массы в инертной атмосфере, чем на воздухе; $T_{\text{макс}}$ увеличивается на 10–20 °С. Увеличение термической и термоокислительной стабильности ПП при введении наночастиц углерода позволяет расширить температурный диапазон эксплуатации изделий из композиционных материалов на основе изотактического и синдиотактического ПП.

Кинетическим методом показано, что тип наполнителя и способ его подготовки влияют на кинетику поглощения кислорода (табл. 3). Как

видно из табл. 3, все углеродные нанонаполнители ингибируют термоокисление ПП, причем тип наполнителя влияет и на период индукции, и на максимальную скорость окисления. Определены наиболее эффективные углеродные наполнители для получения композитов с повышенной термоокислительной стабильностью. Наиболее устойчивы к окислению композиты с графеновыми нанопластинами, обработанными ультразвуком, с наноразмерным графитом и с бинарными наполнителями.

Интересные данные о механизме ингибирующего действия наночастиц углерода были получены при исследовании хемилюминесценции композитов изотактического ПП с графеновыми нанопластинами, фуллеренами и наноразмерным графитом [37, 50]. Установлено, что в присутствии ГНП (0.7 мас. %) скорость гибели кислородсодержащих пероксильных радикалов увеличивается на порядок, а в присутствии фуллерена (2.8 мас. %) и НГ (0.8 мас. %) – в 2 раза. Полученные результаты показали, что углеродные нанонаполнители ингибируют реакцию окисления полимеров по механизму взаимодействия с пероксильными макрорадикалами ПП. Химическая реакция возможна в дефектных местах на поверхности частиц.

Таблица 3. Период индукции и скорость окисления композитов на основе изотактического ПП (130 °С, давление O₂ 300 мм рт. ст.) [34–36, 48, 51]

Наполнитель	Содержание наполнителя, мас. %	Период индукции, мин	Скорость окисления $v \times 10^4$, моль/(кг с)
–	0	130	4.6
ГНП	5.0	100	2.8
ГНП*	0.5	420	3.7
ГНП*	1.8	530	1.8
НГ	3.6	485	1.6
Фуллерен	2.8	170	8.3
МУНТ	3.5	250	3.1
ОУНТ	2.6	245	4.8
ТРОГ + ОУНТ	3.4	330	1.9
ТРОГ+МУНТ	4.2	350	2.4

* Обработанные ультразвуком в течение 20 мин.

Вероятной причиной ингибирующего действия углеродных частиц может быть возможность адсорбции радикалов полимера на их поверхности, что снижает эффективность радикалов в продолжении цепи окисления, но не влияет на их гибель [54, 55]. Возможна также гибель радикалов по реакции с двойными связями или примесями на поверхности углеродного наполнителя. По этому механизму фуллерены замедляют окисление ПП, присоединяя пероксильные радикалы по двойным связям [56]. В работах [57, 58] говорится о том, что акцепторные свойства углеродных наполнителей облегчают их взаимодействие с пероксильными радикалами, образующимися при окислении ПП.

Исследовано влияния окисления композиций на основе изотактического ПП, наполненного ОУНТ, на структуру кристаллической фазы полимера в зависимости от температуры окисления [59]. Термоокисление проводили при температурах ниже (140 °С) и выше (170 °С) температуры плавления ПП. Было показано, что при 140 °С повышенная термоокислительная стабильность присуща композитам в широком интервале содержания наполнителей, тогда как при 170 °С эффект стабилизации термоокисления ПП наблюдается только при невысоких степенях наполнения (до 2.8 мас. %). Окисленный ПП в композициях имеет более высокие степени кристалличности и более однородную структуру, чем окисленный чистый ПП, в широком интервале степеней наполнения. На это указывает более узкий пик плавления и более высокое значение температуры плавления полипропилена. Появление более организованных структур полимерной

матрицы в присутствии наполнителя тормозит диффузию кислорода в полимер и препятствует его окислению.

Введение всех углеродных наноразмерных наполнителей оказывает зародышеобразующий эффект и способствует повышению температуры кристаллизации полимера на 8–15 °С. Увеличение температуры кристаллизации является благоприятным фактором при переработке материалов, так как приводит к снижению времени цикла их переработки. Зародышеобразующее действие наночастиц подтверждено данными атомно-силовой микроскопии, свидетельствующими об уменьшении размеров сферолитов изотактического ПП при введении углеродного нанонаполнителя. На рис. 6 представлены АСМ-изображения пленок изотактического ПП и изотактического ПП/ГНП с различным содержанием наполнителя. Видно, что увеличение содержания наполнителя в композите приводит к уменьшению размеров сферолитов изотактического ПП, т.е. введение наноразмерных частиц препятствует образованию крупных сферолитов изотактического ПП.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ ПРИ КВАЗИСТАТИЧЕСКОМ РАСТЯЖЕНИИ

Введение углеродных нанонаполнителей в полипропиленовую матрицу оказывает заметное влияние на механические свойства материала. Происходит увеличение модуля упругости, снижение предельных деформаций, а в некоторых случаях – снижение прочности при растяжении.

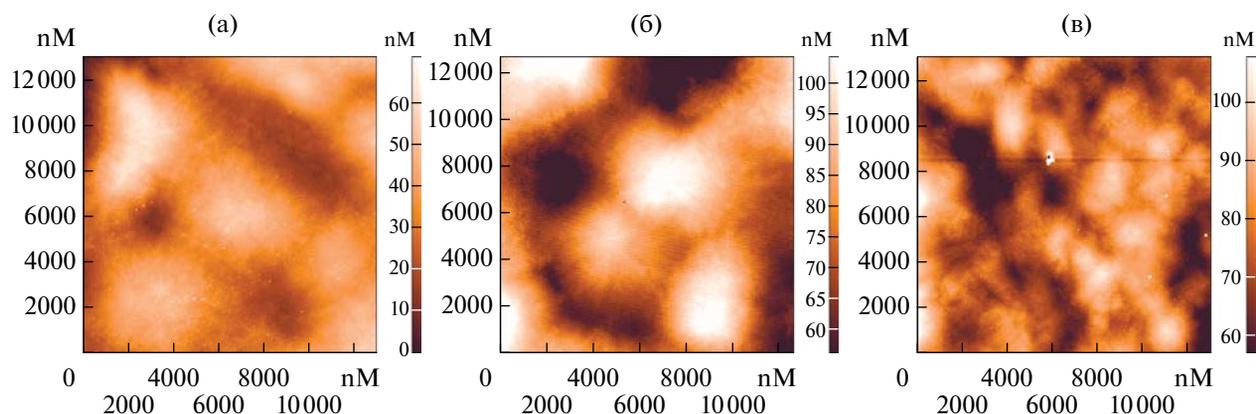


Рис. 6. АСМ-изображения пленок изотактического ПП (а) и композитов изотактический ПП/ГНП (б, в) с содержанием наполнителя 0.6 (б) и 5 мас. % (в).

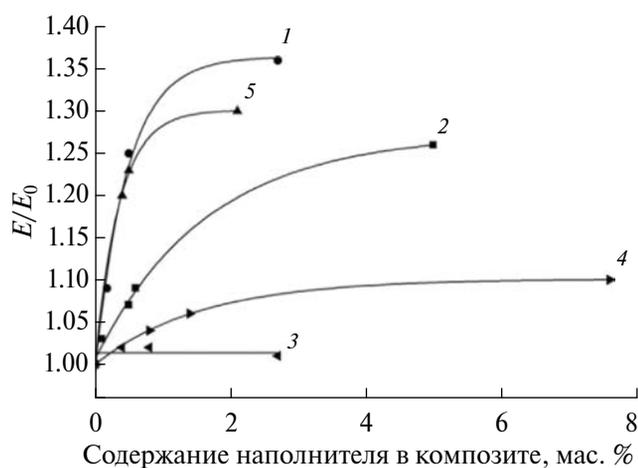


Рис. 7. Зависимость относительного модуля упругости композита E/E_0 от содержания наполнителя. Матрица – изотактический ПП. Наполнитель – ГНП, обработанные ультразвуком (1), ГНП (2), фуллерен (3), НГ (4), МУНТ (5).

Влияние введения наночастиц в ПП на деформационно-прочностные свойства получаемых нанокомпозитов определяется степенью дисперсности и анизотропией частиц наполнителя, а также степенью межфазного взаимодействия матрицы и наполнителя.

Зависимости относительного модуля упругости E/E_0 от содержания углеродных наноапполнителей различного типа для композитов на основе изотактического ПП представлены на рис. 7.

Введение анизотропных наполнителей приводит к значительному росту модуля упругости. Особенно заметно этот эффект проявляется в композитах, где ГНП были предварительно обработаны ультразвуком. Для таких материалов достигается увеличение модуля упругости на ~35% при содержании ГНП 1.8 мас. %, близкие значения были

получены и для композитов с МУНТ. При использовании более изотропного наполнителя НГ изменение модуля упругости было значительно меньше (5–10%). Введение фуллерена практически не влияет на жесткость композиции.

Показано, что предел текучести для композитов с исходными ГНП уменьшается на 20% при введении 2.3 мас. % наполнителя и практически не зависит от содержания наполнителя в исследованном диапазоне концентраций в случае композитов с ГНП, обработанными ультразвуком, и фуллереном. Это свидетельствует о более сильном адгезионном взаимодействии между полимерной матрицей и наночастицами с большей дисперсностью и удельной поверхностью.

Наполнители играют роль дефектов в процессе пластического течения полимеров, поэтому их введение в полимерную матрицу приводит к значительному снижению предельной деформации полимера при растяжении. На рис. 8 представлены зависимости относительного удлинения при разрыве $\varepsilon/\varepsilon_0$ от содержания углеродных наноапполнителей различного типа.

Как видно, введение всех углеродных наноапполнителей приводит к снижению предельной деформации. Композиты с исходными ГНП теряют способность к пластической деформации уже при содержании наполнителя 0.1 мас. %, тогда как композиты с ГНП, предварительно обработанными ультразвуком, при степени наполнения 0.6 мас. % сохраняют пластичность (удлинение при разрыве ~250%). Композиты, содержащие НГ и фуллерен, сохраняют способность к деформации до более высоких степеней наполнения. Так, введение около 1 мас. % фуллерена или НГ практически не влияет на деформационные характеристики ПП, удлинение при разрыве составляет 350–450%.

Введение в матрицу синдиотактического ПП фуллерена или ГНП, обработанных ультразвуком, приводит к повышению жесткости и снижению деформационных характеристик композиционных материалов. При этом композиты на основе синдиотактического ПП сохраняют способность к пластической деформации до более высоких степеней наполнения, чем композиты на основе изотактического ПП с близким содержанием наполнителя.

Для повышения эластичности полимеров и композитов необходимо устранить причины, приводящие к разрушению материала (образование крейзов, шейки в матрице, нестабильное распространение шейки). Предварительная ориентация полимеров и композитов на их основе позволяет эффективно подавлять хрупкое поведение материалов, существенно ограничивающее области их применения [60, 61]. Одним из способов ориентации является прокатка полимерной пленки между двумя валками [62–69].

Было исследовано влияние прокатки на механические свойства композиций на основе изотактического ПП, наполненного графеновыми нанопластинами (ГНП и ТРОГ) [70]. Исходно пластичный изотактический ПП уже при содержании ТРОГ 0.2 мас. % становится квазихрупким, материал разрушается в процессе формирования шейки, его деформация при разрыве значительно снижается, а при содержании ТРОГ 3.3 мас. % композит разрушается, не достигая предела текучести. В случае ГНП композит ведет себя аналогично, но охрупчивание происходит при несколько более высоких концентрациях наполнителя.

На рис. 9 представлены деформационные кривые непрокатанного и прокатанного между двумя валками композита изотактический ПП/ГНП с содержанием ГНП, обработанных ультразвуком, 1.8 мас.%.

Как видно, предварительная прокатка композитов изотактического ПП с графеновыми нанопластинами приводит к резкому увеличению удлинения при разрыве и прочности композиционного материала. Композиты деформируются с образованием шейки. Разрывные удлинения возрастают до 400–500%. Уже при небольших степенях прокатки (1.25) шейка устойчиво распространялась вдоль рабочей части образца, а разрушение происходило на стадии деформационного упрочнения. При увеличении степени прокатки до 1.7 течение материала становится однородным.

Хрупкое разрушение непрокатанных нанокомпозитов, вероятно, вызвано образованием трещин или крейзов вблизи частиц наполнителя. При деформировании предварительно прокатанных композитов такие трещины не



Рис. 8. Зависимость относительного удлинения при разрыве $\varepsilon/\varepsilon_0$ от содержания наполнителя. Матрица — изотактический ПП. Наполнитель — ГНП, обработанный ультразвуком (1), ГНП (2), фуллерен (3), НГ (4), МУНТ (5).

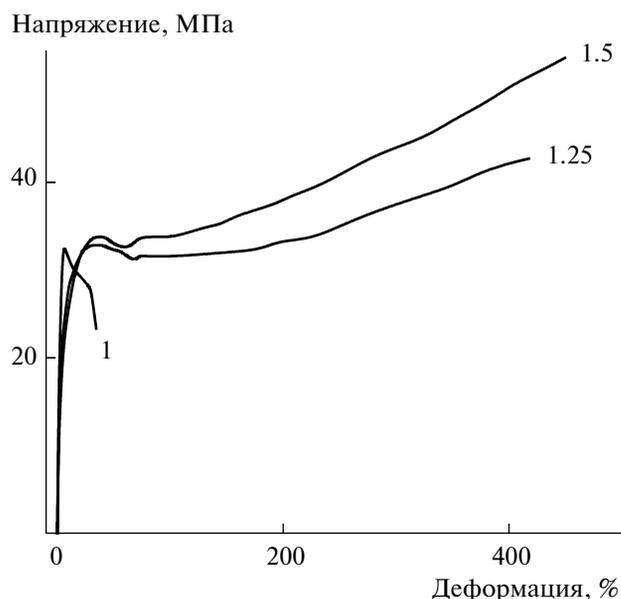


Рис. 9. Деформационные кривые непрокатанного и прокатанного композита изотактический ПП/ГНП с содержанием ГНП, обработанных ультразвуком, 1.8 мас. %. Цифры у кривых — степень прокатки. Степень прокатки, равная единице, соответствует непрокатанному композиту.

наблюдаются, т.е. прокатка подавляет их образование. Частицы наполнителя и их агрегаты вовлекаются в процесс деформирования вместе с полимерной матрицей. Таким образом, показано, что предварительная ориентация и в частности прокатка являются эффективным методом борьбы с хрупким разрушением композитов на основе изотактического ПП и наноразмерных углеродных наполнителей.

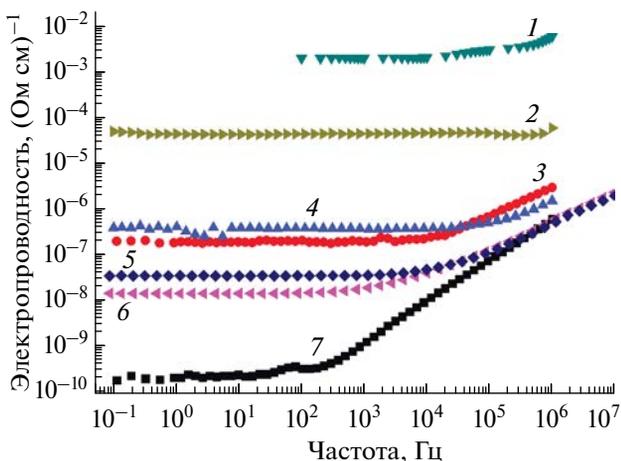


Рис. 10. Зависимость проводимости от частоты для композитов изотактический ПП с ОУНТ (1, 3), ТРОГ (2, 4) и МУНТ (5, 6). Содержание наполнителя 8 (1), 10 (2), 2.56 (3), 3.3 (4), 2.1 (5) и 3.5 мас. % (6).

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Углеродные нанонаполнители привлекают внимание как перспективные компоненты для создания электропроводящих композиционных материалов. Обладая высокими значениями электропроводности, такие наполнители позволяют увеличить объемную проводимость полимера на несколько порядков [71–73]. Значительное увеличение проводимости в полимерных нанокompозитах, содержащих наночастицы аллотропов углерода, связано с образованием цепочек из контактирующих между собой проводящих частиц. Количественным параметром, позволяющим сравнивать между собой различные нанокompозиты, может служить уровень проводимости при данной концентрации наполнителя; еще лучше использовать для этого величину порога протекания. Известно, что порог протекания зависит от типа полимерной матрицы, способа получения композита и свойств наполнителя [74–76].

Проводимость по переменному току σ_{ac} включает все эффекты диссипации энергии электромагнитного поля, в том числе омическую проводимость при движении носителей заряда по изолированным центрам или кластерам, а также диэлектрические потери [69, 77]. В твердых телах, содержащих фазы с различной проводимостью, электропроводность возрастает с увеличением частоты [78, 79]. При низких частотах носители вынуждены перемещаться на большие расстояния за полупериод электрического поля и их перенос осложняется тем, что проводящие кластеры изолированы друг от друга, тогда как при высоких частотах локальное перемещение носителей происходит в пределах проводящих кластеров [80, 81].

Для очень широкого круга композиционных материалов зависимость σ_{ac} от частоты ω имеет один и тот же вид. Общим для таких материалов является то, что они относятся к неупорядоченным твердым телам [82–84]. Эта зависимость при постоянной температуре имеет вид [85, 86]

$$\sigma_{ac}(\omega) = \sigma_{dc} + A(\omega)^s,$$

где σ_{dc} — предельное значение σ_{ac} при $\omega \rightarrow 0$, A и s — параметры, зависящие от концентрации наполнителя и температуры [87, 88]. Данное выражение и модель, из которой оно выведено, часто называют универсальным динамическим откликом из-за его применимости к большому числу систем [89].

На рис. 10 приведена зависимость проводимости σ_{ac} от частоты для нанокompозитов изотактического ПП с углеродными нанонаполнителями различного типа, полученных полимеризацией *in situ*.

Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что композиции с ОУНТ обладают наиболее низким порогом протекания (1–2 мас. %). Для композитов с ТРОГ пороговое значение примерно равно 3 мас. %, а для композитов с МУНТ — 2–3 мас. %. Показано, что при близких содержаниях наполнителей ТРОГ и ОУНТ в композитах (8–10%) композиции изотактического ПП с ОУНТ характеризуются более высокими значениями проводимости.

На рис. 11 и 12 представлены зависимости проводимости от частоты для композитов с бинарными наполнителями (графеновые частицы вместе с углеродными нанотрубками) изотактический ПП/ТРОГ+МУНТ и изотактический ПП/ТРОГ+ОУНТ при различных концентрациях наполнителя [53]. Как следует из рис. 11, проводимости композита изотактического ПП/ТРОГ с содержанием ТРОГ 10% (кривая 2) и композита изотактического ПП/ТРОГ+МУНТ с содержанием наполнителя 4.2% (кривая 1) практически одинаковы. Следовательно, близкий уровень электропроводности в случае бинарного наполнителя достигается при значительно меньшей концентрации наполнителя. Для композита изотактический ПП/ТРОГ+ОУНТ с концентрацией наполнителя 7.8% (рис. 12, кривая 1) проводимость выше, чем для композита изотактический ПП/ТРОГ с содержанием ТРОГ 10% (кривая 2). Полученные результаты свидетельствуют о том, что использование ТРОГ вместе с МУНТ или ОУНТ приводит к увеличению проводимости материала при гораздо меньшей концентрации наночастиц, чем в композитах с индивидуальными частицами ТРОГ. Наличие в бинарных наполнителях наночастиц с большим коэффициентом формы (МУНТ, ОУНТ) снижает порог протекания композита, так

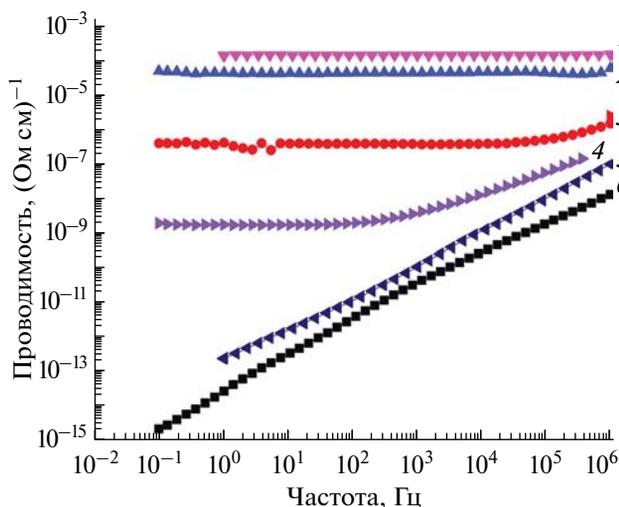


Рис. 11. Зависимость проводимости от частоты для композитов изотактического ПП/(ТРОГ+МУНТ) (1, 4, 5, 6) и изотактического ПП/ТРОГ (2, 3). Содержание наполнителя 4.2 (1), 10 (2), 3.3 (3), 1.65 (4), 1.06 (5) и 0.74 мас. % (6).

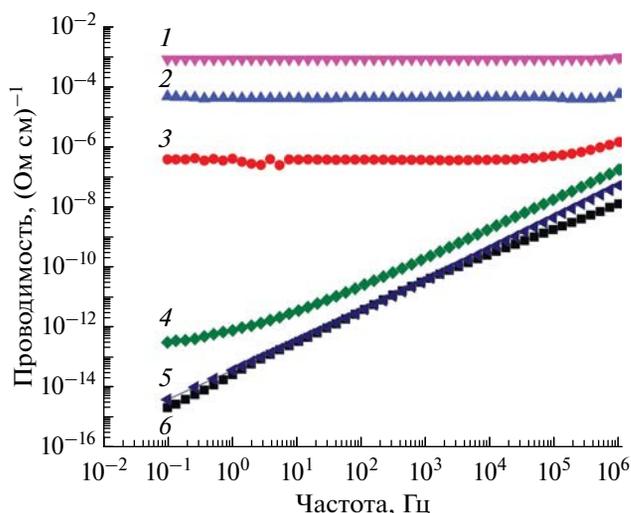


Рис. 12. Зависимость проводимости от частоты для композитов изотактического ПП/(ТРОГ+ОУНТ) (1, 4, 5) и изотактического ПП/ТРОГ (2, 3, 6). Содержание наполнителя 7.8 (1), 10 (2), 3.3 (3), 0.89 (4), 0.48 (5) и 0.2 мас. % (6).

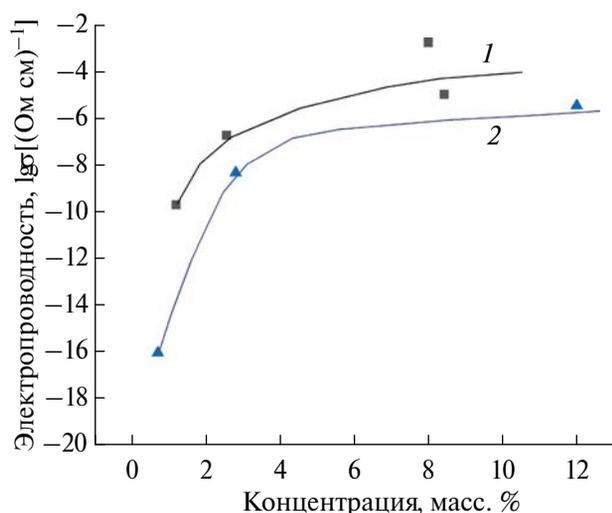


Рис. 13. Зависимость электропроводности от концентрации наполнителя для композитов изотактического ПП с ОУНТ-1 (1) и ОУНТ-2 (2).

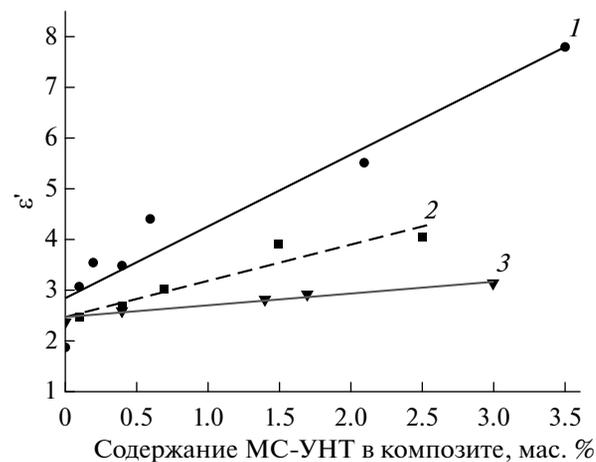


Рис. 14. Зависимость диэлектрической проницаемости композита изотактического ПП/МУНТ (1), синдиотактического ПП/МУНТ (2) и эластомерный ПП/МУНТ (3) от содержания наполнителя в матрице. Частота измерения 4.8 ГГц.

как длинные проводящие частицы образуют дополнительные пути протекания между частицами наполнителя с меньшим коэффициентом формы (ТРОГ).

Были получены композиты изотактического ПП с одностенными нанотрубками (ОУНТ-1) и с нанотрубками, содержащими окисленные группы (ОУНТ-2) [38]. На рис. 13 представлена зависимость электропроводности от концентрации наполнителя для исходных и окисленных нанотрубок. У композитов с ОУНТ-2 проводимость ниже, чем у композитов с ОУНТ-1, при

всех концентрациях наполнителя. Пониженная проводимость, по-видимому, не связана с различием в распределении частиц, так как пороги протекания не слишком отличаются и составляют 1–2 мас. %. Ее можно объяснить тем, что окисленные группы на поверхности служат ловушками носителей заряда; они уменьшают вероятность перескока между частицами и внутри перколяционных кластеров, что и приводит к снижению проводимости.

В работе [54] механическим смешением на двухшнековом смесителе получены композиты

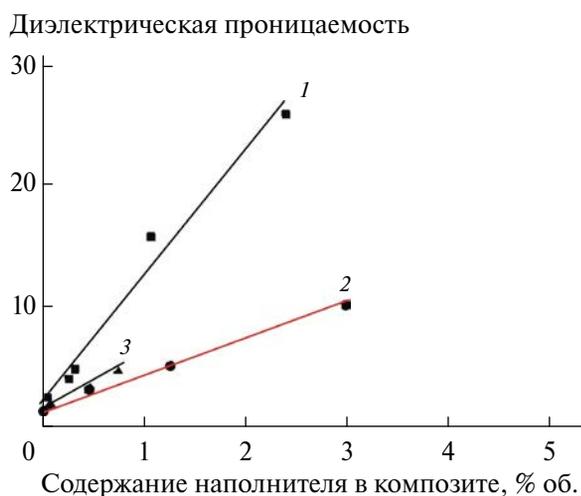


Рис. 15. Диэлектрическая проницаемость на частоте 4.8 ГГц в зависимости от содержания наполнителя для композитов изотактический ПП с ГНП (1), ГНП, обработанными ультразвуком в течение 60 (2) и 20 мин (3).

ПП с ОУНТ “Tuball™”, имеющие очень низкий порог перколяции (0.1 мас. %). Можно полагать, что использованный в нашей работе метод полимеризации *in situ*, обеспечивающий рост полимера на частицах, препятствуя прямому контакту частиц, способствует увеличению порога перколяции композиционных материалов, полученных полимеризацией *in situ*, может положительно сказаться на других характеристиках композитов, например на коэффициенте поглощения электромагнитных волн.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ В ДИАПАЗОНЕ СВЧ

В диапазоне СВЧ (3.2–35 ГГц) проявляются существенные различия в электрофизических свойствах материалов на основе стереоизомеров ПП, которые позволяют судить об особенностях структуры композитов (рис. 14) [90].

При введении МУНТ в матрицу изотактического ПП с увеличением степени наполнения происходит значительный рост диэлектрической проницаемости ϵ' (рис. 14, кривая 1) [34, 35, 44]. Такой характер зависимости ϵ' от концентрации МУНТ в полимерной матрице, по-видимому, обусловлен высокой дисперсностью частиц наполнителя в композитах на основе изотактического ПП. В то же время для композитов эластомерный ПП/МУНТ наблюдается слабый рост ϵ' с увеличением содержания наполнителя в матрице (рис. 14, кривая 3), что можно объяснить сильной агломерацией нанотрубок,

связанной с особенностями структуры полимерной матрицы. Эластомерный ПП растворим в жидком пропилене при температуре полимеризации, в результате чего на частицах наполнителя не формируется полимерная оболочка, препятствующая их агломерации. Соответствующая зависимость для композитов синдиотактический ПП/МУНТ занимает промежуточное положение между таковыми для изотактического ПП/МУНТ и эластомерного ПП/МУНТ (рис. 14, кривая 2).

Был проведен анализ зависимости ϵ' от состава композита с помощью математической модели, разработанной в Институте синтетических полимерных материалов Российской академии наук [90]. Угол наклона зависимости ϵ' от концентрации наполнителя в полимерной матрице определяется коэффициентом деполаризации частиц наполнителя, который в свою очередь зависит от эксцентриситета частиц (отношения длины l к диаметру d для цилиндрических частиц или отношения длины осей для вытянутых эллипсоидов). Расчеты показали, что аспектное отношение частиц наполнителя (или их агломератов) уменьшается в ряду материалов изотактический ПП/МУНТ–синдиотактический ПП/МУНТ–эластомерный ПП/МУНТ приблизительно как 25 : 10 : 2. Можно предположить, что агрегация нанотрубок в системе эластомерный ПП/МУНТ ведет к образованию сфероидных агломератов МУНТ, диаметр которых на порядок больше, чем у вытянутых кластеров МУНТ в композитах на основе изотактического ПП. По размеру и форме кластеры МУНТ в композитах на основе синдиотактического ПП занимают промежуточное положение между аналогичными углеродными структурами в системах изотактический ПП/МУНТ и эластомерный ПП/МУНТ. Таким образом, анализ в СВЧ-диапазоне электрофизических характеристик композитов, содержащих МУНТ, позволяет изучать явления агрегации нанотрубок в полимерных матрицах и дает информацию об относительных размерах агрегатов углеродного нанонаполнителя.

Аналогичные расчеты для нанокомпозитов ПП с графеновыми нанопластинами показали, что аспектное отношение $l : d$ для частиц ГНП в композите значительно больше, чем для МУНТ, и равно 112 (для исходных частиц $l : d = 40$). На рис. 15 представлены концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости для композитов с графеновыми нанопластинами с различным временем ультразвуковой обработки. При обработке ультразвуком аспектное отношение частиц ГНП в композите уменьшается до 48 при обработке в течение 20 мин и далее до 39 при обработке в течение 60 мин. Вероятно, отличия свойств композитов на основе исходных ГНП и ГНП,

подвергнутых ультразвуковому воздействию, обусловлены, в частности, изменением данного параметра частиц наполнителя [32, 87, 88].

Анализ полученных результатов позволил сделать вывод о том, что графеновые нанопластины в композите находятся в виде вытянутых анизотропных частиц. Такими частицами могут быть и агрегаты частиц, поскольку расчетная модель позволяет определить отношение максимального и минимального размера частицы, а не ее абсолютные размеры. На наличие не только индивидуальных частиц углеродных нанопополнителей в композициях с полипропиленом, полученных полимеризацией *in situ*, но и их агрегатов указывают данные работ по изучению композиций ПП с нанотрубами методом малоуглового рассеяния нейтронов [91, 92].

ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Композиты на основе ПП и углеродных нанотрубок и графеновых нанопластин являются весьма перспективными материалами для защиты от электромагнитного излучения. В последние годы появилось много работ, посвященных этой проблеме [93–95].

Углеродные нанотрубки и графеновые нанопластины как нанопополнители, обладающие высокой электрической проводимостью, придают полимерным композитам способность поглощать высокочастотное электромагнитное излучение. Важным фактором является то, что порог перколяции относительно высок, причем высокая локальная электропроводность сочетается с отсутствием заметной сквозной проводимости. Данное обстоятельство значительно увеличивает диэлектрические потери. При этом диэлектрическая проницаемость остается намного меньше, чем при наличии сквозной проводимости, что снижает отражение электромагнитной волны от границы раздела воздух–пластина нанокомпозита.

В работах [96, 97] было показано, что для эффективного экранирования электромагнитного излучения композиционными материалами на основе изотактического ПП и нанотрубок необходимы большие концентрации нанотрубок, тогда как максимальное поглощение требует концентраций, близких к порогу протекания. Этим и объясняется высокая эффективность нанокомпозитов, полученных методом полимеризации *in situ*, когда наполнитель покрывается слоем полимера, что приводит к увеличению порога протекания, соответствующего максимуму поглощения, а большая концентрация наполнителя обеспечивает рост поглощения.

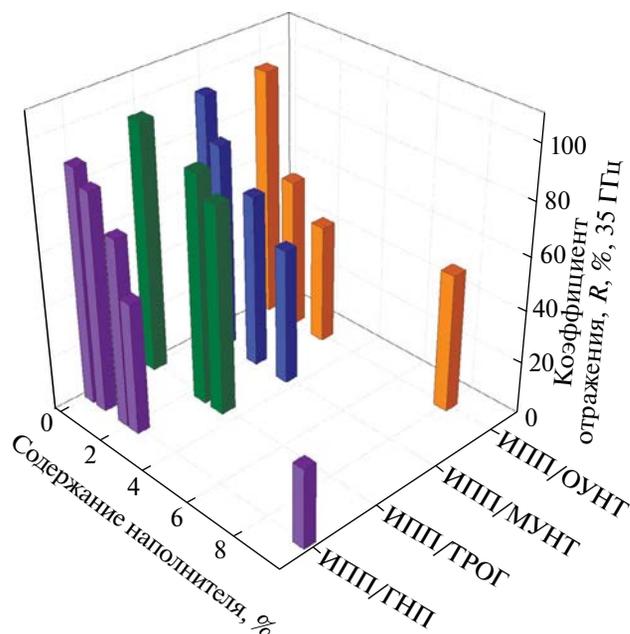


Рис. 16. Коэффициент отражения для композиций изотактического ПП (ИПП) с ГНП, ТРОГ, МУНТ и ОУНТ в зависимости от концентрации наполнителя.

Для изотактического ПП и композитов изотактического ПП с графеновыми нанопластинами, углеродными нанотрубками и их смесями, полученными полимеризацией *in situ*, были определены коэффициенты отражения электромагнитных волн СВЧ-диапазона при разных частотах для образцов, расположенных на металлической подложке (табл. 4). Учитывая, что толщина пленок композитов составляла 200–300 мкм, электродинамические характеристики полученных композитов достаточно высоки.

Как отмечалось выше, при обработке углеродных наночастиц в ультразвуковом поле изменяется эффективный коэффициент формы (аспектное отношение) частиц наполнителя, который определяет частоту и ширину максимума диэлектрических потерь. Это также позволяет управлять параметрами полосы поглощения экрана электромагнитного излучения.

На рис. 16 представлены значения коэффициента отражения в зависимости от типа и концентрации нанопополнителя при частоте 35 ГГц. Общая тенденция такова, что коэффициент отражения уменьшается (поглощение в образце увеличивается) с ростом концентрации нанопополнителей.

Использование бинарных наполнителей на основе ТРОГ и углеродных нанотрубок приводит к уменьшению коэффициента отражения, который даже при малых добавках нанотрубок

Таблица 4. Коэффициент отражения для пленок изотактического ПП и композитов на его основе при разной частоте (толщина пленок 100–200 мкм) [29, 36, 42, 51, 88]

Наполнитель	Содержание наполнителя, мас. %	Коэффициент отражения, %		
		26 ГГц	30 ГГц	35 ГГц
–	0	–	–	95
ТРОГ	3.3	–	91	79
ГНП	0.7	87	81	83
ГНП*	1.8	85	81	71
	9.5	19	18	30
МУНТ	7	14	50	38
ТРОГ+МУНТ	4.2	–	74	52
ОУНТ	1.2	–	69	57
	2.56	–	48	46
ТРОГ+ОУНТ	1.1	81	72	62
	3.4	78	69	31

* Обработанные ультразвуком в течение 20 мин.

приближается к значениям, соответствующим одним нанотрубкам [98].

Диэлектрические поглотители обычно имеют большую толщину. В нашем случае коэффициенты отражения были определены для тонких пленок, и найденные для них характеристики оказались с поправкой на толщину сравнимыми с таковыми для обычно используемых материалов.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что нанокompозиты на основе ПП с нанотрубками и графеновыми нанопластинами, полученные методом полимеризации *in situ*, перспективны для создания экранов и поглотителей электромагнитного излучения.

Таким образом, анализ результатов изучения композиций полипропилена с нанокompозитными наполнителями различного типа, синтезированных полимеризацией *in situ*, показал перспективность использования таких наполнителей для модификации свойств полимеров и разработки новых полимерных материалов на их основе.

Наличие углеродных нанонаполнителей создает возможность применения полимерных материалов в различных электронных и электротехнических приложениях. Композиционные материалы на основе полимеров и углеродных наполнителей могут эффективно использоваться в антистатических и экранирующих целях.

Особый интерес представляют материалы с нанонаполнителями, характеризующимися высоким аспектным отношением, которые могут сдвигать

порог протекания к меньшим концентрациям наполнителя. Проведенное исследование позволяет прогнозировать свойства широкого класса полимерных нанокompозитов, содержащих нанокompозитные наполнители. Разработанные подходы позволяют направленно решать задачу получения наноматериалов на основе углеродных полиморфов и полиолефинов, наиболее полно реализовать электрофизические свойства нанокompозитов в полимерных нанокompозитах и создать ряд новых материалов важных с практической точки зрения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Graphene-Based Polymer Nanocomposites in Electronics / Ed. by K.K. Sadasivuni, D. Ponnamma, J. Kim, S. Thomas Springer Int. Publ. Switzerland, 2015.
2. Kurahatti R.V., Surendranathan A.O., Kori S.A., Singh N., Kumar A.V.R., Srivastava S. // Def. Sci. J. 2010. V. 60. P. 551.
3. Das C.K., Sudhakar C.V. // J. Mater. Sci. Eng. 2012. V. 2. P. 368.
4. Lee J.H., Marroquin J., Rhee K.Y., Park S.J., Hui D. // Composites B. 2013. V. 45. P. 682.
5. Zhang L., Shi C., Rhee K.Y., Zhao N. // Composites A. 2012. V. 43. P. 2241.
6. Hule R.A., Pochan D.J. // MRS Bull. 2007. V. 32. P. 354.
7. Physical Properties and Applications of Polymer Nanocomposites / Ed. by S.C. Tjong, Y.W. Mai. Cambridge: Woodhead, 2010.

8. Chemistry of Nanocarbons / Ed. by Takeshi Akasaka, Fred Wudl, Shigeru Nagas. UK: Wiley, 2010.
9. Advanced Materials Science and Engineering of Carbon / Ed. by Michio Inagaki, Feiyu Kang, Masahiro Toyoda, Hidetaka Konno. ButterOxford UK: worth-Heinemann, 2014.
10. Carbon-based Solids and Materials / Ed. by Pierre Delhaes. London: ISTE Ltd 2011.
11. *Anke Krueger*. Carbon Materials and Nanotechnology. Weinheim: Wiley-VCH Verlag., 2010.
12. Carbon Nanomaterials / Ed. by Yury Gogotsi. Boca Raton: CRC Press, 2006.
13. *Sandeep N. Tripathi, Srinivasa Rao G. S., Mathurb Ajit B., Jasra Rakshvir* // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 23615.
14. *Костандов Л.А., Ениколопов Н.С., Дьячковский Ф.С., Новокишонава Л.А., Гаврилов Ю.А., Кудинова О.И., Маклакова Т.А., Акоюн Л.А., Брикенштейн Х.-М.А.*, А.с. 763379 СССР // Б.И. 1980. № 34. С. 129.
15. *Дьячковский Ф.С., Новокишонава Л.А.* // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 200.
16. *Alexandre Michael, Martin Eric, Dubois Philippe, Marti Miguel Garcia, Jerome Robert* // Chem. Mater. 2001. V. 13. P. 236.
17. *Kaminsky W.* // Front. Chem. Sci. Eng. 2018. V. 12. № 3. P. 555.
18. *Qian D., Dickey E.C., Andrews R., Rantell T.* // Appl. Phys. Lett. 2000. V.76. P. 2868.
19. *Biercuk M.J., Llaguno M.C., Radosavljevic M., Hyun J.K., Johnson A.T.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80. P. 2767.
20. *Ениколопов Н.С., Галашина Н.М., Шевченко В.Г., Недорезова П.М., Филиппов П.Г., Цветкова В.И., Пономаренко А.Т., Бендерский В.А., Дьячковский Ф.С., Гринев В.Г., Григоров Л.Н.* А.с. 1240761 СССР. // Б.И. 1986. № 24.
21. *Arbuzov A.A., Muradyan V.E., Tarasov B.P.* // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. P. 1962.
22. *Arbuzov A.A., V Muradyan.E., Tarasov B.P., Sokolov E.A., Babenko S.D.* // Russ. J. Phys. Chem. 2016. V. 90. P. 907.
23. *Куц С.Д., Мурадян В.Е., Моравский А.П., Фурсиков П.В.* // Нефтехимия. 1997. Т. 37. С. 112.
24. *Недорезова П.М., Цветкова В.И., Колбанев И.В., Дьячковский Ф.С.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2657.
25. *Jing Li, Jie Tang, Jinshi Yuan, Kun Zhang, Xiaoliang Yu, Yige Sun, Han Zhang, Lu-Chang Qin* // Chem. Phys.Lett. 2018. V. 693. P. 60.
26. *Perets Yu., Aleksandrovych L., Melnychenko M., Lazarenko O., Vovchenko L., Matzui L.* // Nanoscale Res. Lett. 2017. V. 12. P. 406.
27. *Галашина Н.М., Недорезова П.М., Цветкова В.И., Дьячковский Ф.С., Ениколопов Н.С.* // Докл. АН СССР Т. 1984. Т. 278. № 3. С. 620.
28. *Недорезова П.М., Колбанев И.В., Цветкова В.И., Галашина Н.М., Монахова Т.В., Дьячковский Ф.С., Ениколопов Н.С.* А.с. 1416493 СССР. // Б.И. 1988. № 30.
29. *Nedorezova P.M., Galashina N.M., Tsvetkova V.I., Sukhova T.A., Saratovskikh S.L., Babkina O.N., Dyachkovskii F.S.* // Eur. Polym. J. 1996. V. 32. № 9. P. 1161.
30. *Недорезова П.М., Сухова Т.А., Цветкова В.И., Колбанев И.В., Белов Г.П., Дьячковский Ф.С., Ениколопов Н.С.* А.с. 11595852 СССР. //Б.И. 1990. № 36. С. 8.
31. *Polschikov S., Nedorezova P., Palaznik O., Klyamkina A., Shashkin D., Gorenberg A., Krasheninnikov V., Shevchenko V., Arbuzov A.* // Polym. Eng. Sci. 2018. V. 58. P. 1461.
32. *Polshikov S.V., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Kovalchuk A.A., Aladyshev A.M., Shchegolikhin A.N., Shevchenko V.G., Muradyan V.E.* // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 127. № 2. С. 904.
33. *Недорезова П.М., Шевченко В.Г., Клямкина А.Н., Монахова Т.В., Цветкова В.И., Леменовский Д.А.* Пат. 2200170 Россия. 2003.
34. *Koval'chuk A.A., Shchegolikhin A.N., Shevchenko V.G., Shchegolikhin A.N., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Aladyshev A.M.* // Macromolecules. 2008. V. 41. P. 3149.
35. *Koval'chuk A.A., Shevchenko V.G., Shchegolikhin A.N., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Aladyshev A.M.* // Macromolecules. 2008. V. 41. № 20. P. 7536.
36. *Pol'shchikov S. V., Nedorezova P. M., Klyamkina A. N., Krashenninikov V. G., Aladyshev A. M., Shchegolikhin A. N., Shevchenko V. G., Sinevich E. A., Monakhova T. V., Muradyan V. E.* // Nanotechnol. Russia. 2013. V. 8. № 1–2. P. 69.
37. *Polschikov S.V., Nedorezova P.M., Monakhova T.V., Klyamkina A.N., Shchegolikhin A.N., Krasheninnikov V.G., Muradyan V.E., Popov A.A., Margolin A.L.* // Polymer Science B. 2013. V. 55. № 5–6. P. 286.
38. *Palaznik O.M., Nedorezova P.M., Shevchenko V.G., Krasheninnikov V.G., Monakhova T.V., Arbuzov A.A.* // Polymer Science B. 2021. Т. 63. № 2. С. 161.
39. *Spaleck W., Kuber F., Winter A., Rohrmann J., Bochtman B., Antberg M., Dolle V., Paulus E.F.* // Organometallics. 1994. V. 13. P. 954.
40. *Nedorezova P.M., Tsvetkova V.I., Aladyshev A.M., Savinov D.V., Klyamkina A.N., Optov V.A., Lemenovskii D.A.* // Polymer Science A. 2001. V. 43. № 4. P. 356.
41. *Milani M.A., Quijada R., Basso N.R.S., A.P. Graebin, Galland G.B.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2012. V. 50. P. 3598.

42. *Milani M.A., González D., Quijada R., Basso N.R.S., Cerrada M.L., Azambuja D.S., Galland G.B.* // *Compos. Sci. Technol.* 2013. V. 84. P. 1.
43. *Larissa Stieven Montagna, Fabiana de Carvalho Fim, Griselda Barrera Galland, Nara Regina de Souza Baso* // *Macromol. Symp.* 2011. V. 299. P. 48.
44. *Kovalchuk A.A., Shevchenko V.G., Shchegolikhin A.N., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Aladyshev A.M.* // *J. Mater. Sci.* 2008. V. 43. № 22. P. 7132.
45. *Polshikov S.V., Nedorezova P.M., Komkova O.M., Klyamkina A.N., Shchegolikhin A.N., Krasheninnikov V.G., Aladyshev A.M., Shevchenko V.G., Muradyan V.E.* // *Nanotechnol. Russia.* 2014. V. 9. № 3–4. P. 175.
46. *Kaminsky W., Funck A.* // *Macromol. Symp.* 2007. V. 260. P. 1.
47. *Bonduel D., Bredeau S., Alexandre M., Monteverde F., Dubois P.* // *J. Mater. Chem.* 2007. V.17. P. 2359.
48. *Kissin Yu.V.* *Isospecific Polymerization of Olefins.* New York; Berlin; Heidelberg; Tokyo: Springer-Verlag, 1985.
49. *Nedorezova P.M., Shevchenko V.G., Shchegolikhin A.N., Tsvetkova V.I., Korolev Yu.M.* // *Polymer Science A.* 2004. V. 46. № 3. P. 242.
50. *Margolin A.L., Monakhova T.V., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Polshikov S.V.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2018. V. 156. P. 59.
51. *Шляпников Ю.А., Курюшкин С.Г., Марьин А.П.* Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1988.
52. *Marosfoi B.B., Szabo A., Marosi G., Tabuani D., Camino G., Pagliari S.* // *J. Thermal Analysis Calorimetry.* 2006. V. 86. N 3. P. 669.
53. *Palaznik O.M., Nedorezova P.M., Pol'shchikov S.V., Klyamkina A.N., Shevchenko V.G., Krasheninnikov V.G., Monakhova T.V., Arbuzov A.A.* // *Polymer Science B.* 2019. V. 61. № 2. P. 200.
54. *Krause B., Potschke P., Ilin E., Predtechenskiy M.* // *Polymer.* 2016. V. 98. P. 45.
55. *Monakhova T.V., Nedorezova P.M., Pol'shchikov S.V., Popov A.A., Margolin A.L.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 2014. V. 8. № 6. P. 874.
56. *Галимов И., Газеева Д.Р., Булгаков Р.Г.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2011. № 10. С. 2070.
57. *Watts P., Fearon P., Hsu W., Billingham N., Kroto H., Walton D.* // *J. Mater. Chem.* 2003. V. 13. P. 491.
58. *Зейналов Е.Б., Агагусейнова М.М., Салманова Н.И.* // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. № 11. С. 5.
59. *Palaznik O.M., Nedorezova P.M., Krasheninnikov V.G.* // *Polymer Science A.* 2023. V. 65. № 4. P. 396.
60. *Tyun'kin I.V., Bazhenov S.L., Keчек'yan A.S., Efimov A.V., Timan S.A.* // *Polymer Science A.* 2011. Т. 53. № 8. С. 715.
61. *Bazhenov S.L., Efimov A.V., Bobrov A.V., Keчек'yan A.S. Grokhovskaya T.E.* // *Polymer Science A.* 2015. Т. 57. № 3. С. 285.
62. *Gezovich D. M., Geil P.H.* // *J Mater Sci.* 1971. V. 6. P. 509.
63. *Марихин В.А., Мясникова Л.П., Новак И.И., Сучков В.А., Тухватулина М.Ш.* // *Высокомолек. соед. А.* 1972. Т. 14. № 11. С. 2457.
64. *Nakayama K., Qi K., Hu X.* // *Polym. Compos.* 2001. V. 9. P. 151.
65. *Jia J., Raabe D., Mao W.M.* // *J. Polym. Sci.* 2006. V. 24. P. 403.
66. *Kosugi K., Yokoyama T., Yamada T.* // *J. Jpn Soc. Exp. Mech.* 2008. V. 8. P. 71.
67. *Qiu J., Kawagoe M., Mizuno W., Morita M.* // *Trans. Jpn Soc. Mech. Eng. A.* 2000. V. 66. P. 867.
68. *Volynskii A.L., Yarysheva L.M., Bakeev N.F.* // *Polymer Science A.* 2011. V. 53. № 10. P. 871.
69. *Qiu J, Murata T, Takahashi K, Wu X.* // *Adv. Mater. Res.* 2012. V. 391–392. P. 585.
70. *Efimov A.V., Nedorezova P.M., Bazhenov S.L., Palaznik O.M., Grokhovskaya T.E., Pol'shchikov S.V.* // *Polymer Science A.* 2020. V. 62. № 3. P. 260.
71. *Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H., Kohlhaas K.M., Zimney E.J., Stach E.A., Piner R.D., Nguyen S.T., Ruoff R.S.* // *Nature.* 2006. V. 442. P.282.
72. *Wei T., Luo G., Fan Z., Zheng C., Yan J., Yao C., Li W., Zhang C.* // *Carbon.* 2009. V. 47. P. 2296.
73. *Wang W.-P., Pan C.-Y.* // *Polym. Eng. Sci.* 2004. V. 44. P. 2335.
74. *Randviir Edward P., Brownson Dale A.C., Banks Craig E.* // *Materials Today.* 2014. V. 17. N. 9. P. 426.
75. *Syurik Y.V., Ghislandi M.G., Tkalya E.E., Paterson G., McGrouther D., Ageev O.A., Loos J.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2012. V. 213. P. 1251.
76. *Socher R., Krause B., Müller M.T., Boldt R., Pötschke P.* // *Polymer.* 2012. V. 53. P. 495.
77. *von Hippel A. R.* *Dielectrics and Waves.* Boston: Artech, 1995.
78. *Long A.R.* // *Pollak M., Shklovskii B.* *Hopping Transport in Solids.* Amsterdam: Elsevier, 1991. P. 207.
79. *Dyre J.C., Shroder T.B.* // *Rev. Mod. Phys.* 2000. V. 72. № 3. P. 873.
80. *Grannan D. M., Garland J. C. Tanner D. B.* // *Phys. Rev. Lett.* 1981. V. 46. N. 5. P. 375.

81. *Linares A., Canalda J.C., Cagiao M.E., Garcia-Gutierrez M.C., Nogales A., Martin-Gullon I., Vera J., Ezquerro T.A.* // *Macromolecules*. 2008. V. 41. P. 7090.
82. *Dyre J.C.* // *J. Appl Phys*, 1998. V. 64. № 5. P. 2456.
83. *Dyre J.C., Shröder T.B.* // *Rev Mod Phys*. 2000. V. 72. N. 3. P. 873.
84. *Jonscher A.K.* *Universal Relaxation Law*. London: Chelsea Dielectrics Press, 1992.
85. *Thostenson E., Li C., Chou T.* // *Compos. Sci. Technol*. 2005. V. 65. № 3–4. P. 491.
86. *Tsangaris G.M., Psarras G.C., Manolakaki E.* // *Adv. Comp. Lett*. 1999. V. 8. № 1. P. 25.
87. *Shevchenko V.G., Polschikov S.V., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Shchegolikhin A.N., Aladyshev A.M., Muradyan V.E.* // *Polymer*. 2012. V. 53. № 23. P. 5330.
88. *Shevchenko V.G., Chvalun S.N., Polschikov S.V., Nedorezova P.M., Klyamkina A.N., Aladyshev A.M.* // *Polym. Compos*. 2015. V. 36. № 6. P. 1006.
89. *Bychanok D., Kuzhir P., Maksimenko S., Bellucci S., Brosseau C.* // *J. Appl. Phys*. 2013. V. 113. P. 124103.
90. *Ponomarenko A.T., Shevchenko V.G., Figovsky O.* // *Scientific Israel – Technological Advantages*. 2005. V. 7. P. 37.
91. *Ельникова Л. В., Озерин А. Н., Шевченко В. Г., Недорезова П. М., Палазник О. М., Пономаренко А. Т., Ской В. В., Куклин А. И.* // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2021. № 9 С. 3.
92. *Elnikova L.V., Ozerin A.N., Shevchenko V.G., Nedorezova P.M., Ponomarenko A.T., Skoi V.V., Kuklin A.I.* // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2021. V. 29. № 10. P. 783.
93. *Tudose Ioan Valentin, Mouratis Kyriakos, Ionescu Octavian Narcis, Romanitan Cosmin, Pachiou Cristina, Tutunaru-Brincoveanu Oana, Sucheana Mirela Petruta, and Koudoumas Emmanouel* // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. P. 2411.
94. *Kaushal, A., Singh, V.* // *Polym. Compos*. 2022. V. 43. P. 3708.
95. *Sankaran S., Deshmukh K., Ahamed M.B., Pasha S.K.* // *Composites A*. 2018. V. 114. P. 49.
96. *Mohammed H. Al-Saleh, Uttandaraman Sundararaj* // *Carbon*. 2009. V. 47. P. 1738.
97. *Qun Li, Qingzhong Xue, Lanzhong Hao, Xili Gao, Qingbin Zheng* // *Composites Science and Technology*. 2008. V. 68. P. 2290.
98. *Palaznik O.M., Nedorezova P.M., Shevchenko V.G., Krashennnikov V.G., Klyamkina A.N., Monakhova T.V., Gulin A.A., Arbutov A.A.* // *Polymer Science B*. 2023. V. 65. № 6. P. 935.

КОМПОЗИЦИИ ПОЛИЛАКТИДА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОПОЛНИТЕЛЯМИ: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

© 2024 г. С. З. Роговина^{1, *}, О. П. Кузнецова¹, М. М. Гасымов¹, С. М. Ломакин^{1, 2}, В. Г. Шевченко^{1, 3}, А. А. Берлин¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119334 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

³Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70, Россия

* e-mail: s.rogovina@mail.ru

Поступила в редакцию 21.02.2024 г.

После доработки 16.04.2024 г.

Принята к публикации 13.05.2024 г.

Рассмотрено современное состояние исследований композиций, содержащих в качестве нанонаполнителей производные графена. Обобщены результаты работ, проведенных в Федеральном исследовательском центре химической физики Российской академии наук по получению наполненных композиций на основе полилактида и углеродных нанонаполнителей – восстановленного оксида графена и нанопластин графита с использованием двух независимых методов – экологически чистого твердофазного смешения компонентов под действием сдвиговых деформаций и жидкофазного синтеза. Проведено сравнительное изучение механических, термических и электрических свойств композиций в зависимости от метода получения и природы используемых нанонаполнителей и установлено их влияние на структуру и комплекс свойств образующихся композиционных материалов.

DOI: 10.31857/S2308113924020057, EDN: MZUYIS

ВВЕДЕНИЕ

Создание новых материалов с использованием графена и его производных, предназначенных для широкого использования в различных областях, как и совершенствование существующих методов их получения, является одним из активно развивающихся направлений современного материаловедения.

Графен, представляющий собой монослой графита в виде плоских листов толщиной в один атом sp^2 -гибридизованного углерода, упорядоченных в гексагональные структуры, обладает высокими значениями механической прочности и теплопроводности, уникальными электрическими свойствами, оптической прозрачностью и другими ценными характеристиками [1–3]. Промышленное производство графена [4, 5] в течение долгого времени было ограничено сложностью его получения в чистом виде. В настоящее время существует несколько способов получения графена, среди которых можно отметить микромеханическое

расщепление слоев графита, химическое осаждение из газовой фазы, термическое разложение карбидов металлов, химический метод с использованием коллоидных дисперсий графеносодержащих соединений и другие. При этом активно разрабатываются новые технологии производства как графена [6–14], так и его производных, а также ведутся многочисленные исследования в области создания композиционных материалов с их использованием [15, 16].

Из-за сравнительно высокой стоимости графен применяется пока еще лишь в относительно немногочисленных промышленных отраслях, в первую очередь там, где его вклад в себестоимость продукции экономически оправдан из-за высокой стоимости конечного продукта, например при производстве самолетов из композиционных материалов [17, 18]. Графеновые и графеноподобные материалы используются для повышения ударной прочности карбидокремниевой брони для вертолетов и военных шлемов. Наночастицы графена и его производные

добавляют в солнечные панели [19–21], аккумуляторы [22–25] и суперконденсаторы [26–29]. Кроме того, графен как инновационный материал может успешно использоваться в таких областях как биомедицина [30–33], микроэлектроника [34–37], сверхчувствительные химические датчики [38, 39], антикоррозионные покрытия [40–43], композиционные материалы [44–46] и т.д. В связи с высокой удельной площадью поверхности графеновые материалы используются также в качестве высокоэффективных сорбентов. Кроме того, весьма перспективным является производство миниатюрных устройств, в которых расход графена мал, например датчики окружающей среды и биосенсоры [47–52]. Наиболее крупными потенциальными потребителями биосенсорных чипов являются фармацевтические компании и центры тестирования лекарств.

В то же время один из перспективных путей применения производных графена – использование их в качестве наполнителей при создании полимерных композитов [53–59]. Основной целью введения жестких неорганических частиц, к которым относится графен и его производные, в термопластичные полимеры является увеличение модуля упругости материала [60–62]. При этом в зависимости от типа наполнителя может происходить также улучшение термостойкости [63, 64], электропроводности [65–67], магнитных свойств, снижение горючести [68–72] и т.д. Именно с этими обстоятельствами связан постоянно возрастающий в настоящее время интерес к изучению и проведению сравнительной оценки свойств полимерных композиций, содержащих различные графитовые и графеновые добавки.

Разработка новых полимерных композиционных материалов с использованием различных нанокремниевых наполнителей, обладающих улучшенными прочностными, термическими и электропроводящими свойствами, и проведение сравнительного комплексного исследования их свойств в зависимости от природы полимера, типа и количества наполнителя, а также от способа получения является перспективным и активно развивающимся направлением работ, проводимых в этой области.

Среди многочисленных полимеров различных классов, используемых при создании композиций с графеновыми производными, особый интерес представляют так называемые “зеленые” полимеры, что связано с существующим трендом на постепенный переход от синтетических полимеров, синтезируемых из нефтяного сырья, к полимерам природного происхождения. В этой связи особое внимание исследователей для использования в качестве полимерной матрицы при создании полимерных композиций вызывает алифатический биоразлагаемый полиэфир полилактид,

получаемый путем поликонденсации молочной кислоты, образующейся при брожении сельскохозяйственных отходов.

Композиции на основе полилактида являются объектом пристального внимания, поскольку благодаря своим свойствам полилактид представляет альтернативу синтетическим полимерам, в частности полиолефинам, и широко применяется в различных областях, включая медицину. Высокие прочностные характеристики являются несомненным преимуществом полилактида и сопоставимы с параметрами таких синтетических полимеров, как полиэтилен, полипропилен, полистирол и полиэтилентерефталат, однако низкая теплостойкость ограничивает области его потенциального использования в качестве конструкционного материала. В то же время в ряде работ было показано, что добавки нанопластинок графита или производных графена позволяют улучшить не только физико-механические характеристики полилактида, но и повысить его теплостойкость [73–75], причем введение даже их незначительного количества в полимерную матрицу может привести к созданию тепло- и электропроводящих композиционных материалов.

Необходимо отметить, что выбор способа смешения играет важную роль в характеристиках получаемых композиций.

Основные методы создания этих композиций – смешение коллоидных суспензий графеновых производных с полимерными растворами, либо растворение полимеров в таких суспензиях. При этом одной из главных проблем является обеспечение хорошей дисперсности нанонаполнителей в полимерной матрице, что может быть достигнуто, в частности, твердофазным смешением компонентов. Однако в литературе встречается крайне незначительное число работ, посвященных твердофазному синтезу композиций, содержащих нанокремниевые наполнители.

В этой связи помимо традиционного и широко применяемого способа жидкофазного смешения компонентов большой интерес представляет метод получения композиций в твердой фазе в условиях совместного воздействия на материал высокоинтенсивных сдвиговых деформаций. Данный метод применительно к полимерам получил свое развитие в работах академика Н.С. Ениколопова [76, 77]. Отличительной особенностью образующихся в этих условиях материалов по сравнению с получаемыми другими методами является более однородное распределение компонентов, в том числе и при использовании различных дисперсных наполнителей. Как следствие, образующиеся композиции обладают улучшенными физико-химическими характеристиками, расширяющие области их практического применения. Необходимо

отметить, что измельчение многокомпонентных композиций позволяет за счет совмещения процессов измельчения и смешения (так называемого соизмельчения) получать материалы различной структуры с заданными характеристиками. Образующиеся в этих условиях композиции могут сочетать в себе самые разные свойства, например гидрофобность и гидрофильность, кристаллическую и аморфную структуры и т.д. Варьируя соотношение компонентов, можно получать композиции, обладающие различными свойствами, т.е. создавать материалы с широким спектром применения.

Твердофазное смешение полимеров различных классов, а также полимеров с многочисленными наполнителями может проводиться как в одношнековых или двухшнековых экструдерах, так и в смесителе Брабендер, в которых реализуется указанный выше способ совместного воздействия на материал давления и сдвиговых деформаций.

В Федеральном исследовательском центре химической физики Российской академии наук был проведен цикл работ, посвященных сравнительному изучению влияния способа получения (жидкофазного и твердофазного), а также природы нанонаполнителей — нанопластин графита (НПГ) и восстановленного оксида графена (ВОГ) на комплекс свойств и структуру их композиций с полилактидом [78–82]. Основные результаты проведенных исследований описаны в настоящем обзоре.

ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОПОЛНИТЕЛЕЙ И ПОЛИЛАКТИДА

Среди описанных выше методов получения графена одним из наиболее практически важных является его получение из терморасширенного графита, представляющего собой пористую структуру, состоящую из нескольких (четыре–шесть) графеновых слоев и образующуюся в результате термического воздействия на интеркалированные соединения графита.

В то же время наноразмерные пластины графита (НПГ), которые намного дешевле монослойного графена, успешно применяются в качестве наполнителей.

Оксид графита, получаемый в основном окислением графита по методу Хаммера с использованием перманганата калия [83], имеет схожую с графеном гексагональную структуру, однако отличается наличием большого количества ковалентно связанных кислородосодержащих (эпоксидных, гидроксильных, карбоксильных и других) групп и наличием дефектов. Оксид графита

не может быть использован как аналог графена, поскольку является диэлектриком и не проводит электрический ток, так как система сопряженных p -электронов в его структуре нарушена, что ограничивает потенциальные области его применения.

При термическом [84–86] и микроволновом [87, 88] восстановлении оксида графита в твердой фазе количество функциональных групп на его поверхности уменьшается, что приводит к образованию восстановленного оксида графита — графеноподобного материала, сходного по структуре и свойствам с графеном, получаемым путем механического отщепления отдельных слоев графита, как это было сделано К.С. Novoselov и А.К. Geim в 2004 г. [89]. В связи с этим процессы восстановления оксида графена, приводящие к существенному повышению проводимости, являются предметом многочисленных исследований и приводятся в большом количестве статей. Хотя свойства ВОГ близки к свойствам чистого графена, наличие остаточных функциональных групп и дефектов значительно меняет плоскостную структуру углерода, вследствие чего нельзя отождествлять ВОГ с графеном. В конечном счете свойства ВОГ зависят от метода восстановления, определяющего его конечные характеристики.

Как известно, в общем случае основными факторами, влияющими на свойства наполненных композиционных материалов, являются природа наполнителя, степень дисперсности, равномерность распределения и морфология наночастиц [90, 91].

В этой связи при проведении сравнительного анализа влияния ВОГ и НПГ на свойства полилактида (марка 4043D производства компании “Nature Works” (USA): $M_w = 1.3 \times 10^5$ г/моль, $T_{пл} = 155$ °С, соотношение L : D изомеров составляет 96 : 4) учитывались их следующие характеристики.

1. Содержание кислородсодержащих групп (концентрация кислорода по данным элементного анализа), которые характеризуют химическое строение углеродных наполнителей (соотношение sp^3 и sp^2 гибридного углерода) и упорядоченность структуры.

2. Удельная поверхность частиц, а также их размер.

В табл. 1 представлены данные элементного анализа и удельной поверхности наночастиц ВОГ и НПГ, а на рис. 1а и 1в приведены их СЭМ-изображения, а также кривые распределения частиц порошков ВОГ и НПГ, полученные методом лазерной дифракции, из которых видно, что эти кривые имеют аналогичный характер [82].

Как следует из сравнения приведенных в табл. 1 величин, содержание кислорода (кислородсодер-

Таблица 1. Данные элементного анализа наночастиц ВОГ и НПП

Наночастицы	Элементный состав, мас. %		
	С	О	N
ВОГ	74.1	23.0	—
НПП	96.6	2.6	—

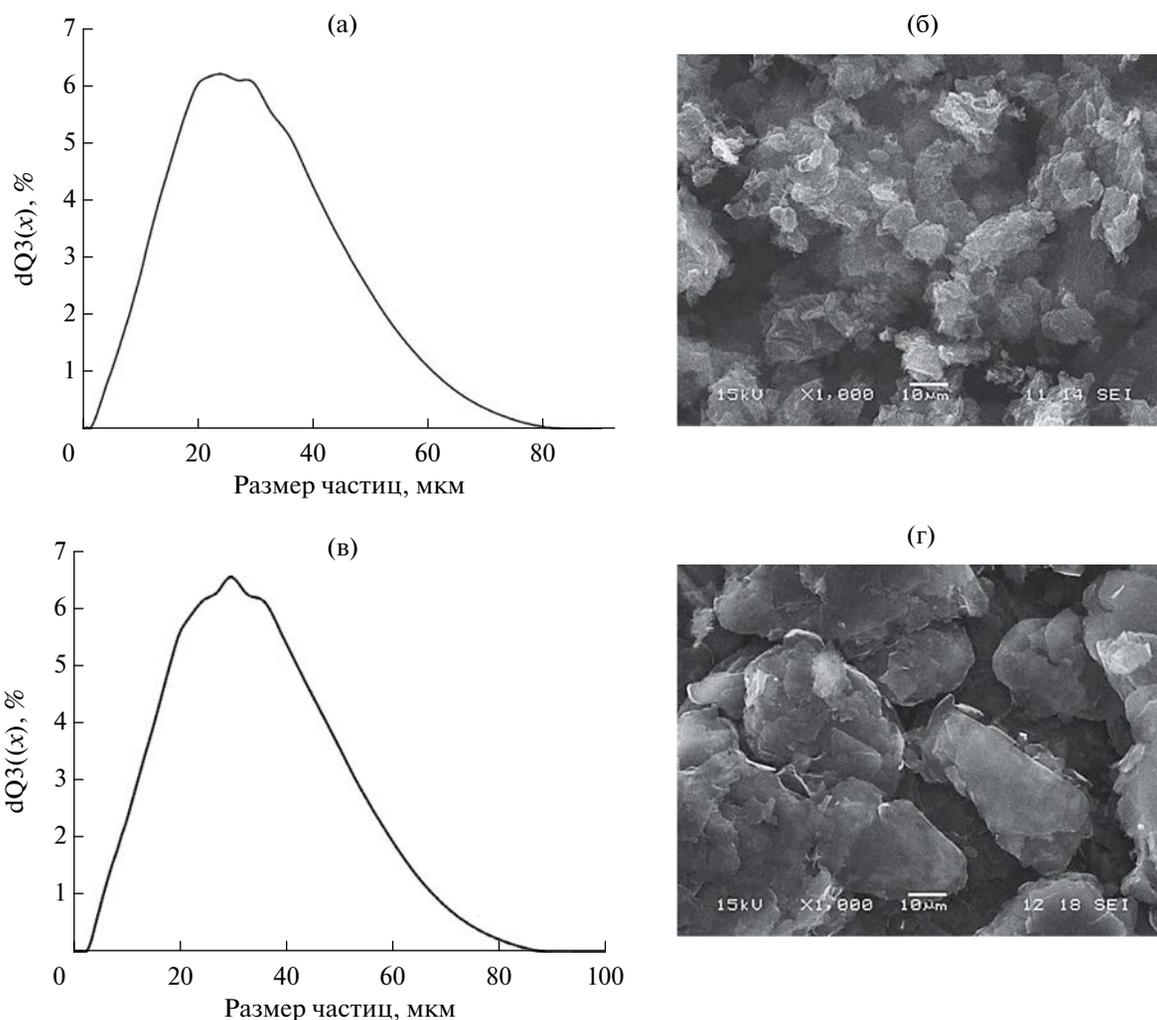


Рис. 1. Кривые распределения частиц ВОГ (а) и НПП (в) по размерам и их СЭМ-изображения (б) и (г) соответственно.

жащих групп) в ВОГ практически на порядок выше, чем в структуре эксофолированного графита (НПП) (23.0 и 2.6 % соответственно).

Следствием повышенного содержания кислородсодержащих групп в нанонаполнителе ВОГ является его более разрыхленная гофрированная поверхность по сравнению с планарной структурой (поверхностью) НПП, что подтверждается данными СЭМ (рис. 1б, 1г), в результате чего удельная поверхность ВОГ, определенная

методом БЭТ, приблизительно в 3 раза превышает удельную поверхность НПП. Очевидно, что именно эти факторы оказывают влияние на свойства композиций на основе полилактида.

Размеры неагрегированных частиц ВОГ, представленных на микрофотографиях СЭМ, равны приблизительно 4 мкм, в то время как максимуму распределения соответствуют агрегированные частицы с размерами от 20 до 30 мкм. Необходимо отметить, что максимум на кривой распределения

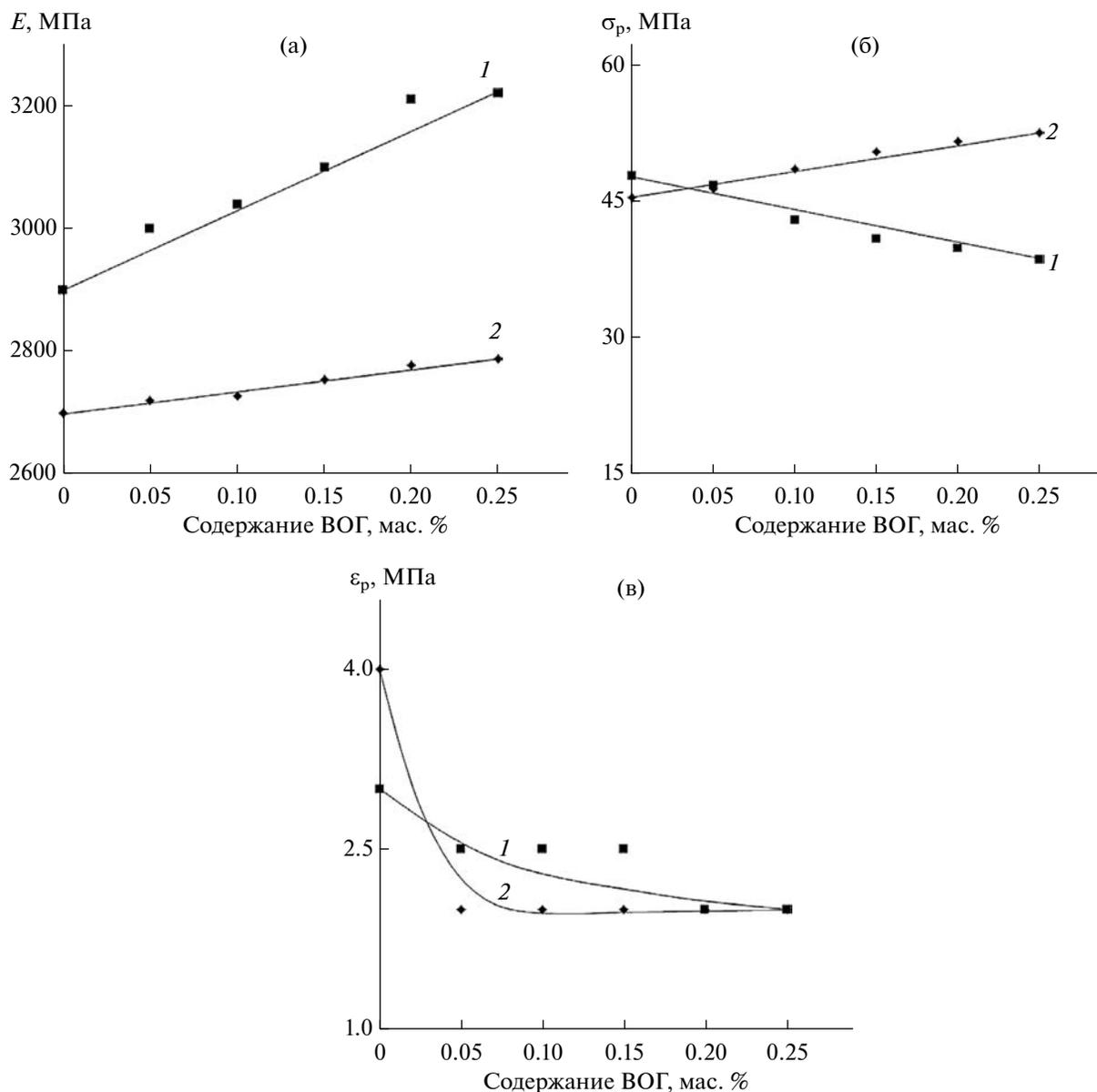


Рис. 2. Зависимость модуля упругости E (а), предельной прочности σ_p (б) и удлинения при разрыве ϵ_p (в) от содержания ВОГ в композициях полилактид–ВОГ, полученных жидкофазным (1) и твердофазным (2) методами.

частиц НПГ смещен в область агломерированных частиц с большими по сравнению с ВОГ размерами.

При этом результаты сравнительного исследования методом СЭМ морфологии композиций полилактид–НПГ и полилактид–ВОГ, полученных жидкофазным и твердофазным способами, приведены в заключительном разделе обзора.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИЛАКТИДА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОПОЛНИТЕЛЯМИ

Необходимо отметить, что в связи с особенностями проведения твердофазного синтеза

в смесителе Брабендер, а также высокой жесткости наполнителей их концентрация в образующихся смесях достаточно низкая. Проведенное сравнительное изучение механических характеристик композиций полилактид–ВОГ, полученных твердофазным и жидкофазным способами, показало, что увеличение содержания наполнителя ВОГ в интервале концентраций, 0.05–0.25 мас. % при твердофазном синтезе практически не влияет на значения модуля прочности E , тогда как при жидкофазном синтезе происходит его незначительное возрастание (рис. 2).

В то же время, если увеличение концентрации наполнителя в случае твердофазного синтеза

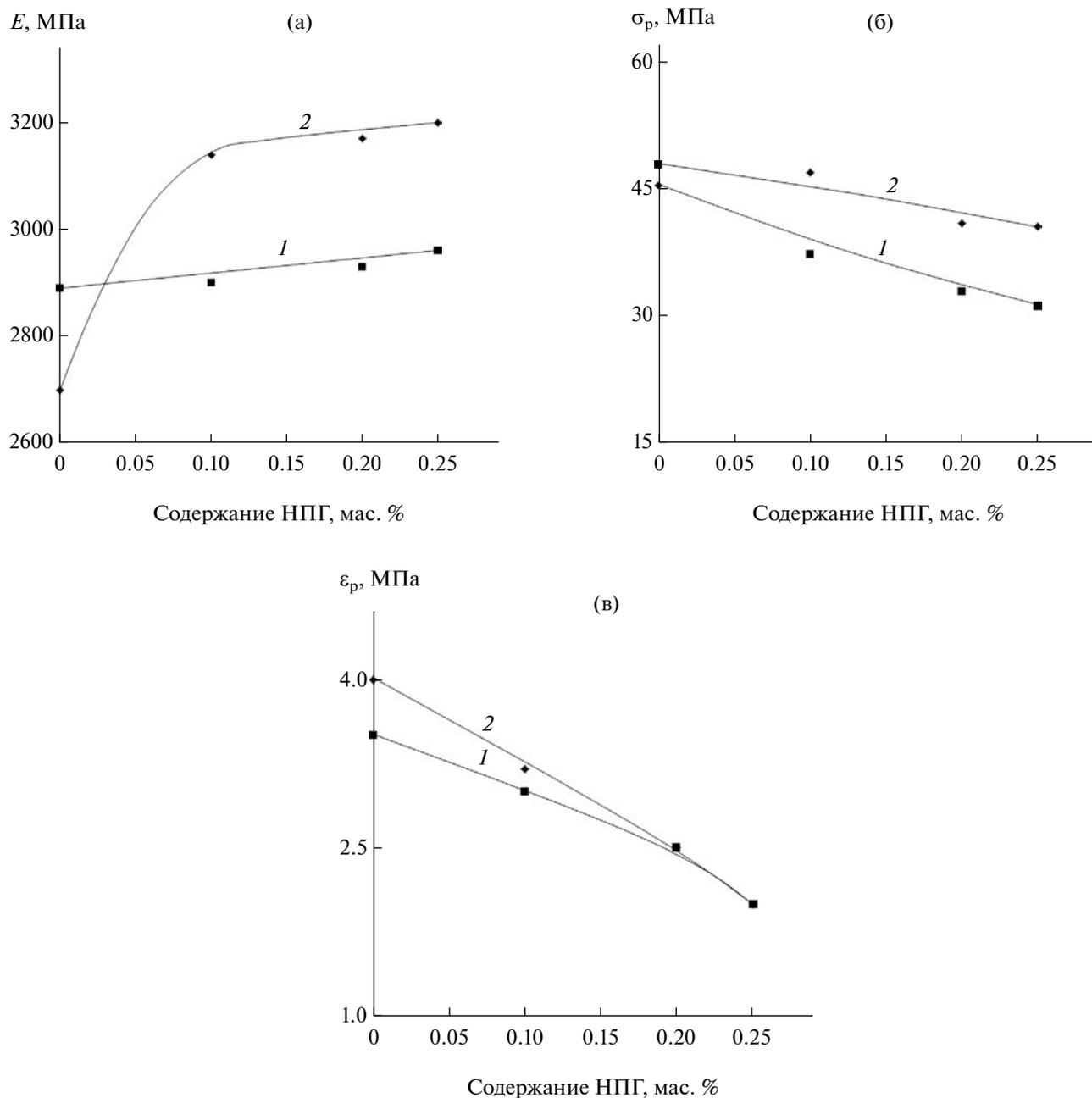


Рис. 3. Зависимость модуля упругости E (а), предельной прочности σ_p (б) и удлинения при разрыве ϵ_p (в) от содержания НПП в композициях полилактид–НПП, полученных жидкофазным (1) и твердофазным (2) методами.

приводит к росту прочности, то при жидкофазном синтезе наблюдается падение значений прочности, особенно заметное при более высоких степенях наполнения, что может быть связано с различиями в структуре получаемых композиций.

Удлинение при разрыве композиций в зависимости от содержания ВОГ изменяется незначительно, что объясняется высокой жесткостью системы, однако можно отметить более заметное падение разрывного удлинения при жидкофазном

способе получения с ростом концентрации наполнителей.

Как известно, деформационное поведение дисперсно-наполненных композитов определяется свойствами матричного полимера и содержанием наполнителя. Под действием внешней нагрузки вокруг наполнителей развивается неоднородное распределение напряжений, которые инициируют локальные микромеханические деформационные процессы, определяющие

макроскопические свойства композитов. Основным свойством матрицы является жесткость, в то время как гранулометрический состав, удельная поверхность, а также размер и форма частиц представляют собой важные характеристики наполнителя, сегрегация, агрегация и ориентация которых определяют структуру композита.

В композициях на основе пластичных полимеров, деформирующихся с образованием шейки, введение наполнителя меняет характер растяжения. В зависимости от свойств матрицы наблюдается либо деформирование с образованием и ростом шейки при однородном растяжении (пластично-пластичный механизм, жидкофазное смешение) либо переход к хрупкому разрыву (пластично-хрупкий механизм, твердофазное смешение). При этом необходимо отметить, что механические параметры полилактида характерны для стеклообразных полимеров с низким удлинением при разрыве. Типичные примеры влияния жестких частиц наполнителей на диаграммы напряжение–деформация на примере полилактида и композиций полилактид–ВОГ, полученных твердофазным и жидкофазным методами, представлены в работе [78].

На рис. 3 приведены механические характеристики полилактида и его композиций с НПП, полученных жидкофазным и твердофазным методами, позволяющие оценить влияние способа получения на их свойства. Как видно, в случае твердофазного получения характер изменения механических параметров композиций полилактид–НПП аналогичен изменениям, наблюдаемым при использовании в качестве нанонаполнителя ВОГ, а именно увеличение содержания НПП приводит к незначительному возрастанию модуля упругости и небольшому снижению значений разрывной прочности и удлинения при разрыве.

В то же время при жидкофазном синтезе возрастание концентрации НПП также приводит к увеличению модуля упругости и уменьшению разрывной прочности и удлинения при разрыве, однако эти значения несколько ниже, чем у композиций аналогичного состава, полученных в твердой фазе (рис. 3).

Таким образом, сравнительное исследование механических характеристик полилактида и его композиций с нанонаполнителями, полученными жидкофазным и твердофазным способами, позволило сделать вывод, что увеличение содержания наполнителя при твердофазном смешении практически не влияет на значения модуля упругости, тогда как при жидкофазном синтезе происходит его небольшое возрастание. В то же время, если увеличение концентрации наполнителя при твердофазном способе смешения приводит к росту предельной прочности, то в случае

жидкофазного синтеза происходит падение значений прочности, особенно при высоких степенях наполнения. Наблюдаемые различия в характере изменения этих механических параметров объясняются более равномерным распределением частиц наполнителя в полимерной матрице в условиях твердофазного синтеза, что обуславливает увеличение прочности композиций с повышением содержания наполнителей, в то время как при жидкофазном синтезе частицы наполнителя находятся в агрегированном состоянии, которое способствует образованию неоднородной структуры композиций, приводящей к снижению их прочностных свойств.

Кроме того, твердофазное воздействие на полимер сдвиговых деформаций, реализующихся в экструдере или смесителе Брабендера, приводит к его аморфизации, сопровождающейся разрушением кристаллической решетки, что облегчает протекание разнообразных процессов в твердой фазе [78].

В общем случае прочностные характеристики композиций, полученных в твердой фазе, выше аналогичных значений образцов, образующихся при жидкофазном смешении, при этом механические характеристики композиций слабо зависят от природы используемого наполнителя.

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ

Процессы термодеструкции композитов на основе полилактида с различными графеновыми добавками в последние годы являются предметом интенсивного изучения, что связано с необходимостью повышения термостабильности и снижения горючести этих материалов, а также создания целенаправленных и селективных способов утилизации полимерных отходов посредством высокотемпературной деструкции. Однако на сегодняшний день установление фундаментальных особенностей твердофазных термохимических превращений полимерных графеносодержащих композитов, а также факторов, влияющих на их термическую стабильность, представляют собой задачи, требующие проведения углубленных исследований.

Термическое поведение исходного полилактида и в его композициях с ВОГ и НПП, синтезированных твердофазным и жидкофазным способами, было изучено методами ДСК и ТГА.

На основании данных термического анализа были описаны фазовые переходы (тепловые эффекты и температуры стеклования, кристаллизации и плавления) полилактида в его композициях с ВОГ и НПП, синтезированных различными методами, изучена концентрационная зависимость

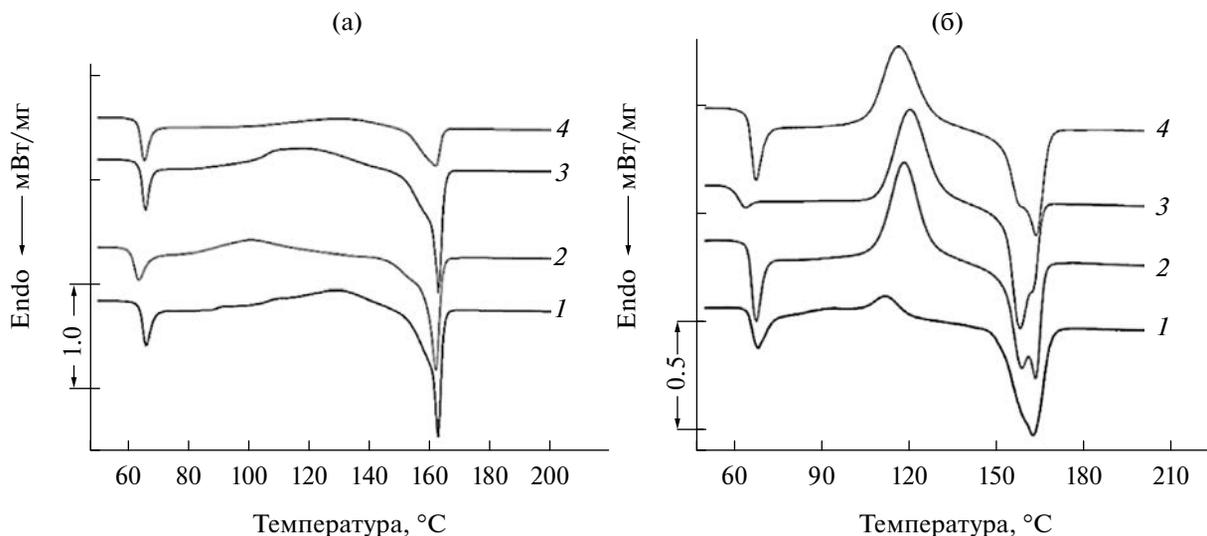


Рис. 4. ДСК-кривые композиций полилактид–ВОГ, полученных в растворе хлороформа, содержащих 0.05 (1), 0.1 (2), 0.25 (3), 1.0 мас. % ВОГ (4) (а), а также в условиях твердофазного смешения для исходного полилактида (1) и композиций полилактид–ВОГ, содержащих 0.05 (2), 0.15 (3), 0.5 мас. % ВОГ (4) (б), при первичном нагревании [78].

степени кристалличности полилактида от его содержания в смеси, природы используемого наполнителя и способа получения, а также исследована термическая стабильность полученных композиционных материалов.

Как видно на рис. 4, на всех термограммах исходного полилактида и в его композициях с ВОГ различного состава, полученных в условиях жидкофазного и твердофазного смешения, происходит переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое с температурой стеклования в диапазоне 61–66 °С.

При температуре выше 110.0 °С для всех композиций наблюдается экзотермический эффект холодной кристаллизации. Необходимо отметить, что рассчитанные теплоты холодной кристаллизации полилактида в композициях, полученных твердофазным способом, составляют 27.0–28.0 Дж/г в зависимости от состава композиций, что выше аналогичных значений композиций, полученных в жидкой фазе (16.3–21.3 Дж/г) и объясняется тем, что при твердофазном способе происходит кристаллизация практически аморфного полилактида, образовавшегося под воздействием сдвиговых деформаций. Это относится также и к рассчитанным степеням кристалличности (рис. 5), значения которых значительно ниже у полилактида в композициях, полученных в твердой фазе (2.0–3.5%), вследствие аморфизации полимера, в отличие от композиций, образующихся в жидкой фазе (19.7–23.4%). Кроме того, согласно данным СЭМ, более равномерное распределение ВОГ в полимерной матрице при твердофазном смешении, затрудняет образование кристаллической решетки полилактида.

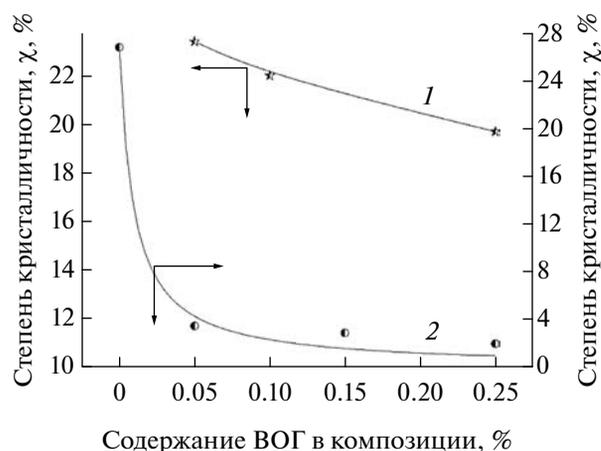


Рис. 5. Зависимость степени кристалличности с полилактида от содержания ВОГ в композициях, полученных в растворе хлороформа (1) и в условиях твердофазного смешения (2) [78].

Такой же характер кривых ДСК наблюдается и для композиций полилактид–НПГ, полученных этими двумя методами.

Обнаруженное повышение степени кристалличности полилактида в композициях, полученных обоими способами и содержащих в качестве наполнителя НПГ, по сравнению с композициями, содержащими ВОГ, обусловлено различной структурой наполнителей установленной при их сравнительном изучении методом СЭМ.

При исследовании теплофизических характеристик композиций полилактид–НПГ

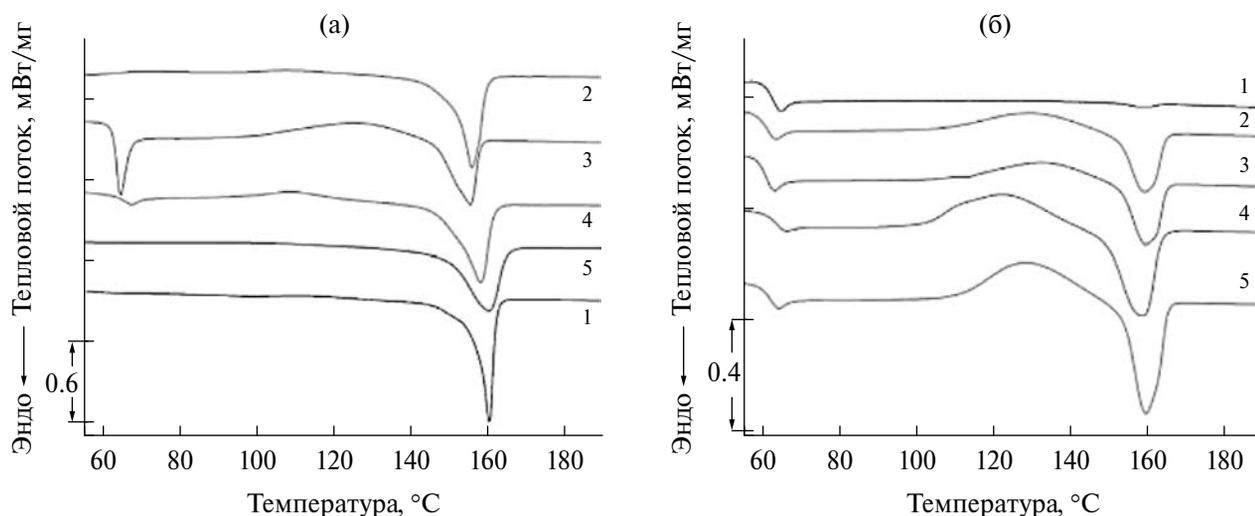


Рис. 6. ДСК-термограммы полилактида (1) и его композиций, содержащих 1.0 мас. % НПГ (2), ВОГ (3) и 5.0 мас. % НПГ (4), ВОГ (5) при первичном (а) и вторичном нагревании (б) [82].

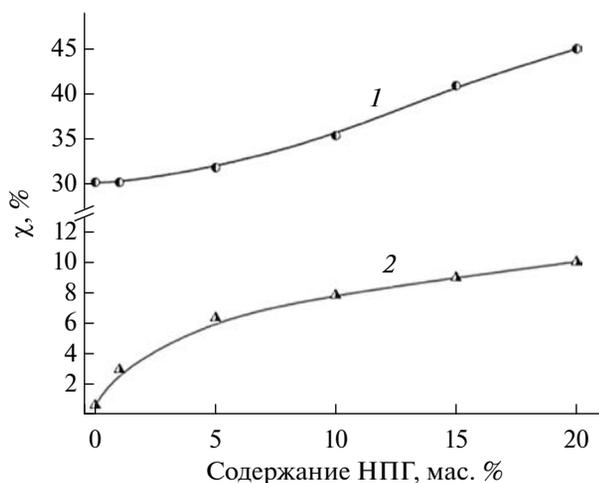


Рис. 7. Зависимость степени кристалличности полилактида в композициях полилактид–НПГ от содержания НПГ при первичном (1) и вторичном (2) нагревании [79].

и полилактид–ВОГ, полученных жидкофазным способом, было установлено, что при первичном и вторичном нагревании на кривых ДСК присутствуют пики стеклования полилактида, экзо-пики холодной кристаллизации и плавления (рис. 6).

При этом рассчитанное значение энтальпии $\Delta H_{\text{хк}}$ полилактида при вторичном нагревании композиций полилактид–НПГ выше аналогичных значений композиций полилактид–ВОГ, что свидетельствует о более высоких значениях кристалличности композиций, содержащих НПГ. Вероятной причиной повышения степени кристалличности этих систем по сравнению

с аналогичными системами, содержащими ВОГ, является рост скорости образования зародышей (нуклеирующий эффект) кристаллитов полилактида на поверхности упорядоченных планарных наночастиц НПГ по сравнению с их ростом на “дефектных” гофрированных частицах ВОГ. Приведенные выше количественные характеристики процентного содержания кислорода и свободной удельной поверхности НПГ и ВОГ, демонстрирующие десятикратное уменьшение процентного содержания кислородсодержащих групп и трехкратное уменьшение удельной свободной поверхности частиц НПГ по сравнению с частицами ВОГ (табл. 1), служат дополнительным подтверждением данного предположения.

Необходимо отметить также влияние первичного и вторичного нагревания на степень кристалличности полилактида в композициях. Так, измерение степени кристалличности полилактида при первичном и вторичном нагревании композиций полилактид–НПГ, полученных жидкофазным способом, составляло 30.8 и 0.65% соответственно, что свидетельствует практически о полной аморфизации полимера в процессе охлаждения (рис. 7).

Аналогичные результаты были получены и при сравнительном изучении влияния НПГ и ВОГ на кристалличность полилактида в процессе получения композиций твердофазным способом.

Как известно, алифатические полиэфиры, в частности полилактид, обладают довольно низкой термической стабильностью. При этом термодеструкция полилактида зависит от многих факторов и описывается сложной системой химических превращений [79]. В то же время введение углеродных нанонаполнителей

способствует получению композиций, обладающих повышенной термостабильностью и улучшенными термическими свойствами по сравнению с исходным полилактидом [92–95]. В проведенном нами цикле работ по исследованию термического поведения композиций полилактида с НПП и ВОГ, полученными различными методами, было продемонстрировано влияние природы наполнителей и метода получения на их термические свойства.

В качестве примера на рис. 8 приведены соответствующие кривые композиций различного состава от температуры.

Как видно, присутствие наполнителя приводит к незначительному снижению температуры начала разложения, обусловленному, по-видимому, наличием пор в пленочных композициях, образующихся при испарении растворителя в процессе жидкофазного синтеза и приводящих к уменьшению термостабильности композиций. Особенно заметно это проявляется в композициях с низким содержанием наполнителя, поскольку увеличение содержания НПП способствует уменьшению количества пор, в результате чего происходит возрастание термостабильности. Методом рентгеновской томографии было показано, что количество пор составляет примерно 20 об. %. Это получило свое подтверждение при исследовании морфологии композиций полилактид–НПП методом СЭМ, согласно которому при жидкофазном синтезе образуется макропористая структура полилактида [79].

В то же время изучение теплофизического поведения композиций на основе полилактида, полученных твердофазным способом, показало, что

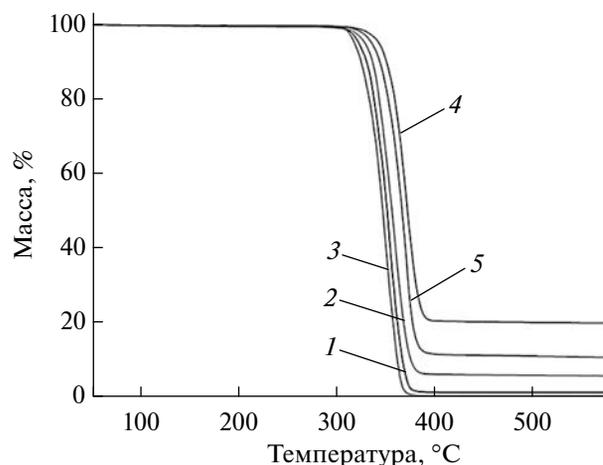


Рис. 8. Термограммы полилактида (1) и композиций полилактид–НПП, содержащих 1.0 (2), 5.0 (3), 10.0 (4), 20.0 мас. % НПП (5) [79].

добавление как НПП, так и ВОГ в общем случае приводит к увеличению термостабильности и повышению температуры холодной кристаллизации вследствие образования более термостабильной формы α -полилактида, а также уменьшению степени кристалличности полилактида из-за снижения сегментальной подвижности макромолекул в присутствии наполнителей.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА

Одним из перспективных направлений использования материалов, содержащих в качестве

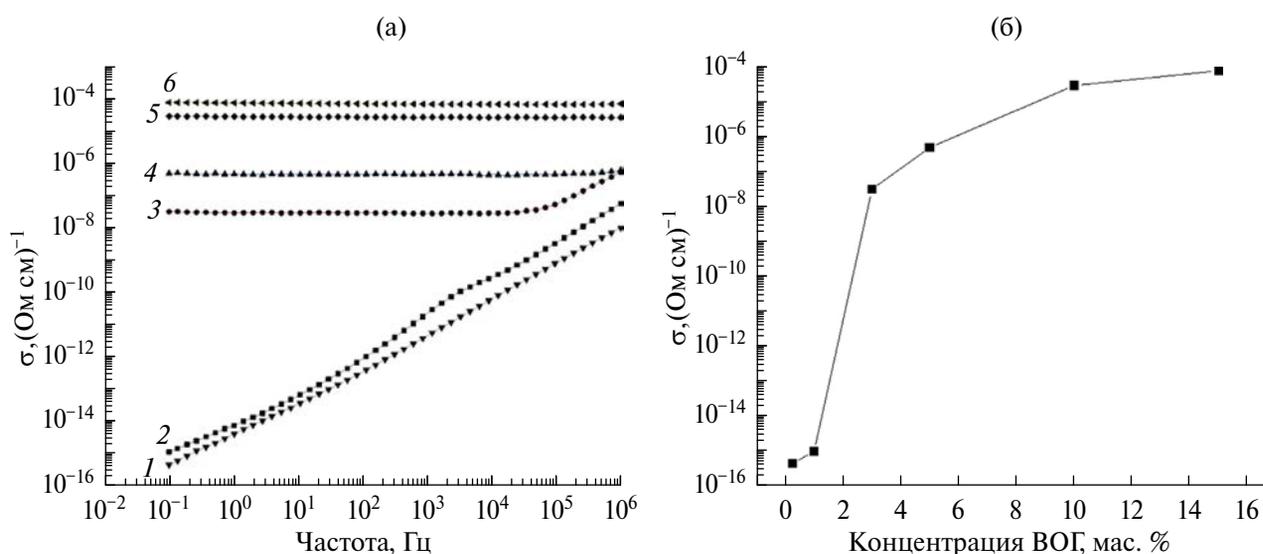


Рис. 9. Зависимость проводимости σ от частоты при концентрациях ВОГ 0.25 (1), 1.0 (2), 3.0 (3), 5.0 (4), 10.0 (5), 15.0 мас. % (6) (а) и на низких частотах от концентрации ВОГ (б) композиций, полученных жидкофазным способом [78].

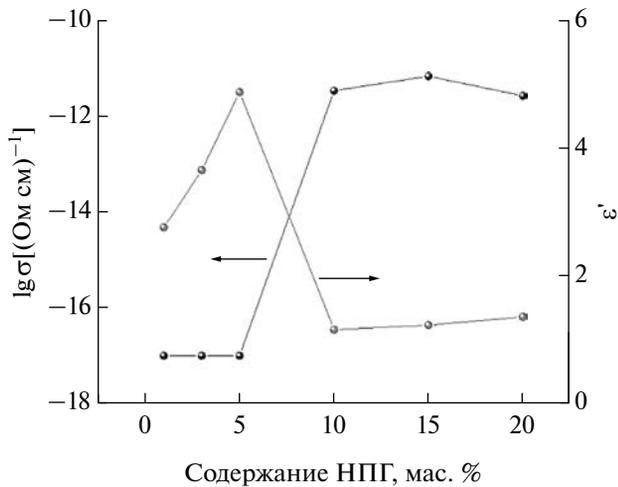


Рис. 10. Зависимость проводимости (на низких частотах) (1) и диэлектрической проницаемости (2) от концентрации наполнителя НПП композиций, полученных жидкофазным методом [82].

наполнителей графеновые производные, является их применение в различных электронных устройствах благодаря их хорошей электрической проводимости.

На рис. 9а приведены зависимости проводимости σ от частоты для композиций, полученных жидкофазным способом, при различных концентрациях ВОГ.

Линейная зависимость от частоты свидетельствует о прыжковом механизме проводимости между изолированными частицами наполнителя, т.е. концентрация наполнителя ниже порога перколяции. Когда порог протекания превышен, проводимость не зависит от частоты. Полная частотная зависимость проводимости имеет две компоненты: постоянную (dc) и переменную (ac). Горизонтальный участок на кривой (dc проводимость) указывает на то, что перенос зарядов осуществляется по бесконечному кластеру контактирующих частиц наполнителя, т.е. при данной концентрации порог перколяции превышен. Линейная зависимость от частоты (ac проводимость) свидетельствует о прыжковой проводимости между изолированными частицами наполнителя, т.е. о концентрации наполнителя ниже порога перколяции [96].

Как видно на рис. 9а, для композитов с концентрациями ВОГ 0.25 и 1.0 мас. %, порог протекания еще не достигнут, тогда как при концентрациях наполнителя 3.0 мас. % и выше независимость проводимости от частоты свидетельствует о превышении порога протекания. В то же время в интервале концентраций наполнителя 2–3 мас. % происходит резкое (на семь–восемь порядков) возрастание проводимости (рис. 9б).

Оценка величины порога протекания дает значение $\sim 2.01 \pm 0.83$.

Было установлено, что при концентрации НПП менее 10.0 мас. % наблюдается линейная зависимость проводимости от частоты, т.е. концентрация наполнителя ниже порога перколяции. Сквозная проводимость (независимость от частоты) появляется при концентрации наполнителя 10.0 мас. %, однако остается весьма низкой и составляет 3.5×10^{-12} (Ом см)⁻¹. С дальнейшим увеличением концентрации наполнителя проводимость практически не меняется, хотя его содержание увеличивается в два раза.

Из зависимости σ от концентрации НПП можно сделать вывод, что порог протекания в этих композитах близок к 7.0 мас. % (рис. 10). Это значительно ниже, чем в случае сферических частиц сопоставимой плотности [97, 98], и значительно выше, чем для композитов, наполненных ВОГ.

Диэлектрическая проницаемость увеличивается до концентрации наполнителя 5.0 мас. %, а затем падает до значений порядка 1.5 (рис. 10). Уменьшение диэлектрической проницаемости, по-видимому, связано со свойствами наполнителя. При достижении порога протекания наполнитель образует непрерывный трехмерный кластер контактирующих частиц, который при повышении концентрации из-за низкой сжимаемости частиц не уплотняется, а только расширяется, что приводит к увеличению пористости композита. Это проявляется в снижении диэлектрической проницаемости, поскольку в данном случае определенная доля объема композита состоит из воздушных пустот с $\epsilon' = 1$.

Сравнивая композиты с двумя типами наполнителя, можно отметить, что в случае ВОГ порог протекания (2%) существенно ниже, чем в случае НПП (7%), а величина проводимости композитов с концентрацией выше порога протекания для ВОГ на семь–восемь порядков больше, чем в случае НПП. Наблюдаемое отличие в свойствах композитов может быть связано как с различной проводимостью самих частиц наполнителя, так и с особенностями упаковки наночастиц в полимерной матрице.

Для композиций, полученных твердофазным способом, проводимость линейно зависит от частоты и ее значения мало отличаются от проводимости ненаполненного полимера. Наличие линейной зависимости от частоты свидетельствует о прыжковом механизме проводимости между изолированными частицами наполнителя, т.е. концентрация наполнителя находится ниже порога перколяции.

Необходимо еще раз отметить, что поскольку диапазоны концентраций наполнителя в компо-

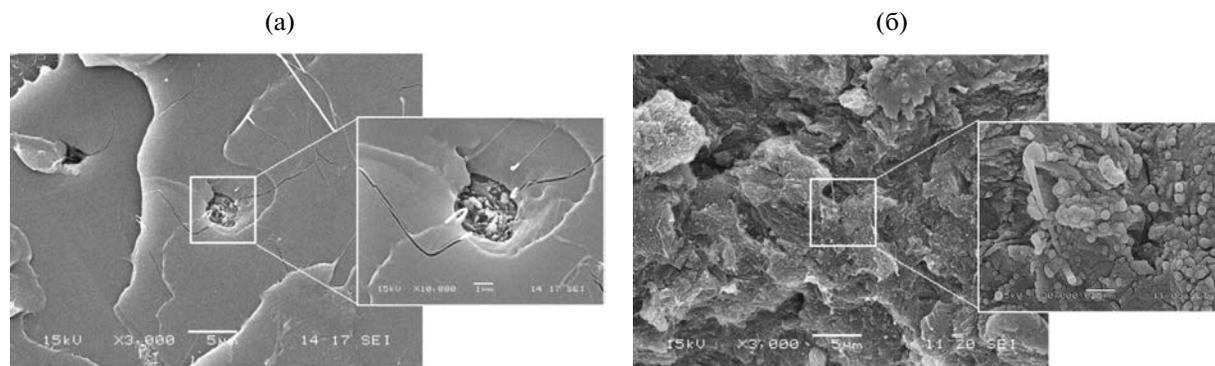


Рис. 11. СЭМ-изображения композиций полилактид–ВОГ, полученных жидкофазным способом, с содержанием наполнителя 0.25 (а) и 10.0 мас. % (б).

зициях, полученных жидкофазным и твердофазным способами, вследствие особенностей проведения синтеза значительно различаются между собой, единственной общей точкой для измерения их электрических характеристик является концентрация ВОГ, равная 0.25 мас. %.

Анализ данных показывает, что для композиций, полученных твердофазным методом, проводимость на низких частотах более чем на порядок превышает проводимость композиций, полученных жидкофазным методом. При этом диэлектрическая проницаемость композиций, полученных твердофазным методом (3.0) также выше, чем композиций, синтезированных в жидкой фазе (2.7), и разница этих значений составляет более 10%.

Таким образом, электропроводящие композиты на основе полилактида с нанонаполнителями различного типа могут быть получены различными способами. Более высокая проводимость композиций, синтезированных твердофазным методом при одинаковой концентрации наполнителей, позволяет предположить, что порог протекания для этих композиций окажется ниже, чем для композиций, полученных жидкофазным способом. Данный вывод согласуется с результатами механических и теплофизических испытаний композиций, полученных твердофазным способом, и свидетельствующими о более равномерном распределении частиц в полимерной матрице.

МОРФОЛОГИЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА, СОДЕРЖАЩИХ НАНОПОЛНИТЕЛИ

Свойства композиций, содержащих графеновые нанонаполнители, в значительной степени определяется их структурой и наличием дефектов.

Изучение морфологии полученных композиций методом сканирующей электронной микро-

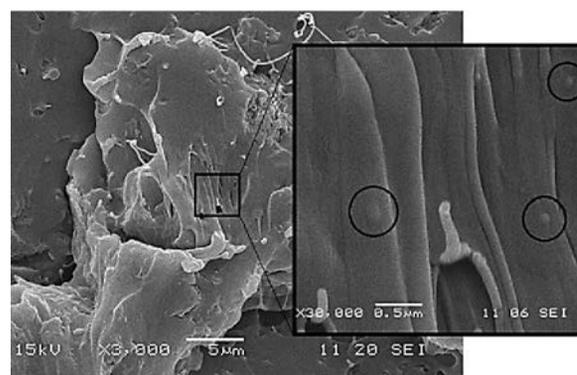


Рис. 12. СЭМ-изображения композиций полилактид–ВОГ, полученных твердофазным способом, содержащих 0.25 мас. % ВОГ.

скопии показало, что в композициях, содержащих ВОГ и полученных жидкофазным способом, частицы наполнителя коагулируют с образованием агрегатов, локализуемых в отдельных областях, причем увеличение концентрации ВОГ не приводит к изменению характера распределения частиц и их размеров, а только к возрастанию их объемной доли в композиционном материале (рис. 11).

В то же время композиции, полученные твердофазным способом, представляют собой структуры с равномерным распределением коагулированных дисперсных частиц ВОГ с размером примерно 100 нм (рис. 12).

Дефекты в структуре наночастиц влияют на их армирующую способность, поэтому использование методов, способствующих формированию более совершенной морфологии нанонаполнителей, могут улучшать комплекс свойств получаемых композиций.

В композициях полилактид–НПГ, полученных жидкофазным способом, отчетливо видно наличие системы пор на поверхности образцов, образующихся в процессе испарения растворителя

и приводящих к образованию микропористой структуры композита. Присутствие на сколах образцов агломератов нанонаполнителя при отсутствии трещин и впадин указывает на когезионное разрушение полимерной фазы.

Полученные результаты находятся в полной корреляции с данными проведенных механических, электрических и теплофизических исследований, согласно которым как метод получения, так и природа нанонаполнителей оказывают влияние на свойства получаемых материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полимерные нанокомпозиты, содержащие графен и его производные, представляют собой перспективные композиционные материалы с улучшенными термическими и электрическими характеристиками. При этом графит, являющийся прекурсором для получения оксида графита и ВОГ, относительно дешевле и достаточно широко распространен. Необходимо отметить, что фактор стоимости, вероятно, остается одним из основных преимуществ использования НПГ и ВОГ в нанокомпозитах по сравнению с углеродными нанотрубками, особенно с учетом постоянного возрастания объемов материалов, производимых с их использованием.

Однако при этом до сих пор существует множество проблем, решение которых будет способствовать наиболее полному раскрытию потенциала этих композиций.

Так, например, результаты, свидетельствующие о плохой межфазной адгезии в графен-полимерных композитах в отсутствие ковалентной связи или дополнительных нековалентных взаимодействий, таких как, в частности, водородные связи, подчеркивают важность изучения химии поверхности графена и необходимости дальнейшего развития этого направления. Более того, дефекты, вносимые в пластинки оксида графита при окислении графита, могут в конечном итоге приводить к ухудшению электропроводности и механических свойств композиций с ВОГ по сравнению с бездефектными графеновыми пластинами. Таким образом, методы получения бездефектных графеновых производных, сохраняющих его расширенную, сопряженную структуру, играют решающую роль для успешного применения композитов с их использованием. По мере совершенствования химического производства материалов на основе графена композиты с использованием этого класса наполнителей будут получать все более широкое распространение.

Поскольку интерес к подобным системам обусловлен широкими перспективами практического применения получаемых изделий, в этой связи разработка полимерных материалов с использованием в качестве полимерной матрицы представителя “зеленых” полимеров полилактида, получаемого из продукта брожения сельскохозяйственных отходов – молочной кислоты и графеновых наполнителей, способствует решению такой актуальной задачи, как утилизация композиционных материалов после окончания срока эксплуатации. Изучение влияния способа получения и природы графеновых нанонаполнителей на свойства образующихся композиций позволяет целенаправленно разрабатывать материалы, обладающие улучшенными по сравнению с исходным полилактидом прочностными и термическими характеристиками и повышенной электропроводностью, которые могут быть востребованы в таких современных технологических устройствах, как солнечные батареи, сенсорные экраны, плазменные мониторы и т.д.

Проведенное исследование влияния способа получения композиций полилактида с ВОГ и НПГ и углубленное сравнительное изучение их свойств способствуют расширению существующих представлений о свойствах полимерных композиционных материалов, разрабатываемых на основе не только синтетических полимеров, но и полимеров, синтезируемых из растительного сырья, и различных углеродных нанонаполнителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-23-003690) и по Государственному заданию Федерального исследовательского центра химической физики Российской академии наук (рег. номер НИОКТР 122040400099-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tiwari S., Sahoo S., Wang N., Huczko A.* // J. Sci.: Adv. Mater. Devices. 2020. V. 5. P. 10.
2. *Mbayachi V.B., Ndayiragije E., Sammani T., Taj S., Mbuta E.R., Khan A.U.* // Results Chem. 2021. V. 3. P. 100163.
3. *Urade A.R., Lahiri I., Suresh K.S.* // JOM. 2023. V. 75. P. 614.
4. *Zhu Y, Ji H., Cheng H.-M., Ruoff R.S.* // Natl. Sci. Rev. 2018. V. 5. P. 90.
5. *Choi S.H., Yun S.J., Won S.B., Oh C.S., Kim S.M., Kim K.K., Lee Y.H.* // Nat. Commun. 2022. V. 13. P. 1484.
6. *Kamali A.R., Fray D.J.* // Nanoscale. 2015. V. 7. P. 11310.

7. Eigler S., Enzelberger-Heim M., Grimm S., Hofmann P., Kroener W., Geworski A., Dotzer C., Röckert M., Xiao J., Papp C., Lytken O., Steinruck H.-P., Müller P., Hirsch A. // *Adv. Mater.* 2013. V. 25. P. 3583.
8. Mattevi C., Kim H., Chhowalla M. // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 3324.
9. Bae S., Kim H., Lee Y., Xu X., Park J.-S., Zheng Y., Balakrishnan J., Lei T., Kim H.R., Song Y., Kim Y.-J., Kim K.S., Ozyilmaz B., Ahn J.-H., Hong B.H., Iijima S. // *Nat. Nanotechnol.* 2010. V. 5. P. 574.
10. Allen M.J., Tung V.C., Kaner R.B. // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. P. 132.
11. Yi M., Shen Z. // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. P. 11700.
12. Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F.M., Sun Z., De S., McGovern I.T., Holland B., Byrne M., Gun'ko Y.K., Boland J.J., Niraj P., Duesberg G., Krishnamurthy S., Goodhue R., Hutchison J., Scardaci V., Ferrari A.C., Coleman J.N. // *Nat. Nanotechnol.* 2008. V. 3. P. 563.
13. Li D., Müller M.B., Gilje S., Kaner R.B., Wallace G.G. // *Nat. Nanotechnol.* 2008. V. 3. P. 101.
14. Lin L., Peng H., Liu Z. // *Nat. Mater.* 2019. V. 18. P. 520.
15. Zhang X., Hikal W.M., Zhang Y., Bhattacharia S.K., Li L., Panditrao S., Wang S., Weeks B.L. // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 102. P. 141905.
16. Zhang Z.Z., Fu X.L., Yu H.J., Tao W.J., Mao C.J., Chen J.S., Wu M., Chen P. // *Compos. Commun.* 2021. V. 24. P. 100661.
17. Aftab S.M.A., Shaikh R.B., Saifullah B., Hussein M.Z., Ahmed K.A. // *AIP Conf. Proc.* 2019. V. 2083. P. 030002.
18. Kausar A., Ahmad I., Eisa M.H., Maaza M. // *C – J. Carb. Res.* 2023. V. 9. P. 29.
19. Bagade S.S., Patel S., Malik M.M., Patel P.K. // *C – J. Carb. Res.* 2023. V. 9. P. 70.
20. Mahmoudi T., Wang Y., Hahn Y.-B. // *Nano Energy.* 2018. V. 47. P. 51.
21. Iqbal T., Fatima S., Bibi T., Zafar M. // *Opt. Quantum Electron.* 2021. V. 53. P. 228.
22. Sengupta J., Hussain C.M. // *Nanomaterials.* 2022. V. 12. P. 3146.
23. El-Kady M.F., Shao Y., Kaner R.B. // *Nat. Rev. Mater.* 2016. V. 1. P. 16033.
24. Li C., Zhang X., Sun C., Wang K., Sun X., Ma Y. // *J. Phys., Appl. Phys.* 2019. V. 52. P. 143001.
25. Dong Y., Wu Z.-S., Ren W., Cheng H.-M., Bao X. // *Sci. Bull.* 2017. V. 62. P. 724.
26. Velasco A., Ryu Y.K., Bosca A., Ladron-de-Guevara A., Hunt E., Zuo J., Pedros J., Calle F., Martinez J. // *Sustain. Energy Fuels.* 2021. V. 5. P. 1235.
27. Ke Q., Wang J. // *J. Materiomics.* 2016. V. 2. P. 37.
28. Yang C. // *Int. J. Smart Grid Clean Energy.* 2021. V. 12. P. 1.
29. Bokhari S.W., Siddique A.H., Sherrell P.C., Yue X., Karumbaiah K.M., Wei S., Ellis A.V., Gao W. // *Energy Reports.* 2020. V. 6. P. 2768.
30. Achoa G.L., Mattos P.A., Clements A., Roca Y., Brooks Z.E. // *J. Biomater. Appl.* 2023. V. 38. P. 313.
31. Daneshmandi L., Barajaa M., Rad T.A., Sydlík S.A., Laurencin C.T. // *Adv. Healthc. Mater.* 2021. V. 10. P. 1.
32. Malisz K., Swieczko-Zurek B. // *Crystals.* 2023. V. 13. P. 1413.
33. Arshad F., Nabi F., Iqbal S., Khan R.H. // *Colloids Surf., Biointerfaces.* 2022. V. 212. P. 112356.
34. Ruh G., Wittmann G., Koenig G., Neumaier D. // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2017. V. 8. P. 1056.
35. Majumder S., Patil N., Dutta S. // *Carbon.* 2024. V. 216. P. 118557.
36. Quinones J.T., Yun M. // *Microelectron. Eng.* 2023. V. 269. P. 111915.
37. Rosso M.D., Brodie C.H., Ramalingam S., Cabral D.M., Pensini, Singh E.A., Collier C.M. // *Scientific Reports.* 2019. V. 9. P. 5773.
38. Liu J., Bao S., Wang X. // *Micromachines.* 2022. V. 13. P. 184.
39. Lee G., Yang G., Cho A., Han J.M., Kim J. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. P. 14198.
40. Zhang R., Yu X., Yang Q., Cui G., Li Z. // *Constr. Build. Mater.* 2021. V. 294. P. 123613.
41. Tang S., Lei B., Feng Z., Guo H., Meng P.Z.G. // *Coatings.* 2023. V. 13. P. 1120.
42. Wang P., Cai D. // *Int. J. Photoenergy.* 2020. V. 2020. P. 1.
43. Ollik K., Lieder M. // *Coatings.* 2020. V. 10. P. 883.
44. Yan Q.L., Gozin M., Zhao F.Q., Cohen A., Pang S.P. // *Nanoscale.* 2016. V. 8. P. 4799.
45. Yin S., Lu Z.H., Bai H.R., Liu X.Y., Li H., Hu Y.B. // *Polymers.* 2022. V. 14. P. 3315.
46. Li S.N., Niu Z.T., Jiao Y.K., Jin P., Yang D.S., Bai C.F., Liu J., Li G., Luo Y. // *RSC Adv.* 2022. V. 12. P. 22806.
47. Lin L.P., Tan M.T.T. // *Biosens. Bioelectron.* 2023. V. 237. P. 115492.
48. Ashraf G., Aziz A., Iftikhar T., Zhong Z.-T., Asif M., Chen W. // *Biosensors.* 2022. V. 12. P. 1183.

49. Ansari G., Pal A., Srivastava A.K., Verma G. // Opt. Laser Technol. 2023. V. 164. P. 109495.
50. Soman G., Vandana M., Hegde G. // Sens. Int. 2023. V. 4. P. 100243.
51. Li B., Wu X., Shi C., Dai Y., Zhang J., Liu W., Wu C., Zhang Y., Huang X., Zeng W. // Surf. Interfaces. 2023. V. 36. P. 102525.
52. Pareek S., Jain U., Bharadwaj M., Saxena K., Roy S., Chauhan N. // Anal. Biochem. 2023. V. 663. P. 115015.
53. Shahnaz T., Hayder G., Shah M.A., Ramli M.Z., Ismail N., Hua C.K., Zahari N.M., Mardi N.H., Selamat F.E., Kabilmiharbi N. // J. Mater. Res. Technol. 2024. V. 28. P. 2671.
54. Fu X., Lin J., Liang Z., Yao R., Wu W., Fang Z., Zou W., Wu Z., Ning H., Peng J. // Surf. Interfaces. 2023. V. 37. P. 102747.
55. Li J., Gunister E., Barsoum I. // J. Compos. Mater. 2019. V. 53. P. 1.
56. Lewis J.S., Perrier T., Barani Z., Kargar F., Balandin A.A. // Nanotechnology. 2021. V. 32. P. 142003.
57. Harito C., Zaidi S.Z.J., Putra B.R., Hardiansyah A., Khalil M., Yulianto B. // Sci. Eng. Compos. Mater. 2022. P. 49.
58. Bao T., Wangb Z., Zhao Y., Wangb Y., Yi X. // RSC Adv. 2020. V. 10. P. 26646.
59. Mohan V., Mariappan V.K., Pazhamalai P., Krishnamoorthy K., Kim S.J. // Carbon. 2023. V. 205. P. 328.
60. Papageorgiou D.G., Kinloch I.A., Young R.J. // Prog. Mater. Sci. 2017. V. 90. P. 75.
61. Shen C., Oyadiji S.O. // Mater. Today Phys. 2020. V. 15. P. 100257.
62. Sun Y.W., Papageorgiou D.G., Humphreys C.J., Dunstan D.J., Puech P. // Appl. Phys. Rev. 2021. V. 8. P. 021310.
63. Balandin A.A. // Nat. Mater. 2011. V.10. P. 569.
64. Ma W., Liu Y., Yan S., Miao T., Shi S., Xu Z., Zhang X., Gao C.J.N.R. // Nano Res. 2018. V. 11. P. 741.
65. Sharma N., Tomar S., Shkir M., Choubey R.K., Singh A. // Mater. Today: Proc. 2021. V. 36. P. 730.
66. Chen L., Li N., Yu X., Zhang S., Liu C., Song Y., Li Z., Han S., Wang W., Yang P., Hong N., Ali S., Wang Z. // J. Chem. Eng. 2023. V. 462. P. 142139.
67. Tarhini A., Tehrani-Bagha A.R. // Appl. Compos. Mater. 2023. V. 30. P. 1737.
68. Jonoush Z.A., Farahani M., Bohlouli M., Niknam Z., Golchin A., Hatamie S., Rezaei-Tavirani M., Omidi M., Zali H. // Mini-Rev. Org. Chem. 2021. V. 18. P. 78.
69. Jilani A., Othman M.H.D., Ansari M.O., Hussain S.Z., Ismail A.F., Khan I.U. // Environ. Chem. Lett. 2018. V. 16. P. 1301.
70. Al-Sherbini A.-S., Bakr M., Ghoneim I., Saad M. // J. Adv. Res. 2017. V. 8. P. 209.
71. Compagnini G., Russo P., Tomarchio F., Puglisi O., D'Urso L., Scalese S. // Nanotechnology. 2012. V. 23. P. 505601.
72. Diagboya P.N., Olu-Owolabi B.I., Adebowale K.O. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 2536.
73. Mortazavi B., Hassouna F., Laachachi A., Rajabpour A., Ahzi S., Chapron D., Toniazzo V., Ruch D. // Thermochim. Acta. 2013. V. 552. P. 106.
74. Fu Y., Liu L., Zhang J., Hiscox W.C. // Polymer. 2014. V. 55. P. 6381.
75. Fu Y., Liu L., Zhang J. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. P. 14069.
76. Enikolopian N.S. // Macromol. Chem. Phys. 1984. № 8. P. 109.
77. Акопян Е.Л., Кармилов А.Ю., Никольский В.Г., Хачатрян А. М., Ениколопан Н.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. №1. С. 133.
78. Rogovina S.Z., Gasyomov M.M., Lomakin S.M., Kuznetsova O.P., Ermolaev I.M., Shevchenko V.G., Shapagin A.V., Arbuzov A.A., Berlin A.A. // Mech. Compos. Mater. 2023. V. 58. P. 845.
79. Rogovina S.Z., Lomakin S.M., Usachev S.V., Gasyomov M.M., Kuznetsova O.P., Shilkina N., Shapagin A., Prut E., Berlin A. // Polym. Crystallization. 2022. V. 2022. P. 1.
80. Gasyomov M.M., Rogovina S.Z., Kuznetsova O.P., Shevchenko V.G., Berlin A.A. // Polymer Science A. 2023. V. 65. P.550.
81. Rogovina S.Z., Lomakin S.M., Gasyomov M.M., Kuznetsova O.P., Shevchenko V.G., Mel'nikov V.P., Berlin A.A. // Polymer Science D. 2023. V. 16. P. 161.
82. Rogovina S.Z., Gasyomov M.M., Lomakin S.M., Kuznetsova O.P., Shevchenko V.G., Arbuzov A.A., Berlin A.A. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 17. P. 1376.
83. Hummers W.S., Offeman R.E. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 1339.
84. McAllister M.J., Li J.L., Adamson D.H., Schniepp H.C., Abdala A.A., Liu J., Alonso M.H., Milius D.L., Car R., Prud'homme R.K., Aksay I.A. // Chem. Materials. 2007. V. 19. P. 4396.
85. Sengupta I., Chakraborty S., Talukdar M., Pal S.K., Chakraborty S. // J. Mater. Sci. Res. 2018. V. 33. P. 4113.
86. Ceniceros-Reyes M.A., Marín-Hernández K.S., Sierra U., Saucedo-Salazar E.M., Mendoza-Resendez R., Luna C., Hernández-Belmares P.J., Rodríguez-Fernández O.S., Fernández-Tavizón S., Hernández-Hernández E., Díaz Barriga-Castro E. // Surf. Interfaces. 2022. V. 35. P. 102448.

87. Zhu Y., Murali S., Stoller M.D., Velamakanni A., Piner R.D., Ruoff R.S. // *Carbon*. 2010. V. 48. P. 2118.
88. Jakhar R., Yap J.E., Joshi R. // *Carbon*. 2020. V. 170. P. 277.
89. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. // *Science*. 2004. V. 306. P. 666.
90. Alexandre M., Dubois P. // *Mater. Sci. Eng.* 2000. V. 28. P. 1.
91. Fornes T.D., Paul D.R. // *Polymer*. 2003. V. 44. P. 4993.
92. Goncalves C., Goncalves I.C., Magalhaes F.D., Pinto A.M. // *Polymers*. 2017. V. 9. P. 269.
93. Murariu M., Dechief A.L., Bonnaud L., Paint Y., Gallos A., Fontaine G., Bourbigot S., Dubois P. // *Polym. Degrad. Stab.* 2010. V. 95. P. 889.
94. Ivanov E., Kotsilkova R., Xia H., Chen Y., Donato R.K., Donato K., Godoy A.P., Di Maio R., Silvestre C., Ciminno S., Angelov V. // *Appl. Sci.* 2019. V. 9. P. 1209.
95. Anwer M.A.S., Naguib H.E. // *Compos. B. Eng.* 2016. V. 91. P. 631.
96. Jonscher A.K. // *Nature*. 1977. V. 267. P. 673.
97. Kim D.W., Lim J.H., Yu J. // *Compos. B. Eng.* 2019. V. 168. P. 387.
98. De Sousa D.E.S., Scuracchio C.H., De Barra G.M., De Lucas A.A. // *Multifunc. Polym. Comp.* 2015. V. 7. P. 245.